

多相化工体系中液液萃取传质过程数值模拟

于欣, 杨国伟, 张德良

(中国科学院力学研究所, 北京, 100080)

摘要 液-液萃取是化工体系中广泛应用的分选技术。它具有选择性高、分离效果好、适应性强等优点。液-液萃取过程中的两相流动和相际传质极为复杂, 两相的密度差、粘度、互溶度、界面张力及体系纯度等许多因素对其都有重要影响。Marangoni 效应是液-液萃取过程中的重要现象。对液-液系统液滴传质的 Marangoni 效应的研究论著中, 目前还未见有数值模拟方面的工作。本文对单液滴在不互溶介质中运动和传质过程进行了数值模拟, 考虑轴对称情况, 采用正交贴体坐标变换, 通过协变 Laplace 方程将液滴内外的求解区域变换成计算平面上几何形状规整的正方形区域。采用 Ryskin 等人的 ADI 方法求解动量方程在正交贴体坐标系下离散化得到的代数方程组。浓度的对流扩散方程用 Patankar 提出的控制容积法离散, 对流项用幂函数方案离散。

0 引言

液-液萃取是在二十世纪得到迅速发展的一种重要的分离技术。它利用溶质在两种互不相溶或部分互溶的液相之间分配系数不同的性质来实现一种或多种溶质的分离或提纯。该分离方法可以根据分离对象和要求选择适当的萃取剂和流程, 具有选择性高、分离效果好、适应性强等优点[1-6]。液-液萃取具有悠久的历史, 有人称之为“成熟技术”。但是, 液-液萃取过程中的两相流动和相际传质极为复杂, 两相的密度差、粘度、互溶度、界面张力及体系纯度等许多因素对其都有重要影响。因此许多研究者尝试用实验或理论的方法寻找具有普遍规律的理论模型或经验关联式, 但一直无法得到理想结果。液-液萃取存在着进一步研究的需要和巨大的应用潜力。

Marangoni 效应是液-液萃取过程中的重要现象。它的产生是由于表面张力敏感于表面浓度导致的水动力学的不稳定性。多年前人们就知道, 溶质传递过程中, 液滴的表面(界面)上局部浓度梯度会引起表面张力增加或减少, 从而引起附加的(液-液溶质萃取中的)表面对流。如果这个对流是局部的, 通常它将在子液滴尺度上产生局部流动图案, 导致垂直于表面方向的对流, 使得相界面传质加强, 化工界将这个现象称为 Marangoni 效应[4][5]。相界面传质中的各种现象通称为 Marangoni 效应, 诸如: 液滴局部喷发(localized eruption)、有节奏地鼓动(drop pulsation)、踢出(kicking)、及表面撕裂(surface rippling) [6]。

实际萃取过程中分散相和连续相总是或多或少地被不纯净的表面活性剂污染[9][5]。[8][17]比较了一些预测界面 Marangoni 对流稳定性准则, 发现液-液体系添加表面活性剂后, 各种准则均不够准确, 小剂量的表面活性剂就可以使体系传质系数大大改变(可能降低到原来的三分之一左右), 虽然此时液滴上升或下降的速度的改变并不大。因此研究表面活性剂对萃取传质体系的影响是非常必要的。

Marangoni 效应是液-液萃取过程中的重要现象。目前对其机理和形成的时空多尺度结构的定量规律研究的还不够充分[7]。对液-液系统液滴传质的 Marangoni 效应的研究论著中, 目前还未见有数值模拟方面的工作。Thermocapillary Marangoni 效应的数值模拟工作见[13][14][15]。Lee & Ha & Chun(2001)做了气-液表面 Marangoni 效应模拟[16]。

本文尝试从液-液萃取的过程的中心-液滴为对象, 模拟单液滴的运动及传质过程。我们(对轴对称问题) 计算中采用正交贴体坐标变换, 通过协变 Laplace 方程将液滴内外的求解区域变换成计算平面 (ξ, η) 上几何形状规整的正方形区域。

