

文章编号: 1674- 6139(2011) 06- 0044- 04

液中放电等离子体降解 TNT 废液数学模型研究

陈向东¹, 王佑君¹, 侯立安²

(1. 第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025; 2. 第二炮兵工程设计研究院, 北京 100000)

摘要: 文章采用液中放电等离子体降解 TNT 废液, 影响降解的因素为放电时间、放电电压、电极间距、气流量、初始浓度、初始电导, 采用了无因次方法对降解效率与影响因素之间进行了关联, 建立了降解过程的数学模型, 并对数学模型进行了分析, 得出的结论是: 模型方程的置信度为 0.71, 方程回归系数都显著不等于零, 所求的模型是实用的, 这为下一步的放大改进工作奠定了良好的基础。

关键词: 等离子体; 降解; 数学模型; 无因次

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Mathematical Model of the Degradation of TNT Wastewater

by Electro- hydraulic Discharge Plasma

Chen Xiangdong¹, Wang Youjun¹, Hou Lian²

(1. Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

(2. Second Artillery Engineering & Designing Academy, Beijing 100000, China)

Abstract This paper adopts electro- hydraulic discharge plasma to degrade TNT wastewater. The influencing factors include discharge time, peak voltage, electrode distance, airflow, initial solution concentration, initial solution conductance. Mathematical model of degradation was established using dimensional analysis through relating main influence factors. This study indicates that similitude quotient of the mathematical model is 0.71; regression quotient is obviously not equal to zero. The mathematical model requested is practical and it provides a good foundation for further work of magnified experiment.

Key words plasma; degradation; mathematical model; dimensional analysis

处理有机废液的方法归纳起来有两类: 生化法和物理化学法。但这两者都有利弊, 生物法处理有机废液需要较大的场地, 处理周期长, 降解缓慢, 但费用相对较少; 现有的物理化学法, 例如辐射、化学中和、沉淀吸附等降解技术, 虽然处理效果较好, 但成本较高。目前, 以羟基自由基作为氧化剂的高级氧化技术成为处理有机废液的一种新型物化法正逐步受到人们的青睐。现有的高级氧化法有湿式氧化法、超临界氧化法、电催化氧化法、超声波氧化法、液中放电等离子法等, 在众的高级氧化法中, 液中放电等离子体 (高压脉冲放电等离子体) 技术因其融合了紫外光降解、高温热解、高能电子轰击、自由基

氧化等多种效应而备受人们的关注^[1-2]。

目前, 世界虽处于平时时期, 但高技术的局部战争从未停止过, 现代高技术条件下的局部战争必须依赖强大的军事工业。这些军事工业产生和排放的废水中含有梯恩梯、地恩梯、黑索今等剧毒物质, 这些物质化学性质稳定, 生物降解性差, 对环境造成的危害较大。同时, 部队每年淘汰的导药也需要处理, 所以开展处理以 TNT 为代表的弹药废水的研究, 具有重要的意义。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验装置主要由三部分组成, 高压脉冲发生装置、水处理反应器和气体发生装置。高压脉冲发生装置是自制设备, 是为整套设备提供高压电能的, 由高压变压器、调压变压器、整流器、限流电阻、储能电容和辅助间隙组成, 如图 1 所示。水处理反应器也

收稿日期: 2010-12-01

作者简介: 陈向东 (1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事武器系统装备技术保障工作。

通讯联系人: 王佑君

为自制设备,是底部直径为 250 mm、高 500 mm、壁厚为 4 mm 的钢体,有效容积为 10 L,内有搅拌装置、电极固定装置、电极距离调节装置和相应的电绝缘装置。电极形状为针状电极,材质为不锈钢。气

体发生装置为 OZ-10G 型臭氧发生器以及相应的管路连接装置,即可产生臭氧,也可排放空气,亦在研究不同气源对降解的影响。反应器与气源装置的示意图如图 2 所示。

