

间 歇 式 逆 流 漂 洗

沈 济

(中国科学院环境化学研究所)

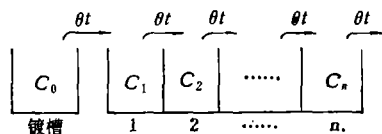
摘 要

本文提出间歇式逆流漂洗稳定态模型,推导出了各槽的瞬时浓度和最大浓度公式,并概括得出近似的简易公式。证明间歇式逆流漂洗的效率是连续式逆流漂洗的效率的2倍左右。按此模型得出的计算值和实验值基本相等。

通常电镀零件采用的漂洗工艺是连续式逆流漂洗^{[1][2]}, 斎滕圀等^[3]山崎龍一等^[4]提出用间歇式逆流漂洗, 讨论了前几个周期各槽浓度变化, 从理论分析和实验证明比连续式逆流漂洗效率有所提高。本文用稳定态模型讨论长时间使用间歇式逆流漂洗后各槽浓度和漂洗效率。

一、各槽瞬时浓度

从间歇式逆流漂洗示意图所示, 第一周期时, n 个漂洗槽都从纯水开始, 镀件按第1, 第2……第 n 漂洗槽依次漂洗, 当最后一槽浓度到达指定浓度后(以镀件“洗净”为准), 第一槽漂洗水全部回收, 然后开始第二周期。这时, 将第2槽的水全部移入第一槽, 依次将第 n 槽的水全部移入第 $n-1$ 槽, 最后一槽用纯水, 再依次漂洗镀件。当最后一槽浓度又达到指定浓度后, 再重复以上的换水和漂洗过程, 不断循环利用。



间歇式逆流漂洗示意图

若镀槽浓度为 C_0 , 漂洗槽体积均为 V , 镀件带出液速率为 θ , 最后一槽指定浓度为 C'_n , 各槽瞬时浓度依次为 $C_1, C_2, \dots, C_n$. 则循环多次后必然在各槽中维持稳定态。即当周期结束时, 各槽浓度有最大值: $C_1 = C_a, C_2 = C_b, C_3 = C_c, \dots, C_n = C'_n$. 下一周期开始时, 各槽浓度有最小值: $C_1 = C_b, C_2 = C_c, C_3 = C_d, \dots, C_n = 0$. 现在从这些起始条件推出各槽的瞬时浓度。由物料平衡有:

$$\left. \begin{array}{l} \text{第1槽: } C_0\theta\Delta t = V\Delta C_1 + C_1\theta\Delta t \\ \text{第2槽: } C_1\theta\Delta t = V\Delta C_2 + C_2\theta\Delta t \\ \vdots \\ \text{第}n\text{槽: } C_{n-1}\theta\Delta t = V\Delta C_n + C_n\theta\Delta t \end{array} \right\} (1)$$

为简化数学处理, 设 θ 很小或是连续的, 可改成微分, 并令 $\frac{\theta t}{V} = x$, 则(1)式可改写成:

$$\left. \begin{array}{l} C_0 dx = dC_1 + C_1 dx \\ C_1 dx = dC_2 + C_2 dx \\ \vdots \\ C_{n-1} dx = dC_n + C_n dx \end{array} \right\} (2)$$

(2)式中第1方程是常系数一阶微分方程, 其他是变系数一阶微分方程, 起始条件是:

当某一周期开始时:

$$x = 0, C_1 = C_b, C_2 = C_c, \dots, C_n = 0$$

当某一周期结束时:

$$x = X, C_1 = C_a, C_2 = C_b, \dots, C_n = C'_n$$

1. 解(2)式中第1方程:

$$\frac{dC_1}{C_0 - C_1} = dx, -\ln(C_0 - C_1) = x + A'$$

$$C_1 = C_0 - Ae^{-x}$$

当 $x = 0$ 时: $C_1 = C_b, A = C_0 - C_b$

则: $C_1 = C_0 - (C_0 - C_b)e^{-x}$

2. 解(2)式中第2方程:

$$\text{改写成 } dC_2 = C_1 dx - C_2 dx \quad (3)$$

求特解: 设 $C_1 = 0$ 有 $dC_2 = -C_2 dx$

$$C_2 = \theta e^{-x} \quad (4)$$

因 C_1 是 x 的函数, 则 θ 也是 x 的函数, 对(4)

式微分: $dC_2 = e^{-x} d\theta - \theta e^{-x} dx$

代入(3)式:

$$e^{-x} d\theta - \theta e^{-x} dx = C_1 dx - \theta e^{-x} dx$$

$$C_3 = C_0 - (C_0 - C_d)e^{-x} - (C_0 - C_c)xe^{-x} - (C_0 - C_b)\frac{x^2}{2}e^{-x}$$

$$\vdots$$

$$C_n = C_0 - (C_0 - C'_{n+1})e^{-x} - (C_0 - C'_n)xe^{-x} \dots - \frac{(C_0 - C_b)}{(n-1)!} x^{n-1} e^{-x}$$

各槽瞬时浓度归纳为:

$$C_1 = C_0 - (C_0 - C_b)e^{-x}$$

$$C_2 = C_0 - (C_0 - C_c)e^{-x} - (C_0 - C_b)xe^{-x}$$

$$C_3 = C_0 - (C_0 - C_d)e^{-x} - (C_0 - C_c)xe^{-x} - (C_0 - C_b)\frac{x^2}{2}e^{-x}$$

$$\vdots$$

$$C_n = C_0 - (C_0 - C'_{n+1})e^{-x} - (C_0 - C'_n)xe^{-x} \dots - \frac{(C_0 - C_b)}{(n-1)!} x^{n-1} e^{-x}$$

C'_n 为第 n 槽漂洗周期结束时的浓度, 只有 n 个漂洗槽时 $C'_{n+1} = 0$.

