

第3部分 材料与环境工程模块

教学目标

通过综合运用生物化学反应、高分子膜材料分离技术等处理手段,能够由污染水中生产出满足电子工业水质要求的高纯水。实验装置反映以膜分离为代表的新材料技术在化学工程领域的应用,体现膜分离技术操作条件温和、能耗低、无污染的绿色分离技术特点。选取染色溶液体系进行分离实验,直观性强,学生印象深刻,易于理解和掌握。通过本部分实验研究可提高学生利用现有技术解决实际问题的能力,培养学生针对复杂过程问题设计实验方案,在测定过程参数的基础上进行实际系统设计,提高学生解决工程问题的综合能力。

实验内容

第3部分实验由三种化工技术综合而成:生物法处理工业污染水、环流型气液接触反应器、膜分离技术。体现现代化工向集成化、节能化发展的趋势,达到提高学生创新能力目的。通过系列反应、分离等处理过程,从污染水生产出满足电子工业水质要求的高纯水。

实验7 气升式环流生物反应器实验

实验8 超滤膜分离实验

实验9 电渗析制备去离子水实验

实验10 反渗透法制备超纯水实验

实验 7 气升式环流生物反应器实验

1. 实验目的和内容

通过本实验的教学,建立以下基本概念并掌握相关的技能:

(1) 环境化工的基本点:在消除环境污染的同时使现有资源得以再生和利用。

(2) 化工集成技术基本点:几种技术进行有效交叉和组合,可以达到取长补短、强化过程效率、节省能耗的目的。

(3) 学习和掌握气升式环流反应器的基本原理,了解主要设备构成及其操作方法。

本实验内容包括:

(1) 研究气升式环流反应器中气含率、环流液速对溶氧过程的体积传质系数的影响规律。

(2) 研究聚并体系和非聚并体系的流体力学与传质特征。

(3) 观测活性污泥法降解有机污染物的规律。

(4) 观察菌体的形态与结构。

2. 实验原理

气升式环流反应器是在传统的鼓泡塔基础上发展起来的一种新型反应器。按结构可以分为内环流和外环流反应器两种形式(见图 3-1)。内环流反应器还可以根据液体的流动方向分为中心进气方式和环隙进气方式,本实验采用内环流气升式中心进气的反应器。在环流反应器内部无机械搅拌装置,而是在传统的鼓泡塔中加入导流筒(或折流板)或外接环流管。当气体通过气体分布器进入中心导流筒后,造成管内流体密度比管外低,在静压差和进入气体的动量作用下,使液体携带气泡在反应器内循环流动,从而达到良好的气液混合。它具有以下特点:

(1) 流向稳定,流动损失小,循环流动规则,混合良好;

(2) 结构简单,无运转及密封部件,易于密封,并降低了能量消耗;

(3) 气含率高,气液接触好,气液间的传质速率高;

