

液-液-液三相体系的相分散与分相特性

余潜^{1,2}, 禹耕之¹, 杨超¹, 毛在砂¹

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以包含双油相和单水相的液-液-液三相体系为对象, 利用编程控制的 CCD 照相系统, 考察了搅拌槽内不同操作条件下液-液-液三相体系的相分散及分相情况. 实验结果表明, 桨型对三相体系的分散情况有较大影响, 径流桨的分散效果优于轴流桨, 下推式轴流桨优于上推式轴流桨; 各相体积比的改变会导致不同的相分散形式; 不同相分散形式的分相过程也不相同, 实验中体系的分相过程可以分为凝并界面水平型与无规则型两种典型情况, 分别对应两种不同的相分散形式; 采用分相数学模型, 可成功预测凝并界面水平型分相过程中各界面的高度随时间的变化.

关键词: 搅拌槽; 液-液-液三相体系; 临界分散转速; 分相过程

中图分类号: TQ03 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)02-0229-06

1 前言

液-液-液三相体系是一类新型的复杂多相体系, 在制药、生化、冶金等领域有着潜在的应用前景, 因而引起了人们的广泛关注^[1-3]. 目前对于液-液-液三相体系的研究尚处于起步阶段, 已有的文献报道主要是零散的应用可能性探索, 典型的例子有三相一步法生产青霉素^[4]、超细纳米材料 ZrO_2 的制备^[5]等. 与传统的液-液两相比, 引入第三相可以实现工艺集成, 减少中间步骤, 同时也使产品质量得到提升和有效控制. 但由于三液相体系的流动和传递过程非常复杂, 影响因素多, 目前对其工程共性研究极少. 针对这一现状, 本工作将实验与数学模型相结合, 研究搅拌槽内液-液-液三相体系的相分散特性与分相过程.

2 实验

2.1 三相体系的制备

实验采用的 $(NH_4)_2SO_4$ 、丙酮、环己烷试剂均为分析纯(北京化学试剂公司). 将 1000 mL 1.5 mol/L 的 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液和 600 mL 丙酮、600 mL 环己烷倒入一个洁净的 3 L 有塞试剂瓶中, 经充分摇荡混合, 静置数天, 使各相达到相平衡, 此时的相体积比约为 1.2:0.9:1. 用分液漏斗将各相分离, 实验中按不同的相体积比配制使用.

2.2 实验装置及方法

实验用玻璃搅拌槽的内径 $D=150$ mm, 槽壁未安装挡板, 几种桨型如图 1 所示, 桨直径均为 $D/3$. 其中上推式折叶桨 (Pitched Blade Turbine Upflow, PBTU)、下

推式折叶桨 (Pitched Blade Turbine Downflow, PBTU) 为轴流桨, 对应的流型为轴向流; 直叶平桨 (Straight Blade Turbine, SBT)、圆盘 Rushton 桨 (Rushton Disc Turbine, RDT) 为径流桨, 对应的流型为径向流.

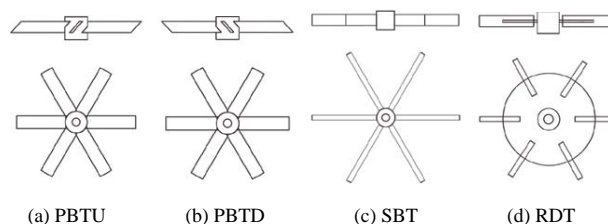


图 1 实验用的 4 种搅拌桨

Fig.1 Four types of impeller used in the experiment

实验装置如图 2 所示. 分别将经预处理达到相平衡的 3 种液相按预先设定的体积小心倾入搅拌槽中, 总液位高度为 $H_t=150$ mm, 形成的三液层中, 上、中层液为有机相, 下层液为水相. 为防止溶液中的有机成分挥发, 在搅拌槽上方增加了一个密封盖. 选择不同的桨型, 置于指定高度, 调节 CCD 照相系统的焦距和光圈, 使屏

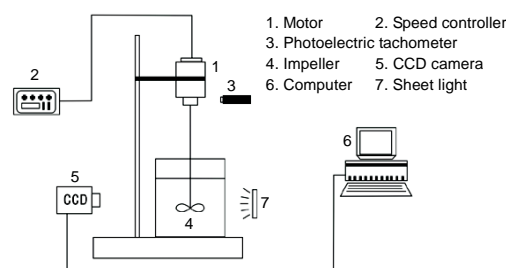


图 2 实验装置图

Fig.2 Experimental setup

收稿日期: 2006-05-24, 修回日期: 2006-06-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20236050; 20306028; 20490206); 中国石油天然气股份有限公司资助项目; 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2004CB217604)

作者简介: 余潜(1982-), 男, 安徽省安庆市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 杨超, 通讯联系人, E-mail: chaoyang@home.ipe.ac.cn.

