

**И.С. Боровкова, В.В. Вольхин, Д.А. Казаков**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

## **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ТРАНСПОРТА КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ ФАЗ ГАЗ – ЖИДКОСТЬ**

*Определены значения объемного коэффициента массопереноса кислорода  $K_{La}$  через поверхность соприкосновения фаз в системе воздух – водные растворы органических соединений: поверхностно-активных веществ разных типов, алифатических спиртов и фенола, карбоновых кислот. Полученные экспериментальные данные рассмотрены с позиций модели обновляемой поверхности с учетом влияния органических веществ на подвижность потока жидкости в поверхностном слое жидкости при гидродинамическом режиме в объеме жидкой фазы, характеризующемся  $Re = 8000$ .*

Транспорт кислорода из воздушной среды в водную имеет важное значение для ряда природных и промышленных процессов. Аэрация природных водоемов – совершенно необходимый процесс для их нормального функционирования [1]. С помощью  $O_2$  обеспечивается микробиологическая очистка сточных вод от органических примесей [2]. Интенсивная аэрация требуется в процессах биокаталитического окисления и нитрификации. Проблемы с транспортом газов в гетерогенных системах возникают в химических процессах, например, в таких, как жидкофазный синтез метанола, процессы типа Фишера–Тропша [3].

Транспорт кислорода через межфазную поверхность газ–жидкость во многих случаях является лимитирующей стадией всего технологического процесса. Интенсификация гетерогенных процессов такого типа требует дополнительных систем аэрации, эксплуатация которых связана со значительными энергетическими затратами [1]. Для создания более экономичных систем аэрации необходимы дальнейшие детальные исследования соответствующих процессов и, прежде всего, направленных на интенсификацию транспорта  $O_2$  через межфазную поверхность газ – жидкость.

Согласно классическим представлениям [4] с обеих сторон от поверхности соприкасающихся фаз в каждой фазе образуются неподвижные или ламинарно движущиеся слои (пленки), отделяющие поверхность соприкосновения фаз от ядра потока соответствующей фазы (пленочная модель). Наибольшее сопротивление транспорту оказывает пленка со стороны жидкой фазы. Поэтому анализу факторов, влияющих на ее физико-химические свойства, уделяется особое внимание. Одним из таких факторов является состав жидкой фазы. Так, наличие в жидкой фазе растворенных веществ может влиять на свойства поверхностного слоя жидкости и в свою очередь будет определять скорость транспорта  $O_2$  из воздушной фазы в водную. Исследования в этом направлении проводятся [5–8], но в качестве объектов исследования обычно выбирается ограниченный круг растворенных веществ, что затрудняет формирование общей картины влияния этого фактора на межфазный перенос кислорода.

Ранее [9] было показано, что транспорт  $O_2$  через поверхность соприкосновения фаз в системе газ – жидкость можно интенсифицировать с помощью активаторов межфазного переноса кислорода – частиц твердых веществ, способных накапливаться в межфазном слое и стимулирующих формирование в нем турбулентности среды. Представляло интерес определить влияние растворенных органических веществ на скорость транспорта кислорода в системе воздух – водный раствор, в которую введены частицы активатора и соблюдаются оптимальные гидродинамические условия, одинаковые для разных растворенных веществ. Соответствующий эксперимент выполнен в данной работе.

В качестве объектов исследования были выбраны алифатические спирты и фенол, карбоновые кислоты и поверхностно-активные вещества разного типа.

**Методики эксперимента.** В экспериментах по изучению массопередачи кислорода через поверхность соприкосновения фаз в системе воздух – водные растворы органических соединений использовали установку, созданную на основе барботажного абсорбера с механическим перемешиванием жидкости BIOSAT A plus (Sartorius, Германия) с эллиптическим днищем и открытой 6-лопастной турбинной мешалкой. Общий объем абсорбера – 1,6 л, используемый в экспериментах объем – 0,4 л. Геометрические параметры мешалки: диаметр 45 мм, длина лопаток 12 мм, высота лопаток 10 мм.

При определении объемного коэффициента массопередачи кислорода  $K_{La}$  использовали азот марки ОСЧ. Концентрацию кислорода

в водной фазе регистрировали с помощью амперометрического датчика Oxyferm FDA 160 (Hamilton, Швейцария) в автоматическом режиме с использованием программы контроля и управления MFCS/DA.

