

# 可视化方法在化工传递研究过程中的进展

朱道学,张 瑞,陈金芳\*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**综述了激光诱导荧光法、荧光显微镜法和纹影法等国内外现阶段对传递过程的研究方法,介绍了可视化方法在相界面传递过程的研究进展和实际应用;介绍了本课题组用光电显微技术和数字图像可视化技术研究化工传递过程中相际传质的实际应用与理论研究;并对这些可视化方法进行了评述,对进一步利用可视化方法研究传递过程的发展方向和从亚微观状态揭示传递规律提出了展望。

**关键词:**可视化;传递过程;界面相

**中图分类号:**TQ021.4

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.06.001

## 0 引言

“三传”的概念是在单元操作概念的基础上提出的。许多学者发现了各单元操作之间的共性,如流体输送、过滤、沉降等,都以动量传递为基础;如换热、蒸发过程,都以热量传递为基础;如吸收、蒸馏、萃取等,都以质量传递为基础。1960 年由博德 R B、斯图尔德 W E 和莱特福特 E N 编写的《传递现象》一书正式出版,系统的总结了传递过程理论。这个时期,包括此后的数十年间,关于传递过程的理论主要根据黑箱理论方法通过宏观实验观察的结果对传递过程的规律进行理解。随着电子计算机和光学显微技术开始进入化工领域,以及高分子化工和生物化工的发展推动了非牛顿型流体传递过程特征研究的深入,激光测量、流场显示等技术开始用于传递过程研究。从单相传递扩大到两相流传递,特别是两相界面及其邻近区域中的传递。但是对于多相湍流和非牛顿型流体的传递过程的研究工作,还处于初始阶段。化学工业的规模不断扩大、环境污染和能源紧缺日益紧迫,而传递过程发生在广泛的化工设备中,因此为提高装置效率、有效利用能源和减少环境污染,需要弄清楚各相间传递的过程。传统的研究方法主要是基于平衡性质的理论,对实验数据进行关联、推算和估算,用传质系数的方法对传递过程进行定量的描述和分析,这种方法无法从机理上揭示传

递现象的本质。采用光电显微技术和数字图像可视化技术的基本原理,实现相界面间传递的可视化,为研究传递过程提供了一种新的思路。笔者综述了以前国内外采用可视化方法研究化工传递过程的一些主要工作和成果,并介绍了本课题组对相关问题的一些研究工作。

### 1 国内外研究传递过程的可视化方法

国内外研究相界面传质的可视化方法主要有激光诱导荧光法、荧光显微镜法、纹影法及其他方法。

#### 1.1 激光诱导荧光法

激光诱导荧光法(PLIF)作为一种光学技术,定量测量浓度,广泛用于测量液相界面质量传递过程中的浓度变化;围绕这一技术,许多学者对其进行了深入研究。

Muhlfriedel K 等<sup>[1]</sup>采用 PLIF 技术观察了两种混溶液体之间的相界面传递过程,结果表明该技术不仅可用于气液相界面,还可用于液液相边界间的质量传递的研究,特别适合于定量测定界面处的浓度分布和质量传递过程的可视化观察。结果表明:浓度梯度的变化是由于物料在两相中的溶解度不同。该方法还可以用于计算扩散系数和观察质量传递边界层的结构。Webst D R 等<sup>[2]</sup>结合数字粒子跟踪测速仪(DPTV)和 PLIF 测量了雷诺数为 3 000 的湍流射流流体的瞬时速度值和浓度分布,同时还测量了平均速度、湍流应力、

收稿日期:2011-05-30

基金项目:国家自然科学基金(No.20876118)

