

单个运动气泡近界面浓度场的研究*

马友光 汪晓红** 余国琮 郭广平**

(天津大学化学工程研究所, 天津 300072)

摘要 对单个气泡传质的近界面浓度场影响因素进行了实验和理论研究。实时激光全息干涉法测量结果表明, 运动气泡近界面浓度是一个定态值, 受流速、泡径、温度等因素影响显著; 假设该传质过程达到局部平衡, 进行热力学分析, 得到的结论与实验结果一致。在实验测量结果的基础上, 对单个 CO_2 气泡在乙醇中吸收时的传质近界面浓度场进行了数值模拟, 取得了良好的结果。

关键词 实时全息干涉 热力学分析 近界面浓度场 模拟计算 单个气泡

引言

扩散、粘滞性、热传导等各种输运过程都是不可逆传递过程, 其稳定性是指系统不断从环境中获得物质和能量, 最终能达到一种状态。这时在空间的稳定点上, 决定物质局部状态的强度参数不随时间改变, 系统的边界条件相对于坐标系稳定, 确定系统状态的广延参数不变。化工分离过程中蒸馏、萃取、吸收等, 最常见的是在稳态下操作。例如, 在稳态下, 溶剂吸收 CO_2 气泡, 溶剂流速不为零的情况下, 径向 CO_2 分子靠扩散传质, 切向靠对流传质, 形成浓度边界层。将气泡边界至浓度边界层外缘的部分视为一个系统, 该系统从环境中得到 CO_2 , 又通过流动向环境释放 CO_2 , 形成一个开放的不平衡系统, 即本文的研究对象。如图1所示。视浓度层由宏观上足够小、微观足够大的子系统组成, 基于不可逆热力学理论并按照一般研究传质过程的简化手段, 忽略伴随传质发生的热效应, 并假设系统: (1) 满足局部平衡假设, 即热力学函数对子系统有意义; (2) 系统等温, 即忽略溶解热效应的影响; (3) 扩散满足 Fick 定律, 即热力学力和流呈线性关系。

在上述假设条件下, 本文研究系统处于线性非平衡区, 其传质过程是线性不可逆过程。本文将对它的浓度场进行实验测量、热力学分析和模拟计算。

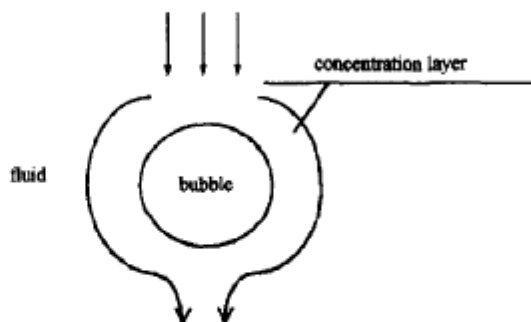


Fig.1 Schematic diagram of the system

1997-08-29 收到初稿, 1998-06-15 收到修改稿。

联系人及第一作者: 马友光, 男, 33岁, 博士, 副研究员。

* 国家自然科学基金资助项目 (No.29676029) 及化学工程重点实验室开放课题。

** 现在北京航空材料研究院工作。

1 单个运动气泡近界面浓度场测量

对在乙醇中 CO_2 单个运动气泡近界面浓度场进行显微激光全息干涉测量^[1], 由实验结果看出(如图 2), 对运动气泡, 只有在刚生成时, 边界层浓度随时间变化, 在流速为 0 时, 界面湍动长时间地发生, 难以达到稳定状态, 一旦流速不为 0, 条纹由紊乱到基本不变只需瞬间即可完成。