Методика измерения величины  $K_L a$  [10] заключалась в определении зависимости, выраженной уравнением

$$\ln \frac{c^* - c_0}{c^* - c} = K_L a \cdot t, \quad (1)$$

где  $c^*$ ,  $c_0$ ,  $c$  – равновесная, начальная и текущая концентрации кислорода в водной среде, соответственно, мг/л;  $t$  – время, ч.

Наклон прямой, построенной согласно зависимости  $\ln \frac{c^* - c_0}{c^* - c}$  от  $t$ , соответствует величине  $K_L a$ .

В качестве активатора межфазного переноса кислорода использовали тонкодисперсный кварцевый песок с модифицированной поверхностью, скорость мешалки поддерживали на уровне 200 об/мин ( $Re = 8000$ ). В этих условиях перенос газа через свободную поверхность осуществляется без захвата воздуха.

**Модельные представления.** Массопередача характеризует перенос вещества из одной фазы в другую в отсутствии равновесия. Для рассмотрения массопередачи компонента, в нашем случае  $O_2$ , через поверхность соприкосновения фаз в системе газ – жидкость принято использовать *двухпленочную модель* [4]. К границе соприкосновения воздушной и водной фаз примыкают пленки воздуха и воды (водного раствора), свойства газа или жидкости в которых отличаются от свойств соответствующих фаз в объеме. Принимается, что основное сопротивление массопереносу  $O_2$  возникает в пленках. Уравнение массопереноса кислорода через единицу площади поверхности соприкосновения фаз в системе воздух – вода приобретает форму [10]

$$J = K(c_L^* - c_L), \quad (2)$$

где  $K$  – общий коэффициент массопередачи;  $c_L^*$  – концентрация  $O_2$  в воде в условиях равновесия с газовой фазой;  $c_L$  – то же, текущее значение.

Величина  $c_L^* = P_{O_2} / H$ , где  $P_{O_2}$  – парциальное давление  $O_2$  в газовой фазе,  $H$  – коэффициент уравнения Генри. Общий коэффициент массопередачи  $K$  определяется величинами коэффициентов массопереноса через пленки газа ( $K_G$ ) и жидкости ( $K_L$ ), что можно представить в виде суммы сопротивлений массопереносу:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{HK_G} + \frac{1}{K_L}. \quad (3)$$

В системе воздух – вода выполняется соотношение  $1/(HK_G) \ll 1/K_L$ , и сопротивлением пленки газа можно пренебречь по сравнению с сопротивлением пленки жидкости, что позволяет принять  $K \approx K_L$ . Для условий, когда исходная концентрация  $O_2$  в воде почти равна нулю и затем жидкость приведена в контакт с воздухом, последующее изменение концентрации  $O_2$  в воде описывается уравнением

$$J_a = \frac{dc}{dt} = K_L a (c^* - c_L), \quad (4)$$

где  $a$  – площадь поверхности соприкосновения фаз в системе газ – жидкость, приходящаяся на единицу объема жидкости;  $K_L a$  – объемный коэффициент массопереноса.

Влияние растворенных веществ на массопередачу кислорода через границу соприкосновения фаз в системе воздух – водный раствор наиболее целесообразно рассматривать через изменение свойств жидкости в поверхностной пленке. Поэтому нет необходимости обсуждать те модели, которые не учитывают эти изменения. Наиболее полезной для объяснения зависимостей величины  $K_L a$  от концентраций растворенных органических веществ в условиях перемешивания жидкой фазы ( $Re = 8000$ ) представляется *модель обновления поверхности*, учитывающая дивергенцию в векторном поле поверхностного потока жидкости [5].

Авторы модели экспериментально установили, что поверхность чистой жидкости (без растворенных веществ) испытывает в потоке прерывные различающиеся направлением вектора вихревые движения, что является результатом ударов о поверхность со стороны субслоя турбулентных вихрей, носящих беспорядочный характер. В целом свободная поверхность приобретает высокую динамичность и энергетику. Гидродинамика жидкости в субслое влияет на турбулентность. При  $Re \gg 1$  вязкость жидкости в субслое понижается, что способствует развитию турбулентности. По высоте субслоя вертикальные турбулентные движения лишь слабо затухают, и минимально изменяется турбулентность в горизонтальном потоке жидкости. В итоге создаются условия для вертикальных флуктуаций непосредственно вблизи поверхности соприкосновения фаз и дивергенций в поверхностном слое. Это способствует обновлению фрагментов жидкости в поверхностном слое, что увеличивает скорость межфазного потока газа.

