

有机稀溶液在吹脱条件下的传质特性研究

邓涛 屈一新* 车耀坤

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用吹脱-称重法对有机稀溶液在吹脱条件下的传质速率进行了测定, 所测定的有机溶质范围包括醇类、酮类、苯类、酯类、卤代烃类。测定结果表明卤代烃类, 苯类在水中的吹脱速率最快, 酮类和酯类次之, 醇类最不易吹脱。以气-液双膜理论为基础, 对吹脱条件下传质速率的数学模型进行了理论探讨, 理论计算结果与实验结果比较表明, 所采用的数学模型适用于水-气分散两相系统间传质过程的计算。

关键词: 吹脱-称重法; 气泡; 有机稀溶液; 传质速率

中图分类号: TQ028.32

自然界的水-气界面物质交换过程对探讨全球物质循环和化学演化有及其重要的意义, 污水处理系统排放的挥发性有机物已经成为大气中污染物的重要来源之一^[1], 随着工业的发展, 可利用资源越来越匮乏, 从生产经济性、资源完全利用、环境保护和工业过程的绿色化生产等角度考虑, 含有低浓度有机物的工业废水需要做资源回收处理, 而吹脱作用可部分吹脱废水中挥发性污染的有机物, 尤其对于强挥发性的有机物来说, 吹脱可使挥发性污染物不经微生物分解而直接从水中逸出, 有利于回收再利用, 因此对挥发性有机物在水中的挥发特性研究是十分有必要的。双膜理论被广泛用于水-气界面传质过程的探讨^[2-3], 而对各种挥发物在水中吹脱条件下的传质速率的计算是在具体应用中十分关键的步骤。

在研究水-气两相传质过程时, 很多研究者利用实验室自行设计的装置进行了有关探讨^[4-5], 本研究中采用吹脱-称重法测定了水介质中挥发性有机物在吹脱条件下的传质速率, 并进行了数学模型的理论探讨。

1 实验部分

1.1 实验装置及仪器

采用吹脱-称重法, 试验装置如图1所示。

AIM-2500型气泵, LZB-3WB型玻璃转子流

量计, SHIMADZU-A Y220型精密电子天平, 试管, 直径2.5 mm钢制细管, SON Y-dcw数码相机, 试剂均采用分析纯, 水为二次蒸馏水。

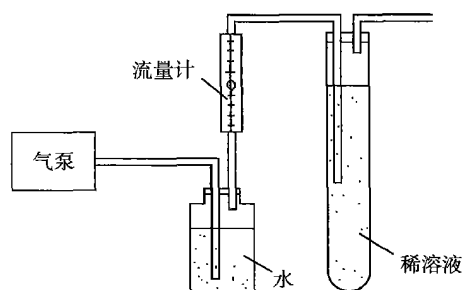


图1 吹脱-称重法装置示意图

Fig. 1 Illustration of experimental cell for purging and weighing steps

1.2 测定方法

在试管中装入配好的有机稀溶液, 测量其初始质量和体积, 然后通过气泵鼓入空气, 气流量为40 mL/min, 空气经过水饱和, 以减小水汽带来的误差, 后通入盛有有机稀溶液的试管, 并开始计时, 在不同时间间隔内测量有机稀溶液试管质量, 得到挥发性有机物随时间变化的挥发质量。

2 基于气-液双膜理论的数学模型的建立

本研究基于以下假设: (1) 水相和气泡中混合均匀; (2) 测试过程温度不变; (3) 气泡-水界面服从亨利定律; (4) 忽略液相表面挥发作用, 因为吹扫气以微气泡形式通过水柱, 与水接触面积相对较大, 因此气泡-水界面交换作用相对较强, 表面挥发部分占进

收稿日期: 2006-03-21

第一作者: 男, 1981年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: quyx@mail.buct.edu.cn

