

相界面上超声空化气泡聚并、滑移促进的传质

马空军¹, 贾殿赠¹, 孙文磊¹, 包文忠², 赵文新², 靳冬民²

(1. 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆天山水泥股份有限公司, 乌鲁木齐 83000)

摘要: 根据超声空化泡在相间特殊运动时周围流体流动特性, 以相间传质渗透理论为依据, 结合流体动力学原理, 在充分研究相界面上气泡行为的基础上, 根据界面上超声空化气泡生长过程的动力学行为, 导出了相界面上超声空化气泡聚并和滑移促进的传质模型。在此基础上, 建立了相界面上气泡滑移、聚并及脱离界面逸出这三种气泡行为共同促进的传质模型, 该模型可用于描述超声空化界面等相界面上的传质行为, 为超声波强化传质过程提供了理论依据。

关键词: 超声空化泡; 相界面; 传质

中图分类号: TB556

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2009)-06-0742-05

DOI 编码: 10.3969/j.issn1000-3630.2009.06.012

Mass transfer induced by coalescence and slip of ultrasonic cavitation bubbles at phase interface

MA Kong-jun¹, JIA Dian-zeng¹, SUN Wen-lei¹, BAO Wen-zhong², ZHAO Wen-xin², JIN Dong-min²

(1. School of Chemistry and Chemistry Engineering, Xinjiang University, Urumchi 830046, China;

2. Xinjiang Tianshan Cement Co. Ltd. Urumqi 830006, China)

Abstract: A mathematical model is derived for mass transfer coefficient induced by coalescence and slip of ultrasonic cavitation bubbles at phase interface based on the characteristic of fluid flow surrounding ultrasonic cavitation bubbles, the theory of fluid flow near the phase interface and the penetration theory of mass transfer combining with the principles of hydrokinetics, with reference to the result of the study of kinetic behaviour of ultrasonic cavitation bubbles in phase interface. Accordingly the model of mass transfer enhanced together by the slip, coalescence and detachment of gas bubbles on the phase interface is obtained, and the mathematical relation can describe the behavior of mass transfer induced by ultrasonic cavitation bubbles in liquid. So, a theoretical basis of using ultrasound to strengthen mass transfer process is provided by the mathematical relation.

key words: ultrasonic gas cavity; phase interface; mass transfer

1 引言

超声波可以强化质量传递过程和提高化学反应速率、转化率^[1,2], 在化学化工以及环境领域内有很好的应用前景。在许多情况下, 超声声场的效应主要源于声空化机制, 在声波连续作用下, 空化气泡连续增长直至浮上液面。由于气泡内压力远远大于气液相界面的压力, 气泡在相界面随之曝气, 引起界面变形和湍动。当气泡周期性地从气-液界面上逸出而爆破时, 在界面附近的区域内引起局部流体周期性更换, 使得表面液体不断更新, 界面湍动使

传质以对流的形式进行, 极大地降低了传质阻力, 传质系数可以成倍增加, 对相际传质速率产生很大影响。

作者曾经从化学工程学的角度从理论上研究传质系数与超声波的各种参数之间的关系。对超声波空化泡数量与传质系数之间的定量关系进行了描述。分析了超声空化泡在相间的传质过程, 由此建立了超声波声空化气泡相界面逸出时相间传质模型^[3]。然而, 理论预测与实验值仍有一定程度的偏差, 这是由于在理论推导过程中为简化数学处理而忽略了超声空化气泡在相界面处的宏观运动。

为此, 本文在充分研究界面上超声空化气泡行为的基础上, 根据界面上超声空化气泡的聚并行为和气泡滑移行为, 运用界面附近流体流动理论及相间传质理论, 导出了界面上超声空化气泡聚并、滑移以及滑移、聚并与脱离同时存在时的促进的传质模型。

收稿日期: 2008-11-18; 修回日期: 2009-03-20

基金项目: 新疆自治区高校科研计划重点项目(XJEDU2007I06)、新疆大学博士启动基金项目(BS060102)和新疆天山水泥股份有限公司博士后科研项目(65739)资助