作者简介:朱道学(1988-),男,湖北仙桃人,硕士研究生。研究方向:化学工艺。

指导老师:陈金芳,教授,硕士研究生导师。研究方向:化学工艺。\*通信联系人

平均浓度以及浓度变化,测量结果和以前的结果很好的吻合.表明了该系统是测量速度和浓度分布以及湍流特性的有效手段. Borg A 等<sup>[3]</sup>利用数字粒子图像测速(DPIV)和 PILF 测量了低压湍流射流场的瞬时速度值和被动标量浓度,主要是针对雷诺数为 6 000 的液体射流的中心平面,并将测量结果和涡流模拟值进行了比较.结果表明:测量值和模拟值相当吻合,特别是平均数量和平均轮廓,同时为湍流过程中以标准梯度扩散系数为基础质量传递过程的概念提供了实验依据. Joeris K 等<sup>[4]</sup>采用 PILF 技术测量了液相界面处质量传递过程中浓度变化.根据液液萃取过程中界面萃取物质的浓度变化建立模型,测量的机理是荧光染料在氩激光器下的脉动变化,反射光的强度取决于萃取物质在染料附近的浓度.将这种浓度分布依靠数字图像处理转化为浓度分布剖面图.结果表明:浓度分布剖面图可在分辨率为  $1\text{ }\mu\text{m}$  的条件下,对于动态或者静态界面都可实现可视化. Shan Jerry W 等<sup>[5]</sup>还提出用脉冲激光法测量液相流体浓度,表明荧光强度与染料浓度成线性关系,讨论了原始图像的校正和标准化过程.这个过程使 PILF 技术定量测量浓度成为可能.此外,阮晓东等<sup>[6]</sup>提出了一种两相流数字粒子图像测速(PIV)方法,选用合适的示踪粒子显示流体的运动,并用高速摄像机采集气液两相流数字图像,根据图像灰度的不连续性和相似性,对采集到的两相流数字粒子图像进行分离.从而实现液体示踪粒子和气泡的标定,最后采用关联法计算液体流场速度分布,同时利用跟踪法得到气泡的速度分布. Herman C 等<sup>[7]</sup>用激光全息干涉法研究沟槽内振荡流动流体的温度场和提高热量传递的方法,并找出了雷诺数、温度场、振荡流、热量传递系数之间的关系.激光全息干涉法的不足是分光比的选择问题,使得干涉条纹的对比度不够,从而影响干涉条纹对浓度场的正确反应.

## 1.2 荧光显微镜法

荧光显微技术在相界面间传质应用还有待开发,现在主要在界面表征方面起到一些作用,最主要成果还是材料结构和形态的表征.该技术在研究质量传递速率中的贡献主要表现在拍摄物质的溶解过程,观测粒子微团的富集与消除以及高分子聚集形态等.

Chaudhary Sumit 等<sup>[8]</sup>用荧光显微法研究单边碳纳米管在半导体纳米晶体中的应用,以电子、光学、化学、生物为基础的碳纳米管急需简单的光学显微技术解决,这种技术能够被用来拍摄和处

理碳纳米管的溶解状态,已经证明用简单光学显微镜可以实现水溶剂中单边碳纳米管的荧光可视化.这种可视化技术将有助于测定碳纳米管微团的大小以及发展纳米管材料制造各种电子设备. Ross Michaela 等<sup>[9]</sup>结合荧光显微技术、TOF-SMIS、扫描电子显微镜(SEM)和横向力学显微镜通过物理和化学性质观察和分析了油脂区,TOF-SMIS 和 SEM 拍摄关于 DPPC/DPPS LB 单边层传递图像表示水溶液中少量的钙离子能有效的触发圆形的 DPPS 富集区的形成,但是在 EGTA 出现后该区域就消除了.邓康清等<sup>[10]</sup>采用激光扫描共聚焦荧光显微镜法表征高分子形态、表面和界面,与传统的表征高分子形态、表面和界面的方法相比,激光扫描共聚焦荧光显微镜法具有精度较高、制样简单且不损伤样品、快速反应、可三维成像的特点;激光扫描共聚焦荧光显微镜法是一种亚微米级荧光成像法,该法是一种国外正在发展的,在药物控释、高分子材料形态、表面和界面表征中逐渐得到广泛应用的新方法.

