

超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取重金属的研究进展\*文 震<sup>1</sup> 党 志<sup>2,1</sup> 余德顺<sup>3</sup> 尚爱安<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002

2. 华南理工大学应用化学系 广州 540641

3. 中国科学院地球化学研究所超临界流体技术研究中心 贵阳 550002)

**摘 要** 超临界 CO<sub>2</sub> 流体与金属配合技术相结合开辟了重金属萃取的新途径。本文介绍了超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取重金属的研究现状,总结了影响萃取的因素,并对未来的发展趋势作了展望。

**关键词** 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取 配合 重金属 环境样品

**中图分类号**: O652.62 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2001)04-0310-05

Research Progress of Supercritical Carbon Dioxide  
Fluid Extraction of Heavy MetalsWen Zhen<sup>1</sup> Dang Zhi<sup>2,1</sup> Yu Deshun<sup>3</sup> Shang Aian<sup>1</sup>(1. State Key Lab of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Department of Applied Chemistry, The South China University of Technology, Guangzhou 540641

3. Research Center for SFE Technology, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract** The Combination of supercritical carbon dioxide fluid extraction and complexing action is a new way to extract heavy metals from different media, especially environmental samples. Recent studies have demonstrated the feasibility of recovering heavy metals by *in situ* chelation using a SC-CO<sub>2</sub> mobile phase. Development about extraction of heavy metals by SC-CO<sub>2</sub> fluid is reviewed, and factors affecting the extraction are discussed. Finally, a more broad application range is prospected with an in-depth research of supercritical carbon dioxide fluid extraction of heavy metals.

**Key words** supercritical carbon dioxide fluid extraction; chelation; heavy metals; environmental samples

## 一、引 言

近 20 年来,超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取(CO<sub>2</sub>-SFE)技术在提取天然产物有效成分方面发展相当迅速。在环境科学研究方面,萃取多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、有机磷、有机氯农药等有机污染物方面也取得了相当进展<sup>[1-3]</sup>。目前,对超临界 CO<sub>2</sub> 流体

萃取重金属的可行性研究受到越来越多的关注。

传统重金属的溶剂萃取,前处理费时费力,还可能产生误差,使用的大量有机溶剂,如果后期处理不当,会对环境造成污染。而超临界 CO<sub>2</sub> 流体(SCF-CO<sub>2</sub>),选择性好,流程简便,萃取速度快,能耗低,后处理简单,具有溶剂萃取所没有的优势<sup>[4,5]</sup>。

SCF-CO<sub>2</sub> 一般不能直接萃取带正电的重金属

收稿:2000 年 4 月,收修改稿:2000 年 6 月

\* 国家攀登项("95-预-39"5-4)资助

离子,但对电中性的重金属配合物的萃取是有效的,这就使SCF-CO<sub>2</sub>萃取重金属成为可能<sup>[6]</sup>。本文在概述SCF-CO<sub>2</sub>基本特性的基础上,将着重讨论SCF-CO<sub>2</sub>萃取重金属的原理与方法,并介绍重金属萃取物的联机分析的研究现状。最后,对影响SCF-CO<sub>2</sub>萃取重金属的因素进行了总结。

## 二、现状

### 1. 超临界CO<sub>2</sub>流体萃取原理概述

超临界流体是指处于临界温度 $T_c$ 和临界压力 $P_c$ 以上的流体。在临界点以上,流体具有与气体相当的高扩散系数和低黏度,又具有与液体相近的密度和良好的溶解能力。其溶解度的对数在一定范围内与流体密度的对数呈线性关系,故可以通过控制 $T$ 和 $P$ ,改变其密度,从而改变物质的溶解度,进行选择性地萃取。

常见的超临界流体有CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、H<sub>2</sub>O等,而CO<sub>2</sub>化学性质稳定,临界温度304K、临界压力7.4MPa,萃取条件较为温和,萃取后可以回收,不会造成溶剂残留,被称为“绿色溶剂”,成为目前使用得最广泛的超临界流体<sup>[7,8]</sup>。