Однако следует иметь в виду, что в субслое в направлении, перпендикулярном поверхности, имеется градиент понижения горизонтальных скоростей потока жидкости. Проявляется «виртуальное» вязкостное напряжение за счет эффекта со стороны близко расположенной жесткой поверхности и происходит локальное понижение  $Re$ . Баланс между вязкостным напряжением жидкости и поверхностным напряжением Марангони [5] в наиболее выраженной форме представлен равенством

$$\mu \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad (5)$$

где  $\mu$  – вязкость;  $u$  – скорость горизонтальных флуктуаций;  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Изменение динамических условий за счет эффекта предельно жесткой (неподвижной) стенки обычно выражают отношением

$$\gamma = \frac{\frac{\partial \sigma}{\partial x}}{\mu \cdot \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{\text{стенка}}}. \quad (6)$$

Величина  $\gamma$  является мерой отношения между силами инерции и поверхностного натяжения. Даже очень малые градиенты поверхностного натяжения могут генерировать межфазное напряжение, сравнимое с напряжением от жесткой стенки, что объясняет повышенную чувствительность скорости массопередачи газа к влиянию факторов, способных изменять поверхностное натяжение.

Интерпретация полученных экспериментальных данных проведена с учетом данной модели.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Судя по зависимости, выраженной уравнением (5), массопередача  $O_2$  через поверхность соприкосновения фаз газ – жидкость зависит от величин поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$ . На величину  $\sigma$  особенно сильное влияние оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Поэтому первой группой испытанных веществ были ПАВы: додецилсульфат натрия (анионный,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ), бромид гексадецилтриметиламмония (катионный,  $C_{19}H_{42}NBr$ ) и Твин 20 (неионогенный,  $C_{58}H_{114}O_{27}$ ).

В ходе эксперимента определяли величину  $K_L a$  в присутствии частиц активатора межфазной массопередачи  $O_2$ . Определив значения  $K_L a_0$  для воды в отсутствии активатора и  $K_L a$  – в присутствии активатора, вычисляли коэффициент усиления массопередачи кислорода:

$$E = \frac{K_L a}{K_L a_0} \quad (7)$$

Аналогичным образом определяли значения  $K_L a'$  – объемного коэффициента межфазного переноса  $O_2$  в присутствии активатора и добавки в водную фазу растворимого органического вещества. Далее вычисляли значения коэффициента усиления массопередачи  $E_{\text{орг}}$  для каждого из исследованных органических веществ при разных концентрациях его в водных растворах:

$$E_{\text{орг}} = \frac{K_L a'}{K_L a_0} \quad (8)$$

На рис. 1 приведены зависимости  $E_{\text{орг}}$  от молярной концентрации ПАВ. В сопоставимых условиях для чистой воды в присутствии активатора  $E = 2,2$  и  $K_L a = 6,9 \text{ ч}^{-1}$ .

Результаты эксперимента показали, что резкое понижение коэффициентов усиления  $E_{\text{орг}}$  происходит при очень низких концентрациях ПАВ, начиная с  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  М, т.е. ниже концентрационной границы мицеллообразования. Эффект ПАВ усиливается в последовательности: додецилсульфат натрия < бромид гексадецилтриметиламмония < Твин 20. Формально в этой же последовательности увеличивается число атомов С

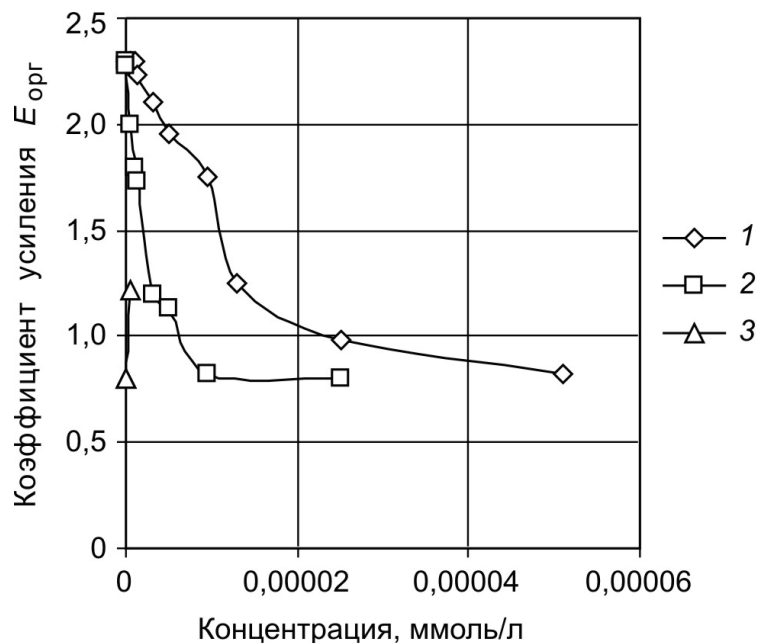


Рис. 1. Влияние ПАВ на величину  $E_{\text{орг}}$ : 1 – додецилсульфат натрия; 2 – бромид гексадецилтриметиламмония; 3 – Твин 20