## 1.3 纹影法

纹影法是一种将位相分布转换为可见图像的光学方法,有的也根据光线的偏折角来确定折射率,从而确定相界面的扰动现象.

张志发等<sup>[11]</sup>采用光学纹影摄影方法观察多组分蒸发、吸收和解析过程中相界面处的对流现象,如苯/甲苯二元混合物和乙酸/乙酸乙酯/乙二醇三组分混合物的自然蒸发过程,以及有机溶剂吸收二氧化碳的过程和二氧化碳从溶剂中解析的过程.结果表明:在多组分有机液体混合物蒸发和气液传质过程中存在规则有序滚筒形或多边形细胞状对流,说明有序结构的对流运动的产生是相际传质过程中普遍存在的现象,其结构特点取决于实验条件和体系的性质,对流结构的产生必将强化传质过程.肖鹏等<sup>[12]</sup>利用  $\text{TiO}_2$  烟雾发烟系统模拟研究 CVI(chemical vapor infiltration)反应器中气体分子的定向流动、对流和扩散,优化设计了反应器的结构,降低了反应器内气体的运输对基体的沉积速度和沉积质量的影响.

Chinone S 等<sup>[13]</sup>用各种可视化技术如气流纹影法,直接照相,示踪注水法,活性米氏散射法研究  $\text{CO}_2$  气体对氢火焰的影响,结果显示火焰结构包括薄层状的燃料喷嘴和靠近嘴出口的周围反应区,当  $\text{CO}_2$  的量增加时燃料气喷射宽度增加但是反应区减小了,这些结果通过温度和速度场进一步定量测定.受  $\text{CO}_2$  加入稀释了空气流的影响,火焰温度降低而燃料喷射速率增加了.

## 1.4 其他方法

Narendra Kurra 等<sup>[14]</sup>利用原子力显微镜实现了水滴的汽化和电凝聚的可视化过程;另外原子力显微镜在其他很多地方也有应用,如在不同状态或者保持原生态条件下显微观察食品组织体系<sup>[15]</sup>,生物大分子晶体生长机理<sup>[16]</sup>包括蛋白质晶体生长<sup>[17]</sup>、多糖分子和淀粉颗粒纳米微观形态及界面等方面,环境微生物界面观察、腐殖酸在微界面上的聚焦行为观测和无机高分子絮凝剂的界面形貌<sup>[18]</sup>,单分子层稳定性研究<sup>[19]</sup>,液晶界面的电双层显微观测<sup>[20]</sup>等。

核磁共振显微镜成像法研究多孔材料中的质量传递情况<sup>[21]</sup>以及固定床反应器中的单相和二相流的质量传递过程<sup>[22]</sup>。

Satzger 等<sup>[23]</sup>用可视化技术研究了复杂反应的吸附动力学;Hiroshi<sup>[24]</sup>用显微镜扫描的方法研究了反应物中间体在催化剂表面上的反应过程;Richard 等<sup>[25]</sup>通过分析捕捉图像的灰度值研究了两支流在低 Reynolds 数下混合反应的情况;Kim Min Chan 等<sup>[26]</sup>通过电阻抗仪断层摄影技术实现两相流的可视化,并且解决了电场对边界条件的影响和改进牛顿迭代法缩小计算和测量之间的误差,Clarke Fiona C 等<sup>[27]</sup>采用傅里叶一近红外光谱和拉曼贴图显微镜技术使药物制剂组成成分完全可视化,克服了只用单一光谱法测定化学成分的不准确性,同时为测定药物制剂的成分提供了有效的方法。

## 1.5 一般可视化研究方法的优劣之处

这些光学方法研究液-液传质问题具有无干扰流场的优点,但大多存在对象观察不够直观、成本较高和采集信息不连续等缺点,限制了其在亚微观界面传质研究领域的应用。

# 2 亚微观环境可视化测量装置及其应用

可视化方法研究化学反应以及传递过程是一种有效的研究手段,已经广泛应用于化工行业的各个领域,可以观察微米级粒子的传递过程,该实验装置主要由光学显微镜、长工作距离物镜、微型界面反应器、摄像机、视频采集卡、图像自动跟踪测试技术软件和计算机组成<sup>[28-30]</sup>。