入气相挥发物中很小比例。

结合双膜理论,进行如下推导,总的气-液传质速率 N_o 可以表示为下式

$$N_o = -K_o a V_l (C_l - C_l^*) \quad (1)$$

C_l^* 与 C_g 的关系为

$$C_l^* = C_g / H_y \quad (2)$$

总的传质系数 K_o 可以表示为

$$1/K_o = 1/K_l + 1/K_g H_y \quad (3)$$

对于气泡吹脱模型,对单个气泡的气液平衡,根据(1)式可以写出下式

$$V_b dC_g/dt = K_o A_b (C_l - C_l^*) \quad (4)$$

$$\text{假设 } A_b/V_b = aV_l/V_g \quad (5)$$

通过(2),(4),(5)式,可以得到以下方程

$$dC_l/dt = (K_o a V_l / H_y V_g) (C_l - C_l^*) \quad (6)$$

结合初始条件 $t = 0$ 时 $C_l^* = 0$,对上式积分可得

$$C_l^*/C_l = 1 - \exp[-K_o a V_l / H_y Q_g (t/t_g)]$$

由于上式比较复杂,对其进行泰勒展开简化得

$$C_l^*/C_l = 1 - K_o a V_l / H_y Q_g (t/t_g) \quad (7)$$

当 $t = t_g$ 时,上式即表示为气泡上升到液面时的浓度比。(7)式结合(2)式即可得到气泡在离开水气界面时的挥发性有机物浓度。

$$C_g = C_l H_y [1 - K_o a V_l / H_y Q_g] \quad (8)$$

在空气吹脱过程中,挥发性有机物从液相进入气相,假设挥发性有机物在液相和气泡中充分混合,且忽略表面挥发作用,液体体积不变,则有

$$-V_l dC_l/dt = Q_g C_g \quad (9)$$

结合(8),(9),并积分可得挥发性有机物在吹脱条件下质量随时间的变化量关系式

$$m = C_o (\exp[-ht] - 1) V_l \quad (10)$$

其中 $h = H_y [1 - K_o a V_l / H_y Q_g] Q_g / V_l$ 。

3 所需参数的测定和估算

3.1 亨利常数的估算

由于乙醇,异丙醇,丙酮与水混溶,用一般的方法难以对其亨利常数进行估算,考虑到它们在所考察体系中的浓度比较小,因此本文利用其无限稀活度系数为桥梁,估算了它们的亨利常数^[6]。

由 $P = xP^0 = H_y x$ 得 $H_y = P^0$,其中为无限稀活度系数。 P , P^0 分别为气体分压和饱和蒸汽压, x 为浓度,计算结果如表 1 所示,其他物质的亨利常数见文献[7]。

表 1 亨利常数估算结果

Table 1 Calculated values of H_y

有机物	$H_y \times 10^3$
异丙醇	1.312
丙酮	2.541
乙醇	0.327

3.2 单位体积内界面面积 a 的估算

3.2.1 气泡脱离直径的估算 为了计算 a ,对气泡脱离直径的估算是十分必要的,本文利用参考文献[8]中的孔口气泡脱离直径理论,经过两次迭代估算了气泡的脱离直径 $d = 0.58 \text{ mm}$,计算过程中考虑到溶质浓度很小,因此忽略了溶质对水表面张力的影响。

3.2.2 吹脱体系内气泡个数 瞬间吹脱体系内气泡的个数 n ,本文利用 Sony dcw 数码照相机进行瞬间拍摄的方法得到气泡个数 $n = 5$ 。

3.3.3 液相总传质系数和气相总传质系数的估算

液相总传质系数和气相总传质系数分别用以下两式进行估算^[9]

$$K_l = 20 \times (44/M)^{0.5}$$

$$K_g = 3000 \times (18/M)^{0.5}$$

4 结果与讨论

利用公式(10),计算出在吹脱条件下挥发性有机物在水中的理论挥发量随时间变化的数据,并结合实验实际测定数据进行了比较。图 2 给出了几种典型的实验数据与理论值的对比图。