幕上获得清晰的搅拌槽全貌. 开动电机, 调节转速, 转速稳定后, 观察相分散现象, 并拍照记录.

在搅拌转速超过临界搅拌转速后, 三相体系逐渐混合, 一般持续搅拌 1 h 以上, 分散状态稳定后停止搅拌, 液-液-液三相体系开始分相. 分相过程由 CCD 按一定时间间隔连续拍照, 信号经图像采集卡处理存入内存, 待连续拍照结束后存入硬盘. 拍摄所得照片经 Photoshop 软件处理, 可以得到分散及分相过程中液面高度位置随时间的变化情况. 为了保证液-液两相分相时界面轮廓清晰, 在搅拌槽旁设置了必要的照明设施.

3 结果与讨论

3.1 相体积比对临界分散转速的影响

通过搅拌使一种液相完全分散于另一种不相溶的液相中所需的最低搅拌转速称为临界转速. Skelland 等^[6]利用固-液体系中固相分散临界转速的方法定义了液-液分散临界转速, 即把只剩下少量的非静止状态的、未完全分散的分散相时的转速定义为最小分散速度, 或称临界分散转速, 这样可以避免在实际测量过程中临界分散转速值过于分散. 本实验中发现, 采用 CCD 拍摄的照片中已经不存在清晰可辨的未分散相时, 可以认为已经达到临界分散转速. 此种方法重复性较好, 与 Skelland 等的定义也很接近.

在液-液两相体系中, 影响分散形式的最重要的参数是相含率. 液-液两相分散的研究结果表明, 当某一相体积含率低于 0.3 时, 它总是分散相^[7]; 而当两相体积比近似时, 搅拌浆所处的一相更容易成为连续相. 因此, 各相体积比 $\phi_T:\phi_M:\phi_B=1:1:1$ 与 $\phi_T:\phi_M:\phi_B=1:3:1$ 两种情况下, 中层液均为连续相, 上层液和下层液同时分散在中层液中的难度不大; 而当体积比为 1:1:3 时, 下层液为连续相, 上层液需要分散到下层液中的难度明显增大, 导致临界分散转速也相应增加.

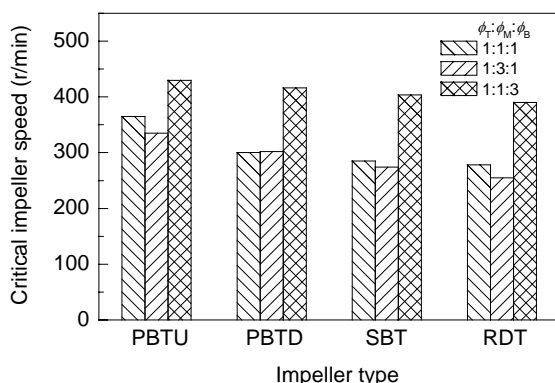


图3 不同相体积比对临界分散转速的影响

Fig.3 Effect of phase volume ratio on critical impeller speed

在液位总高度为 150 mm、搅拌桨距底面高度 $H_0=H/2=75$ mm 的条件下, 不同相体积比下的临界分散转速结果如图 3 所示, 可见不同相体积比对于三液相体系的临界分散转速有较大的影响. 当中层液的比例增加时, 对临界分散转速的影响不大, 而当中层液与下层液之比减小时, 临界分散转速整体有增大的趋势.

3.2 桨型对分散过程的影响

搅拌桨是搅拌槽反应器的核心部件, 不同的桨型对液-液-液三相体系的分散作用不同. 在液位高度为 150 mm、上中下三相体积比为 $\phi_T:\phi_M:\phi_B=1:1:1$ 、有机玻璃搅拌桨距底面高度 $H_0=H/2=75$ mm 的条件下, 利用 CCD 跟踪了 4 种桨型的分散过程. 实验观察发现, 中下两相能很快分散, 因此可以通过观察上相的下界面位置 H_1 (距搅拌槽底平面的高度)来了解操作条件对分散的影响. 相同转速下若 H_1 越大, 即表明搅拌桨分散能力越强.