в формуле испытанных ПАВ. Уместно отметить также, что Твин 20 вызывает пенообразование в водных растворах при концентрациях  $5 \cdot 10^{-7}$  М и выше. Общая тенденция усиления влияния эффекта ПАВ на величину  $\sigma$  растворов в зависимости от роста их молекулярной массы прослеживается по данным, опубликованным в работе [11], но порядок в ряду влияния катионного и неионогенного ПАВ меняется на обратный по сравнению с данной работой. Вероятно, тип функциональных групп и особенности пространственного строения молекул ПАВ также имеют значение.

Влияние низких концентраций ПАВ на межфазные процессы объясняется концентрированием их на границе соприкосновения фаз газ – жидкость [1, 12]. Это явление рассматривают в представлениях от адсорбции [12] и описывают уравнением изотермы Лэнгмюра

$$\alpha = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = K \frac{c}{1 + K \cdot c}, \quad (9)$$

где  $\alpha$  – доля поверхности, занятая молекулами адсорбированного вещества;  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\infty}$  – концентрации вещества в поверхностном слое, соответственно, текущая и в условиях насыщения;  $K$  – константа адсорбции;  $c$  – концентрация вещества в жидкой фазе.

Можно было бы предположить, что адсорбированное вещество создает экран, ограничивающий транспорт кислорода через поверхность соприкосновения фаз. Но сильное влияние ПАВ начинает проявляться уже при низких значениях  $\alpha$ . Так, значения  $\Gamma_{\infty}$  для анионного ПАВ, равное  $3,52 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>, достигается при  $c = 200$  мг/л и выше, и для катионного –  $3,49 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup> при  $c > 100$  мг/л [11]. Но судя по результатам данной работы, сильное влияние ПАВ начинает проявляться при  $c > 1-5$  мг/л. Такие результаты нельзя объяснить с позиций статических моделей и динамических моделей, основанных только на учете механических воздействий турбулентных вихрей, возникающих в объеме жидкости, на поверхность соприкосновения фаз. Более плодотворной представляется модель обновления поверхности, учитывающая влияние ПАВ на структуру потока жидкости в поверхностном слое, что отражается на дивергенции турбулентных вихрей в векторном поле этого потока. Введение ПАВ в водную фазу даже в низких концентрациях модифицирует поле потока жидкости в поверхностном слое, соответственно понижается интенсивность в нем турбулентности и дивергенций, что ослабляет обновление фрагментов жидкости в поверхностном слое и приводит к падению величины  $K_L a$  [5].

Большую группу из числа объектов исследования составляют растворимые органические вещества, которые могут влиять на поверхностное натяжение воды  $\sigma$ , но в меньшей степени, чем вещества, отнесенные в группе ПАВ.

Экспериментальные зависимости  $E_{орг}$  от  $c$  для алифатических спиртов (метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол) и фенола приведены на рис. 2, для карбоновых кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной) – на рис. 3. В таблице представлены справочные данные по изменению  $\sigma$  в зависимости от  $c$  органического вещества.