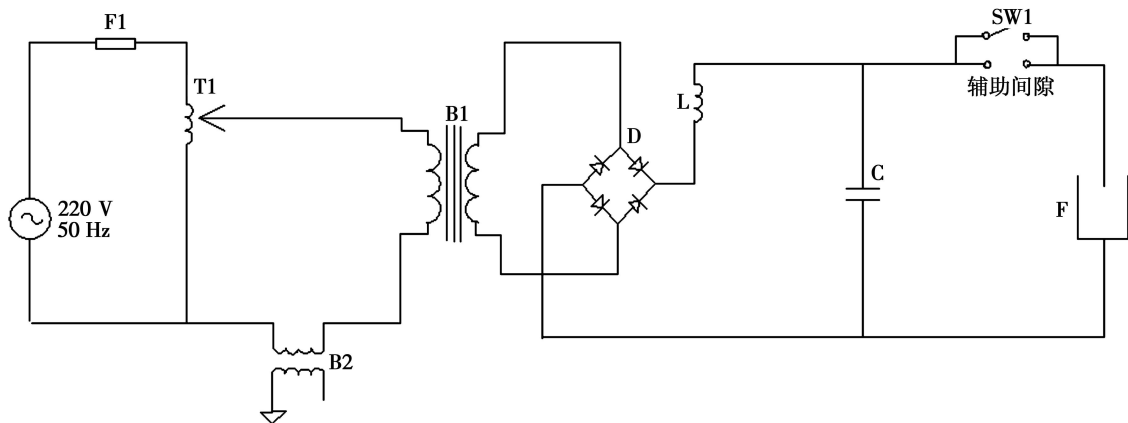


图 1 高压脉冲发生装置

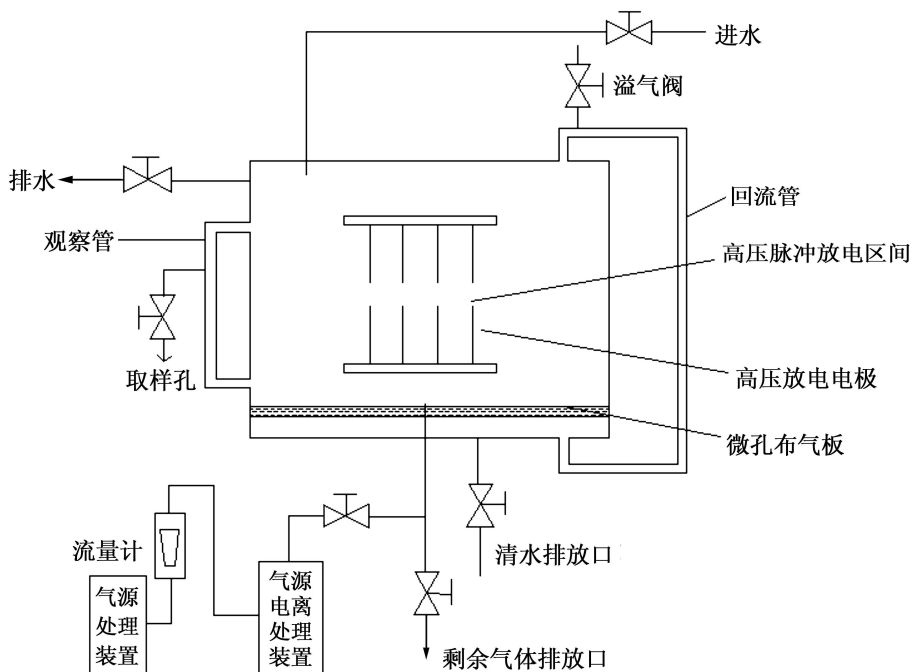


图 2 气源与反应器示意图

1.2 仪器与试剂

主要仪器: DDS-320 精密电导仪; FA2004A 电子天平; OZ-10G 臭氧发生器; ADP-2-75G-01 实验纯水机; Orion828 型 pH 计; S-53 分光光度计; 玻璃棒、烧杯等其他必备仪器。

主要试剂: TNT (分析纯); HCl (分析纯); NaCl (分析纯); NaOH (分析纯)。TNT 浓度的测定采用亚硫酸分光光度法^[3], 检测波长为 420 nm。

2 降解数学模型的建立

2.1 建立数学模型方法的选取

影响液中放电等离子体降解的工艺参数较多, 主要因素有放电时间、放电电压、电极间距、初始浓度、初始电导、气流量。本文从数学的角度来分析, 试图建立诸因素影响降解过程的数学模型。建立数学模型的目的是为了能够更好地预测降解的进程, 以供设计、放大、改进或进一步调整科研思路。

建立数学模型的方法有很多, 本文采用因次分

析法来建立模型。因次分析法^[4]是工程技术中一种有力的科学方法,在有些工程情况下,描述物理过程无法用微分方程进行表述,这时只能求助于因次分析方法了。在处理多因素影响的研究对象时,为了提高试验效率,可忽略次要的因素,利用因素分析方法,将几个因素组合起来,组成数目少的多的几个试验变化参数(无因次群),从而大大减少试验的次数,从而优化数据处理工程,得到简约的数学表达式。因此,因次分析法已在工程应用领域中广泛应用了^[5-6]。

