

大豆蛋白废水处理中泡沫分离过程的数学模型

杨向平, 刘元东, 席作家, 翟绪丽

(中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘 要 假设吸附过程始终处于平衡态、气泡大小均一以及每一个气泡均为正十二面体, 构建了泡沫分离过程的数学模型。模拟了液池中蛋白质在气液界面上的吸附过程和泡沫层中气泡的失水过程, 得出了富集比的表达式, 可用于分离效果的预测。经验证, 模型与实验条件下的泡沫分离过程基本符合。

关键词: 泡沫分离; 脱除率; 富集比; 数学模型; 大豆蛋白

中图法分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-5174(2008)01-111-05

泡沫分离法是以气泡作为分离介质来浓集表面活性物质的一种新型分离技术, 在工业污水处理方面有着独特的优势。其过程推动力为压缩气体, 能耗低, 不需要添加其它试剂, 操作条件温和, 在保证组分纯净的同时也降低了成本。

由于泡沫分离过程的复杂性和不稳定性, 以及影响因素的多样性, 现在理论上还没有一个严密推导的精确的操作方程。所以, 建立一个令人满意、实用的分离模型就显得非常重要。本文通过对泡沫分离传质过程的模拟, 以期能为分离装置的设计和操作参数的确定提供参数, 也使分离结果可以由简单的参数求得, 实现对分离效果的预测。

1 研究概况

蛋白质泡沫分离模型的研究一直受到人们的关注。最先是迈尔斯等人提出蛋白质泡沫分离的数学模型。伦纳德等人考虑了表面浓度因素, 简化了对普拉特边界的几何假设, 得到了经典的泡沫分离模型。Desai 与 Kumar^[1]考虑了液膜的变薄及泡沫液体含量随塔高的变化, 对泡沫中的气泡结构的几何关系进行了数学推导。谢继宏等^[2]详细分析了塔中泡沫在上升过程中的排液和聚并, 对液膜和 Plateau 边界中的液含量及蛋白质含量进行了衡算, 建立了分离过程传质的数学模型, 并用实验对模型进行了验证, 模型预测值与实验测定值基本吻合。

王立新等^[3]从泡沫的结构出发, 利用物料守恒原理, 建立了连续泡沫分离蛋白质过程的数学模型, 并对模型求解, 结合实验进行了验证。Anh V. Nguyen 和 Chi M. Phan 等^[4]则考虑了外界压力对液膜变薄的影响以及泡沫层的泡径分布及泡沫聚并。

Laurent Pilon, Raymond Viskanta^[5]研究了泡沫产生的机理, 并预测了泡沫生成的表面气速。R. C. Darton, S. Supino 等人^[6]的研究表明: 泡沫分离过程与描述等温吸附平衡的一种模型是十分一致的, 这种模型使塔中的每一层都达到质量平衡。到目前为止, 由于泡沫层中的变化很复杂, 对吸附过程的动力学研究还不深入, 以上所建立的模型都不能得到令人满意的效果。

2 泡沫的结构

在蛋白质的泡沫分离过程中, 泡沫结构由于其高度的复杂性一直以来是研究者们头疼的问题。研究者一般假设每个气泡是由与其它气泡共有的液膜和棱的交界构成的多面体。棱的交界处被称为普拉特边界(见图 1)。

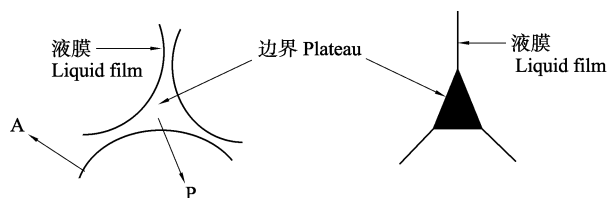


图 1 气泡中的液膜与 Plateau 交界

Fig. 1 Liquid film surrounding bubbles and Plateau borders

泡沫排液方式有 2 种情况: 根据拉普拉斯公式可知, P 处的压力小于 A 处, 液体会自动从 A 处流向 P 处, 结果导致液膜逐渐变薄。另外一种排液方式是构成液膜的液体重力的作用, 自动地沿气泡表面下降。在泡沫中, 气泡由于相互挤压产生变形, 成为不规则的多面体。气泡与气泡之间仅以薄膜隔开, 隔膜会因彼此压力不均或间隙液的流失等原因而发生破裂, 导致气泡间的聚并现象发生。

