

液-液界面上鼓入气泡时的传质¹

李新海 陈新民 莫鼎成 刘 今

(中南工业大学)

摘 要

采用酸性溶液-锌汞齐体系,模拟高温冶金中的熔渣-金属(熔铕)体系,实验测得了外界向界面上鼓入惰性气泡时指示离子的传质系数及其与各气泡特征参数的关系,实验结果与已导出的传质理论模型吻合良好,进一步验证了关于相界面上惰性气泡促进的相间传质模型。

关键词: 传质 液-液界面 气泡

有不少研究者针对高温冶金过程中的熔渣-金属(熔铕)反应对液-液界面上外界鼓入气泡时的传质进行了较多研究^[1]。Veeraburus^[2]以及 Patel^[3]在室温条件下,利用不互溶的水相与有机相,研究了外界鼓入气泡时液-液界面上的传质, Richardson 等^[4~6]在室温下,选用水溶液-汞齐体系,研究了外界鼓入气泡穿过界面时的传质。本文则选用酸性溶液-锌汞齐体系,由外界向两液相界面上鼓入气泡,研究气泡不穿破界面时的传质过程。

1 实验

分两步进行。第一步采用 Fe³⁺酸性溶液-锌汞齐体系,其反应是在外界鼓入的 Ar 气搅拌下进行的;所用 Ar 气预先经 600 ℃ 铜屑脱氧,用毛细管流量计测量流量,然后由内径 1 mm、外径 2.5 mm 的毛细管引入,Ar 气流量为 50 mL/min。实验时利用螺旋测微计控制毛细管出口与界面的距离,使毛细管出口位于溶液-汞齐界面上方约 0.5 mm,使管口吹出的气泡刚好压在界面上,但又不破坏汞齐界面。实验体系恒温,实验步骤及其它条件与文

献^[7]完全一致。

第二步采用电化学线性扫描方法,以 8×10^{-3} mol/L Cd(NO₃)₂+1 mol/L KNO₃ 水溶液体系为电解质溶液,测量外界向界面上鼓入 Ar 气气泡情况下,溶液中指示离子 Cd²⁺向溶液-汞齐界面上的传质速度。Ar 气气路同前,但采用不同口径的气体吹管,以改变气泡的大小。实验装置如图 1 所示,采用 H 型电解槽,槽中间由烧结玻璃砂芯分开,汞电极由深约 10 mm 的汞组成,汞面面积 1 250 mm²,辅助电极为铂片,面积为 400 mm²。实验前,整个电化学测试系统经 Cd²⁺-NO₃⁻标准体系检验,证明整个电化学测试系统可靠。

实验时,汞电极室中装 100 mL 溶液,辅助电极室中装入的溶液量应使之与汞电极室的液面齐平,所有实验均在 25 ℃ 下进行。

2 实验结果

2.1 Fe³⁺酸性溶液-锌汞齐体系

对所选用的 Fe³⁺溶液-锌汞齐体系,其指示离子 Fe³⁺在界面上进行的化学反应为

$$[\text{Zn}] + 2(\text{Fe}^{3+}) = (\text{Zn}^{2+}) + (\text{Fe}^{2+})$$

¹ 本课题属高等学校博士点基金资助项目;本文于 1991 年 12 月 16 日收到

其中方括号代表汞齐，园括号代表溶液。正如文献[7]所证实的那样，该化学反应速度很快，在界面上极易达到平衡。采用较大的锌浓度及较小的 Fe^{3+} 离子浓度时，反应受溶液相中 Fe^{3+} 在界面的传质速度控制。这时，反应速度可用下式表示