降解率是由诸因素影响确定的,将降解率与诸因素之间可以表达为以下关系式:

$$\gamma = f(t, V_i, d, \rho, K, Q) \quad (1)$$

其中各个参数字母代表的意义与其量纲如表 1 所示。

$$[T]^0 [M]^0 [L]^0 [A]^0 = \kappa [T]^a \cdot [ML^{-2}T^{-3}A^{-1}]^b \cdot [L]^c \cdot [ML^{-3}]^d \cdot [A^2T^3L^{-3}M^{-1}]^e \cdot [L^3T^{-1}]^f \quad (3)$$

根据量纲一致原则,则又可变为如下四式:

$$[T]^{a-3b+3e-f} = [T]^0 \quad a-3b+3e-f=0 \quad (4)$$

$$[M]^{b+d-e} = [M]^0 \quad b+d-e=0 \quad (5)$$

$$[L]^{2b+c-3d-3l+3f} = [L]^0$$

$$2b+c-3d-3e+3f=0 \quad (6)$$

$$[A]^{2e-b} = [A]^0 \quad 2e-b=0 \quad (7)$$

联立(4) - (5)式,将 a, b, c, d 用 e, f 来表示,则转变为: $a = f - 3d, e = -d, b = -2d, c = 4d - 3f$, 将这些表达式代入(2)式得,

$$\gamma = \kappa \cdot t^{-3d} \cdot V_i^{2d} \cdot d^{4d-3f} \cdot \rho^{-d} \cdot K^{-d} \cdot Q^f \quad (8)$$

归纳指数相同项可得:

$$\gamma = \kappa \cdot \left(\frac{Q}{d^3} \right)^f \cdot \left(\frac{d^4 \rho K}{t^3 V_i^2} \right)^d \quad (9)$$

从(9)式中可知,即印证了上文所说的有 2 个无因次群,即 $\left(\frac{Q}{d^3} \right)$ 和 $\left(\frac{d^4 \rho K}{t^3 V_i^2} \right)$ 。

2 2 数学模型的建立

将(9)式两边取对数,则变为如下式:

$$\ln \gamma = \ln \kappa + f \cdot \ln \left(\frac{Q}{d^3} \right) + d \cdot \ln \left(\frac{d^4 \rho K}{t^3 V_i^2} \right) \quad (10)$$

其中: $\ln \kappa, f, d$ 为待求系数,接下来的工作是如何求取这三个系数。

令 $\ln \gamma = Y_i$

$$X_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & \ln \left(\frac{Q}{d^3} \right)_{12} & \ln \left(\frac{d^4 \rho K}{t^3 V_i^2} \right)_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \ln \left(\frac{Q}{d^3} \right)_{12} & \ln \left(\frac{d^4 \rho K}{t^3 V_i^2} \right)_{1j} \end{bmatrix},$$

表 1 试验参数的国际单位与量纲

试验参数	国际单位	量纲
放电时间 t	s	T
放电电压 V_i	V	$ML^2T^{-3}A^{-1}$
电极间距 d	m	L
气流量(臭氧) Q	m^3/s	L^3T^{-1}
初始浓度 ρ	kg/m^3	ML^{-3}
初始电导 K	S/m	$A^2T^3L^{-3}M^{-1}$

如表 1 所示含有的量纲有质量 M, 长度 L, 时间 t, 电流强度 A。根据因次分析的泊金汉定理可知,表中有 6 个自变量,基本量纲有 4 个,则能出现 2 个无因次群。在化学工程中常用幂次方程来逼近代求函数,现将(1)式转变为(2)式:

$$\gamma = \kappa \cdot t^a \cdot V_i^b \cdot d^c \cdot \rho^d \cdot K^e \cdot Q^f \quad (2)$$

其中: γ 为降解率, κ 为函数系数,现将各个参数的量纲带入(2)式得:

$$b_i = [\ln \kappa \quad f \quad d],$$

则式(10)可变为:

$$Y_i = X_{ij} \cdot b_i^T \quad (11)$$

则:

$$b_i^T = (X_{ij}^T X_{ij})^{-1} \cdot X_{ij}^T Y_i \quad (12)$$

试验次数大于未知数个数,则求待求系数 $\ln \kappa, f, d$ 变为多元线性回归求解问题^[7-8]。数据如表 2 所示,通气量为相同值 300 ml/min,在实验中 V_i, d, K, Q, ρ, t 的单位分别为 KV、cm、 $\mu S/cm, ml/min, mg/L, min$ 。