收稿日期: 2007-09-05; 收稿日期: 2007-12-17

作者简介: 杨向平(1960-), 男, 教授。E-mail: Coworkyang@126.com

由于气泡间的液体绝大部分是分布在 Plateau 交界里的液体,而这些液体最初是由泡沫从主体溶液中夹带出来的,其浓度约等于待分离蛋白质的底液浓度,所以泡沫层中夹带的液体越多,泡沫层整体的浓度就越小。

随着泡沫层的上升,液体被不断的排出,在重力作用下向塔的底部方向回流,吸附作用使得蛋白质在表面上的浓度越来越高,泡沫层中的整体浓度就越来越高。

3 模型的建立

3.1 泡沫分离过程的分析

根据泡沫分离的机理,分离过程主要有 2 个物理过程:表面活性物质吸附过程以及泡沫排水过程。前者决定了蛋白质的吸附量,而后者决定了泡沫的持液量。二者与泡沫中蛋白质的富集程度密不可分,是蛋白质泡沫分离模型中必须包含的 2 个影响因素。

3.1.1 蛋白质在液相中的吸附过程 由于气泡的鼓入产生了新的气-液界面,气泡在浮力的作用下向上运动,运动过程中,在气泡表面与主体溶液间发生吸附。这一过程包括溶质分子从紧挨着表面层的液层吸附到气泡表面,以及外层液层中的溶质分子扩散到次表面层中 2 个过程。可认为溶质分子吸附到气泡表面的过程是整个吸附过程的速度控制步骤,溶质分子在气泡表面的吸附遵循 BET 吸附模型。

3.1.2 泡沫层中的排水过程 气泡浮出液面后,在液面以上形成稳定的泡沫,随着空气的不断鼓入,新的泡沫不断生成,推动上层的泡沫沿泡沫塔上升,并夹带大量的液体,形成复杂的泡沫层。泡沫层中的气泡呈多面体形状,其夹带的液体分布在薄膜层和普拉特边界两部分中。薄膜层面积大,含液很少,吸附作用微小。因此,可假设蛋白质吸附到气液界面只发生在气泡沿液池上升的过程中,一旦气泡进入泡沫层则吸附作用停止。薄膜层向相邻的普拉特边界排水,使得普拉特边界的持液量远大于薄膜层,可近似认为泡沫层的持液量就是普拉特边界的持液量。

3.2 模型的基本假设

本文在前人工作的基础上,结合理想泡沫模型和对泡沫分离过程的简化分析,采用以下几个基本假设:

- (1) 所有气泡大小相等,均为正十二面体;
- (2) 气泡在泡沫塔中上升时是不会破裂的,即气泡是稳定的;
- (3) 泡沫中的液相分成 2 个区:厚度为常数的“表面区”和厚度不断变化的“主体区”。
- (4) 泡沫中主体相的组成与主体溶液的组成相同;
- (5) 整个泡沫层总持液量近似等于普拉特边界层的持液量;

(6) 吸附作用只发生在液池中,表面吸附是瞬间完成的。

3.3 模型的推导

3.3.1 液池中气液界面吸附作用的数学模型 根据多分子层 BET 吸附理论,假设气泡表面吸附的溶质分子分为两部分:气液界面吸附的第一层,其余各层看作为第二层。气泡表面吸附溶质的浓度 C_s 为以上两部分浓度 (C_{s1} , C_{s2}) 之和。

第一层的吸附速率可表示为:

$$\frac{dC_{s1}}{dt} = k_a C_b \theta_0 - k_d \theta_1 \quad (1)$$

式中 k_a —第一层的吸附常数;

k_d —第一层的解吸常数;