$$d\ln(Fe^{3+}) = -(Ak_{Fe^{3+}} / V)dt \quad (1)$$

积分上式可得

$$(2.303 V / A) \lg(Fe^{3+})_t / (Fe^{3+})_0 = -k_{Fe^{3+}} t \quad (2)$$

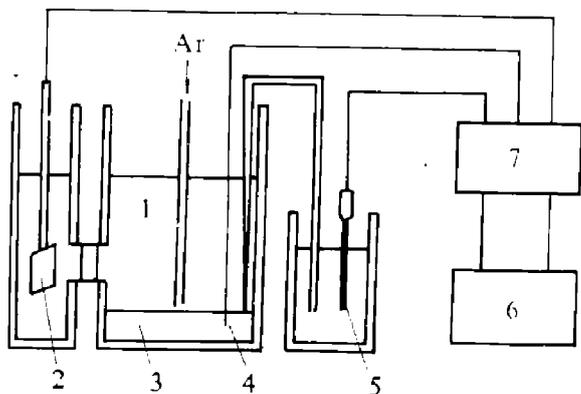


图1 电化学法实验装置

- 1—溶液；2—铂电极；3—汞齐；4—铂丝引线；
- 5—饱和甘汞电极；6—记录仪；7—恒电位仪

分别在 15 及 25 °C 下，以 50 mL / min 的流量，将 Ar 气气泡鼓到界面上，实验测得了气泡对传质过程的影响，结果如图 2、3 所示，由此求得的传质系数列于表 1。它表明，溶液相中的 HCl 浓度在 6 mol / L 以下、 Fe^{3+} 浓度在 50 mol / L 以下时，实验数据能很好地满足(2)式。同时，表 1 数据说明，温度变化对传质系数影响很小。由此说明，在所选用的溶液组成范围内，反应受溶液中 Fe^{3+} 的传递过程所控制。

2.2 Cd^{2+} 溶液-汞体系

$Cd^{2+}-NO_3^-$ 溶液体系中， Cd^{2+} 能在汞电极上放电形成汞齐，如



该电化学反应是一个典型的可逆反应，即其电化学放电过程完全受溶液中 Cd^{2+} 向汞电极界面的扩散过程控制，因此可利用 Cd^{2+} 离子为指示离子，根据它在汞电极上放电反应的

极限电流密度，测得其在气体搅拌条件下指示离子的传质系数 $k^{[8]}$

表 1 Ar 气搅拌下的传质结果

15 °C			25 °C		
HCl mol L ⁻¹	FeCl ₃ mmol L ⁻¹	Fe ³⁺ 传质系数 10 ⁶ m s ⁻¹	HCl mol L ⁻¹	FeCl ₃ mmol L ⁻¹	Fe ³⁺ 传质系数 10 ⁶ m s ⁻¹
6.00	2.5	7.16	0.1	25	7.39
0.01	2.5	7.23	2.0	50	7.34
0.01	25	7.18	6.0	2.5	7.51
6.00	25	7.19			
		平均 7.19			平均 7.45

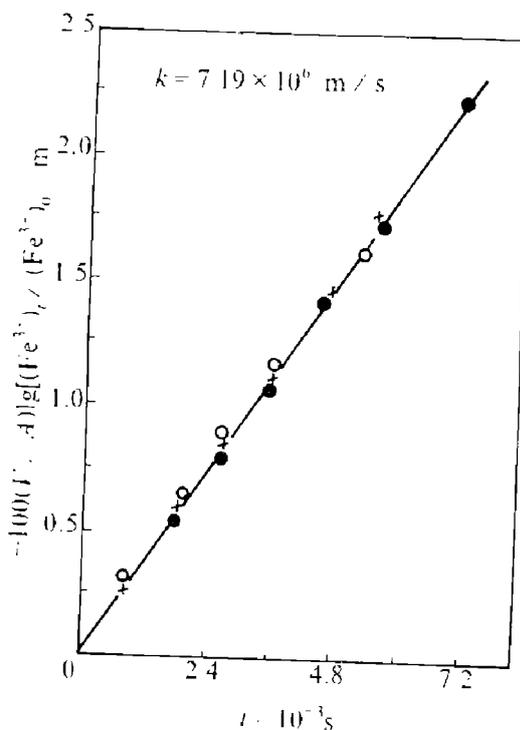


图2 传质实验结果(15 °C)

$$k = i_d / zFC \quad (3)$$

式中 i_d 为电极反应的极限电流密度， z 为电极反应中电子的转移数， F 为法拉第常数， C 为电解质溶液本体中放电离子的摩尔浓度。

根据上述原理，采用线性扫描电化学方法，以 0.6 mV / s 的扫描速度，在相对饱和甘汞电极电位为 -0.6 至 -1.0 V (SCE) 范围内扫描，对于不同口径的吹管，测得外界向界面上鼓入气泡时的电流 (I) - 电位 (E) 曲线，图 4 即为对应 2^{mm} 吹管的一组电流 - 电位曲线。这些曲线的平台即为对应条件下放电反应的极限电流。将极限电流密度值代入(3)式进行计算，求得对应的传质系数，列于表 2 中。结果表