(4) 由于流体在反应器内的高速环流,对于气-液-固三相体系,固体颗粒或细

胞菌团都可以在反应器内悬浮并均匀分布；

(5) 由于液体循环流动,使流体传热速率提高,反应器内温度分布均匀且易于控制；

(6) 由于有规则的循环流动及匀称的动量传递性质,作为生化反应器时,它对生物体的剪切力小。

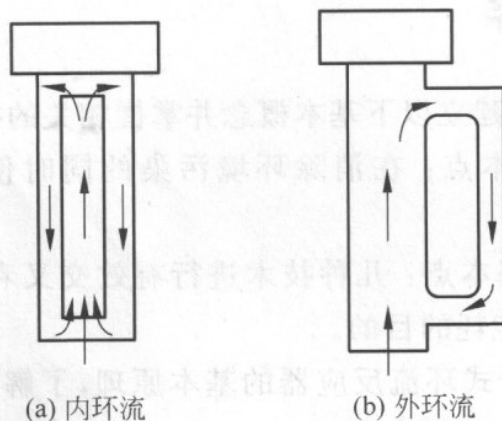


图 3-1 气升式环流反应器结构示意图

活性污泥是充满微生物的絮状泥粒。在泥粒中充满各种各样的微生物,包括细菌、霉菌、原生动物和后生动物,如轮虫、昆虫的幼虫和蠕虫等,它们相互联结成一条食物链。细菌和霉菌能分解复杂的有机化合物,通过自身的增殖,产生作为原生动物食料的细胞质。原生动物又被后生动物所消耗。后者也可以直接依靠分解者生活。可以利用活性污泥的这种特性来处理各种有机废水。活性污泥法是目前有机废水生物处理的主要方法。活性污泥的活性与污泥浓度、溶氧量有直接关系。由于环流反应器有溶氧高的特点,本实验研究环流反应器和活性污泥生物法降解 COD 相耦合的过程规律,学习和掌握一般性实验方法。

3. 实验部分

1) 实验仪器、试剂和装置

实验仪器: 环流反应器、溶氧仪、电导率仪、计算机数据采集装置、COD 反应器、分光光度计、显微镜、抽滤装置。

试剂: 消解剂、催化剂、乙醇、葡萄糖、去离子水。

实验装置如图 3-2 所示。本实验装置主体是硼硅玻璃制成的圆柱形透明玻璃塔。在塔的顶部有一个扩大段,它的作用是使塔内曝气过程中产生的泡沫在此段破碎,以免溢出塔外。在塔的底部装有新型微孔分布器,作用是使进入塔内的气体

变成细小的气泡,曝气气体经微孔分布器进入曝气塔。在曝气塔内可加装一个或多个导流筒,使之成为一个环流曝气塔。在装置内不同位置放置电极探头进行测量,由计算机实时采集数据。

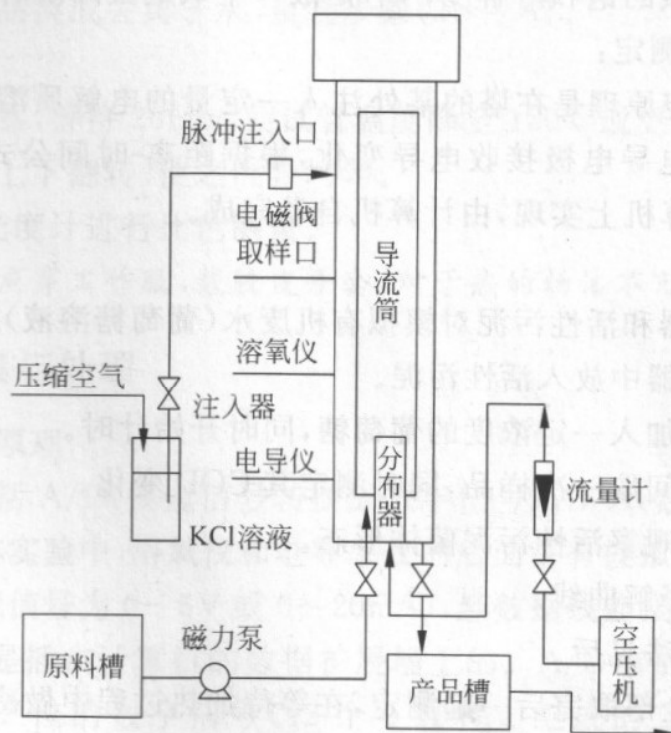


图 3-2 气升式环流反应器流程图

2) 实验内容

(1) 冷模实验

冷模实验是研究反应器流体力学性质的实验。实验需要测定两个参数,一个是反映反应器传质性质的体积传质系数 K_{La} ,另一个是反映反应器流动性质的环流液速。具体步骤如下。

① 体积传质系数的测定:

- 向塔内注入一定量的水(略微没过导流筒即可),等塔内溶氧平衡。
- 从某一时刻开始,打开通气装置,通入一定流量的空气,同时记录溶氧随时间的变化曲线。
- 关闭气体,等塔内溶氧恢复到通气前的状态。
- 改变通气量重复记录溶氧变化曲线。
- 关闭气体。
- 通过记录曲线计算体积传质系数 K_{La} 。
- 改变实验体系(加入微量乙醇)重复以上实验。

体积传质系数可以根据下面的公式计算：

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_s - C_L) \quad (3-1)$$

式中： C_s 是液体中氧的饱和溶解度； C_L 是液体中氧的实际溶解度。

② 环流流速的测定：

环流流速的测定原理是在塔的某处注入一定量的电解质溶液，同时在注入口的下流方向放置一电导电极接收电导变化，根据距离-时间公式可以得到液体速度。具体步骤在计算机上实现，由计算机自动完成。

(2) 热模实验

利用环流反应器和活性污泥对模拟有机废水(葡萄糖溶液)进行降解实验。

① 在环流反应器中放入活性污泥。

② 在某时刻加入一定浓度的葡萄糖，同时开始计时。

③ 每隔一定时间取一次样品，同时测定其 COD 变化。

④ 在间隔时间观察活性污泥菌体形态。

⑤ 绘制 COD 降解曲线。

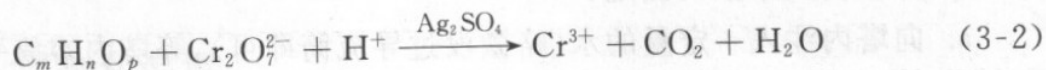
COD 的测定方法见后。

建议：将样品全部取完后一起测定，在等待加热过程中做冷模实验。

3) 操作方法

为了有效地解决水质污染问题，需要通过一些水质指标了解污染的程度。当前根据不同的水质要求，主要有以下几个衡量水质的指标：① pH 值；② 悬浮物；③ 化学需氧量(COD)；④ 生物需氧量(BOD)；⑤ 有毒物含量；⑥ 颜色和浊度等。

其中，COD 是很常用的指标。COD 是指在严格规定的条件下，水中有机物与强氧化剂(重铬酸钾)作用所消耗的氧量，单位是 mg/L。它是直接反映水污染程度的重要指标。重铬酸钾与污水中有机物的化学反应如下：



其中硫酸银为催化剂。

当水中 Cl^{-1} 多于 30mg/L 时，由于 Cl^{-1} 也会被重铬酸钾氧化而生成氯气，且 Cl^{-1} 还会与硫酸银反应产生氯化银沉淀，此时需要加入硫酸汞以屏蔽 Cl^{-1} 。

