

# 液液传质界面扰动的实验研究<sup>①</sup>

陈晓祥

(华东理工大学化工系 上海 200237)

高浩其

(厦门大学化学工程系 厦门 361005)

**摘要** 选用几种典型液液体系,对一相为膜流动时伴随有界面扰动的传质进行了研究.实验在类似湿壁塔的扩散槽中进行,利用激光全息干涉装置拍摄传质界面现象的全息图,分析界面扰动对传质速率的影响.获得了传质系数增强因子的关联式.

**关键词** 传质,萃取,界面扰动,激光全息

**中国图书分类号** TQ 021.4 TQ 028.32

人们普遍认为,界面扰动源于被称为 Marangoni 效应的界面张力梯度导致的不稳定性. Sterling 和 Scriven<sup>[1]</sup> 曾用流体力学不稳定性的数学理论来研究规则界面上由传质引起的 Marangoni 不稳定,首先对线性化稳定性问题提出了数学解.自 60 年代以来,人们对传质的界面扰动现象进行了许多实验研究<sup>[2-4]</sup>. Imaishi<sup>[5]</sup> 等研究了伴随化学吸附所出现的界面扰动,并用 Marangoni 数关联传质系数增强因子. Javed<sup>[6]</sup> 等研究了界面扰动随时间的衰减问题. Zhang<sup>[7]</sup> 等曾使用光纹技术,拍摄过界面扰动现象.

由于界面扰动是一极其复杂的过程,人们对其成因和机理还不能给予圆满解释,至今还不能对界面扰动对传质速率的影响进行定量预测.为此,作者在类似湿壁塔的扩散槽中对一相为膜流动时的液液传质进行了实验研究.使用激光全息干涉装置观察拍摄了传质过程中的界面现象,分析界面扰动对传质速率的影响.这对于界面扰动现象的深入研究及液液萃取设备的精确设计均有一定意义.

## 1 实验

整套实验装置由激光全息干涉系统和液液传质扩散槽实验段两部分组成.扩散槽置于激光全息干涉光路中.扩散槽是由石英玻璃制成的长方体,尺寸为  $0.149 \text{ m} \times 0.069 \text{ m} \times 0.025 \text{ m}$ .垂直于光束的两个面严格平行,以获得良好的光学效果.槽的中央是用不锈钢和聚四氟乙烯薄片组合成的油膜托架,尺寸为  $0.138 \text{ m} \times 0.009 \text{ m}$ .不锈钢条制成凹形,聚四氟乙烯薄片嵌在凹槽内,以利于有机相在薄片上形成油膜.托架沿垂直方向有一偏角,以抑制油膜脱壁.实验设备流程参阅文献<sup>[8]</sup>.

实验采用正己烷-醋酸-水体系,以甘油改变水相粘度,醋酸作为有机相和水相之间传递的溶质.试剂均为分析纯,水为重蒸水.表 1 列出了体系在两相平衡时的物理性质.实测的醋酸在两相中的平衡分配曲线示于图 1.体系的界面张力是溶质的敏感函数,用滴重法实测,结果示

① 本文 1997-10-24 收到; 国家自然科学基金资助项目

于图 2.两相密度和粘度分别用韦氏天平和奥氏粘度计测定.扩散系数用 Wilke-Chang<sup>[9]</sup>关联式计算.

正己烷和水先相互饱和,以确保仅有醋酸在两相传递.实验取半间歇操作,即先让水充满扩散槽,然后通入有机相.水相在实验中保持静止,有机相自下而上沿聚四氟乙烯壁以膜的形式流动.流量用转子流量计调节.传质方向为醋酸从有机相传递到水相.待传质达定常态后取样,用酸碱滴定法分析醋酸浓度.

传质界面现象全息图的拍摄方法参阅文献<sup>[8]</sup>.