由图 4 可知, 当搅拌转速较低时, 各搅拌桨分散能力差别不大; 而随着转速增加, 各种桨型对应的上相界面 H_1 (上相被分散的程度)都有增加, 但斜率的差别较大, 总体来说径流桨的分散效果优于轴流桨. 这是因为在此分散过程中, 液体湍流所产生的剪切破碎作用大于轴向混合作用. 从图还可知, PBTU 的分散性能远低于其他 3 种搅拌桨, 这是因为实验所分散的相界面 H_1 对应的是最上层液相, 而该桨的流型主要为向上的轴流, 这一流型必然要受到搅拌槽上部半开放空间的影响, 使湍流作用被进一步削弱, 因而分散能力较弱.

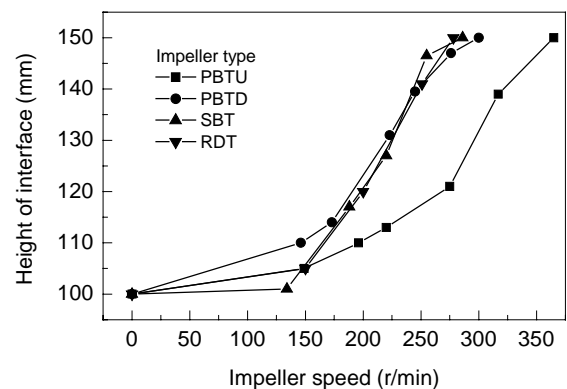


图4 桨型对分散过程的影响

Fig.4 Effect of impeller type on dispersion process

3.3 两种典型的分相过程

从热力学角度分析, 液-液-液三相分散体系由于具有较大的界面面积, 体系自由能增大, 使体系具有热力学不稳定性. 在搅拌过程中, 由于外界通过搅拌桨向体系不断输入能量, 使体系暂时处于动态稳定状态; 搅拌停止后, 分散相液滴发生凝并, 液-液-液三相将各自分离,

以减少体系自由能，从而使体系重新趋于稳定，最终达到液-液-液三相完全分离的状态。

在实验中可以观察到，液-液-液三相分散体系的分相过程存在两种典型的情况，其中类型 A 为凝并界面水平型分相，如图 5(a)所示。停止搅拌后，分相过程开始，体系的最上部与最下部首先出现清液层，在上下层清液之间的区域均为浑浊区。经过约 20~30 s，浑浊区中部出现中层清液层，在中层清液层与上层清液层、中层清液层与下层清液层间分别存在 2 个浑浊区。随着分相过程的进行，中层清液层的上下界面分别向上下移动，直至中层清液层的上界面与上层清液层的下界面、中层

清液层的下界面与下层清液层的上界面相重叠，整个搅拌槽内的浑浊层消失，分相过程结束。在类型 A 的分相过程中，浑浊区界面随时间变化稳定清晰，并且移动较慢。上半部分分相比下半部分分相慢。

B 类分相为界面不规则型分相过程，如图 5(b)所示。当搅拌停止后，首先出现上层清液层与下层清液层，且上层清液层的下界面移动较下层清液层的上界面快很多。中间的浑浊部分始终不会出现连续、界面稳定清晰的中层清液层，而会出现形状不规则的、类似“钟乳石”的浑浊液结构。随时间推移，“钟乳石”结构断裂，分别在上下两个清液层界面上出现块状聚团液滴。