作者简介: 马空军(1969-), 男, 山东人, 博士, 研究方向为化工传质与分离。

通讯作者: 马空军, E-mail: kjma@xju.edu.cn

2 超声空化气泡的运动

声空化是最重要的一种非线性效应。空化是最重要的声动力。所谓超声空化就是指液体中的微小气泡核在声波作用下被激活,表现为气泡核的振荡、生长、收缩乃至崩溃等一系列非线性动力学过程^[4]。气泡在超声波的作用下常常表现为非线性振荡。设液体不可压缩,其中有一原始半径为 R_B 的气泡在声场作用下伸缩振荡,在声波正压相的某一时刻气泡半径收缩为 R 。若 R_B 远小于超声波长,超声声压为正弦变化,则求得气泡的运动方程为^[5]:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{1}{\rho} [p_0 - p_m \sin \omega t - p_v + \frac{2\sigma}{R} - (\frac{R_B}{R})^3 (p_0 - p_v + \frac{2\sigma}{R_B})] = 0 \quad (1)$$

式中: p_0 为液体的静压, p_v 为蒸气压, σ 为表面张力; p_m 为声压幅值, ω 为频率, t 为时间。

超声空化气泡在声波正压相内收缩,在声波负压相内膨胀。在膨胀时伴随着气泡表面张力 $2\sigma/R$ 减小,倘若气泡振荡足够强烈,则气泡会发生崩溃,释放的冲击射流使气泡内的气体弥散到液体介质中,重新聚集形成细小的再生气泡。气泡在声场的作用下将进行振动,但不一定会发生气泡内塌,亦称为崩溃或闭合。当声波的频率小于气泡的谐振频率时才可能使气泡内塌,而当声波频率大于气泡的谐振频率时,气泡将进行复杂的振动,一般不发生气泡内塌。

3 传质机理

当超声作用于液体时,形成极细的超声空化气泡,这种气泡数量多,微气泡随超声的传播及振动而运动,由超声质点振动产生的周期张力不断作用在微气泡处,使之不断张大或收缩,形成微小空腔,空腔运动到声场最强处以声波之频率振动,均匀分布在整个界面上,并且向界面中心方向滑移,空化气泡连续增长直至浮上液面。在界面中心区域汇集,超声空化气泡相互之间紧连在一起,并发生超声空化气泡之间的聚并,形成更大的空化气泡。聚并过程一般在大小相当的两个紧邻气泡之间进行,聚并形成的大气泡根据所受浮力与界面张力的作用,可能脱离界面而逸出,也可继续留在界面上等到下一次聚并长大后逸出。界面上有大量气泡开始逸出后,气泡的形成及分布状态也随之发生变化,

而相界面处不断形成极小的气泡,并向界面中心方向滑移。界面上形成的气泡向界面中心方向滑移是两方面原因引起的。当界面上超声空化气泡长大后,由于浮力作用,超声空化气泡会脱离界面上升,上升的空化气泡引起周围液体流动并随之上升,从而引起界面上极易移动的空化气泡沿光滑的界面向空化气泡脱离位置方向滑移。另一方面,由于液体器壁不润湿,无论整个液面多大,在靠近器壁处液体向上的凸面,在液-液界面与器壁交界处形成的超声空化气泡因浮力作用沿着该凸面上升,并向界面中心方向滑移。这两种运动的结果,导致了界面上超声空化气泡的运动和分布状态。

界面上相邻的超声空化气泡之间发生聚并时,可能形成空化小气泡继续停留在界面上,也可能形成空化大气泡而脱离界面。为简化问题起见,假定形成停留在界面上较小的气泡的聚并是无效聚并,它不能促进溶液中的传质,而形成脱离界面大气泡的聚并,才是有效聚并,才能促进溶液中的传质。

由于超声空化气泡内压力远远大于气液相界面的压力,超声空化气泡在相界面随之曝气,瞬间溃灭,四周液体飞速冲向气泡中心,引起界面变形和湍动。当气泡周期性地从相界面上逸出时,在界面附近的区域内引起局部流体周期性更换,使得表面液体不断更新,界面湍动使传质以对流的形式进行。

在文献[3]中,作者已对界面上超声空化气泡逸出时相间的传质模型进行了理论推导,并得到了实验验证。原则上该模型也可以用于描述界面上空化气泡逸出时相间的传质,但在导出该模型时,只考虑了超声空化气泡从界面逸出过程。然而超声空化气泡在脱离界面前,在界面上滑移与聚并,这两种行为都会引起界面附近溶液的扰动,从而促进溶液向界面传质。