2 3 数学模型的求解与分析

运用 matlab 数值分析软件中的 regress 命令,求解相关参数,得:

b=

1.315 4

-0.529 4

-0.424 6

bint=

-0.214 3 2.845 2

-0.837 1 -0.221 7

-0.577 5 -0.271 7

stats=

0.712 5 23.547 9 0.000 0 0.055 3

b 是对回归系数的最小二乘估计; bint 是回归系数的 95% 置信度的置信区间; state 是检验计量,其中第一个值为回归方程的置信度,第二个值为 F 统计量,第三个值是与 F 统计量相应的 P 值,如果 F 很大而 P 很小,说明回归系数不为 0。

根据 matlab 中 regress 命令中 b 的计算结果, 则数学模型的表达式为:

$$\ln Y = 1.3154 + (-0.5294) \cdot \ln \left(\frac{Q}{d^3} \right) + (-0.4246) \cdot \ln \left(\frac{d^4 K}{t^3 V_i^2} \right)$$

根据 bint 的计算结果, 则 lnK, f d 的 95% 置信

度的置信区间分别为 [- 0.214 3, 2.845 2], [- 0.837 1, - 0.221 7], [- 0.577 5, - 0.271 7]。根据 state 的计算结果, 可得建立的数学模型的置信度为 0.712 5, 因为 23.574 9 ≥ 0.000 0, 则可得回归系数不显著为 0。综上可知, 建立的数学模型是实用的。

表 2 各个参数取值一览表

序号	V_i	d	K	Q	ρ	t	Y_i	X_{i1}	X_{i2}	X_{i3}
1	24	2	157	300	100	10	- 1.74	1	5.93	- 0.82
2	24	2	157	300	100	20	- 1.24	1	6.60	- 2.90
3	24	2	157	300	100	30	- 0.83	1	7.02	- 4.12
4	24	2	157	300	100	40	- 0.60	1	7.31	- 4.98
5	24	2	157	300	100	50	- 0.39	1	7.53	- 5.66
6	32	3	157	300	100	10	- 1.43	1	4.71	0.21
7	32	3	157	300	100	20	- 0.93	1	5.40	- 1.86
8	32	3	157	300	100	30	- 0.57	1	5.80	- 3.07
9	32	3	157	300	100	40	- 0.37	1	6.10	- 3.94
10	32	3	157	300	100	50	- 0.23	1	6.31	- 4.61
11	24	2	573	300	50	40	- 0.50	1	7.31	- 4.38
12	24	2	573	300	50	50	- 0.40	1	7.54	- 5.05
13	24	3	573	300	70	40	- 0.40	1	6.10	- 2.42
14	24	3	573	300	70	50	- 0.26	1	6.31	- 3.10
15	32	2	573	300	50	40	- 0.39	1	7.31	- 4.96
16	32	2	573	300	50	50	- 0.30	1	7.53	- 5.63
17	32	3	573	300	70	40	- 0.35	1	6.10	- 3.00
18	32	3	573	300	70	50	- 0.23	1	6.32	- 3.67
19	40	2	573	300	50	40	- 0.36	1	7.31	- 5.40
20	40	2	573	300	50	50	- 0.28	1	7.53	- 6.01
21	40	3	573	300	70	40	- 0.33	1	6.10	- 3.42
22	40	3	573	300	70	50	- 0.26	1	6.31	- 4.32

3 结论

(1) 本文所采用无因次法建立数学模型的置信度达到了 0.71 左右, 回归系数不显著的等于零, 则可认为所求的回归方程是实用的, 基本上能满足此后工作预测的需要, 且为下一步的放大实验奠定了数学基础。

(2) 高压脉冲放电等离子体是一门新兴的交叉学科, 本文从数学的角度对降解进行了建模研究, 更深层的物理和化学降解机理需要更多的学者去研究。

参考文献:

[1] Sun B., Sato M., Clements J. S. Optical study of active species produced by pulsed streamer corona discharge in water [J]. J. Electrostatics, 1997, 39: 189- 202

[2] Sun B., Sato M., Clements J. S. Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 509- 513

[3] GB/T 13905- 92 梯恩梯的测定 - 亚硫酸钠分光光度法 [S]. 1992

[4] 谢安国, 聂红. 因次分析 π 定理的应用理论问题 [J]. 鞍山钢铁学院学报, 1997, 20(5): 4- 9

[5] 赵望达, 李洪, 徐志胜, 等. 基于因次分析的隧道火灾临界风速研究 [J]. 铁道科学与工程学报, 2009, 6(6): 18- 23

[6] 张海, 张以都. 冲击波破碎机冲击时间的因次分析及数值仿真研究 [J]. 中国机械工程, 2006, 11(6): 563- 565

[7] 朱军. 线性模型分析原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2000

[8] 汪荣鑫. 数理统计 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1986