θ_0 —未吸附溶质分子表面部分所占总面积的分

数;

θ_1 —单分子层吸附部分所占总面积的分

数;由 Arrhenius 公式可得:

$$k_a = k_a^0 \exp \left\{ - \frac{E_a}{R T} \right\} \quad (2)$$

$$k_d = k_d^0 \exp \left\{ - \frac{E_d}{R T} \right\} \quad (3)$$

第二层的吸附速率可表示为:

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = k_{2a} C_b \theta_1 - k_{2d} \theta_2 \quad (4)$$

式中 k_{2a} —第二层的吸附常数;

k_{2d} —第二层的解吸常数。

当吸附达到平衡时,吸附速率和解吸速率相等,即 $k_a C_b \theta_0 = k_d \theta_1$,可得平衡常数为:

$$K_1 = \frac{k_a}{k_d} = \frac{k_a^0}{k_d^0} \exp \left\{ \frac{E_d - E_a}{R T} \right\} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{k_{2a}}{k_{2d}} \quad (6)$$

又因净吸附速率: $\frac{dC_s}{dt} = v_b \frac{dC_s}{dz}$, v_b 为气泡群终端速率。

$$\text{因此 } v_b \frac{dC_{s1}}{dz} = k_a \left[C_b \theta_0 - \frac{1}{K_1} \theta_1 \right], v_b \frac{dC_{s2}}{dz} = k_{2a} \cdot \left[C_b \theta_1 - \frac{1}{K_2} \theta_2 \right]$$

$$\text{故 } C_s = \frac{1}{v_b} \left[\int_0^L k_a \left[C_b \theta_0 - \frac{\theta_1}{K_1} \right] dz + \int_0^L k_{2a} \left[C_b \theta_1 - \frac{\theta_2}{K_2} \right] dz \right] \quad (7)$$

式中 v_6 可由 $v_b = v_1 + \frac{G}{A}$ 求得, v_1 为气泡在静止液体中上升的速度。

3.3.2 泡沫层中普拉特边界失水作用的数学模型

气泡进入泡沫层后,由薄膜层和普拉特边界两部分构成。据 Narsimhan 的研究,泡沫层中普拉特边界方

向是随机的,设 α 为普拉特边界与水平面的夹角,则处于 α 与 $\alpha + d\alpha$ 之间区域的普拉特边界的概率为 $2\sin\alpha \cdot \cos\alpha d\alpha$ [7]。

泡液界面处刚进入泡沫层单个气泡的持液量为: $V_1 = n_f A_f x_f + n_p A_p l$ 。泡沫向上运动的同时普拉特边界中的液体因受到重力作用,在其中向下运动。设 u_f 为泡沫主体垂直上升的线速度 (cm/s), u_s 为液体在静止的毛细管内下落的线速度 (cm/s), 则与水平面夹角为 α 的边界中液体下落的竖直分率近似为 $u_s \sin^2 \alpha$ 。

根据流体体积流率的定义,单个气泡在泡沫层中运动,其普拉特边界失水的体积为:

$$V_2 = \int_0^H \frac{1}{u_f} \int_0^\pi 2 u_s A_p n_p \sin^4 \alpha \cos \alpha d\alpha dz = \int_0^H \frac{2 u_s A_p n_p}{5 u_f} dz \quad (8)$$

薄膜层和普拉特边界中的吸附作用可以忽略不计,对气泡中吸附物质质量衡算,则:

$$n_f A_f x_f C_f + n_p A_p l C_p = (V_1 - V_2) C_{out} \quad (9)$$

式中, $C_f \approx C_s$, $C_p \approx C_b$, 则

$$C_{out} = \frac{n_f A_f x_f C_s + n_p A_p l C_b}{V_1 - V_2} \quad (10)$$

式中 l —普拉特边界长度, cm;

A_f —液膜表面积, cm^2 ;