从图 2 可以看出,实测数据值与理论预测值的曲线趋势基本一致,说明该数学模型对于吹脱条件下挥发性有机物的预测有一定的适用性。模型预测值与实验值的相关指数 R^2 见表 2。

表 2 相关指数 R^2

Table 2 Values of index of correlation R^2

有机物	R^2	有机物	R^2
乙醇	0.939918	苯	0.967689
异丙醇	0.926496	甲苯	0.913875
丙酮	0.939128	三氯乙烯	0.807893
二氯甲烷	0.749401	乙酸丁酯	0.979854
三氯甲烷	0.893875	乙酸乙酯	0.951394

从表 2 中可以看出,二氯甲烷,三氯甲烷以及三氯乙烯的相关指数 R^2 偏小。此外,在挥发量的

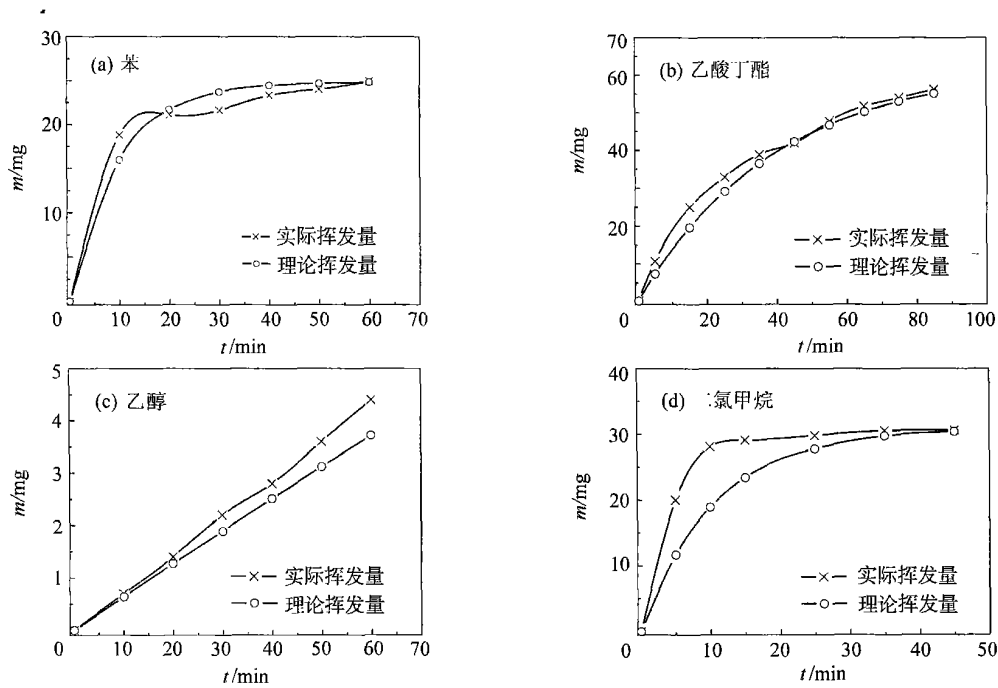


图 2 挥发量理论值与实际值比较曲线

Fig. 2 Comparison of theoretical and experimental curves on mass transfer rate

实际值与理论值的对比关系上,三氯甲烷和三氯乙烷也与二氯甲烷相似(见图 2d),在开始阶段实际挥发值明显高于理论计算值,分析其原因,是由于溶质在水中没充分混合,局部浓度过大,并且在建立数学模型时忽略表面挥发作用等因素所造成,其他几种物质的相关指数 R^2 均大于 0.9,与实验值吻合程度较好。

从公式(10)中可以看出,吹脱条件下影响有机溶质挥发速率的关键因素主要是鼓气气速和溶质的亨利常数,鼓气气速越大,单位时间产生的气泡越多,传质速率越快,溶质的亨利常数主要影响了水-气界面间的传质效率,亨利常数越大,传质越快。