该装置实现微观可视化的原理如下:将摄像机与光学显微镜相连,把视频采集卡连接在计算机的主板上,用信号线将摄像机与视频采集卡连接,把待观测的反应体系放在水平工作台上后,显微镜将其显微放大,摄像机拍摄并记录放大后的

清晰图像,然后将图像信号转化为电信号后传入视频采集卡,视频采集卡的信号由计算机处理后,再通过视频捕捉软件将其还原为图像并在显示器上显示出来,此时观察到的情况即为放大后的微观状态下的情况,从而实现微观状态下化学传质过程的可视化;另外,可将有价值的图像用视频捕捉软件录下来,再用粒子速度测量软件对其进行几何与运动形态的测量,实现了测量的可视化,达到研究相界面处化学传质和化学反应的目的。

可视化技术从微观状态下对相界面处微米级的微团进行观察、跟踪和测量,研究流体微团运动情况,主要是相界面处的运动情况、界面传递及化学反应规律,从而更能详细、直观了解相界面传质过程,为研究化学反应机理提供条件;另外,该装置集现代高科技设备于一体,超越以往单独使用电子显微镜、原子力显微镜观测范围,从固体的、静态的表面测量到液态的、运动的环境下的观察与测量,还可为微型反应器的研究提供更广阔的开发空间。

随着计算机技术的发展,为研究界面相际传质提供了有力手段,借助光电显微放大技术和计算机图形处理技术从微观的角度观察了粒子的运动情况,从而实现界面相传质过程的可视化,为揭示传质现象的本质提供有力的依据。本课题组应用该技术对传递理论展开了一系列的研究工作:为用可视化方法研究界面传质,首先用可视化方法测定了轧制油乳液-液珠大小和运动速度<sup>[31]</sup>,然后又测定了液-液体系界面厚度与接触角<sup>[32]</sup>;还用可视化方法研究了微米级视场中氧化铁红的沉降过程,研究了颗粒大小、形状和表面粗糙度对沉降速率的影响,通过比较形状不规则和规则的颗粒的沉降速率,关联出了斯托克斯方程的校正系数<sup>[33]</sup>;还对聚乙烯吡咯烷酮在油水界面的传质动力学进行了研究,拟合出了PVP在油相中的传质动力学模型<sup>[34]</sup>;采用亚微观可视化反应装置研究了氯氰菊酯微乳液的微粒运动状态<sup>[35]</sup>,并对微粒粒径<sup>[36]</sup>进行了测量,实现了微乳液微观状态的可视化和微粒粒径测量的可视化;又进一步用可视化方法在微米级视场空间中研究了合成硫醚界面反应过程和反应机理,得到了合成硫醚的界面反应速率方程并优化了实验条件<sup>[37]</sup>;从亚微观角度研究了磷酸介质中金属粒子微团的运动情况,并用粒子速度测量软件测量磷酸溶液中的金属粒子微团的几何直径和运动速度,并从Navier-Stokes方程出发,剖析金属粒子微团的速度分布和受力情况<sup>[38]</sup>。

### 3 结 语

用可视化方法揭示传递现象的本质,突破了以往采用经验法得出结论的方法的瓶颈,为进一步充实和完善传质理论提供实验依据. 深入研究传质机理,从微团尺度转向分子尺度去揭示传质规律,对研究反应速率和反应机理有很好的促进作用;进而优化反应条件,对于某些特定单元操作如萃取、吸附提供较好的参考价值,还可以优化萃取剂和吸附剂的使用量,将利益最大化. 从传递过程的研究,还能获知化工设备的有关性能,这对于化工设备的设计、放大及其结构的改进和性能的优化提供一定的理论依据. 此外,用可视化方法观察到的界面传递现象,如何将这种信息转化为有利的理论知识,用来阐释某些或一类传递现象,从微观角度揭示传递现象是值得工作者去探索的研究领域.