### 2. 超临界CO<sub>2</sub>流体萃取重金属的原理

重金属离子带有正电荷,具有很强的极性,使得重金属离子与SCF-CO<sub>2</sub>之间的范德华力很弱,难以直接萃取<sup>[6]</sup>。一般采用的方法是:选择带有负电的金属配合剂,中和金属离子的正电荷。由于配合衍生效应的缘故,生成的中性配合物的极性已大大降低,再结合极性改性剂,增强其在SCF-CO<sub>2</sub>中的溶解度,进行萃取<sup>[9]</sup>。

Laintz等<sup>[4,11]</sup>、Liu和Lopez-Avila<sup>[5]</sup>以及Wang和Marshall<sup>[10,12]</sup>等人为了了解SCF-CO<sub>2</sub>的萃取效率,将已知浓度和已知存在形态的重金属Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>及类金属As<sup>3+</sup>吸附在硅胶、空白砂等吸附质上,然后用二硫代氨基甲酸盐(DDC)作为配合剂,结合CH<sub>3</sub>OH改性剂,进行SCF-CO<sub>2</sub>萃取。结果发现萃取效果与传统溶剂萃取法大体相当。另外,Lin和Wai<sup>[13,15]</sup>、Laintz和Tachikawa<sup>[14]</sup>等人以磷酸三丁酯(TBP)与噻吩甲酰二氟丙酮(TTA)的混合物为配合剂,用SCF-CO<sub>2</sub>萃取镧系金属Ln<sup>3+</sup>、放射性元素UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>和Th<sup>4+</sup>,实验表明,SCF-CO<sub>2</sub>萃取法不仅省时,而且金属的回收率明显提高。

### 3. 萃取的一般方法与设备流程

SCF-CO<sub>2</sub>萃取重金属一般方法分为两种,一种

是先使用SCF-CO<sub>2</sub>静态萃取过量配合剂一段时间后,流体携带着配合剂再动态萃取样品中重金属离子,萃出物经减压后,重金属配合物与流体相分离。另一种方法是先使重金属离子与过量配合剂完全配合后,再用SCF-CO<sub>2</sub>动态萃取重金属离子。两种方法相比,后一种具有操作简便的优点,但萃取效果不如前者。

SCF-CO<sub>2</sub>萃取重金属设备一般为耐高压的不锈钢制成,但是,Liu和Lopez-Avila<sup>[5]</sup>认为,用高分子材料PEEK作为设备材料,可以避免配合剂对钢材的腐蚀,但这种材料的耐压性、耐热性都不如钢材,目前还处在试用阶段。

### 4. 萃取物的联机分析测定

近年来,由于大型仪器的高灵敏度、快速稳定的分析特性,已成为痕量金属分析,尤其是金属有机物分析的主流。SCF-CO<sub>2</sub>萃取所得的重金属配合物,可以方便地进行联机分析。常用方法有光谱分析、色谱分析、光谱-色谱联用分析等。

#### (1) 光谱分析法

光谱分析是微量、痕量重金属的经典方法,目前使用得较多的有分光光度法、AAS法、AES法、ICP-MS法等。如,Laintz和Wai<sup>[4]</sup>用紫外-可见分光光度计分析Li-FDDC配合物,Wang和Marshall<sup>[10]</sup>用AAS分析As、Cd、Cu、Mn、Pb、Zn的配合物。Lin和Wai<sup>[13]</sup>用ICP-MS分析Cr、Fe、Ni的TBP(磷酸三丁酯)配合物,Laintz和Tachikawa<sup>[14]</sup>用ICP-AES测定镧系金属的TBP配合物,都得到了很好的分析数据。