表 1 体系的物理性质 (298k)

Tab. 1 Physical properties of the system

体系	$m$	$D_o$	$D_w$	$d_b$	$d_w$	$\rho_o$	$\rho_w$
	$C_o^*/C_w$	$10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$	$10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$	$kg \cdot m^{-3}$	$kg \cdot m^{-3}$	$10^{-3} N \cdot s \cdot m^{-3}$	$10^{-3} N \cdot s \cdot m^{-3}$
正己烷-醋酸-水	0.005 69	5.38	1.28	645	999	2.951	8.71
正己烷-醋酸-20%甘油	0.009 02	5.38	0.667	645	1061	2.951	16.56
正己烷-醋酸-40%甘油	0.012 31	5.33	0.287	649	1120	2.981	38.54
正己烷-醋酸-60%甘油	0.016 18	5.33	0.097 2	652	1174	2.981	113.5

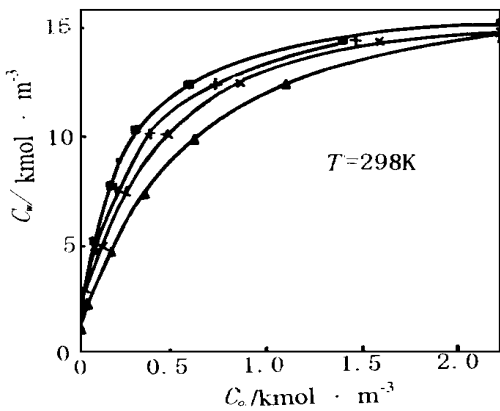


图 1 醋酸在两相中的分配

$\rho_w / 10^{-3} N \cdot s \cdot m^{-2}$  ■ 8.71  
+ 16.56 × 38.54 ▲ 113.5

Fig. 1 Distribution of HAc between aqueous and organic phase

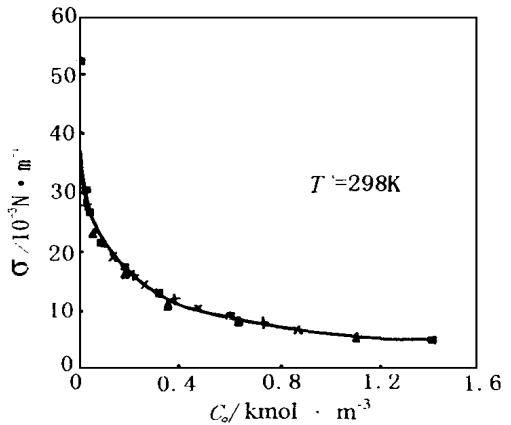


图 2  $C_o$  对  $\sigma$  的影响

$\rho_w / 10^{-3} N \cdot s \cdot m^{-2}$  ■ 8.71  
+ 16.56 × 38.54 ▲ 113.5

Fig. 2 The effect of  $C_o$  on  $\sigma$

## 2 数据处理与结果讨论

### 2.1 膜流动的流体力学

在液液体系中,当一种液体成膜垂直通过另一种液体时,不仅受到重力且受到浮力.求解膜流动的运动方程<sup>[7]</sup>,可得液膜厚度

$$We = (3 \cdot V_o \Delta dgb)^{1/3} \quad (1)$$

式中  $V_o$  为有机相流量,  $\Delta d = d_w - d$ ,  $b$  为液膜宽度, 平均流速

$$w = V_o / (bW) \quad (2)$$

膜流动的雷诺数为

$$Re = 4Ww d / \nu_o \quad (3)$$

两相接触时间近似为

$$t = L / w \quad (4)$$

式中  $L$  为液膜高度.

实验中可观察到,  $We$  随  $Re$  的增大而增厚, 在  $Re$  较小时, 膜流动较平稳, 当  $Re > 200$  时, 液膜会出现波动.

## 2. 2 传质系数

根据实验所得数据, 基于有机相的传质总系数用下式计算:

$$K_o = \frac{V_o}{bL} \ln \left( \frac{C_{o1} - mC_w}{C_{o2} - mC_w} \right) \quad (5)$$

由溶质渗透理论, 界面两侧的平均传质分系数为

$$K = 2(D / c f)^{1/2} \quad (6)$$

根据定态传质的阻力加和, 计算所得的平均传质总系数  $K_o$  为

$$1/K_o = 1/K_o + m/K_w = (c f)^{1/2} (1/D_o^{1/2} + m/D_w^{1/2}) / 2 \quad (7)$$

定态传质, 界面浓度可由下式给出:

$$D_o^{1/2} (C_o - C_{oi}) = D_w^{1/2} (C_{wi} - C_w) \quad (8)$$

因为  $m = C_{oi} / C_{wi}$ , 故

$$C_{oi} = [C_w + C_o (D_o / D_w)^{1/2}] / [1/m + (D_o / D_w)^{1/2}] \quad (9)$$

对于体系  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 - \text{HAc} - \text{H}_2\text{O}$  体系,  $m$  很小, 主要传质阻力在有机相,  $K_o \approx k_o$ ,  $K_o$  随  $f$  的减小而增大. 体系性质改变, 随着  $m$  的增大及  $D_w$  的减小, 水相阻力对总传质阻力的影响不能忽略,  $f$  对  $K_o$  的影响有所减弱. 传质中如无界面扰动, 则由式 (5) 所得的实验  $K_o$  值与式 (7) 的计算值相等, 且与两相的溶质浓度无关.