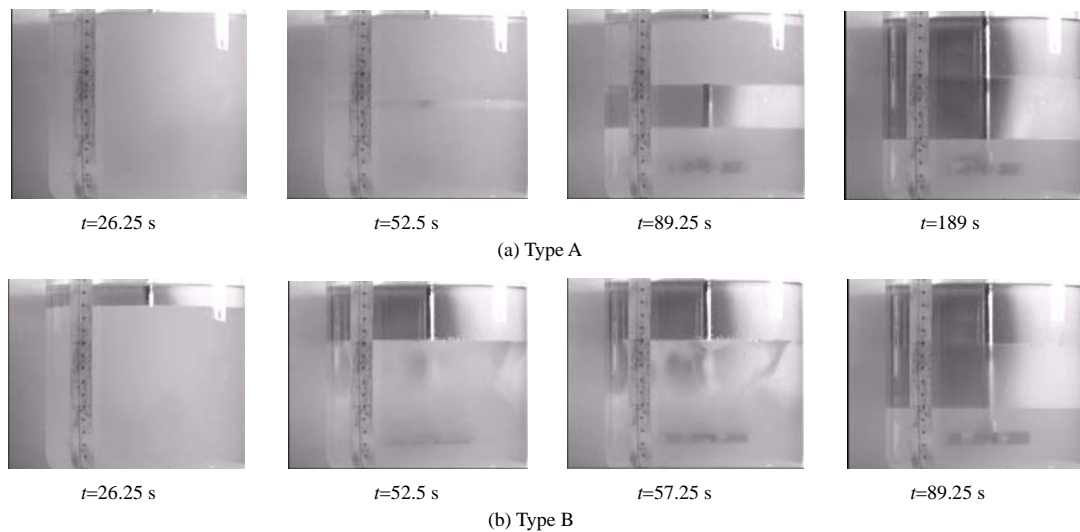


图 5 两类典型分相过程

Fig.5 Two typical phase separation processes

传统的液-液两相体系随分散相与连续相的不同会形成两种截然不同的分散状况，即 W/O 与 O/W 型。液-液两相体系的分散状况与相体积比、设备属性、搅拌条件均有关系。液-液-液三相体系同样存在分散状况问题，上述两种类型的分相现象正是由于分散状况不同所导致的。

当相体积比 $\phi_T:\phi_M:\phi_B=1:3:1$ 时，总是出现 A 类分相；当相体积比 $\phi_T:\phi_M:\phi_B=1:1:3$ 时，总是出现 B 类分相，而当相体积比 $\phi_T:\phi_M:\phi_B=1:1:1$ 时，两种分相情况都可能出现，由操作条件决定。从相体积比实验可知，A 类分相时中间相为连续相，而上下两相为分散相；B 类分相时上下相为连续相，而上中两相为分散相。

搅拌桨的安装位置与材质也会影响分相情况。在 $\phi_T:\phi_M:\phi_B=1:1:1$ 时，若桨初始安装位置为 $H_0=H/2$ ，即桨浸没在中间有机相内，总是出现 A 类分相情况；当桨初始安装位置为 $H_0=H/6$ ，桨浸没在底层水相内时，则 A

类和 B 类分相均可能出现，且与搅拌桨的材料有关，如采用不锈钢桨，则出现 B 类分相的次数远高于采用有机玻璃桨，这主要是因为不锈钢桨与下层水相的亲合作用较好，有利于其成为连续相。

3.4 A 类分相过程的数值模拟

A 类分相过程可利用液滴在水平相界面上的数学模型进行描述。A 类分相过程的示意图如图 6 所示，图中所有高度均以搅拌槽底部平面为基准。当搅拌停止时，分相过程开始，由于中间相为连续相，上层轻相液滴与下层重相液滴会在浮力与重力的作用下，分别向上与向下“沉降”。与此同时，搅拌槽的最上部与最下部出现清液层，其界面如 h_c, h_c' 所示，在该界面上液滴发生凝并，此过程可视为液滴群在静止界面上的凝并过程。随着分相过程的进行，界面 h_c, h_c' 会分别向下与向上移动。由于凝并速率低于液滴的运动速率，因而在界面上会形成液滴紧密堆积区，其界面如 h_p, h_p' 所示。 h_p, h_p' 分

别向上与向下移动,直至相互分离出现中层清液层,该时间之后的界面移动可以清晰地观察到.当 h_p 与 h_c , h_p' 与 h_c' 均重合时,整个分相过程即全部完成.