5 结束语

本文提出了一种新的挥发性有机物在吹脱条件下的挥发速率数学模型,该模型全面地考虑了吹脱气速、气泡直径、液体体积及各种挥发物质的亨利常数等因素,尽管上述模型的理论值与实测值还有一定的差距,但其描述的挥发速率理论值的变化趋势与实测值的变化趋势基本一致,因此该模型更具有有一定的预测性和实用性。

符 号 说 明

A_b ——单个气泡的表面积

a ——单位体积的界面面积

C_g ——气相浓度

C_l ——挥发性有机物液相浓度

C_l^* ——与气相浓度平衡的液相浓度

C_o ——溶液初始浓度

H_y ——无因次亨利常数

K_g ——气相总传质系数

K_l ——液相总传质系数

M ——化合物分子量

m ——有机物减小量

Q_g ——气流量

t ——吹扫时间

t_g ——气泡上升到液面的时间

V_b ——单个气泡的体积

V_g ——系统内气泡的总体积

V_l ——液体总体积

参 考 文 献

[1] Namkung E, Rittmann B E. Estimating volatile organic compounds emissions from publicly owned treatment works[J]. Water Pollut Control Fed, 2004, 59: 670 - 678.

[2] 李军,张干,祁士华,等. 多环芳烃在城市湖泊气-水界面上的交换[J]. 湖泊科学, 2004, 16(3): 238 - 240.

[3] Bamford H A, Offenber J H. Diffusive exchange of PAHs

- across the air-water interface of the Patapaco river[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 2138 - 2144.
- [4] 魏科霞, 尹起范. 不同水体中挥发性卤代烃的对比[J]. 淮阴师范学院学报: 自然科学版, 2005, 4(2): 127 - 130.
- [5] 葛萍, 韩鸿印, 张俊刚, 等. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中苯系物[J]. 化学分析计量, 2005, 14(2): 32 - 33.
- [6] Gmehling J, Onken V. Vapor-liquid equilibrium data collection (Aqueous-organic Systems) [M]. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1981: 156 - 328.
- [7] Lyman W J, Rael W F, Rosenblatt D H. 化学性质估算方法手册[M]. 许志宏, 毛卓雄, 王乐珊, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1991: 333 - 334.
- [8] 戴干策, 陈敏恒. 化工流体力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 658 - 665.
- [9] 侯玲, 赵元慧, 赵晓明. 江河中有机污染物挥发速率的模拟和预测[J]. 环境化学, 1997, 16(4): 330 - 335.

Mass transfer properties of aqueous organic mixtures under conditions of purging

DENG Tao QU Yi-xin CHE Yao-kun

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The mass transfer rates of volatile organic solute from dilute aqueous solution to the atmosphere were determined using the methods of purging and weighing. The volatile organic solutes include alcohols, ketones, aromatics, esters, and halogenated hydrocarbons. The results show that the rates of mass transfer of halogenated hydrocarbons and aromatics are faster than those of ketones and esters, and those of alcohols are the slowest. The mass transfer rates were also calculated by a math model based on the two film model theory. The results of the experiments and calculations were in good agreement, which shows that the math model can be applied to such gas-liquid systems.

Key words: purge-blow; bubble; organic water solution; mass transfer rate

(上接第 60 页)

Heat resistance and corrosion resistance of epoxy-silicone based coatings

LI Hua ZUO Yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A heat-resistant and anti-corrosive coating has been developed for use in marine environments. The coating is made of epoxy silicone resin and fillers including titania, aluminum triphosphate, talcum powder and barium sulfate. The coating has excellent heat resistance and good anti-corrosive properties, and effectively resists marine corrosion at 320 °C. The influence of the different fillers on the heat-resistant and anti-corrosive properties of the coating was studied using electrochemical impedance spectroscopy.

Key words: epoxy silicone coating; heat-resistant; anti-corrosive