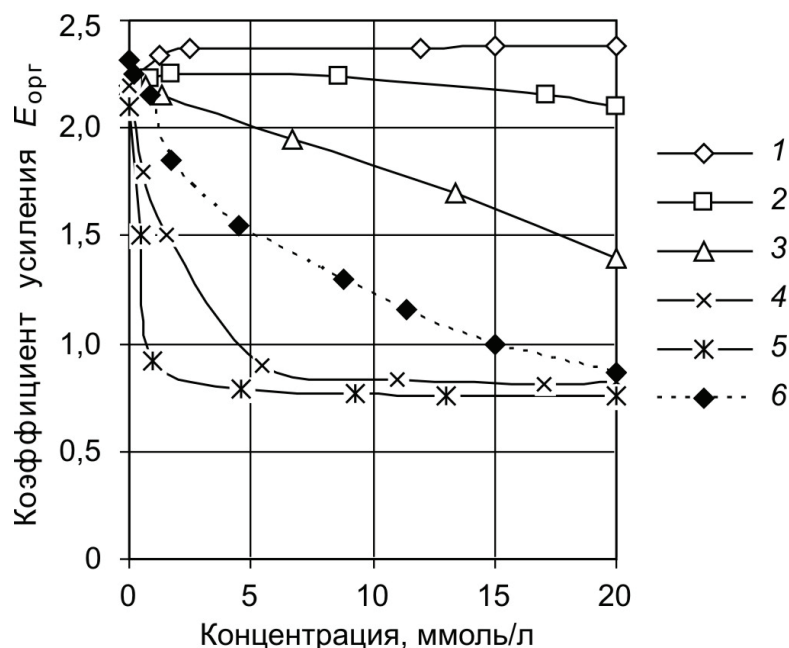


Рис. 2. Влияние алифатических спиртов и фенола на величину  $E_{орг}$ : 1 – метанол; 2 – этанол; 3 – пропанол; 4 – бутанол; 5 – пентанол; 6 – фенол

Зависимость поверхностного натяжения водных растворов органических соединений на границе с воздухом от их концентрации

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Поверхностное натяжение, мН/м, при концентрации, моль/л							
		0,0078	0,0156	0,0312	0,0625	0,125	0,25	0,5	1,0
Метанол	18	–	–	–	–	–	70,23	68,4	65,1
Пропанол	15	–	–	–	69	66,9	63,2	57,5	50,1
Бутанол	25	–	–	68,9	66,8	63,3	57,7	50,5	42,4
Фенол	20	–	71	69,5	66,3	60,0	52,5	45,0	–
Муравьиная кислота	15	–	–	–	–	70,1	70,0	68,7	66,9
Уксусная кислота	15	–	–	–	70,0	68,9	66,8	63,3	59,2
Пропионовая кислота	15	–	70,4	69,3	67,5	64,4	60,1	54,1	47,3
Масляная кислота	15	69,9	68,6	65,8	–	55,1	47,9	40,1	32,4



Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что изменение  $E_{\text{орг}}$  происходит при относительно низких значениях  $c$  (в основном до 0,02 моль/л), в то время как величина  $\sigma$  водных растворов органических веществ в исследованном диапазоне концентраций изменяется мало. Это можно объяснить тем, что органические вещества, поступая в поверхностный слой воды, влияют на структуру потоков в нем даже будучи в низких концентрациях. В целом для органических веществ проявляется тенденция к усилению их влияния на величину  $E_{\text{орг}}$  по мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале. Судя по данным, приведенным в таблице, в этой же последовательности возрастает влияние органических веществ на понижение  $\sigma$ , что отражает их способность концентрироваться в межфазном слое в системе газ – жидкость.

Однако концентрационные зависимости изменения величин как  $E_{\text{орг}}$ , так и  $\sigma$  под влиянием органических веществ не вполне однозначны. Так, для метанола и этанола зависимости  $E_{\text{орг}}$  от  $c$  растянуты по шкале концентраций, а для бутанола и пентанола ограничены интервалом  $c$  от 0 до 5 ммоль/л. Вероятно, это связано с их разной способностью адсорбироваться в межслое. Аналогичная метанолу и этанолу зависимость наблюдается и для муравьиной кислоты (рис. 3). Более того, для метанола и муравьиной кислоты наблюдается даже рост величины  $E_{\text{орг}}$ , что может быть объяснено повышенным удержанием их в объеме