1 控制方程

考虑单液滴(分散相)在无限不互溶流体介质(连续相)中以恒定速度运动。将坐标系固定在液滴上。在这个坐标系中, 液滴不动, 远离液滴处速度非零(考虑为来流)。设液滴内外为粘性不可压缩流体, 作轴对称流动。则控制方程为:

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (\text{连续方程})$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + u \cdot \nabla \rho u = -\nabla p + \mu \nabla^2 u$$

(Navier-Stokes 方程)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_i \cdot \nabla c_i = D_i \nabla^2 c_i, \quad i = 1, 2$$

(浓度方程)

其中 u 为速度向量, ρ 为密度, p 为压力, μ 为粘性系数, c_i 表示浓度(下标 $i=1,2$, $i=1$ 对应液滴外部, $i=2$ 对应液滴内部)。

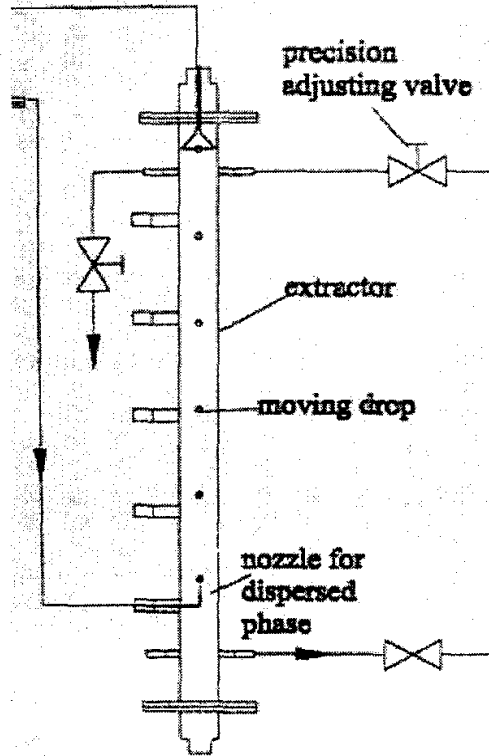


图1 单液滴传质实验图

这样的自由表面问题求解区域几何形状比较复杂, 难以用一般的方法精确地施加边界条件。我们(对轴对称问题) 计算中采用正交贴体坐标变换, 通过协变 Laplace 方程将液滴内外的求解区域变换成计算平面 (ξ, η) 上几何形状规整的正方形区域, 见图2, 图3:

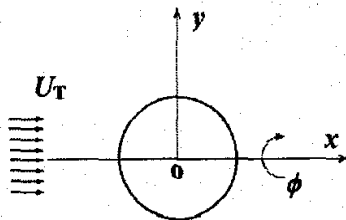


图2 液滴示意图(坐标系固定在液滴上。左面对应于图1中传质实验图的上面)

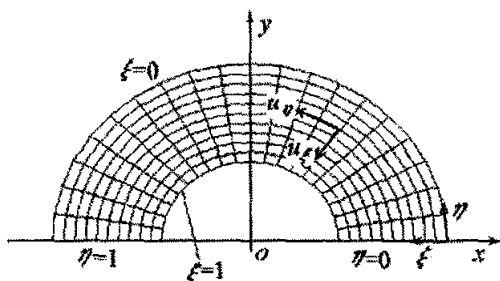


图 3a 液滴外部网格及坐标系

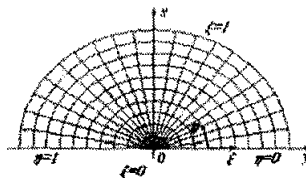


图 3b 液滴内部网格及坐标系

可以推导出流函数—涡量方程（轴对称问题）：

$$v_1 L_1^2(y_1 \omega_1) - \frac{1}{h_{\xi_1} h_{\eta_1}} \left[\frac{\partial \psi_1}{\partial \xi_1} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \left(\frac{\omega_1}{y_1} \right) - \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial}{\partial \xi_1} \left(\frac{\omega_1}{y_1} \right) \right] = \frac{\partial \omega_1}{\partial t}, \quad L_1^2 \psi_1 + \omega_1 = 0$$