#### 参考文献:

- [1] Muhlfridel K, Baumann K H. Concentration measurements during mass transfer across liquid-phase boundaries using planar laser induced fluorescence (PLIF) [J]. *Experiments in Fluids*, 2000, 28: 279-281.
- [2] Webst D R, Roberts P J W, Ra'ad L. Simultaneous DPTV/PLIF measurements of a turbulent jet [J]. *Experiments in Fluids*, 2001, 30: 65-72.
- [3] Borg A, Bolinder J, Fuchs L. Simultaneous velocity and concentration measurements in the near field of a turbulent low-pressure jet by digital particle image velocimetry-planar laser-induced fluorescence [J]. *Experiments in Fluids*, 2001, 31: 140-152.
- [4] Joeris K, Scheper T. Visualizing transport processes at liquid-liquid interfaces the application of laser-induced fluorescence [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 267: 369-376.
- [5] Shan J W, Lang D B, Dimotakis P E. Scalar concentration measurements in liquid-phase flows with pulsed lasers [J]. *Experiments in Fluids*, 2004, 36: 268-273.
- [6] 阮晓东, 刘志皓, 瞿建武. 粒子图像测速技术在两相流测量中的应用研究 [J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2005, 39(6): 785-788.
- [7] Herman C, Kang E. Experimental visualization of temperature fields and study of heat transfer enhancement in oscillatory flow in a grooved channel [J]. *Heat and Transfer*, 2001, 37: 87-89.
- [8] Chaudhary S, Kim J H, Singh K V, et al. Fluorescence Microscopy Visualization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Semiconductor Nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(12): 2415-2419.
- [9] Ross M, Steinem C, Galla H J, et al. Visualization of Chemical and Physical Properties of Calcium-Induced Domains in DPPC/DPPS Langmuir-Blodgett Layers [J]. *Langmuir*, 2001, 17: 2437-2445.
- [10] 邓康清, 姜兆华. 表征高分子形态、表面和界面的新方法—激光扫描共聚焦荧光显微镜法 (LSCFM) [J]. *化学与黏合*, 2009, 31(4): 33-38.
- [11] 张志发, 张泽廷, 王树楹, 等. 质量传递过程中界面湍动现象的光学观察 [J]. *化工学报*, 2002, 53(10): 1071-1074.
- [12] 肖鹏, 徐永东, 张立同, 等. 优化设计 CVI 反应器结构的流体可视化研究 [J]. *西北工业大学学报*, 2001, 19(1): 102-105.
- [13] Chinone S, Fujisawa N. Visualization of dilute hydrogen jet flame in air flow [J]. *Journal of Visualization*, 2004, 7(4): 291-298.
- [14] Kurra N, Scott A, Kulkarni G U. Electrocondensation and Evaporation of Attoliter Water Droplets: Direct Visualization Using Atomic Force Microscopy [J]. *Nano Res*, 2010, 3: 307-316.
- [15] 黄智慧, 黄立新. 原子力显微镜在食品研究中的应用 [J]. *现代食品科技*, 2006, 22(3): 259-262.
- [16] 赵珊茸, 王继扬, 孙大亮, 等. 原子力显微镜在晶体生长机理中的应用 [J]. *硅酸盐通报*, 2001, 2: 40-43.
- [17] 耿利强, 尹大川, 卢慧薏, 等. 原子力显微镜在蛋白质晶体生长研究中的应用 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(3): 512-517.
- [18] 葛小鹏, 汤鸿霄, 王东升, 等. 原子力显微镜在环境样品研究与表征中的应用与展望 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 5-17.
- [19] Naeem S, Liu Y, Nie H Y, et al. Revisiting atomic force microscopy force spectroscopy sensitivity for single molecule studies [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104: 1-7.
- [20] Skarabot M, Musevic I. Atomic force microscope force spectroscopy study of the electric double layer at a liquid crystal interface [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105: 1-6.
- [21] Koptug I V, Sagdeev R Z, Khitrina L Y, et al. A Nuclear Magnetic Resonance Microscopy Study of Mass Transport in Porous Materials [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2000, 18: 13-28.
- [22] Gladden L F, Mantle M D, Sederman A J, et al. Magnetic Resonance of Single and Two-Phase Flow in Fixed-Bed Reactors [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2002, 22: 201-212.
- [23] Satzger H, Zinth W. Visualization of transient absorption dynamics-towards a qualitative view of