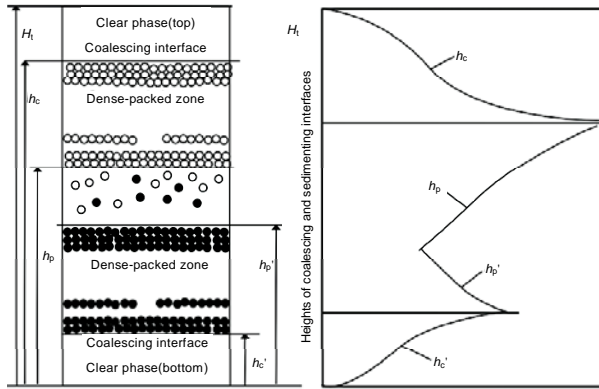


图6 A类分相过程简图
Fig.6 Schematic diagram of type A phase separation process

Cockbain 等^[8]研究了油水界面上单个液滴的凝并,发现大小相同的单液滴的凝并时间并不相等,大量单液滴凝并时间的实验结果具有统计意义上的重复性.设液膜破裂时间为 t_0 ,若大于 t_0 的时刻 t 尚未凝并的液滴数目为 N ,液滴总数为 N_0 ,则有

$$N/N_0 = e^{-kt} \quad (1)$$

Gillespie 等^[9]证实了上述结论,并将液滴数与凝并时间的关系表征为式(2),其中 k 为常数,与体系物理性质、液滴直径、扰动频率等因素有关:

$$N/N_0 = e^{-k(t-t_0)^{1.5}} \quad (2)$$

Yu 等^[10]则进一步将 N, N_0 关联为一个四参数表达式(3),并以此为基础提出了模拟液-液分相过程的新模型.

$$N/N_0 = (1 + k_1 t^{k_2}) e^{-k_3 t^{k_4}} \quad (3)$$

对于凝并界面,本工作采用式(3)进行描述.设液面总高度为 H_t ,上相在整个体系中所占的相含率为 ε_T ,凝并界面高度为 h_c ,由式(3)可得

$$\frac{H_t \varepsilon_T - (H_t - h_c)}{H_t \varepsilon_T} = (1 + k_1 t^{k_2}) e^{-k_3 t^{k_4}} \quad (4)$$

从而得到

$$h_c = H_t (1 - \varepsilon_T) + H_t \varepsilon_T (1 + k_1 t^{k_2}) e^{-k_3 t^{k_4}} \quad (5)$$

根据图6,可以认为运动液滴在整个体系中所占百分含量很小,从而假定所有的未凝并液滴均集中于紧堆区内.设紧堆区内上相的平均相含率为 ε_p ,则有

$$\frac{(h_c - h_p) \varepsilon_p}{H_t \varepsilon_T} = (1 + k_1 t^{k_2}) e^{-k_3 t^{k_4}} \quad (6)$$

从而可以得到紧堆区界面随时间的变化规律:

$$h_p = H_t (1 - \varepsilon_T) + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_p}\right) H_t \varepsilon_T (1 + k_1 t^{k_2}) e^{-k_3 t^{k_4}} \quad (7)$$

视紧堆区内为密实堆积的刚性小球,根据相关数学结论可知 $\varepsilon_p \approx 0.65$.将实验测定的凝并界面高度数据对不同分相时间作图,由式(5)可以回归出 $k_i (i=1\sim 4)$,再由式(7)可以预测出紧堆区界面随时间变化的曲线.

以上是A类分散过程中凝并曲线的模拟过程,沉降曲线的模型求解方法与之类似,只需按照镜像法进行简单的数学处理,即将总高度减去下层液相凝并高度,转换成与上半部分同样的过程,便可得到相应的 $k_i (i=1\sim 4)$,从而对 h_p 的变化情况进行预测.

在各相体积比为 $\phi_T : \phi_M : \phi_B = 1:1:1$ 的条件下,两种不同的有机玻璃材质浆数值模拟参数及相应模拟结果如图7和8所示,其中 H_1, H_2, H_3, H_4 分别代表上层液相凝并界面、上层液相堆积界面、下层液相堆积界面、下层液相凝并界面.