$$v_2 L_2^2(y_2 \omega_2) + \frac{1}{h_{\xi_2} h_{\eta_2}} \left[\frac{\partial \psi_2}{\partial \xi_2} \frac{\partial}{\partial \eta_2} \left(\frac{\omega_2}{y_2} \right) - \frac{\partial \psi_2}{\partial \eta_2} \frac{\partial}{\partial \xi_2} \left(\frac{\omega_2}{y_2} \right) \right] = \frac{\partial \omega_2}{\partial t}, \quad L_2^2 \psi_2 + \omega_2 = 0$$

$$L_i^2 = \frac{1}{h_{\xi_i} h_{\eta_i}} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(\frac{f_i}{y_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta_i} \left(\frac{1}{f_i y_i} \frac{\partial}{\partial \eta_i} \right) \right], \quad f_i(\xi, \eta) = \frac{H_{\eta_i}}{H_{\xi_i}}, \quad i=1,2$$

$$u_{\xi_1} = -\frac{1}{y_1 h_{\eta_1}} \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta_1}, \quad u_{\eta_1} = \frac{1}{y_1 h_{\xi_1}} \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi_1}, \quad u_{\xi_2} = \frac{1}{y_2 h_{\eta_2}} \frac{\partial \psi_2}{\partial \eta_2}, \quad u_{\eta_2} = -\frac{1}{y_2 h_{\xi_2}} \frac{\partial \psi_2}{\partial \xi_2}$$

浓度方程：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{u_{\xi_i}}{h_{\xi_i}} \frac{\partial c_i}{\partial \xi_i} + \frac{u_{\eta_i}}{h_{\eta_i}} \frac{\partial c_i}{\partial \eta_i} = \frac{D_i}{h_{\xi_i} h_{\eta_i} y_i} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(\frac{h_{\eta_i} y_i}{h_{\xi_i}} \frac{\partial c_i}{\partial \xi_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta_i} \left(\frac{h_{\xi_i} y_i}{h_{\eta_i}} \frac{\partial c_i}{\partial \eta_i} \right) \right]$$

边界条件：

在对称轴上 ($\eta = 0, \eta = 1$): $\psi_1 = \psi_2 = \omega_1 = \omega_2 = 0$;

在液滴表面 ($\xi = 1$) 非渗透且速度连续: $\psi_1 = \psi_2 = 0, u_{\eta_1} = u_{\eta_2}$

在液滴表面 ($\xi = 1$) 剪应力平衡:

$$\mu_1 (\omega_1 - 2\kappa_{(\eta)} u_{\eta_1}) - \mu_2 (\omega_2 - 2\kappa_{(\eta)} u_{\eta_2}) = -\frac{1}{h_{\eta_1}} \frac{\partial \gamma'}{\partial \eta_1},$$

(γ' 为受污染表面张力与纯净体系表面张力之比)

$$\kappa_{(\eta)} = \frac{1}{h_m^3} \left(\frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial^2 y_1}{\partial \eta_1^2} - \frac{\partial^2 x_1}{\partial \eta_1^2} \frac{\partial y_1}{\partial \eta_1} \right), \text{Re}_1 = \frac{2RU_T \rho_1}{\mu_1}, \text{Re}_2 = \frac{2RU_T \rho_2}{\mu_2}, \lambda = \frac{\mu_2}{\mu_1}, \zeta = \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

2 数值求解

采用[18]中的 ADI 方法求解动量方程在正交贴体坐标系下离散化得到的代数方程组。浓度的对流扩散方程用[19]提出的控制容积法离散，对流项用幂函数方案离散，详见[3]。(我们将在今后进一步数值模拟三维传质过程。采用更先进数值方法，以提高求解效率，例如 摄动有限体积法，紧致差分格式[10][11][12].)