COD 的测定方法有多种，其中比较常用的是比色和滴定方法。本实验可以采用 Hach COD 反应器和比色的方法实现 COD 的测定。操作步骤如下：

(1) 取 100mL 样品放在混合器上混合 20s，使之均匀。

(2) 打开 COD 反应器，预热至 150℃，将塑料挡板置于反应器前。

(3) 选择适当的 COD 测量范围,取出对应的 COD 反应小瓶,旋开螺帽。

(4) 倾斜小瓶至 45° ,滴入待测样品,消解剂及催化剂,旋紧螺帽。

(5) 轻轻上下翻转小瓶,使之混合均匀。

(6) 将待测样品换成去离子水,重复步骤(3)~(6)。

(7) 加热 2h。

(8) 关闭反应器,等待 20min,使试管温度降至 120°C 或更低。

(9) 取出轻轻上下翻转,使之混合均匀。

(10) 用分光光度计进行比色测量。

注意:操作时应穿工作服,戴胶皮手套,对于热的物体不可直接用手去触摸。

4) 实验数据采集与处理

(1) 数据采集原理

数据的采集包括 A/D(模拟信号转换成数字信号)、D/A(数字信号转换成模拟信号)两部分。在本实验中,溶氧仪和电导率仪的后面都有模拟信号输出(电压或者电流输出,标准模拟信号为 $0\sim 5\text{V}$ 或 $0\sim 20\text{mA}$),经数据线连接到数据采集卡(A/D 卡)上,数据采集卡是插在计算机的数据扩展槽上的。A/D 卡的作用就是将输入的标准信号转换成 12 位的数字信号(12 个 0 或者 1 组成的二进制数,即可分辨 $1/4095$)。转换成的数字信号被计算机在指定地址(板卡地址)读取,再经数据处理程序处理,最后通过输出设备显示出来。另外,计算机还可以通过 D/A 转换实现对流程等的控制,具体是计算机在指定地址(板卡地址)发送一个指令(比如数字 1),D/A 卡将这个信号转换成模拟信号(电压或者电流),发送到控制开关上(比如继电器),控制开关在接收到电压或者电流信号的变化后,执行一定的操作(比如继电器通/断)。

(2) 数据记录表格

① 溶氧浓度 $C(\text{mg/L})$ 随时间 $t(\text{s})$ 变化数据表格

体系 _____; 气流量 _____; 环流液速 _____

时间 t/s									
溶氧浓度 $C/(\text{mg/L})$									

② 吸光度及 COD

样品序号					
取样时间/min					
吸光度 A					
COD/(mg/L)					

(3) 数据处理要求

① 计算体积传质系数 K_{La} (冷模)。

② 记录 COD 变化曲线(热模)。

③ 原始数据不准使用铅笔记录。

④ 保留原始数据,其他人不用誊抄。

⑤ 原始数据需有辅导教师签字。

4. 实验讨论题

(1) 体积传质系数 K_{La} 与哪些因素有关?

(2) 聚并体系与非聚并体系的特征是什么?

(3) COD 降解主要受哪些因素影响?

(4) 分析气升式环流反应器优缺点,简述其发展趋势。

附 1

COD 测定所需消解剂配方

KCr_2O_7 10.216g, $HgSO_4$ 17.0g, 浓硫酸 250mL, 加去离子水至 1000mL (先用 500mL 将固体溶解, 再加硫酸, 最后添加至 1000mL)。

COD 测定所需催化剂配方

$AgSO_4$ 10.7g, 加浓硫酸至 1000mL。

COD 分析样品

取样 2.5mL, 加消解剂 1.5mL, 催化剂 3.5mL。做实验时可以按比例添加。

附 2 分光光度计使用说明

国产 722S 是一种简单易用的分光光度计, 精确度不是很高, 但操作方便。具体使用方法如下:

(1) 打开主机, 预热 30min。

(2) 通过波长调节旋钮设定波长。

(3) 置入空白溶液到比色皿托架上。

(4) 调节透光率 100% 和 0%。调零时, 打开试样盖(关闭光门), 然后按[0%]键, 即能自动调整零位; 调 100% 时, 将空白样品置入光路中, 关闭试样盖, 按[100%]键, 此时再打开光路, 看是否还是 0%, 如不是, 再重新调整, 直到分别是

0%和100%为止。

(5) 按[mode]键,选择显示方式(吸光度 ABS 和透光率 TRANS)。

(6) 放入样品,读出数据。

注意 1: 不可直接用手触摸比色皿的光面,如不小心触碰,应用镜头纸轻轻擦去污垢,然后放入酒精中浸泡,切忌用手指去夹两个透光面。

注意 2: 比色皿内不可装入过多的液体,更不可将液体溅到比色皿托架上。

附 3 显微镜的使用说明

显微镜的调节与观察装置如图 3-3 所示,其使用方法如下:

(1) 将电源插头插入外接电源插座。

(2) 先将亮度调节柄调至最小位置,开启电源开关,滑动亮度调节柄至适中位置。

(3) 转动物镜转换器,将 10 倍物镜置入光路。

(4) 转动聚光镜升降手轮,使聚光镜上升至定格位置。

(5) 将标本置于载物台上,用片夹固定,并借助于载物台纵横移动手轮,使观察物进入聚光镜的照明区域内。

(6) 拨动光栏拨杆,将孔径光栏开至中间位置。

(7) 用右眼观察,调焦使物像清晰(通过粗调和细调实现)。调滚花螺钉,使目镜视场内视场光栏像居中(转动视场光栏转圈,可以改变光栏大小)。

(8) 用左眼观察,同上使物像清晰。双手握住目镜外壳缓慢转动,使两目镜中心距适合观察者瞳距,至两眼所观察图像合一为止。

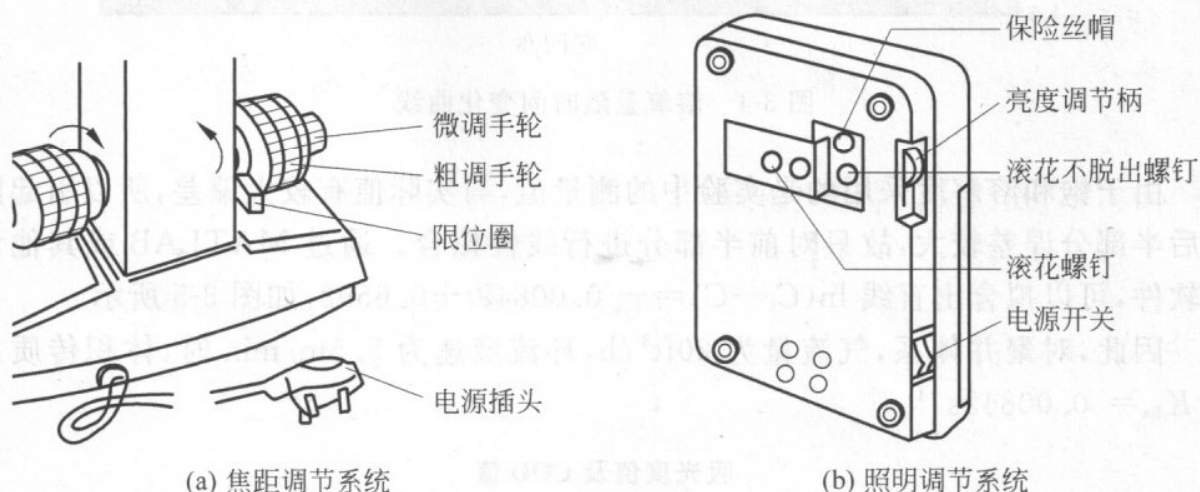


图 3-3 显微镜的调节与观察装置

注意: 操作显微镜时要先看清楚升降旋钮的旋转方向,不可使物镜触碰盖玻片,以免损坏物镜。不可用手直接擦拭目镜,应用镜头纸小心擦拭。

附 4 数据处理实例

溶氧浓度随时间变化数据

体系 聚并体系 ; 气流量 $20\text{ft}^3/\text{h}^*$; 环流液速 $5.5\text{m}/\text{min}$

时间 t/s	0	2	4	6	7	...	156	158	160
溶氧浓度 $C/(\text{mg}/\text{L})$	1.34	1.52	1.77	1.92	2.10	...	5.68	5.69	5.69