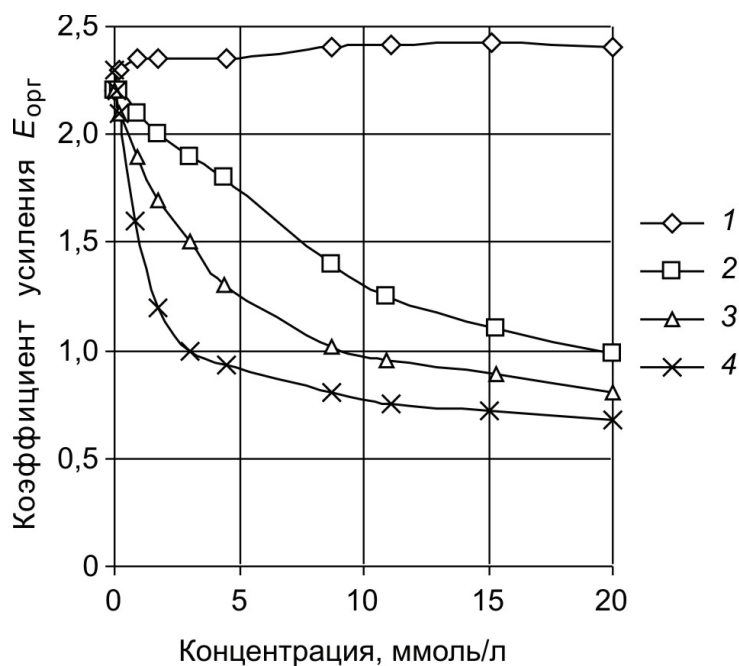


Рис. 3. Влияние карбоновых кислот на величину  $E_{\text{орг}}$ :  
 1 – муравьиная; 2 – уксусная; 3 – пропионовая;  
 4 – масляная кислоты

водной фазы за счет водородных связей. Но та часть метанола и муравьиной кислоты, которая попадает в поверхностный слой, «разрыхляет» поток жидкости в этом слое, что способствует транспорту  $O_2$  через поверхность соприкосновения фаз.

Некоторая задержка во влиянии отмечается на зависимости  $E_{орг}$  от  $c$  для фенола. Пропионовая и масляная кислота достаточно интенсивно понижают величину  $E_{орг}$ . Уксусная кислота по характеру влияния на величину  $E_{орг}$  подобна пропионовой и масляной кислотам: величина объемного коэффициента массопередачи понижается по мере роста ее концентрации, по крайней мере, в диапазоне от 0 до 20 ммоль/л.

Таким образом, роль растворенных органических веществ при массопередаче кислорода из воздушной среды в водную зависит от характера их влияния на структуру потока жидкости в поверхностном слое воды: метанол и муравьиная кислота активируют подвижность жидкости и несколько усиливает массоперенос кислорода, а все другие исследованные вещества вызывают уменьшение ее подвижности, что ослабляет эффект обновления поверхности и приводит к уменьшению скорости межфазного переноса кислорода. Наиболее отрицательное влияние оказывают ПАВы. Их необходимо удалять из водных растворов, например, путем адсорбции активированным углем.

### Список литературы

1. Molder E., Tenno T., Mashirin A. The effect of surfactants on oxygen mass-transfer through the air-water interface // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2002. – Vol. 1. – P. 39–42.
2. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. – М.: Мир, 2006. – С. 163–178.
3. Model to describe mass-transfer enhancement by catalyst particles adhering to a gas-liquid interface / K.C. Ruthiya [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. – P. 6123–6140.
4. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
5. McKenna S.P., McGillis W.R. The role of free-surface turbulence and surfactants in air-water gas transfer // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2004. – Vol. 47. – P. 539–553
6. Sharifullin V.N., Luebbert A. Mass transfer from a single bubble in the presence of surfactants // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2002. – Vol. 36, № 3. – P. 230–234.

7. Mohammed T.J., Hanna F.Z., Hamawand I.B. The effect of surfactants on characteristics of hydrodynamic and mass transfer coefficient in gas-liquid dispersion column // *Eng. & Technology*. – 2007. – Vol. 25, № 4. – P. 591–607.

8. Molder E., Tenno T., Tenno T. Research of oxygen mass transfer through the air–water surface at low bulk concentrations of surfactants // *Proceed. Eston. Ac. Sci.* – 2009. – Vol. 58, № 2. – P. 132–136.

9. Боровкова И.С., Вольхин В.В., Казаков Д.А. Интенсификация биокаталитического окисления фенола активаторами межфазного переноса кислорода // *Катализ в промышленности*. – 2011. – № 2. – С. 66–72.

10. *Basic biotechnology* / ed. by C.Ratledge, B.Kristiansen. – Cambridge: Cambridge University Press. – 2001. – P. 173–186.

11. Painmanakula P., Hebrard G. Effect of different contaminants on the  $\alpha$ -factor: Local experimental method and modeling // *Chem. Eng. Res. Design*. – 2008. – Vol. 86, № 11. – P. 1207–1215.

12. The effect of surfactants on liquid-side transfer coefficient / P. Painmanakula [et al.] // *Chem. Eng. Sci.* – 2005. – Vol. 60. – P. 6480–6491.

Получено 2.06.2011