明, 对于三种不同口径的吹管, 溶液中指示离子的传质系数都随着鼓入气体速度的增大而增大, 其对应关系可用图 5 表示。该图表明, 对于每种吹管, 传质系数的对数与气体流量的对数呈线性关系。直线斜率约为 0.5。但对于不同吹管, 在相同的气体速度下, 传质系数不同, 小口径吹管鼓气泡时, 得到的传质系数较大。下面将根据文献[9]导出的传质理论模型讨论这些现象及结果。

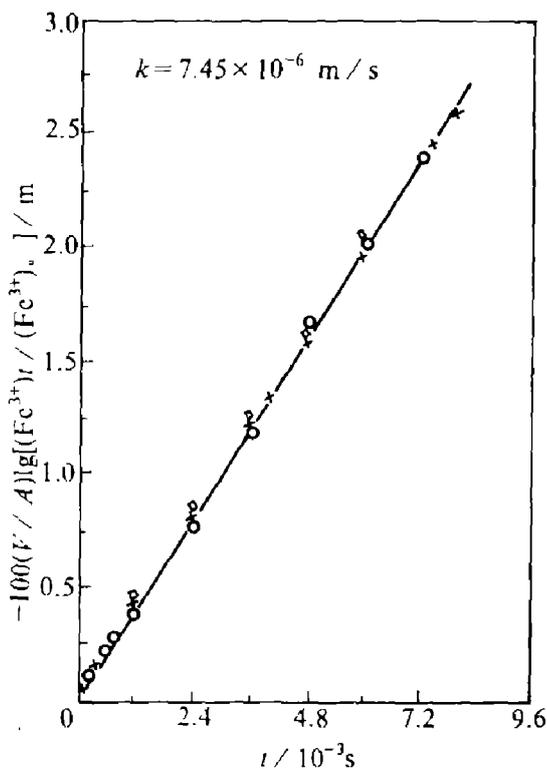


图 3 传质实验结果(25 °C)

表 2 外界鼓入气泡时汞电极上指示离子的传质

气体流量 / mL · min ⁻¹	不同口径吹管溶液中指示离子的传质系数 / 10 ⁶ m · s ⁻¹		
	d ₀₁ = 1 mm	d ₀₂ = 2 mm	d ₀₃ = 6 mm
50	1.04	0.85	0.70
100	1.43	1.22	1.04
200	1.98	1.66	1.49

3 讨论

液-液界面上有气泡搅动时, 上相溶液中指示离子向界面传质的规律一般都用 lg k 对 lg Q 的线性关系来表示, 该直线的斜率为 0.5, 即

$$k \propto Q^{0.5} \quad (4)$$

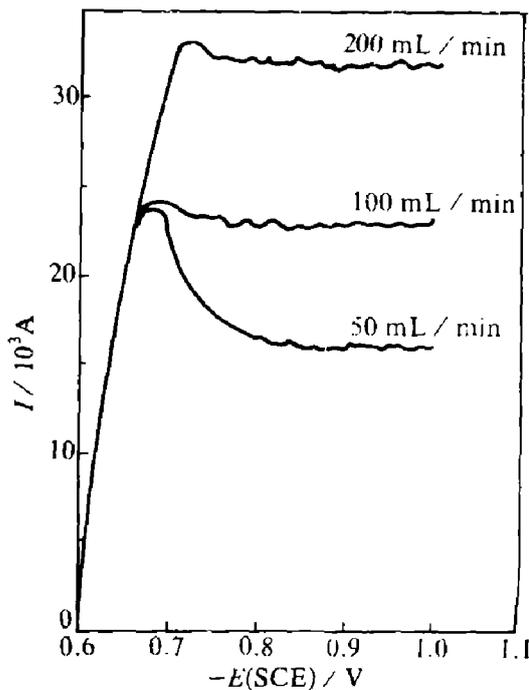


图 4 电位-电流曲线(2#吹管)