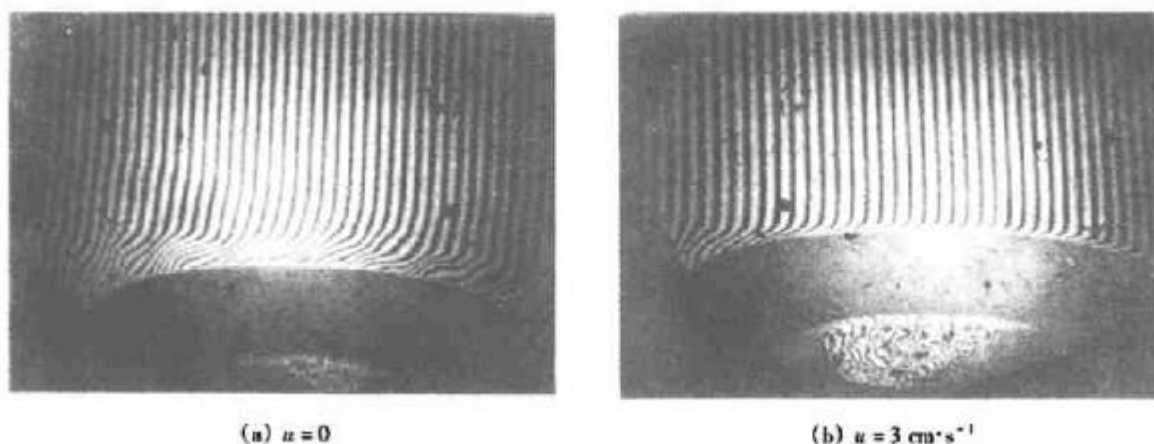


Fig. 2 The holographic picture of the CO_2 bubble studied

实验测得距界面 0.005 mm 处的浓度值与平衡浓度值有非常大的差别^[1], 这是因为平衡浓度值是气-液接触经无限长的时间, 达到饱和时的液相浓度值, 只有在流速为 0 且时间足够长时界面区的浓度才有达到平衡值的可能性, 如果将近界面作为具有一定厚度的区域, 那么一旦流速不为 0, 就失去了气-液无限长时间接触的条件, 近界面浓度只能达到定态而不能达到平衡。这个定态浓度随流速增大而减少, 最终趋于一个固定值。

由图 3、图 4 可见, 近界面浓度和界面边界层厚度随流速增大指数下降, 对小流速, 泡径越小, 近界面浓度和界面边界层厚度越大, 对大流速则反之。由图 5 可见, 温度对近界面浓度也有明显影响, 随温度升高, 近界面浓度减小, 相对流速越小, 温度的影响越显著。

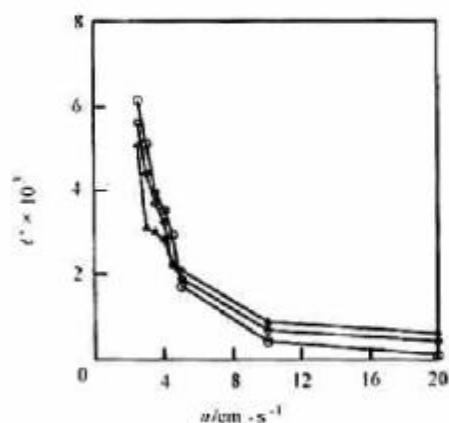


Fig. 3 The effect of velocity on near-interface concentration ($T = 298 \text{ K}$)
 d/cm : $\circ$ 0.72; $\triangle$ 1.05; $\diamond$ 1.25

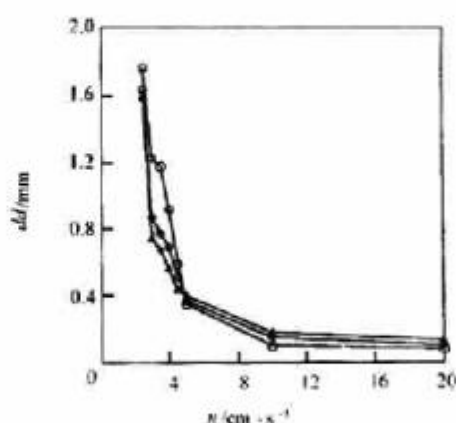


Fig. 4 The effect of velocity on the thickness of concentration layer ($T = 298 \text{ K}$)
 d/cm : $\circ$ 0.72; $\triangle$ 1.05; $\diamond$ 1.25