A_p —普拉特边界横截面积, cm^2 ;

n_f —每个气泡液膜个数;

n_p —每个气泡普拉特边界个数。

根据前面的推导,富集比 $E = \frac{C_{out}}{C_b}$ 可以表示为

$$E = \frac{n_f A_f x_f C_s + n_p A_p l C_b}{(V_1 - V_2) C_b} \quad (11)$$

3.3.3 初始及边界条件

分离柱横截面积 $A = \pi R^2 = \pi \times 1.8^2 = 10.18 \text{ cm}^2$ 。

气泡直径 d 取 0.1 cm, 由哈伯曼实验测得的气泡终端速度与当量直径的关系图 [8] 查得 v_1 为 14 cm/s

在正十二面体中,从几何关系上考虑, n_f , n_p , A_f , l , R_b 之间存在如下定量关系:

$n_f = 6$, $n_p = 10$, $A_f = 1.152 R_b^2$, $l = 0.816 R_b$, (R_b 为气泡的半径)

薄膜层厚度 x_f 取 $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, r_p 近似等于 $d/2$ 即 0.05 cm 则:

$$A_p = \frac{(0.322 r_p + 1.732 x_f)^2 - 2.721 x_f^2}{0.644} \quad (12)$$

若 ε 取球形填料紧密堆积时的空隙率 0.26, 则

$$u_f = \frac{G}{A(1 - \varepsilon)} \quad (13)$$

u_s 通过 Navier-Stokes 方程求得:

$$u_s = \frac{\rho g A_p}{20 \sqrt{3} \mu} \quad (14)$$

3.3.4 液池中气泡表面浓度的影响因素 在式 (7) 中 K_1 , K_2 , k_a , k_{2a} , θ_0 , θ_1 , θ_2 是用来描述物质在气泡表面吸附快慢和吸附程度的参数,与物性、界面性质以及吸附时间有关。若忽略吸附时间的影响,则

$$C_s = \frac{L}{v_1 + G/A} (KC_b + K) \quad (15)$$

可知, C_s 正比于液池高度 L 、料液起始浓度 C_b , 反比于气体体积流量 G 。

3.3.5 泡沫失水体积的影响因素 在式 (8) 中, 设 u_s 只与物性有关, 由 Navier-Stokes 公式计算, 则:

$$V_2 = \frac{2}{5} u_s A_p n_p A (1 - \varepsilon) \frac{H}{G} \quad (16)$$

可知, V_2 正比于泡沫层高度 H , 反比于气体体积流量 G 。

3.3.6 富集比 E 的影响参数

由式 (11) 知,

$$E = \frac{n_f A_f x_f \frac{L}{v_1 + G/A} (KC_b + K) + n_p A_p l C_b}{\left[n_f A_f x_f + n_p A_p l - \frac{2}{5} u_s A_p n_p A (1 - \varepsilon) \frac{H}{G} \right] C_b} = \frac{n_f A_f x_f \frac{L}{v_1 + G/A} (K + K' C_b) + n_p A_p l}{\left[n_f A_f x_f + n_p A_p l - \frac{2}{5} u_s A_p n_p A (1 - \varepsilon) \frac{H}{G} \right]} \quad (17)$$

对于 1 个给定的系统而言,富集比与气体体积流量 G 、液池高度 L 、泡沫层高度 H 以及料液起始浓度 C_b 4 个因素有关,欲确定富集比,只需对这 4 个相关的重要因素进行准确的测定,就可以得到比较可靠的富集比的预测结果。