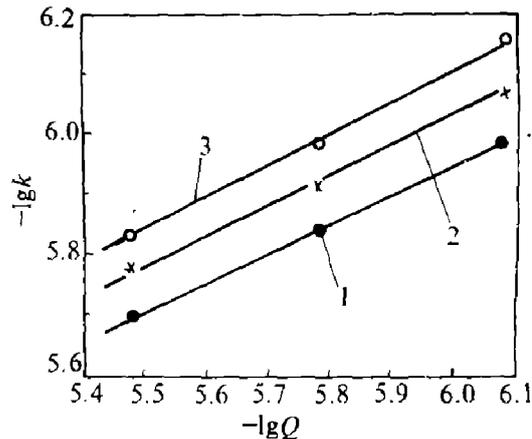


图 5 传质系数与气体流量的关系

1—1#吹管; 2—2#吹管; 3—3#吹管

该结论已被大量的研究工作所证实, 图 5 也证实了这种关系的存在。但是, 根据文献[9]导出的理论模型, 有

$$k = \sqrt{3} \delta_N D^{1/2} n^{1/2} Q^{1/2} \times Q^{1/2} A^{-1/2} R_d^{-1/2} \quad (5)$$

上式表明, (4)式只有在控制其它参数不变的情况下成立。例如 Subramanian^[5]在相同

的反应器中采用相同的气泡频率时,得到 $\lg k$ 与 $\lg V_d$ 的直线关系; 恒定 V_d 时得到 $\lg k$ 与 $\lg f$ 的直线关系, 直线斜率都为 0.5。因 $Q = fV_d$, 实质上 V_d 或 f 恒定时, 得到的都是 $\lg k$ 与 $\lg Q$ 的关系。因此, 在界面上脱离的气泡密度与大小对传质系数的影响被掩盖了。

表 2 及图 5 的实验结果表明, 由外界向界面鼓入气泡时, 对于同一喷嘴口径的吹管, 传质系数与气体流量满足(4)式, 但是在相同气体流量下, 改变吹管口径大小时, 传质系数相应发生变化, 小口径吹管比大口径吹管得到的传质系数大。根据溶液中成泡理论^[10], 孔口形成气泡的大小与孔口大小及孔口雷诺数 Re 有关。由于

$$Re = 4Q\rho g / (\pi d_0 \mu) \quad (6)$$

式中 d_0 为孔口直径; μ 为溶液粘度; ρ 为溶液密度; g 为重力加速度。将实验条件下的各参数代入(6)式中计算, 结果表明, $Re < 500$ 。因此, 可利用 Krevelen^[11] 导出的关系式计算孔口形成的气泡半径

$$Re = Hd_0^{1/3} \quad (7)$$

其中 H 是与溶液和气体特性参数有关的系数。对同一体系, 实验条件不变时, H 为常数。(7)式表明, 孔形成气泡的半径与孔口直径的三分之一次方成正比。根据传质理论模型(5)式, 在所进行的实验条件下, 恒定气体体积流量时, (5)式可重写为

$$k = \alpha_1 R_d^{-1/2} \quad (8)$$

其中 α_1 为(5)式中除 R_d 以外的所有因子, 在实验控制条件下为常数, 改变气体吹管口径相应改变了气泡半径。将(7)代入(8)得

$$k = \alpha_2 R_d^{-1/2} \quad (9)$$

其中 α_2 也为常数, 且 $\alpha_2 = \alpha_1 H^{-1/2}$ 或

$$\lg k = \lg \alpha_2 - (1/6) \lg d_0 \quad (10)$$

上式表明, $\lg k$ 与 $\lg d_0$ 呈线性关系, 直线斜率为 $-1/6$ 。为了验证(10)式与实验结果的吻合程度, 将表 2 中所有结果重新按 $\lg k$ 与 $\lg d$ 的关系绘于图 6。图中结果表明, 在同样的气体体积流量下, $\lg k$ 与 $\lg d_0$ 呈线性关系, 三条直线的斜率为 -0.16 ± 0.015 , 即约为