图 3 为一种体系的实验对  $C_{o1}$  的标绘. 可见  $K_o$  随  $C_{o1}$  的增大而增大. 在  $C_{o1}$  较低的范围,  $K_o$  随  $C_{o1}$  的变化显著. 当  $C_{o1}$  超过约  $0.20 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  时,  $K_o$  的增大趋势缓慢, 且近于定值. 图 3 还绘出了相同流量下, 由式 (7) 计算的  $K_o$  值, 以资比较. 可见  $K_o$  的实验值最大约为计算值的 4 倍. 其原因是传质中出现的界面扰动加快了传质速率.

由图 3 还可看到,  $K_o$  随  $V_o$  增加而增大, 主要是由于  $V_o$  增加, 膜流速加快, 接触时间变短, 因而  $K_o$  上升. 此与上述的预测相符. 值得注意的是, 在  $C_{o1}$  很低时, 对于  $\nu_w$  较大的体系,  $K_o$  实验值低于计算值. 可能是由于  $\nu_w$  较大, 膜的表面更新透不过界面而影响水相, 以致实际的  $k_w$  偏小. 由式 (7) 计算, 该体系的水相阻力已几乎占总传质阻力一半,  $k_w$  对  $K_w$  的影响很大, 再加此时无界面扰动, 致使  $K_o$  实验值偏低.

## 2. 3 界面扰动与增强因子

界面扰动对传质的贡献一般用增强因子  $F$  来表征. 定义  $F$  为有无界面扰动时的传质总系数之比. 由于有无界面扰动的现象难以准确划分, 故一般采用式 (7) 的计算值作为参比基准, 即

定义

$$F = K_{oexp} / K_{ocal} \quad (10)$$

$F$  越大,说明界面扰动的强度越大,对传质的影响也越大.

使用两次曝光法取得的传质界面现象的激光全息图显示,当  $C_{o1}$  较低时,传质界面平静(图 4a).当  $C_{o1}$  增大时,界面开始出现自发对流,并波及到水相(图 4b).  $C_{o1}$  进一步增大,界面出现迸发,发展到强烈湍流(图 4c).界面扰动促进了表面更新,大大加快了传质速率.

图 5 给出了  $F$  与  $C_m$  的关系.  $F$  随  $C_m$  的增加而增大,并逐渐趋于定值.此与图 3 所示的结果大体吻合,同时表明,油水两相的浓度分布皆对界面有一定影响.  $F$  随  $C_m$  的变化趋势,可能与  $\epsilon$  随  $C_o$  的变化有关(图 2).当  $C_o$  较低时,  $\epsilon$  随  $C_o$  的增加

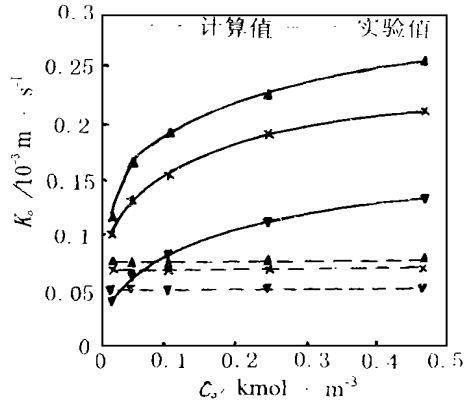


图 3  $C_{o1}$ 对  $\epsilon$ 的影响

$\_w = 38.45 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-2}$   
 $V_o / 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad \blacktriangledown 6.60$   
 $\times 15.7 \quad \blacktriangle 20.6$

Fig. 3 The effect of  $C_{o1}$  on  $\epsilon$



(a)  $C_{o1} = 0.003 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$       (b)  $C_{o1} = 0.036 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$       (c)  $C_{o1} = 0.103 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

图 4 界面现象的全息图

$\_w = 8.7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \quad V_o = 20.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 4 The holograms of interfacial phenomena

而迅速减小,当  $C_o$  较高时,  $\epsilon$  随  $C_o$  的变化缓慢.当  $C_o$  增大至一定程度,液膜进口区界面张力推动力的增加趋势变小,界面扰动强度及相应的  $K_o$  不再有明显变化.