3.1 超声气泡聚并引起的传质

仍保留文献[3]的基本假设,在邻近界面存在一厚度恒定为 δ_N 的边界层,该边界层厚度不受气泡行为干扰,边界层内溶液已老化,传质速率很小,可以忽略不计。只有当界面上有超声空化气泡之间的聚并时,使边界层内部分溶液被本体溶液更新,才有溶液向界面传质,传质按非稳态扩散方式进行。相对边界层厚度而言,在界面上发生聚并的超声空化气泡都是大气泡聚并后立即脱离界面上升,由于气泡发生聚并的时间很短,约为 $3 \times 10^{-4} \text{s}$ ^[6],可以把超声空化气泡的聚并与脱离看成是一个动作同时进行,因此,聚并形成新气泡的体积等于参予聚并气泡的体积之和,而且,聚并形成的气泡脱离界面后,

引起本体溶液与界面接触，接触区域是聚并前所有参予聚并气泡所在界面区域。

根据文献[3]导出的理论模型，若界面上析出超声空化气泡的半径为 R ，且不考虑气泡的生长过程，则由于超声气泡脱离界面逸出而引起溶液的传质系数 K (文中所有公式中符号的物理意义见文末的“主要符号说明”)为：

$$K \approx \sqrt{D\pi t_m} R \delta_N A' f \varphi(B'I_A - C'f^2) \quad (1)$$

现考虑超声空化气泡生长过程，假定一半径为 R 的超声空化气泡，它是由 n_c 个半径分别为 R_1, R_2, \dots, R_n 的超声空化气泡聚并而成，由气泡的体积关系得：

$$R^3 = R_1^3 + R_2^3 + \dots + R_n^3 \quad (2)$$

若参予聚并的超声空化气泡大小相同，半径为 R_c ，则：

$$R = n_c^{\frac{1}{3}} R_c \quad (3)$$

将式(3)代入式(1)，得到聚并形成的超声空化大气泡脱离界面时促进的传质系数 k_d 为：

$$k_d \approx \sqrt{D\pi t_m} R_c \delta_N A' f \varphi(B'I_A - C'f^2) n_c^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

由于超声空化气泡聚并后形成超声空化大气泡的同时，超声空化大气泡也脱离界面逸出，在超声空化气泡脱离界面区域引起边界层内溶液更新，根据前文关于传质理论模型的推导步骤与基本假设^[3]， n_c 个超声空化气泡聚并成一个超声空化大气泡脱离后，进入边界层内本体溶液的体积 V_{new} 为：

$$V_{new} = \pi n_c R_c \delta_N^2 \quad (5)$$

被更新的表面面积 A_{new} 为：

$$A_{new} = \pi n_c R_c \delta_N \quad (6)$$

仍然假设聚并形成大气泡的生长周期为 t_m ， t_m 时间内单位界面面积中与新鲜溶液接触的界面面积为 S_N 为：

$$S_N = S \times N_m t_m = n_c \pi R_c \delta_N N_m t_m \quad (7)$$

其中， N_m 为超声波在单位时间内单位界面面积上逸出的空化气泡数目。

同样，根据新鲜溶液在界面上的非稳态扩散假设，得到时间 t_m 内超声空化气泡聚并脱离区，即超声空化气泡更新区的平均传质系数 \bar{k} 为：

$$\bar{k} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad (8)$$

假定在反应体系中，除气泡聚并与脱离外，无其它影响传质的因素，则整个界面上因气泡聚并与脱离促进的平均传质系数为：

$$K_{c,d} = \bar{k} * S_N \quad (9)$$

将式(7)、(8)及代入式(9)得：

$$K_{c,d} \approx \sqrt{D\pi t_m} n_c R_c \delta_N A' f \varphi(B'I_A - C'f^2) \quad (10)$$

式(10)即为超声空化气泡聚并及脱离共同促进的传质模型。

比较式(4)与式(10)，有：

$$K_{c,d} / K_d = n_c^{\frac{2}{3}} \text{ 或 } K_{c,d} = n_c^{\frac{2}{3}} K_d \quad (11)$$