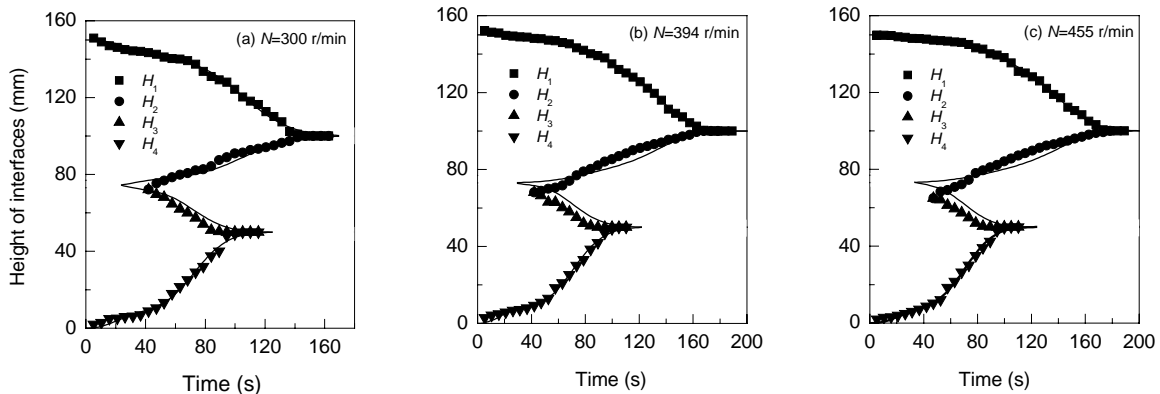


图7 液-液-液分相模型及实验结果(RDT)

Fig.7 The model and experimental results for phase separation (dispersion by Rushton impeller)

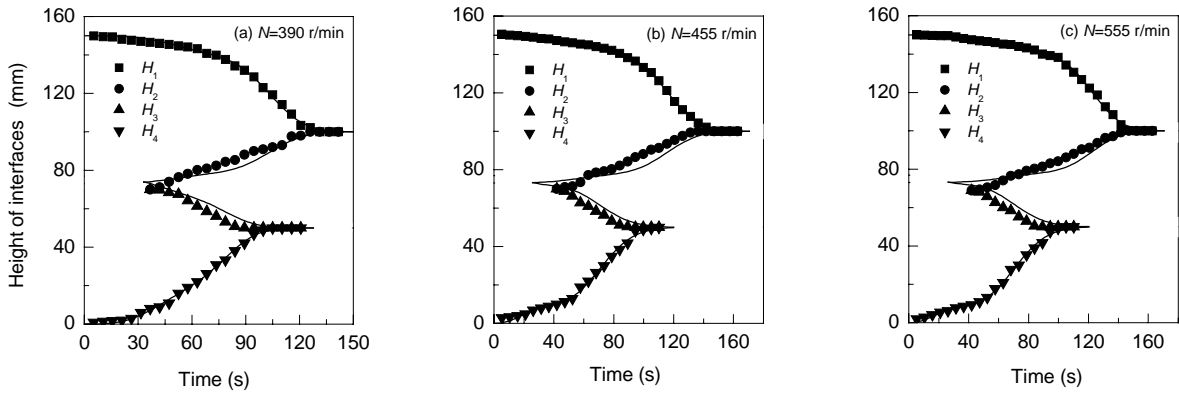


图 8 液-液-液分相模型及实验结果(PBTU)

Fig.8 The model and experimental results for phase separation (dispersion by PBTU impeller)

由以上各图可知，模型曲线与实验数据较为一致，这进一步验证了 A 类分散是中间相为连续相的结论。从预测的角度来看，越是接近分相完成的区域，模型曲线与实验结果越是接近。这是因为越接近分相结束，运动液滴的数量就越少，越容易满足未凝并液滴集中于紧堆区的假设。另一方面，实验测定的堆积界面分离点总比预测值，即两条曲线的交点要滞后一些，这是因为模型仅仅是利用液-液两相体系的分相过程直接推导出来，并没有考虑分离点之前两种分散相之间的相互影响；由于分散相液滴之间会产生碰撞等各种复杂的相互作用，因此实际分离点时间会比预测值有所延迟。

由上述各图还可看出，上层液与中层液的分相时间远大于下层液与中层液的分相时间。这是由于上层液与中层液均为有机相，两相的物性相近，密度差较小，故分相时间长；而下层液为水相，与中层液物性相差大，密度差较大，故分相容易。

当搅拌转速逐渐增大时，两种桨型都出现了分相时间变长的现象。这是因为随着搅拌强度增大，输入能量增多，液滴破碎加剧，液滴平均直径减小，导致相应的凝并、分相时间延长。当搅拌进一步增强时，分相时间增加的趋势逐渐减弱，最终稳定在某一特定时间上。这是由于加强搅拌并不能无限地使液滴继续破碎，液滴存在一个最小直径，当液滴达到最小直径后，搅拌强度的增加对液滴尺寸已无影响。