- complex reaction kinetics [J]. Chemical Physics, 2003,295:287-295.
- [24] Onishi H. Reaction intermediates on  $\text{TiO}_2$  (110) identified by time-lapse scanning tunneling microscopy [J]. Catalysis Surveys from Japan, 2002,6:1-8.
- [25] Truesdell R A, Bartsch J W, Buranda T, et al. Direct measurement of mixing quality in a pulsatile flow micromixer [J]. Experiments in Fluids, 2005, 39:819-827.
- [26] Kim M C, Kim K Y, Kim S. Two Phase Visualization by Electrical Impedance Tomography with Prior Information[J]. Korean J Chem Eng, 2003, 20(4):601-608.
- [27] Clark F C, Jamieson M J, Clark D A, et al. Chemical Image Fusion. The Synergy of FT-NIR and Raman Mapping Microscopy To Enable a More Complete Visualization of Pharmaceutical Formulations[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73 (10):2213-2220.
- [28] 陈金芳,孙炜,陈中.一种微型可视化反应器:中国,CN200420064900.4[P]. 2005-11-23.
- [29] 陈金芳,陈启明,宋少男.一种振荡扰动的微型可视化反应器:中国,CN200520096019.7[P]. 2006-05-3.
- [30] 陈金芳,瞿景霞,陈启明.液相亚微观环境可视化装置:中国,CN200720087549.4[P]. 2008-7-9.
- [31] 唐正姣,陈启明,陈金芳.轧制油乳液液珠大小和运动速度测量的可视化[J].化工科技,2005,13(3):5-7.
- [32] 唐正姣,欧阳贻德,陈金芳.液-液体系界面相厚度与接触角的可视化测量[J].化工科技,2005,13(5):5-8.
- [33] Chen Jin Fang, Luo Ye, Xu Jun Hui, et al. Visualization study on sedimentation of micron iron oxide particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006,301:545-553
- [34] 徐俊辉,陈金芳,陈中.在油-水界面上聚乙烯吡咯烷酮传质动力学的微观可视化[J].化工学报,2007,58(5):1145-1149.
- [35] 陈启明,陈金芳,钱德涛,等.氯氰菊酯微乳液可视化研究[J].农药,2007,46(12):820-822.
- [36] 刘雪梅,张良均,樊庆春.水性聚氨酯羟基组分的制备及其稳定性研究[J].现代涂料与涂装,2010(1):1-3,10.
- [37] 胡方锋,陈金芳,徐俊辉,等.可视化方法研究合成硫醚反应动力学[J].化工学报,2007,58(9):2249-2254.
- [38] 李玲,陈金芳,陈启明,等.可视化方法研究磷酸介质中金属粒子微团的运动[J].武汉工程大学学报,2010,32(5):5-10.

## Progress in chemical transfer process by visualization technique

*ZHU Dao-xue, ZHANG Rui, CHEN Jin-fang*

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Laser-induced fluorescence, fluorescence microscopy and schlieren method at this stage of the transfer process and other domestic and foreign research methods were overviewed. The recent progress and application in practice for visualization technique used in interface transfer process were introduced. The practical application and theory for studying interface mass transfer theory in chemical transfer process by our group using optical microscopy and digital image visualization was described. These visualization methods were discussed. Finally, the future prospect of studying transfer process by visualization technique and the development trends of showing transfer theory from sub-microcosmic condition were outlined.

**Key words:** visualization; transfer process; interface

本文编辑:张瑞