4 模型的分析

4.1 泡沫层高度对富集比的影响

由于实验设备方面的原因,暂时无法准确地定量失水平衡,因此仅从泡沫层高度和富集比的变化趋势来进行分析验证。实验数据来自文献 [9]。

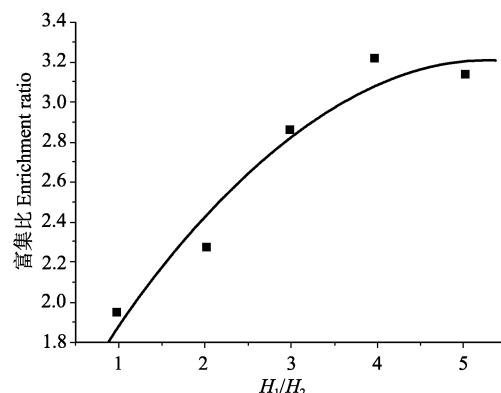


图 2 泡沫层高度对富集比的影响

Fig. 2 Effect of foam height on enrichment ratio

由图2可见,富集比随泡沫层高度增加而呈现出增大的趋势。气泡进入泡沫层的初期,在重力的作用下不断失水,此时持液量较大,液体向下滑落的速度几乎不变。当泡沫层失去大部分水后,液体向下滑落的速度开始明显减小,直至失水平衡时这一速度为零。此时,富集比与泡沫层高度应是一条逐渐趋近于某个定值的渐进线。当失水到达平衡后,气泡由于壁变薄而易于破裂,因此随着泡沫层高度继续增大,泡沫破裂和聚并现象加剧,出现明显内回流,使原本富集在气泡表面的表面活性分子重新回到原料液中,故富集比会随着泡沫层增高而减小。本图基本上与这一趋势相吻合。

4.2 料液初始浓度对富集比的影响

由图2知,随着原料液初始浓度增大,富集比逐渐减小,与实验值基本符合。在料液浓度较低时,产生的泡沫不稳定,容易破裂,使吸附到气泡表面的表面活性分子重新回到主体溶液中,而模型中没有考虑到这一因素,故理论值在料液浓度较低时偏高。

4.3 气速对富集比的影响

从图3、图4可知,根据模型计算的理论与实验值变化趋势基本保持一致,但理论值略高于实验值。因为当气速增大时,气泡的直径也会随之增大。气速较大时,气泡的直径与模型中使用的气泡直径0.1 cm相差较大,同时大气泡与小气泡的表面性质也有明显差异,致使理论值偏高。

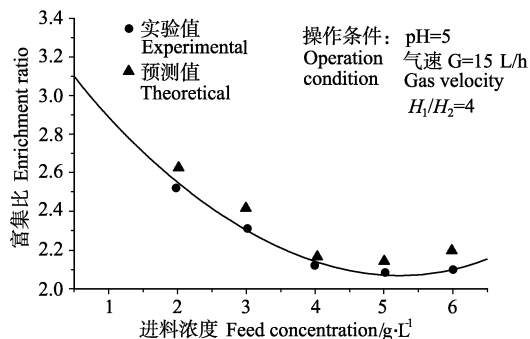


图3 料液初始浓度对富集比的影响

Fig. 3 Effect of initial feed concentration on enrichment ratio

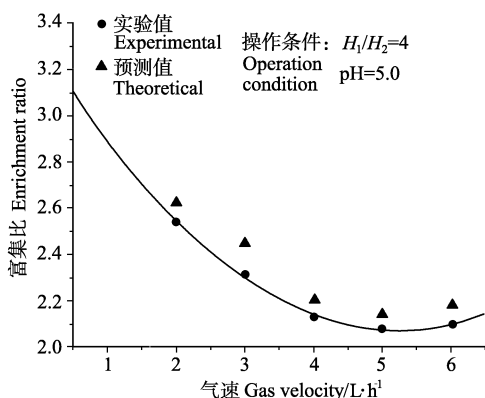


图4 气速对富集比的影响

Fig. 4 Effect of gas velocity on enrichment ratio

综上所述,通过对泡沫吸附分离过程的分析简化,得到了蛋白质分子在液池中吸附于气液界面上和泡沫层中气泡失水过程的数学模型,并推导出了富集比 E 的数学表达式,用来预测各影响因素分离效果的影响。经过实验与模型的验证发现,模型基本能反应吸附分离过程的本质,在正常的气速、合适的泡沫层和液池高度、较低进料浓度、泡沫层为完全失水的条件下与实验值较为符合,可满足一般实验预测的需要。

5 结语

假设吸附过程始终处于平衡态、气泡大小均一以及每一个气泡均为正十二面体,构建了泡沫分离过程的数学模型,该模型较以前发表的模型,在理论上更加完善,并对次要因素进行了简化。用该模型模拟了蛋白质分子吸附过程和气泡的失水过程,得出了富集比的表达式,可基本准确地用于分离效果的预测。可以看出,对于吸附过程的简化是合理的。如果完善地表达泡沫的聚并和破裂,在理论上将更加合理。