图 5 还示出了  $\_w$  对  $F$  的影响,  $\_w$  增大,  $F$  减小.这可能是  $\_w$  的上升加大了界面阻力,以致界面扰动的强度减弱.图 6 中直线为不同的  $C_{o1}$  下  $K_o$  对  $f^{1/2}$  的表绘.可见  $K_o$  随  $f$  的减小而上升,此与上述分析相符.如果由 Marangoni 效应引起的界面扰动与  $f$  无关,则图中各直线应相互平行.然而,直线随  $C_{o1}$  的增大而变陡,这意味着  $F$  不仅随  $C_{o1}$  的增加,而且也随  $f$  的减小而增大.  $f$  减小,膜流速加快,波动加剧,从而促进了界面扰动,引起  $F$  增加.

按照 Sternling 和 Scriven<sup>[1]</sup>判据,当溶质从高扩散系数和低运动粘度的一相向低扩散系

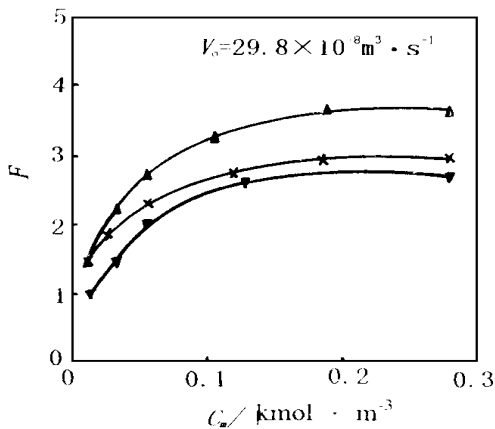


图 5  $C_m$  对  $F$  的影响

$\mu_w / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$   
 $\blacktriangle$  8.71     $\times$  38.45     $\blacktriangledown$  11.35

Fig. 5 The effect of  $C_m$  on  $F$

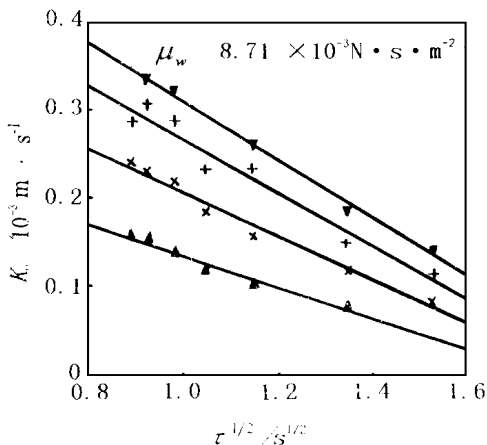


图 6  $K_0$  对  $\tau^{1/2}$  的标绘

$C_{01} / \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$      $\blacktriangle$  0.019  $\times$  0.096  
 $+$  0.230     $\blacktriangledown$  0.452

Fig. 6 The Plot of  $K_0$  vs.  $\tau^{1/2}$

数和高运动粘度的另一相向传递时,体系是稳定的,即不发生界面扰动.该准则与本文的实验结果相悖.这可能是忽略了非线性项的稳定性分析不适合本文的实验体系.

### 3.4 界面压与增强因子的关联

当醋酸从有机相向水相传递时,由于分配系数较小,有机相阻力较大,界面浓度  $C_{0i}$  总小于主体相浓度  $C_{0b}$ .在传质过程中,由于膜的波动,密度差旋涡等不稳定因素,总有某些具  $C_{0i}$  的旋涡被带到界面.界面压发生变化.于是局部界面扩展,带动更多的具  $C_{0b}$  的主体流进入界面区,从而发展成强烈的进发和界面扰动. Maroudas 和 Sawistowski<sup>[2]</sup> 最先提出,最大界面压差  $\Delta^c = e(C_{0i}) - e(C_{0b})$  是界面扰动的推动力.另一方面,主体相液体的粘度却力图减慢旋涡和界面运动.而与  $D_b / \nu$  有关的扩散传质系数又影响着  $C_{0i}$  和  $C_{0b}$  之间的浓差.  $D$  越大,  $C_{0i}$  和  $C_{0b}$  的值越小,界面压随之而变.因从,基于有机相的 Marangoni 数可定义为  $Ma = \Delta^c e / \nu D_b$ . 已知  $C_{0i}$  和  $C_{0b}$ , 用内插法可有图 2 求得  $e(C_{0i})$  和  $e(C_{0b})$ , 进而求  $\Delta^c$ .  $C_{0i}$  用式 (9) 计算,  $C_{0b}$  取  $C_{0i}$  和  $C_{02}$  的对数平均值.