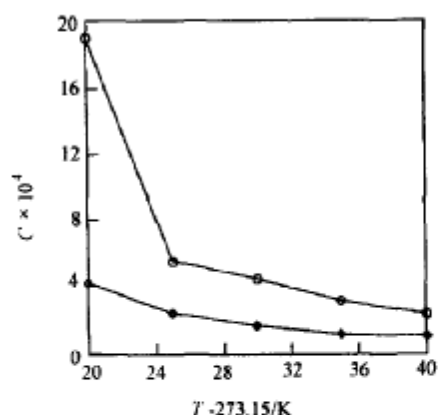


Fig.5 Relation between temperature, velocity and concentration ($d = 0.94 \text{ cm}$)
 $u/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$: $\circ$ 5; $\diamond$ 10

2 单个运动气泡近界面浓度场热力学分析

为了从热力学角度解释温度、流速、泡径等因素对近界面浓度的影响,对单个气泡近界面浓度进行热力学分析.对本研究体系,局部平衡自由能

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (1)$$

当 T 、 p 一定时

$$(dG)_{T,p} = \sum_j \mu_j dn_j \quad (2)$$

化学位的主要影响因素是体系的温度、压力和溶剂与溶质的性质.由

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad (3)$$

可得

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial n} < 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} > 0 \quad (4)$$

对气体分子在所研究系统中的传质,达到稳态后,局部平衡化学位

$$\frac{d\mu}{dt} = \frac{\partial \mu}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial \mu}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \sum_j \frac{\partial \mu}{\partial n_j} \frac{dn_j}{dt} \quad (5)$$

根据吕·查德里(Le Chatelier)平衡移动原理,如果改变平衡系统中任一条件,如温度、压力、浓度,平衡就向减弱这个改变的方向移动.据此对各近界面浓度主要因素的影响分析如下.

2.1 流速

流速增大,所研究的体系变薄,化学位梯度增大,距界面同样距离处的化学位升高,有利于传质进行.

2.2 温度

系统所受压力一定时,温度升高

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} \frac{dT}{dt} < 0 \quad (6)$$

$$\sum_j \frac{\partial \mu}{\partial n_j} \frac{dn_j}{dt} > 0 \quad (7)$$

则 $dn_j/dt < 0$, 溶液中气体浓度呈减小趋势.

2.3 压力

当系统温度一定时, p 升高,

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} \frac{dp}{dt} > 0 \quad (8)$$

$$\sum_j \frac{\partial \mu}{\partial n_j} \frac{dn_j}{dt} < 0 \quad (9)$$

$dn_j/dt > 0$, 溶液中气体浓度随之增大,近界面气体浓度呈增大趋势.

2.4 泡径

对弯曲液面情况, 泡内压力

$$p = p_{\sigma} + p_{\text{a}} + p_{\text{a}} \quad (10)$$

$$p_{\sigma} = 2\tau/r \quad (11)$$

r 增大, 表面压减小, p 下降, 近界面浓度值减小.

3 单个运动气泡近界面浓度场模拟计算

根据全息干涉测量结果, 对单个运动气泡近界面浓度场模拟计算如下.

3.1 差分格式设计

假设气泡周围浓度场呈轴对称分布, 则对浓度场的求解成为二维问题. 界面区速度场分布满足方程^[2]

$$\begin{aligned} v &= -u_{\infty} \cos\theta \left(1 - \frac{a^3}{r^3}\right) \\ u &= u_{\infty} \sin\theta \left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right) \end{aligned} \quad (12)$$

对流-扩散方程二维形式

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{u_{\theta}}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right] \quad (13)$$

其 FTCS 格式为

$$\begin{aligned} &\frac{c_{i,k}^{n+1} - c_{i,k}^n}{\Delta t} + U_{j,k} \frac{c_{j+1,k}^n - c_{j-1,k}^n}{2\Delta r_{j,k}} + \frac{V_{i,k}}{2r_{j,k}} \frac{c_{j+1,k}^n - c_{j-1,k}^n}{\Delta \theta_{j,k}} \\ &= D \left(\frac{c_{j+1,k}^n - c_{j-1,k}^n}{\Delta r_{j,k}} + r_{j,k} \frac{c_{j+1,k}^n - 2c_{j,k}^n + c_{j-1,k}^n}{\Delta r_{j,k}^2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{\cos\theta_{j,k}}{\sin\theta_{j,k}} \frac{c_{j+1,k}^n - c_{j-1,k}^n}{2\Delta \theta_{j,k}^2} + \frac{c_{j+1,k}^n - 2c_{j,k}^n + c_{j-1,k}^n}{\Delta \theta_{j,k}^2 r_{j,k}^2} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

3.2 稳定条件和边界条件

3.2.1 稳定条件为

$$D\Delta t/\Delta r^2 \leq 1/2$$

$$D\Delta t/\Delta \theta^2 \leq 1/2$$

3.2.2 边界条件为

$$c = c_0, \quad r \rightarrow \infty$$

$$c = c^*, \quad r = R + 0.005$$

扩散系数 D 的求解近似采用 Wilke-Chang 的非电解质稀溶液扩散系数方程^[3].