对于 B 类分相过程，由于其凝并界面变化不规则，受照相系统分辨率的限制影响，难以观测与跟踪，因此上述数学模型并不能直接套用，而是需要从更小的尺度上考察液滴运动与凝并过程，才能提出合理的物理描述与数学模型。

4 结论

(1) 相体积比对液-液-液三相体系临界分散转速

有影响，当中层液比例增加，临界分散转速变化不大，当下层液比例增加，临界分散转速增大。

(2) 不同桨型的液-液-液三相体系的分散能力不同，径流桨优于轴流桨，而下推式轴流桨优于上推式轴流桨。

(3) 体系的分相过程有 A、B 两种典型情况，分别对应不同的分散结构；其中类型 A 是中间相为连续相，而上下两相为分散相；类型 B 是下相为连续相，上中两相为分散相。对于 A 类分相过程，上层液与中层液的分相时间远大于下层液与中层液的分相时间，且随着搅拌转速的增加，分相时间变长。

(4) 应用凝并数学模型，对 A 类分相过程中各界面的高度变化进行预测，预测结果与实验结果较为接近。

符号表：

H	界面距搅拌槽底高度 (mm)	k	模型参数
N	转速 (r/min)	t	时间 (s)
ε	分散相含率	ϕ	各相体积
下标			
0	浆初始位置	1	上层相下界面
2	中间相上界面	3	中间相下界面
4	下层相上界面	B	下层液相
c	临界状态	M	中层液相
p	紧堆区	t	液面总高度
T	上层液相		

参考文献：

- [1] 谭显东, 常志东, 梁向峰, 等. 液-液-液三相萃取研究进展及其在生化分离中的应用 [J]. 化工进展, 2003, 22(3): 244-249.
- [2] 刘会洲, 余江, 常志东, 等. 微乳相萃取技术及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2005. 210-225.
- [3] 傅洵, 胡正水, 正德宝, 等. 萃取体系第三相的生成、微观结构与应用研究—三相萃取体系研究进展 [J]. 化学通报, 2000, 4: 13-17.
- [4] Chen J, Liu H Z, Wang B, et al. Study on the Three-phase Extraction of Penicillin G with a Single-step Method [A]. Cole K C, Sole P M, Preston J S, et al. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference [C]. Johannesburg: International Society for Solvent Extraction, 2002. 602-606.
- [5] 杨传芳, 陈家铺. ZrO_2 超细粉的微乳液法制备及表征 [J]. 化工冶金, 1995, 16(2): 128-132.

- [6] Skelland A H P, Seksaria R. Minimum Impeller Speeds for Liquid-Liquid Dispersion in Baffled Vessels [J]. *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.*, 1978, 17(1): 56-61.
- [7] Selker A H, Sleicher C A. Factors Affecting Which Phase Will Disperse When Immiscible Liquids Are Stirred Together [J]. *Can. J. Chem. Eng.*, 1965, 43: 298-301.
- [8] Cockbain E G, McRoberts T S. The Stability of Elementary Emulsion Drops and Emulsions [J]. *J. Colloid Sci.*, 1953, 8: 440-451.
- [9] Gillespie T, Rideal E K. Coalescence of Drops at Oil-Water Interface [J]. *Trans. Faraday Society*, 1956, 52: 173-183.
- [10] Yu G Z, Mao Z S. Sedimentation and Coalescence Profiles in Liquid-Liquid Batch Settling Experiments [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2004, 27(4): 407-413.

Dispersion and Phase Separation Characteristics of Liquid-Liquid-Liquid Systems

YU Qian^{1,2}, YU Geng-zhi¹, YANG Chao¹, MAO Zai-sha¹

(1. *Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: A liquid-liquid-liquid system of two oil phases and one aqueous phase was prepared. The dispersion and phase separation of the triple-liquid phase system in an agitated tank were recorded with a CCD camera system. The results show that different types of impeller have different dispersion abilities. Radial impeller is better in phase dispersion than that of axial impeller. For axial impeller, the dispersion ability of downward flow type is better than that of upward flow. The phase volume ratio has great influence on the dispersion pattern. The phase separation process of the triple-liquid phase system is classified into types A and B, based on the result of difference in the status of phase dispersion. A mathematic model is proposed to predict the type A phase separation process, and the results show that the prediction is consistent well with the experimental observation.

Key words: agitated tank; liquid-liquid-liquid system; critical impeller speed; phase separation