影响  $F$  的因素很复杂,考虑  $Ma$  综合了多种因素,将它自接引入关联式中.根据不同体系的 90 多个实验点的回归分析,可得估算  $F$  的关联式:

$$F = 0.71 + 8.3 \times 10^{-5} Ma \tag{11}$$

此式对实验点的平均拟和偏差为 17.4% .

本文的研究工作,在华东理工大学国家重点化学工程联合实验室固定床反应工程实验室中完成,罗耀明、王玮、颜飞雪、王淑杰同志参加了部分实验,谨致谢意.

## 符号说明

$b$ : 液膜宽度, m	$\eta$ : 粘度, $\text{N}^\circ \text{s}^\circ \text{m}^{-2}$
$C$ : 溶质浓度, $\text{kmol}^\circ \text{m}^{-3}$	$\Delta c$ : 界面压, $\text{N}^\circ \text{m}^{-1}$
$D$ : 扩散系数, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\rho$ : 密度, $\text{kg}^\circ \text{m}^{-3}$
$F$ : 传质增强因子	$\sigma$ : 界面张力, $\text{N}^\circ \text{m}^{-1}$
$g$ : 重力加速度, $\text{m}^\circ \text{s}^{-1}$	$\tau$ : 接触时间, s
$K$ : 基于有机相的传质总系数, $\text{m}^\circ \text{s}^{-1}$	下角标
$k$ : 传质分系数, $\text{m}^\circ \text{s}^{-1}$	1 进口
$L$ : 液膜高度, m	$h$ 主体相
$m$ : 分配系数 $C_o^*/C_w$	$\alpha$ 有机相
$V$ : 体积流量, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$w$ : 水相
$\delta$ : 膜厚, m	$m$ : 对数平均

## 参 考 文 献

- 1 Sternling C V, Scriven L E. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect. *AIChE J*, 1959, 5(4): 514~ 523
- 2 Maroudas N G, Sawistowski H. Simultaneous transfer of two solutes across liquid-liquid interfaces. *Chem. Eng. Sci.*, 1964, 19(11): 919~ 931
- 3 Berg J C, Morig C R. Density effects in interfacial convection. *Chem. Eng. Sci.*, 1969, 24(11): 937~ 946
- 4 Ostrovskii M V, Barsukov I I, Abramzon A A. The effect of spontaneous surface convection on the mass-transfer coefficient. *Int. Chem. Eng.*, 1974, 14(3): 431~ 435
- 5 Imaishi N, Fujinawa K. An optical study of interfacial turbulence accompanying chemical absorption. *Int. Chem. Eng.*, 1980, 20(2): 226~ 232
- 6 Javed K H, Thornton J D, Anderson T J. Surface phenomena and transfer rates in liquid-liquid systems part 2. *AIChE J*, 1989, 35(7): 1125~ 1136
- 7 Zhang S H, Wang Z M, Su Y F. Mass transfer and interfacial turbulence in a laminar film. *Trans IChemE*, 1990, 68, Part A: 84~ 92
- 8 罗耀明, 张秋香, 陈晓祥. 液液传质的全息测量. *化学物理学报*, 1995, 8(1): 82~ 88
- 9 Wilke C R, Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J*, 1955, 1(2): 264~ 270

## Experimental Study of Interfacial Turbulence in Liquid-Liquid Mass Transfer

Chen Xiaoxiang

(Dept. of Chem. Eng. of East China Univ. of Sci. and Tech., Shanghai 200237)

Gao Haoqi

(Dept. of Chem. Eng. of Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** The process of liquid-liquid mass transfer, in which there is film flow pattern as well as interfacial turbulence, has been investigated in several typical liquid-liquid systems. The experiment was carried out in a transfer cell which is similar to a wetted column. The holograms of interface phenomena accompanying mass transfer were taken by using a holographic laser interferometry system. The effect of interfacial turbulence on mass transfer rate was analysed and the correlation for predicting enhancement factor of mass transfer coefficient was obtained.

**Keywords** Mass transfer, Extraction, Interfacial turbulence, Laser holographic