#### (2) 色谱分析法

色谱法是金属有机物分析的主要方法之一。但是,由于金属配合物的蒸气压普遍偏低,若通过升温来提高组分的挥发度,对于GC,又易造成组分在分析中的热解。虽然HPLC可以避免这个问题,但配合物又易吸附在固定相上<sup>[16]</sup>。而超临界色谱(SFC)的流动相为处于临界温度和压力之上的流体,参与溶质分配作用,既有气体的高扩散系数,又具有较强的溶解样品的能力,集GC和HPLC二者之长,适合分析金属配合物<sup>[17]</sup>。Ashraf-Khorassani<sup>[18,19]</sup>等人,使用CH<sub>3</sub>OH改性的CO<sub>2</sub>流体作为流动相,C<sub>18</sub>为固定相,在50—100℃,20—50MPa条件下,成功分离并测定了二茂铁、重金属-乙酰酮配合物和Ni、V的卟啉化合物。

#### (3) 色谱-光谱分析法

该法先利用色谱将金属配合物分离富集后,再

用光谱测定。例如,GC-AES 联用可测  $10^{-9}$  级的金属有机化合物,如烷基汞、有机砷、四烷基铅等。Liu 和 Lopez-Avila<sup>[5]</sup>用气相色谱先将具有一定挥发性的金属-FDDC 配合物彼此分离,再用原子发射测定仪(atomic emission detection)进行扫描分析。

### 三、影响萃取的因素

#### 1. 配合剂的选择及对萃取的影响

SCF-CO<sub>2</sub> 萃取重金属的关键就是寻求合适的配合剂,配合剂应具有极性小、在 SCF-CO<sub>2</sub> 中溶解度大、稳定性好、以及对不同重金属有较好的选择性等特点。目前 SCF-CO<sub>2</sub> 萃取重金属常用配合剂分为以下几类:二硫代氨基甲酸盐类配合剂、有机磷配合剂、 $\beta$ -二酮配合剂、胺类配合剂、冠醚、卟啉等<sup>[3,9-12]</sup>。

##### (1) 二硫代氨基甲酸盐类(DDC)

这类配合剂能与 40 多种金属与非金属形成稳定的配合物,且极性不大。Laintz 和 Wai<sup>[4]</sup>发现在引入氟取代基后,重金属 M 的 FDDC 配合物在 SCF-CO<sub>2</sub> 中的溶解度会提高 2—3 个数量级。而 Wang 和 Marshall<sup>[10]</sup>研究表明,取代基按照丁基、乙基、吡咯的顺序,M-DDC 在 SCF-CO<sub>2</sub> 中的溶解度增大。这是因为随着碳链的增长,配合物的极性减弱,在 SCF-CO<sub>2</sub> 中的溶解度也随之增大的缘故。

##### (2) 有机磷配合剂

由于在高酸性介质中对放射性金属元素铀和钍具有很好的选择性,而且放射性质稳定,有机磷配合剂成为镭系和铀系金属最有效的萃取剂<sup>[13-15]</sup>。Yoshihiro 等<sup>[20]</sup>通过对不同有机磷配合剂在 SCF-CO<sub>2</sub> 中的溶解度研究发现:5 种有机磷配合剂按照它们分子量增大顺序,其溶解度减小。这同 SCF-CO<sub>2</sub> 对分子量很大的化合物溶解性很差的性质是吻合的。

对于重金属的 SCF-CO<sub>2</sub> 萃取,除了选择单一萃取剂外,还可以选多种配合剂协同萃取。Lin 和 Wai<sup>[13]</sup>萃取镭系金属时,就将 TBP 和  $\beta$ -二酮(如 HFA、TTA、FOD)结合起来,达到了 92%—98% 的极高的萃取率。