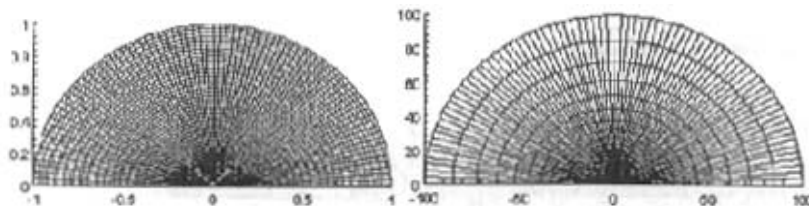


图 4 液滴内部网格(161x161)(左面对应于图 1 中传质实验图的上部) 图 5 液滴外部网格(161x161)

初始数据用以前的计算结果，取雷诺数 $\text{Re}_1=0.1$ ，时间步长 0.00002，计算结果：每一千时间步画一张流函数等值线图：

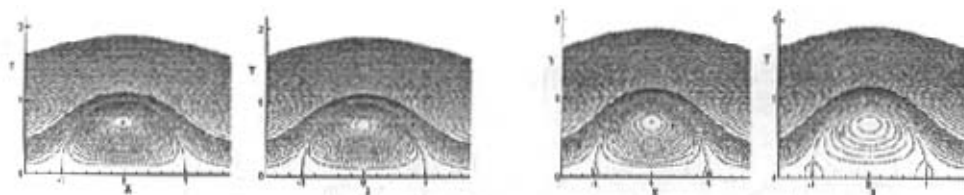


图 6a $LT=1000$
 $T=1000 \times 0.00002=0.02$

图 6b $T=0.04$
 $LT=2000$

图 6c $T=0.06$ $LT=3000$ 图 6d $T=0.08$ $LT=4000$

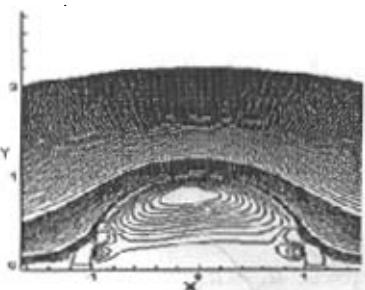
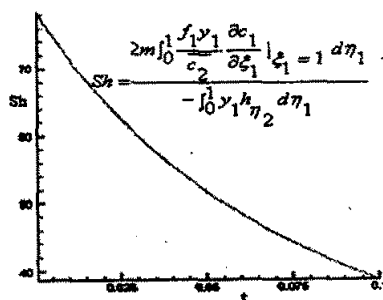


图 6e $T=0.1$ $LT=5000$ 图 7 传质系数 Sh (Sherwood number)



溶质传递过程中,液滴的表面(界面)上局部浓度梯度会引起表面张力增加或减少,从而引起附加的(液—液溶质萃取中的)表面对流。如果这个对流是局部的,通常它将在子液滴尺度上产生局部流动图案,导致垂直于表面方向的对流,使得相界面传质加强,这个现象被称为 Marangoni 效应。Marangoni 效应的产生是由于表面张力敏感于表面浓度导致的水动力学的不稳定性。相界面传质中的各种现象通称为 Marangoni 效应,诸如:液滴局部喷发、有节奏地鼓动、踢出、及表面撕裂[6]。

以下是单液滴运动没有 Marangoni 对流 和 有 Marangoni 对流时的流线图：

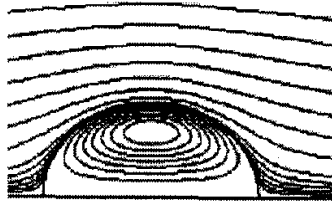


图 8 没有 Marangoni 对流时的流线图

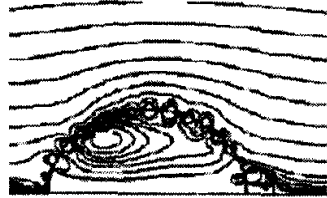


图 9 有 Marangoni 对流时的流线图

(图中只给出轴对称结果的剖面的上半部分暨对应于图 1 中传质实验图的右半部分)