近界面浓度值是一个与溶剂性质、泡径、流速、温度等因素有关的量, 对于流速不为 0 的对流传质过程, 液相侧近界面浓度与气相不能达到平衡, 只能达到传质的稳态. 在目前近界面流场分布还不清楚的情况下, 本文用实验数据回归流速对近界面浓度的影响, 从而得到进一步计算所需的边界条件. 根据实验结果, 在一定温度、压力和泡径情况下, 距界面 0.005 mm 处的浓度与流速成指数关系, 写成经验公式

$$c^* = Ae^{BU} \quad (15)$$

其中 A 、 B 由实验结果的数据拟合, 是与泡径、温度、压力的工况有关的量。

3.3 计算结果

由 $C_2H_5OH - CO_2$ 的对流扩散传质模拟计算结果柱坐标 (r, θ, c) 图如图 6。图 7 是气泡

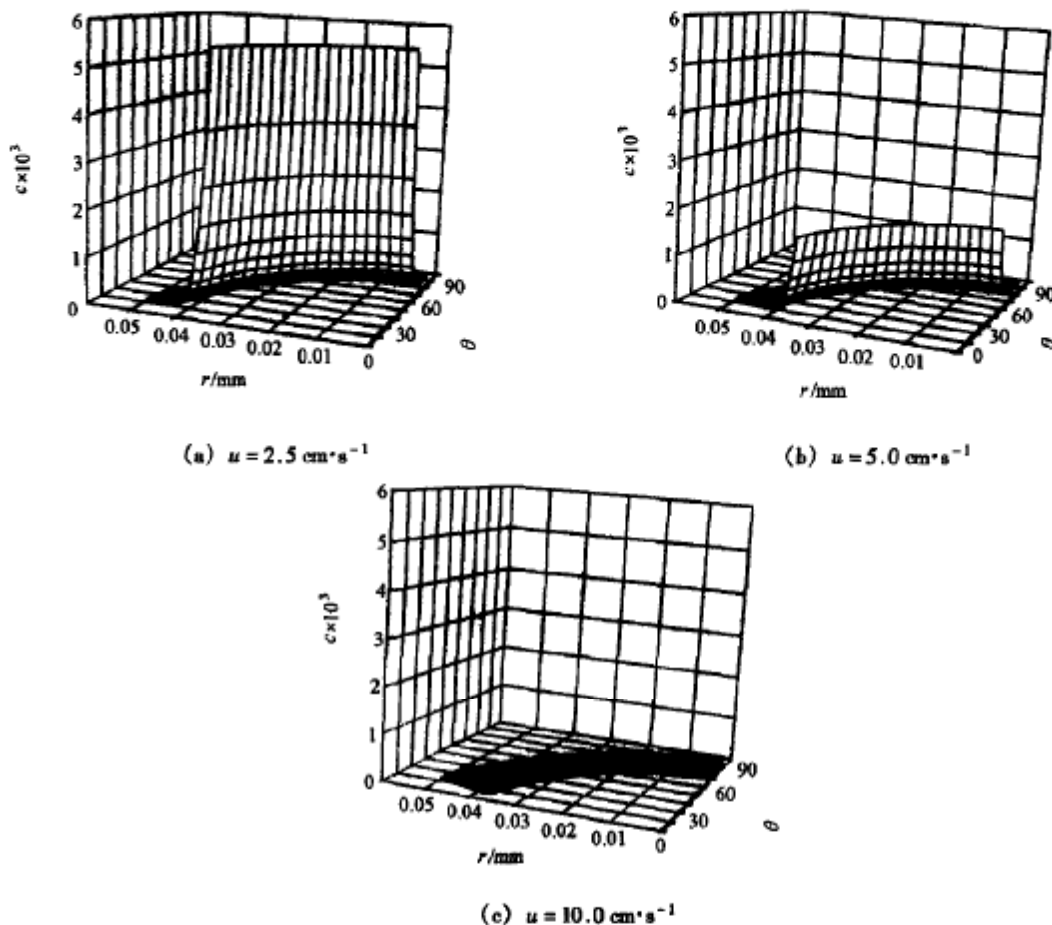


Fig.6 Simulation results

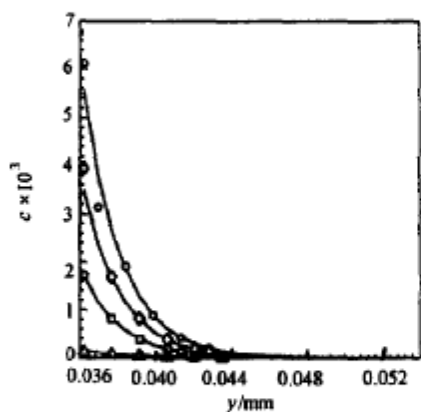


Fig.7 Comparison of the simulation result and the experiment under different velocities
 $u/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$: $\circ$ 2.5; $\diamond$ 3.5; $\square$ 5.0; $\triangle$ 10.0
 — simulation results

直径 7.2 mm, 温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 泡顶浓度场计算结果与测量结果对比。由图可见, 模拟计算的结果与实际情况一致。

4 结论

(1) 对运动气泡, 至少在距离界面 0.005 mm 处相对运动速度对传质的影响还是不可忽略的, 实验测定的近界面浓度值也是传质的定态值, 主体流速越大, 测定值对平衡浓度的偏离也越大。

(2) 近界面浓度值是流速和泡径、温度、压力等因素综合影响的结果, 根据不可逆热力学局部平衡假设对各因素的影响进行理论推导

可得到与实验一致的结论。

(3) 可利用溶剂性质、泡径、流速、温度、压力等条件, 得到近界面浓度值, 从而获得进一步模拟计算所需的边界条件, 进行近界面浓度场的模拟计算。

符 号 说 明

c ——质量分数	S ——熵, $\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$
c^* ——近界面质量分数	T ——绝对温度, K
D_{AB} ——溶质 A 通过溶剂 B 的扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	t ——时间, s
d ——气泡直径, cm	u ——切向相对流速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
δ ——浓度边界层厚度, cm	v ——法向相对流速, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
G ——自由能, $\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$	y ——距界面距离, mm