#### 2. SCF-CO<sub>2</sub> 密度的影响

SCF-CO<sub>2</sub> 的密度是影响重金属萃取率的重要因素之一。SCF-CO<sub>2</sub> 的密度  $\rho$  越大,金属配合物在流体中的溶解度  $c$  越大,萃取率就越高。 $\rho$  与  $c$  的关系为:

$$\ln c = m \ln \rho + K$$

式中  $m$  为大于零的系数, $K$  为常数,与萃取剂、溶质的化学性质有关。

从 Laintz 和 Wai<sup>[4]</sup>的实验结果来看:在低于临界密度(CO<sub>2</sub> 临界点的密度为 0.47g/ml<sup>[9]</sup>)的条件下,Cu<sup>2+</sup> 几乎没有被萃取出,而一旦高于临界密度,Cu<sup>2+</sup> 的萃取率随着 SCF-CO<sub>2</sub> 的密度增长得很快,而密度达到一定值后,这种增长趋势减缓。

要改变 SCF-CO<sub>2</sub> 的密度,必须改变压力和温度。SCF-CO<sub>2</sub> 的密度随压力的增大而增大,随温度的上升而下降。研究表明,在较低的压力下,温度升高,SCF-CO<sub>2</sub> 的密度减小对重金属萃取率影响比温度升高对萃取率的影响突出,称之为“温度负效应阶段”。在较高压力下,温度升高比 CO<sub>2</sub> 流体的密度下降对重金属萃取的作用更明显,反映为萃取率的升高,称之为“温度正效应阶段”。所以,必须同时考虑压强因素,要看温度和 SCF-CO<sub>2</sub> 的密度究竟哪种因素对重金属萃取率的变化起主导作用,从而选择适宜的温度和压力。用 SCF-CO<sub>2</sub> 萃取重金属,温度要求稍高一些,一般为 50—60℃,压力为 10—35 MPa。

#### 3. 改性剂的影响

用作萃取剂的 SCF-CO<sub>2</sub> 本身是非极性溶剂,由于重金属配合物一般具有极性,在 SCF-CO<sub>2</sub> 中的溶解度就要小一些。这时就需要采用极性萃取剂,如 NH<sub>3</sub>(但 NH<sub>3</sub> 的回收相对困难<sup>[9]</sup>),或者采用极性改性剂,来改善重金属配合物在 SCF-CO<sub>2</sub> 中的溶解状况。改性剂的加入,还能降低操作温度和压力,缩短萃取时间。适宜的改性剂,其分子结构上应该既有亲脂基团,又有亲 CO<sub>2</sub> 基团。

目前比较常用的改性剂有甲醇、丙酮、乙醇、乙酸乙酯等,其中甲醇使用最为广泛。Liu 和 Lopez-Avila<sup>[5]</sup>的实验表明:在 SCF-CO<sub>2</sub> 中加入 0.5% 的甲醇,Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的萃取率都会显著提高。

改性剂改性作用可以从分子间相互作用得到解释。被萃物与改性剂之间产生溶剂化缔合作用,增强了分子间作用力。对于环境样品中的重金属萃取,由于基体复杂,改性剂还起到了与待萃物争夺基体活性点的作用,使被萃物与基体的键合力减弱,从而更易被萃取出,同时还可增加萃取的选择性。

作为改性剂的一类,衍生试剂可降低被萃物的极性,多用于酚和离子化合物的萃取,如 Cai 等人<sup>[21]</sup>以格利雅试剂(RMgX)为衍生剂,将有机锡化合物转化为中性的 R<sub>4</sub>Sn 后,再进行萃取。Johanson

等人<sup>[22]</sup>用了甲基氯化镁作为衍生剂,成功地萃取了沉积物中的甲基汞。

需要指出的是,改性剂的作用是有限的,它在改善超临界流体的溶解性的同时,也会削弱萃取系统的捕获作用,导致共萃物的增加,还可能会干扰分析测定。所以,改性剂的用量要小,一般不要超过 5% mol。

#### 4. 酸度的影响

酸度会影响到重金属配合物的稳定性。对于金属配合反应,酸度增加,产生酸效应,配合物的稳定性减小;酸度减小,金属离子水解,配合物离解。对于重金属配合物-SCF-CO<sub>2</sub> 平衡体系,由于缺乏必要的热力学平衡参数,目前酸度对重金属配合物萃取率的影响机理尚不明确。但可以肯定的是酸度会影响游离态重金属在 SCF-CO<sub>2</sub> 中存在形式与溶解度<sup>[23]</sup>。