* $1\text{ft}^3 = 28.31685\text{dm}^3$ 。

根据式

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_s - C_L) \quad (3-3)$$

积分得

$$\ln(C_s - C) = -K_{La}t + \alpha \quad (3-4)$$

C_s 取测量最终的最大值(认为这是饱和值),也可以查文献,取理论饱和溶解度值作为 C_s 。作图见图 3-4。

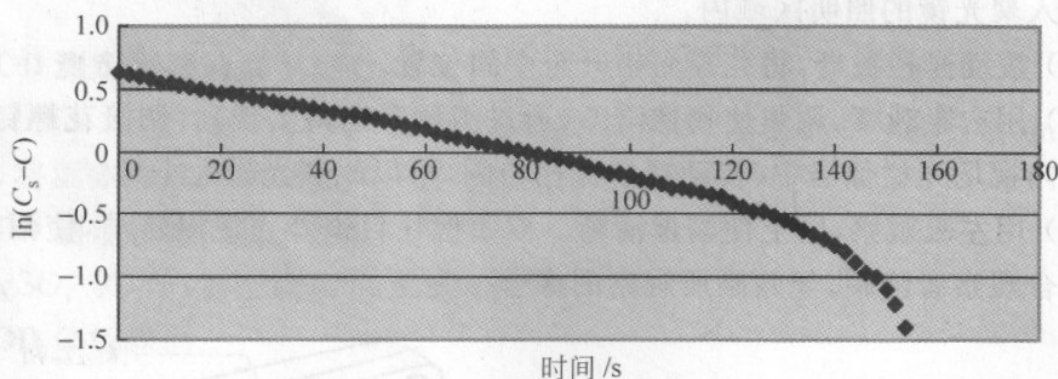


图 3-4 溶氧量随时间变化曲线

由于饱和溶解度采用的是实验中的测量值,与实际值有较大偏差,所以引起图中后半部分误差较大,故只对前半部分进行线性拟合。通过 MATLAB 或其他计算软件,可以拟合出直线 $\ln(C_s - C) = -0.00849t + 0.6592$,如图 3-5 所示。

因此,对聚并体系,气流量为 $20\text{ft}^3/\text{h}$,环流液速为 $5.5\text{m}/\text{min}$ 时,体积传质系数 $K_{La} = 0.00849\text{s}^{-1}$ 。

吸光度值及 COD 值

样品序号	1	2	3	4	5
取样时间/min	0	15	30	45	60
吸光度值 A	0.147	0.114	0.095	0.084	0.077
COD/(mg/L)	522.72	404.35	336.20	296.73	271.62

COD 随时间变化曲线如图 3-6 所示。

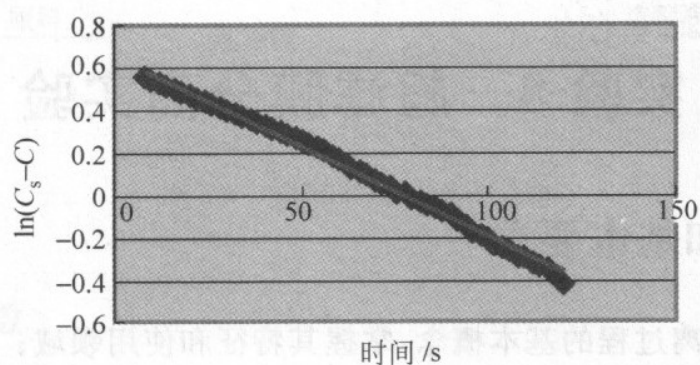


图 3-5 溶氧量的数值拟合结果

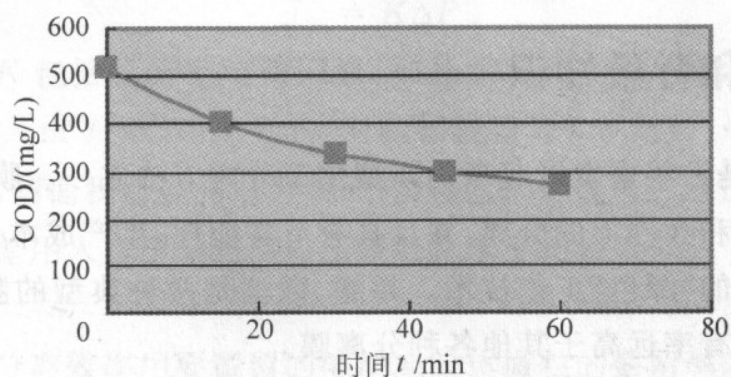


图 3-6 COD 降解速率曲线