主要符号表

- A —分离柱横截面积, cm^2
- L —液池高度, cm
- A_f —液膜表面积, cm^2
- n_f —每个气泡液膜个数
- A_p —普拉特边界横截面积, cm^2
- n_p —每个气泡普拉特边界个数
- C_b —柱内液体浓度, mg/L
- R_b —气泡的半径, cm
- C_s —表面浓度, mg/cm^2
- u_f —泡沫主体垂直上升线速度, cm/s
- C_{s1} —第一层表面浓度, mg/cm^2
- u_s —液体毛细管内下落线速度, cm/s
- C_{s2} —第二层表面浓度, mg/cm^2
- V_1 —单个气泡持液量, cm^3
- d —气泡直径, cm
- V_2 —单个气泡排放量, cm^3
- G —气体体积流量, mL/min
- x_f —薄膜层厚度, cm
- H —泡沫层高度, cm
- ε —空隙率
- k_a —第一层的吸附常数
- ρ —液体密度
- k_{2a} —第二层的吸附常数
- μ —液体粘度
- k_d —第一层的解吸常数
- θ_0 —空白表面占总面积的分数
- k_{2d} —第二层的解吸常数

θ_1 —单分子层占总面积的分数
 K, K' 吸附常数
 v_b —气泡群终端速率, cm/ s

参考文献:

[1] Dilip Desai , Rajinder Kumar. Liquid holdup in hemi-batch cellular foams[J]. Chemical Engineering Science, 1983 , 38(9) : 1525-1534.

[2] 谢继宏. 大豆蛋白质的泡沫分离研究 . 泡沫精馏过程的数学模型 [J]. 华东理工大学学报, 1997 , 23(3) : 275-280.

[3] 王立新, 石红, 欧阳藩. 连续泡沫分离蛋白质[J]. 过程工程学报, 1996 , 17(4) : 343-347.

[4] Anh V Nguyen , Chi M Phan , Geoffrey M Evans. Effect of the bubble size on the dynamic adsorption of frothers and collectors in flotation [J]. International Journal of Mineral Processing , 2006 , 79(1) : 18-26.

[5] Laurent Pilon , Raymond Viskanta. Minimum superficial gas velocity for onset of foaming [J]. Chemical Engineering and Processing , 2004 ,43(2) : 149-160.

[6] Darton R C , Supino S , Sweeting KJ. Development of a multistaged foam fractionation column [J]. Chemical Engineering and Processing , 2004 , 43(3) : 477-482.

[7] Akira Suzuki , Kazuki Yasuhara , Hideshi Seki , et al. Selective foam separation of binary protein solution by SDS complexation method [J]. Journal of colloid and interface science , 2002 , 253(3) : 402-408.

[8] 戴干策, 任德呈. 化学工程基础 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1991: 92.

[9] 刘元东. 泡沫分离法处理大豆蛋白废水的研究 [D]. 东营: 中国石油大学, 2007: 25-44.

Foam Fractionation Model of Soy Protein Wastewater Treatment

YANG Xiang-Ping , L IU Yuan-Dong , XI Zuo-Jia , ZHAI Xu-Li
(School of Chemistry and Chemical Engineering , China University of Petroleum , Dongying 257061 , China)

Abstract: A mathematic model of foam fractionation was set up based on the following assumptions: adsorption equilibrium , same bubble size and regular dodecahedron model of real bubbles. The adsorption process of soy protein molecules at the gas-liquid interface and water-loss process in the foam layer were simulated. A formula of the enrichment ratio was deduced to predict the separation effect. The simulation results agreed well with experimental data. The main reason causing deviations was the over-simplification of the model due to ignoring bubble coalescence.

Key words: foam fractionation ; removal efficiency ; enrichment ratio ; mathematic model ; soy protein

责任编辑 徐 环