#### 5. 重金属的存在形态与介质的影响

重金属的存在形态及所存在的介质对萃取效率都有较大的影响。对于实验室的添加样品萃取来说,吸附在滤纸、纤维素、硅胶等介质上的金属离子,由于形态简单,较容易同配合剂结合,易进行萃取。但是,环境样品、生物制品的基体复杂,重金属通常以多种相态存在,例如土壤中的腐殖质、脂类食品中的脂肪基质,都有可能与重金属有不同程度的配合,这些天然配合物往往都存在稳固的配位键,只有将其转化为易释放的离子形态,同配合剂结合,方可以进行萃取<sup>[9]</sup>。

此外,重金属存在的介质对萃取也有影响。一般说来,固相样品的萃取相对容易一些,对于液相样品来说,为了改善气液接触状况,萃取器一般都要加入填料或采取逆流萃取。

### 四、展 望

应该看到,目前 SCF-CO<sub>2</sub> 萃取重金属的研究还处于添加已知浓度金属离子的预实验阶段,但是,由于 SCF-CO<sub>2</sub> 萃取具有富集重金属效率高、速度快、选择性好,无溶剂二次污染的特点,使得此技术有望成为环境样品中重金属的预处理及分析的有效手段。

尽管目前利用 SCF-CO<sub>2</sub> 萃取技术来大规模治理环境重金属污染的经济性的资料还比较欠缺,但是,对于小范围内特定条件下的重金属污染,随着工业级的 SC-CO<sub>2</sub> 流体萃取技术的日臻完善,比起传统的液液萃取、生物降解来说,SCF-CO<sub>2</sub> 萃取重金

属技术的节能、省时、省力的优势将会逐步显示出来。目前,国外已有人用该技术来治理土壤与沉积物中的烷基铅与甲基汞污染<sup>[21,22]</sup>。

SCF-CO<sub>2</sub> 成功萃取出一些铜系钢系金属,将开辟稀土元素分离与核废料治理的新途径。这项技术同时可用于贵金属 Pd, Pt 的提取。在石化工业中, SFE 去除石油制品中的重金属,如汽油的脱铅,正符合汽油无铅化的环保要求。

对于粮食、油料、水果、蔬菜、动物脏器生物制品里的 Cd、Pb、As、Hg、Cu 以及化妆品中的 Pb<sup>[24]</sup>, SCF-CO<sub>2</sub> 萃取不但可避免溶剂残留,还能保持生物制品原有色泽,香味、营养主要成分的活性,顺应当前生活用品绿色化的趋势。

就 SCF-CO<sub>2</sub> 萃取重金属,我们认为今后的工作应从以下两个方面入手:一是对方法本身的研究,通过选用适宜的配合剂与改性剂,取得更多的热力学与动力学数据,建立超临界流体萃取重金属的理论模型;二是对样品的研究,从样品中重金属的化学形态与基体的角度,研究流体-改性剂-基体之间的相互作用<sup>[25]</sup>,只有这样才有可能避免盲目性,使超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取重金属技术在科研和生产上得以更广泛的应用。