从上面的图 8 和图 9 可以看出, 有 Marangoni 对流时, 在液滴表面存在垂直于表面方向的对流。这样的垂直于表面方向的对流使得相界面传质加强。

参考文献

- 1 费维扬, 面向 21 世纪的溶剂萃取技术, 化工进展, 20(1), 2000, 11-13
- 2 Li, X.J., Mao, Z.-S. & Fei, W.Y., Effects of surface-active agents on mass transfer of a solute into single buoyancy driven drop in solvent extraction system, Chemical Engineering Science, 58, 2003, 3793-3806
- 3 Mao, Z.-S., Li, T.W. & Chen, J.Y., Numerical simulation of steady and transient mass transfer to a single drop dominated by external resistance, International Journal of Heat and Mass Transfer, 44, 2001, 1235-1247
- 4 Scriven, L.E. & Sterling, C.V., Nature, 187, 1960, 186-188
- 5 Levich, V. G., Physico-Chemical Hydrodynamics, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1962, 56-97
- 6 Sawistowski, H., International phenomena, In C. Hanson (Ed.), Recent advances in liquid-liquid extraction (pp. 292-366), Oxford: Pergamon, 1971
- 7 李静海, 工程工业中的多尺度效应及离散化单元模拟, 化工进展, 19(5), 1999, 11-13
- 8 Agble D. & Mendes-Tassis, M.A., The prediction of Marangoni convection in binary liquid-liquid system with added surfactants, International Journal of Heat and Mass Transfer, 44, 2001, 1439-1449
- 9 Elzinga, E. R. and Banchemo, J. F., Some Observations on the Mechanics of Drops in Liquid-Liquid Systems, AIChE J. 1961, 7:394
- 10 于欣, 交错网格紧致差分格式和满足等价性的压力 Poisson 方程, 计算数学, 19(1), 1997, 83-90
- 11 于欣, 解非定常不可压缩 N-S 方程的迭代压力 Poisson 方程法, 计算数学, 2001, 23(4), 447-456
- 12 Yu Xin, A Staggered Mesh Compact Difference Scheme and a Pressure-Poisson-Equation that Satisfies the Equivalency, Chinese J of Numerical Mathematics and Application, 19(2), 1997, 73-81
- 13 Wang YX, Lu XY, Zhuang LX, Tang ZM, Hu WR, Numerical simulation of drop Marangoni migration under microgravity, ACTA ASTRONAUTICA 54 (5): 325-335 MAR 2004
- 14 Nas & Tryggvason, 2003, Thermocapillary interaction of two bubbles or drops, I. J. of Multiphase Flow 29(2003), 1117-1135
- 15 Lappa & Savino & Monti, Three-dimensional numerical simulation of Marangoni instabilities in non-cylindrical liquid bridges in microgravity, I. J. Heat and Transfer 44(2001), 1983-2003
- 16 Lee & Ha & Chun, Mathematical modeling and simulation for Marangoni convection by surfactants in Liquid falling film, J. of Chemical Engineering of Japan, 36(3), 259-264, 2001
- 17 Agble D. & Mendes-Tassis, M.A., The effect of surfactants on interfacial mass transfer in binary liquid-liquid systems, International Journal of Heat and Mass Transfer, 43(2000), 1025-1034
- 18 Ryskin, G. & Leal, L. G., Numerical solution of free-boundary problem in fluid mechanics, Part 1. the finite-difference technique, J. Fluid Mech. 1984, 148, 1-18
- 19 Patankar, S.V., Numerical heat transfer and fluid flow, Wiley and Sons, New York, 1980, 10-87