M_B ——溶剂摩尔质量, $\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$	ϕ ——溶剂缔合参数
p_s ——大气压, Pa	μ_B ——溶剂粘度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
p_s ——溶剂压力, Pa	μ_j ——化学位
p_o ——表面压, Pa	τ ——表面张力, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
R ——气泡半径, cm	v_A ——溶质正常沸点下分子体积, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

参 考 文 献

- 1 汪晓红. 气液界面传质机理的实验和理论研究: [学位论文]. 天津: 天津大学, 1996
- 2 Jean R H, Fan L S. Chem Eng Sci, 1990, 45: 1057
- 3 王绍亭, 陈涛编著. 动量、热量和质量传递. 天津: 天津科技出版社, 1986

STUDY OF NEAR - INTERFACIAL CONCENTRATION FIELD OF SINGLE MOVING BUBBLE

Ma Youguang, Wang Xiaohong, Yu Guocong and Guo Guangping

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

Abstract In order to afford an insight into the problem of bubble mass transfer, this paper experimentally and theoretically deals with the effective factors of near - interfacial mass transfer of a single bubble. The micro real - time holographic interference results showed that near - interfacial concentration is a stable value of dynamic mass transfer. It was affected by relative velocity, bubble diameter, temperature, pressure, etc. The thermodynamic analysis of the bubble mass transfer got the same result as experiment. Numerical simulation of the near - interfacial concentration field of a single CO_2 bubble absorbed in alcohol was made.

Keywords real time holographic interference, thermodynamic analysis, near - interfacial concentration field, simulation, single bubble.