#### 参 考 文 献

- [1] Cai Y, Bayona J M. J. Chromatogr. Sci., 1995, 33: 89—97
- [2] Burford M D, Hawthorne S B. Anal. Chem., 1993, 65: 1497—1505
- [3] Snyder J L, Grob R L. J. Chromatogr. Sci., 1993, 31: 183—191
- [4] Laintz K E, Wai C M, Yonker C R, et al. Anal. Chem., 1992, 64: 2875—2878
- [5] Liu Y, Lopez-Avila V, Alcaraz M, et al. J. Chromatogr. Sci., 1993, 31: 310—316
- [6] 郎庆勇(Lang Q Y), 魏建康(Wei J M). 岩矿测试(Rock and Mineral Analysis), 1998, 17: 216—222
- [7] 阎立解(Yan L J), 陈文明(Chen W M). 化学通报(Chem. Bull.), 1997, (4): 10—14
- [8] 贾金平(Jia J P), 何翊(He Y). 化学世界(Cheical World), 1998, (1): 3—6
- [9] Darr J A, Poliakoff M. Chem. Rev., 1999, 99: 495—541
- [10] Wang J, Marshall W D. Anal. Chem., 1994, 66: 1658—1663
- [11] Laintz K E, Hale C D, Stark P, et al. Anal. Chem., 1998, 70: 400—404
- [12] Wang J, Marshall W D. Anal. Chem., 1994, 66: 3900—3907
- [13] Lin Y, Wai C M. Anal. Chem., 1994, 66: 1971—1975
- [14] Laintz K E, Tachikawa E. Anal. Chem., 1994, 66: 2190—

- 2193
- [15] Lin Y, Smart N G, Wai C M. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 2706--2708
- [16] 史景江(Shi J J), 马熙中(Ma X Z). 色谱分析法(Chromatography Analysis), 重庆: 重庆大学出版社, 1990. 141—233
- [17] Chester T L, Pinkston J D, Raynie D E. *Anal. Chem.*, 1998, 70, 301R—319R
- [18] Ashraf-Khorassani M, Taylor L T. *J. Chromatogr. Sci.*, 1989, 27, 329—333
- [19] Ashraf-Khorassani M, Hellgeth J W, Taylor L T. *Anal. Chem.*, 1987, 59, 2077—2081
- [20] Yoshihiro M, Schchu I, Takayuki S, et al. *Anal. Chem.*, 1998, 70, 774—779
- [21] Cai C M, Alzaga R M, Bayona J M. *Anal. Chem.*, 1994, 66, 1161—1167
- [22] Johanson M, Bergolof T, Baxter D C, et al. *Analyst*, 1995, 120, 755—759
- [23] Liu Y, Lopez-Avilia V, Alacaraz M, et al. *Anal. Chem.*, 1994, 66, 3788—3796
- [24] 丁明玉(Ding M Y), 陈培榕(Chen P R), 罗国安(Luo G A)等. 色谱(*Chinese Journal of Chromatography*), 1997, 15(6): 527—529
- [25] 游静(You J), 王国俊(Wang G J), 俞惟乐(Yu W L). 色谱(*Chinese Journal of Chromatography*), 1999, 17(1): 30—34

## 中国化学文献总量已名列世界第三

### 中国是唯一表现出显著增长的国家\*

占总论文数的百分比	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
美国	27.8%	27.9%	29.2%	27.4%	28.1%	29.2%	27.0%	27.7%	225.9%	24.4%	23.9%
日本	11.8	12.1	12.5	13.2	13.3	12.7	12.8	12.5	13.1	13.5	13.5
中国	3.7	4.5	4.0	4.7	4.3	6.2	6.1	6.0	6.8	8.1	9.0
德国	7.4	7.4	7.3	7.4	7.5	6.6	7.7	7.5	7.7	7.8	7.5
英国	5.7	5.5	5.7	5.7	5.7	6.5	5.5	5.7	5.5	5.2	6.1
俄罗斯	—	—	—	2.0	5.4	4.6	5.0	4.5	4.5	4.7	4.4
法国	4.2	4.2	4.2	4.4	4.7	4.4	4.6	4.6	4.6	4.4	4.3
意大利	2.3	2.3	2.4	2.6	2.6	2.6	2.7	2.9	2.8	2.8	2.7
加拿大	3.0	3.0	3.0	3.0	3.2	3.4	3.0	3.1	2.8	2.7	2.7
印度	2.8	2.9	2.7	2.8	2.6	2.6	2.5	2.3	2.3	2.4	2.3
西班牙	1.4	1.5	1.4	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	2.0	1.9	2.0
波兰	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.6	1.4	1.6	1.4	1.5
澳大利亚	1.2	1.2	1.2	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4
荷兰	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	1.6	1.5	1.5	1.4
瑞典	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
瑞士	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
苏联	12.7	12.5	11.1	6.5	0.6	1.0	0.1	0	0	0	0
其他	10.6	9.9	10.1	11.9	13.5	12.9	14.3	14.5	15.1	16.3	15.9
论文总数(千)	397.2	394.9	453.6	430.2	448.7	542.5	562.9	579.3	585.5	559.0	591.1