由式(11)可以看到，当 $n_c=1$ 时，即超声空化气泡本身从小到大生长直到气泡脱离界面不与其它气泡发生聚并作用，这时式(4)与式(10)等价。当 $n \geq 2$ 时，脱离界面的超声空化气泡是由于超声空化气泡之间的聚并而长大逸出，由式(11)知道， $K_{c,d} > K_d$ ，即聚并能增强溶液中组分向界面传质。在其它条件相同时，根据传质量的加和性，得到由于超声空化气泡聚并而引起的传质系数 K_c 为：

$$K_c = K_{c,d} - K_d \quad (12)$$

将式(4)、(10)代入式(12)得：

$$K_c \approx \sqrt{D\pi t_m} R_c \delta_N A' f \varphi(B'I_A - C'f^2) (n_c^{\frac{2}{3}} - 1) \quad (13)$$

3.2 超声空化气泡滑移促进的传质

超声空化气泡脱离界面前会在界面上滑移，滑移的结果引起界面附近溶液流动，促进传质过程。考虑界面上半径为 R_s 的超声空化气泡，滑移距离为 l ，超声空化气泡滑移后，在界面上所留下的气泡轨迹区面积 A_s 为：

$$A_s = 2\beta R_s l \quad (14)$$

式中 β 为参数，它反映超声空化气泡与界面的接触状态。界面上超声空化气泡的滑移主要发生在界面的边界区，这些超声空化气泡很小，因此认为，超声空化气泡滑移完全在边界层中进行，在超声空化气泡滑过的区域内，假定溶液完全混合均匀，则液体浓度分布如图 1 所示。

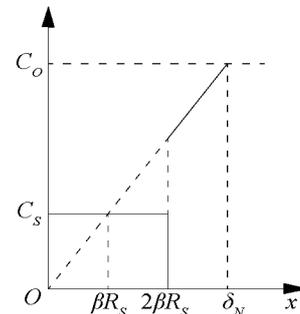


图 1 小气泡滑移后浓度分布
Fig.1 Concentration profile when a small gas bubble slip in the boundary layer

边界层中组分浓度分布变化后，溶液按照非稳态扩散传质，由此导出 t 时刻溶液组分的传质系数 K_t 为：

$$K_t = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (15)$$

扩散层的厚度 δ_i 为:

$$\delta_i = \sqrt{\pi D t} \quad (16)$$

式中 D 为扩散系数, 由于超声空化气泡完全在厚度为 δ_N 的边界层内滑移, 经过一定的时间 t_s 后, 滑移区组分浓度分布又恢复到滑移前状况, 即恢复到 $t=t_s$ 时:

$$\delta_i = \beta R_s \quad (17)$$

由式(16)、(17)得:

$$t_s = \frac{(\beta R_s)^2}{\pi D} \quad (18)$$

根据界面上超声空化气泡的生长行为, 在一个超声空化气泡的生长周期时间 t_m 内, 超声空化气泡滑移 t_s 时间以后, 由于不考虑对流传质与气泡其它行为引起的传质, 滑移区液体组分的传质系数为零。即:

$$K_i = 0, \quad t_s \leq t \leq t_m \quad (19)$$

因此, 一个超声空化气泡周期时间 t_m 内, 单个滑移超声空化气泡促进的平均传质系数 \bar{K}_s 为:

$$\bar{K}_s = \frac{1}{t_m} \left(\int_0^{t_s} K dt + \int_{t_s}^{t_m} K_i dt \right) \quad (20)$$

由式(18)、(19)和(20)得:

$$\bar{K}_s = \frac{2\beta R_s}{\pi t_m} \quad (21)$$

由于超声空化气泡滑移是在边界层内进行, 若时间 t_m 内有 n_s 个超声空化气泡滑移, 滑移距离都为 l , 在滑移轨迹区, 液体组分向界面的传递量 m_s 为:

$$m_s = n_s \bar{K}_s A_s t_m C_s \quad (22)$$

式中, C_s 为超声空化气泡滑移后瞬间滑移轨迹内溶液中组分的浓度, 参考图 1。

根据滑移前后滑移区内溶液中组分的质量平衡, 得到:

$$C_s = \frac{\beta R_s C_0}{\delta_N} \quad (23)$$

式中, C_0 为本体溶液中组分浓度, 将式(14)、(21)和(23)代入式(22)得:

$$m_s = \frac{4\beta^3 R_s^3 C_0 n_s l}{\pi \delta_N} \quad (24)$$

由传质系数定义, 求得在整个界面上超声空化气泡滑移促进的传质系数 K_s 为:

$$K_s = \frac{m_s}{A C_0 t_m} \quad (25)$$

式中 A 为界面面积。将式(24)代入式(25)得:

$$K_s = \frac{4\beta^3 R_s^3 n_s l}{\pi A \delta_N t_m} \quad (26)$$

式(26)为超声空化气泡完全在边界层内滑移时促进的传质系数, 它对应 $\delta_N \geq 2\beta R_s$, 若气泡较大,

即 $\delta_N \leq 2\beta R_s$, 气泡滑移后, 同样假定滑移区内溶液完全混合均匀, 则组分的浓度分布如图 2 所示。

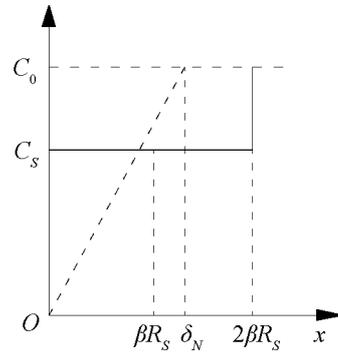


图 2 大气泡滑移后浓度分布

Fig.2 Concentration profile when a big gas bubble slip in the boundary layer

根据滑移前后组分的质量平衡:

$$\frac{\delta_N C_0}{2} + (2\beta R_s - \delta_N) C_0 = 2\beta R_s C_s \quad (27)$$

由式(27)得:

$$C_s = \left(1 - \frac{\delta_N}{4\beta R_s}\right) C_0, \quad \delta_N \leq 2\beta R_s \quad (28)$$

同样, 将式(14)、(21)、(23)代入式(24), 得:

$$m_s = \frac{4\beta^2 R_s^2 C_0 n_s l \left(1 - \frac{\delta_N}{4\beta R_s}\right)}{\pi} \quad (29)$$

将式(29)代入式(25), 得到超声空化大气泡在界面上滑移促进的传质系数 K_s 为:

$$K_s = \frac{4\beta^2 R_s^2 n_s l \left(1 - \frac{\delta_N}{4\beta R_s}\right)}{\pi A t_m}, \quad \delta_N \leq 2\beta R_s \quad (30)$$

3.2.1 分析讨论

假定界面上超声空化气泡生长周期 t_m 内, 半径为 R 的脱离的超声空化气泡是由 n_s 个半径为 R_s 的超声空化小气泡经滑移距离后聚并而成, 则有:

$$R^3 = n_s R_s^3 \quad (31)$$

将式(31)代入式(26)、(27)中, 分别得到超声空化小气泡滑移时促进的传质系数关系式(26)和大气泡滑移时促进的传质系数关系式(30)。

相对边界层厚度而言, 当超声空化气泡特别大时, 式(30)中 $1 - \frac{\delta_N}{4\beta R_s} \approx 1$, 则式(30)变为:

$$K_s = \frac{4\beta^2 R_s^2 n_s l}{\pi A t_m} \quad (32)$$

式(26)、(30)~(32)即为相界面上超声空化气泡滑移促进的传质系数。表明传质系数不仅与组分扩散系数有关, 而且与界面上超声空化气泡的其它各种参数有关。

3.3 滑移、聚并与脱离同时存在时的传质

前面已分别导出超声空化气泡在界面上滑移、聚并及脱离时溶液中组分的传质系数。现考虑超声空化气泡的这三种行为同时存在时的传质。

假定一个周期 t_m 内,界面上一个半径为 R 的脱离的超声空化气泡是这样生长的,首先由 n_s 个半径为 R_s 的小气泡滑移距离 l ,然后长大成 n_c 个半径为 R_c 的超声空化气泡,这 n_c 个超声空化气泡聚并成半径为 R 的大气泡并脱离界面,在这种假设下有下式成立:

$$R^3 = n_s R_s^3 = n_c R_c^3 \quad (33)$$

而且 $n_s > n_c$

由前面导出的各种传质模型以及相应的假设条件,即相对边界层厚度而言,界面上滑移气泡为小气泡,聚并及脱离气泡为大气泡,根据整个界面上传质量的加和性,得到由于超声空化气泡滑移、聚并及脱离共同促进的传质系数 K 为:

$$K = K_s + K_c + K_d \quad (34)$$

将式(4)、(13)及(30)的结果代入式(34)得:

$$K = \frac{4\beta^2 R_s^2 n_s l (1 - \frac{\delta_N}{4\beta R_s})}{\pi A t_m} + \sqrt{D \pi t_m} R_c \delta_N A' f \varphi (B' I_A - C' f^2) (n_c - 1) \quad (35)$$

4 结 语

液体中界面上超声空化形成气泡是一类重要的物理现象,逸出的超声空化气泡直接影响界面上动量、质量及热量的传递过程。不同的气泡行为,其作用机理不同。界面上逸出超声空化气泡时,超声空化气泡的各种行为都会不同程度地影响界面上的传质模型。式(35)综合地描述了超声空化气泡界面上的传质,本文推导出的超声空化气泡聚并、滑移促进传质模型可望用于描述超声空化界面等相界面上的传质行为。传质系数不仅与扩散系数有关,而且与超声气泡的各种参数相关,在使用过程中根据具体情况,尚需进一步验证。

主 要 符 号 说 明

A -界面面积, m^2
 A' -经验常数
 B' -经验常数
 C' -经验常数

C_0 -本体溶液中组分浓度, mol/m^3

C_s -气泡滑移轨迹内溶液中组分的浓度, mol/m^3

D -扩散系数, m^2/s

f -超声频率, s^{-1}

I -超声强度, W/m^2

K -传质系数, m/s

K_c -空化泡聚并引起的传质系数, m/s

$K_{c,d}$ -空化气泡聚并及脱离共同促进的传质系数, m/s

k_d -聚并形成的空化大气泡脱离界面时促进的传质系数, m/s

K_s -空化气泡滑移促进的传质系数, m/s

l -滑移距离, m

m_s -液体组分滑移区向界面的传递量, mol

n_c -聚并形成的空化气泡个数

n_s -滑移形成的空化气泡个数

R -空化泡半径, m

R_c -聚并空化泡半径, m

R_s -滑移空化泡半径, m

t_m -空化泡生长周期, s

t_s -滑移时间, s

δ_N -边界层厚度, m

β -空化气泡与界面的接触状态参数。

φ -相对百分数

参 考 文 献

- [1] 曾荣华, 丘泰球, 陆海勤. 双频超声空化效应强化提取中药有效成分的实验研究[J]. 声学技术, 2005, 24(4): 219-222.
ZENG Ronghua, QIU Taiqiu, LU Haiqin. Increasing extraction of traditional Chinese medicine with cavitation using dual-frequency ultrasound[J]. Technical Acoustics, 2005, 24(4): 219-222.
- [2] 谭伟, 丘泰球. 超声强化超临界流体萃取技术及其最新进展[J]. 声学技术, 2007, 26(1): 70-73.
TAN Wei, QIU Taiqiu. Ultrasound assisted supercritical fluid extraction and recent advances[J]. Technical Acoustics, 2007, 26(1): 70-73.
- [3] 马空军, 黄玉代, 贾殿赠, 等. 超声空化泡相界面逸出时相间传质的研究[J]. 声学技术, 2008, 27(8): 486-491.
MA Kongjun, HUANG Yudai, JIA Dianzeng, et al. A study of mass transfer induced by ultrasonic gas cavities evolving from phase interface[J]. Technical Acoustics, 2008, 27(8): 486-491.
- [4] Mason T J. Sonochemistry: The uses of ultrasound in chemistry [M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1990.
- [5] 黄景泉, 李福新. 水中孤立气泡对声波的耗散作用[J]. 应用数学和力学, 1994, 15(6): 549-554.
HUANG Jingquan, LI Fuxin. Dissipative effects of an isolated bubble in water on the sound wave [J]. Apply Math & Mech, 1994, 15(6): 549-554. (in Chinese).
- [6] Westterherheide D E. Westwater. Isothermal growth of hydrogen bubbles during electrolysis[J]. AICHE, 1961, 7: 357.