$-1/6$, 表明实验结果能很好地满足(10)式及(8)式, 由此进一步说明了文献[9]中理论模型的正确性。

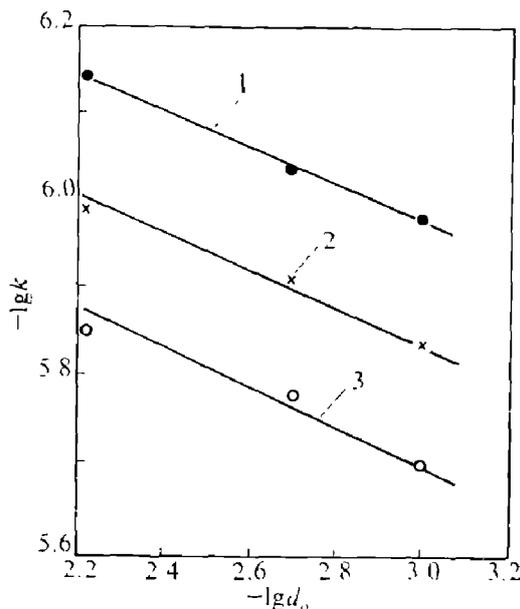


图 6 传质系数与气泡大小的关系

1—50 mL/min; 2—100 mL/min; 3—200 mL/min

对于不同气体流量, 同时改变气体吹管口径时, 根据导出的理论模型(5)式, 在同样实验条件下, 保持其它参数不变, (5)式成为

$$k = \alpha_3 Q^{1/2} R_d^{-1/2} \quad (11)$$

式中 α_3 为(5)式中除去 Q 、 Re 以外其它所有因子项, 在实验条件下为常数。同样将(7)式代入(11)式得

$$k = \alpha_4 (Qd_0^{-1/3})^{1/2} \quad (12)$$

式中 α_4 为常数。同样为了验证(12)式的正确性, 将表 2 中所有结果以 $\lg k$ 对 $\lg(Qd_0^{-1/3})$ 作图(略), 也能证明 $\lg k$ 与 $\lg(Qd_0^{-1/3})$ 呈线性关系, 经线性回归得直线斜率为 0.49, 回归系数为 0.9921。这表明, 同时改变气体流量及气泡大小时, 实验结果也能很好地与理论模型相一致。

参考文献

1 特克道根 E T (著), 魏季和、傅杰 (译), 高温工艺物理化学, 北京: 冶金工业出版社, 1988, 352.
2 Veeraburus M, Phibrook W D. Physical Chemistry of Pro-

- cess Metallurgy, St. Pierre G. (ed), N. Y.: 1961. 559-578.
- 3 Patel P *et al.* Trans Am Inst Min Engrs, 1969, 245: 855-859.
- 4 Porter W F *et al.* In: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, Hills A W D (ed), London: 1967. 79-111.
- 5 Subramanian K N, Richardson F D. J Iron Steel Inst, 1968, 206: 576-583.
- 6 Brimacombe J K, Richardson F D. Trans Inst Min Metal (Section C), 1971, 80: 140-151.
- 7 李新海等. 见: 首届全国冶金工艺理论学术会议论文集, 1990. 691.
- 8 蒋汉瀛. 冶金电化学. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 66.
- 9 李新海等. 金属学报, 1991, 27(3): 156.
- 10 舍克里 J (著), 彭一川等(译). 冶金中的流体流动现象. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 355.
- 11 Krevelen D W Van, Hoftijer P J. Chem Eng Prog, 1950, 46: 29.

· 会议消息 ·

第二届全国铝锂合金研讨会征文通告

根据中国金属学会·材料科学学会第一届全国铝锂合金研讨会会议纪要精神, 为了总结交流两年来我国铝锂合金的研制、生产及应用的成果, 推动我国铝锂合金研制和应用的发展, 拟于1993年10月在湖南张家界召开第二届全国铝锂合金研讨会, 会议由中南工业大学主办。

筹委会现开始向全国征集会议论文, 征文内容包括铝锂合金的熔炼与铸造; 加工、再结晶、超塑性; 热处理与微观结构、力学性能; 疲劳、蠕变与应力腐蚀; 快速凝固与粉末冶金; 铝锂基复合材料; 铝锂合金的基础理论; 铝锂合金的工艺性能与应用等。欢迎广大材料科学工作者踊跃撰写论文, 参加会议交流。

为便于论文作者会后进行交流以及单位收集科技资料之需, 会议拟由《中国有色金属学报》出版会议论文专集, 公开向全国发行。因此要求论文是未发表过的最新研究成果, 且文字简炼, 数据准确, 重点突出, 观点明确。全文(含图表)以4000字为限。论文摘要请于1993年3月30日前寄往长沙市中南工业大学材料系“第二届全国铝锂研讨会”筹备组。(邮政编码: 410083, 联系人: 谭澄宇)。论文全文请于1993年6月30日前寄到, 并请按《中国有色金属学报》投稿论文要求撰写。

“第二届全国铝锂合金研讨会”筹备组