\* CA 按第一作者地址收录的期刊文献

## 强化气液两相传质的研究进展\*

成弘 周明 余国琮

(天津大学化学工程研究所 天津 300072)

**摘要** 本文评述了现有的增强气液两相传质过程的研究进展,从研究对象和系统性质两个方面分析了气液两相传质学科的特点,并针对这一学科理论和技术发展提出了一些建议。

**关键词** 气液界面 传质 过程强化 机理和模型

**中图分类号:** TQ021.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2001)04-0315-08

## Recent Development of Enhancement of Gas-Liquid Mass Transfer

Cheng Hong Zhou Ming Yu Guocong (K. T. Yu)

(Research Center of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** The recent developments of the theories and methods of enhancement of mass transfer involving phases were reviewed and discussed. Suggestions about the enhancement of interfacial mass transfer and development of the nonlinear theory of mass transfer were proposed.

**Key words** gas-liquid interface; mass transfer; enhancement; models and theories

## 一、引言

强化气液两相传质的目的是为最大限度地提高单位体积设备的传质通量,从而缩小设备尺寸、简化工艺流程路线、降低投资成本和运行操作费用,实现低耗高效的工业生产<sup>[1-3]</sup>,也是实现分离和反应有机耦合并使复合过程高度集成和相关设备微型化的前提。从现有的研究开发情况看,强化气液传质过程的主要途径<sup>[3]</sup>一是通过改进设备结构,以改善两相流动和接触;二是引入质量分离剂(包括催化剂、反应组分、吸附剂、有机活性组分、无机电解质和膜材料等),提出各种耦合或复合型传质分离技术;三是引入第二能量分离剂(如磁场、电场、超声场<sup>[4]</sup>、激光<sup>[5,6]</sup>),利用不同频率外场能量与体系内各个组分相互作用,如选择性激发和选择性吸收,提高组分之间的相对挥发度,甚至改变一种或几种组分的化学形态,实现目标组分的分离。

设备及内部构件的结构变化仅改善两相混合效

果,减少或消除液相返混等效应,以提高传质和传热效率。添加质量分离剂可改变混合物中目标组分与其它组分的物理化学性质,如萃取剂或共沸剂等有选择性地与目标组分结合,改变组分之间的相对挥发度,提高分离效果。能量分离剂的最显著特点是不向体系中引入添加物,不造成后续分离的困难,基本思路是根据物系中各种分子之间的物性(如极化能、振动波谱和吸收波长)差异,外加能量场对体系内一些组分进行选择性的激发或解离,增加各个组分之间的物性差异。如激光同位素分离,是根据分子的特征振动波谱和吸收波长,利用激光的优异单色性和准直性特点,对分子进行高选择性甚至定向的激发或解离,改变组分之间的物理化学性质;由于整个过程比较容易实现人为的控制和调节<sup>[5,6]</sup>,可使物性差异很小的混合物实现高效分离;但其工业化应用的前提是显著提高大功率激光器的使用寿命和连续运行的稳定性,以及降低设备的制造成本。而电场、磁场和超声场大多用于非均相分离过程<sup>[3]</sup>,如高压静

收稿:2000年5月,收修改稿:2000年10月

\* 国家自然科学基金及国家重点化学工程联合实验室精馏分离实验室资助课题