若漂洗周期开始时, 各槽都从纯水开始, 即当 $x = 0$ 时 $C_b = C_c = C_d \dots = C'_n = 0$ 则 C_n 简化成 C_{n1}

$$C_{n1} = C_0 \left(1 - e^{-x} - xe^{-x} \dots - \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} e^{-x} \right) \quad (6)$$

与斋藤等^[3]第一周期各槽浓度方程相同.

$$e^{-x} d\theta = C_1 dx \quad d\theta = C_1 e^x dx$$

$$\theta = \int C_1 e^x dx + B$$

由(4)式

$$C_2 = e^{-x} \int C_1 e^x dx + B e^{-x}$$

$$= e^{-x} \int [C_0 - (C_0 - C_b)e^{-x}] e^x dx + B e^{-x}$$

$$= e^{-x} [C_0 e^x - (C_0 - C_b)x] + B e^{-x}$$

$$= C_0 - (C_0 - C_b)xe^{-x} + B e^{-x}$$

当 $x = 0$ 时

$$C_2 = C_c = C_0 + B, \quad B = -(C_0 - C_c)$$

则

$$C_2 = C_0 - (C_0 - C_c)e^{-x} - (C_0 - C_b)xe^{-x}$$

3. 各槽瞬时浓度:

用求(2)式中第2方程的同样方法可求

得:

而 C_n 应为第 n 槽, 周期数 m 趋于无限大时的 C_{nm} ^[3] 即:

$$C_n = C_{nm} = C_0 f(n, m)$$

二、各槽最大浓度

设计漂洗工艺时, 一般是给予镀件带出液速率 θ , 漂洗槽体积 V , 最后一槽最大浓度 C'_n (以镀件“洗净”为准), 求出所需漂洗槽 n 数, 漂洗周期 T (或 X) 和各槽最大浓度:

$C_a, C_b, \dots, C'_{n-1}$. 其中 C_a 尤为重要, 因为漂洗过程的回收液为体积 V 、浓度 C_a .

当漂洗周期结束时, 有 $t = T, x = X, C_1 = C_a, C_2 = C_b, C_3 = C_c \dots C_n = C'_n$, 代入(5)式有:

$$\left. \begin{aligned} C_a &= C_0 - (C_0 - C_b)e^{-X} \\ C_b &= C_0 - (C_0 - C_c)e^{-X} - (C_0 - C_b)Xe^{-X} \\ C_c &= C_0 - (C_0 - C_d)e^{-X} - (C_0 - C_c)Xe^{-X} - (C_0 - C_b)\frac{X^2}{2}e^{-X} \\ &\vdots \\ C'_n &= C_0 - (C_0 - C'_{n+1})e^{-X} - (C_0 - C'_n)Xe^{-X} \dots - \frac{(C_0 - C_b)}{(n-1)!} X^{n-1}e^{-X} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(7) 式为 n 个联立方程, 有 $X, C_a, C_b, \dots, C'_{n-1}$ 共 n 个未知数, 原则上是可解的. 但在生产过程中, 槽数 n 不宜过多, 一般为 2、3、4、5 等. 今讨论四级漂洗槽, 并将(7)式改写成:

$$\left. \begin{aligned} C_a &= C_0(1 - e^{-X}) + C_b e^{-X} \\ C_b &= C_0(1 - e^{-X} - Xe^{-X}) \\ &\quad + C_c e^{-X} + C_b X e^{-X} \\ C_c &= C_0 \left(1 - e^{-X} - Xe^{-X} - \frac{X^2}{2} e^{-X} \right) \\ &\quad + C_d e^{-X} + C_c X e^{-X} + C_b \frac{X^2}{2} e^{-X} \\ C_d &= C_0 \left(1 - e^{-X} - Xe^{-X} - \frac{X^2}{2} e^{-X} - \frac{X^3}{6} e^{-X} \right) \\ &\quad + C_d X e^{-X} + C_c \frac{X^2}{2} e^{-X} \\ &\quad + C_b \frac{X^3}{6} e^{-X} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

在(8)式中含 C_0 的一项同(6)式, 即第一周期方程. 分别记为 $C_{11}, C_{21}, C_{31}, C_{41}$, 则(8)式可改写成

$$\left. \begin{aligned} C_a &= C_{11} + C_b e^{-X} \\ C_b &= C_{21} + C_c e^{-X} + C_b X e^{-X} \\ C_c &= C_{31} + C_d e^{-X} + C_c X e^{-X} \\ &\quad + C_b \frac{X^2}{2} e^{-X} \\ C_d &= C_{41} + C_d X e^{-X} + C_c \frac{X^2}{2} e^{-X} \\ &\quad + C_b \frac{X^3}{6} e^{-X} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

在生产过程中, $\frac{C'_n}{C_0}$ 的值一般相当小, 所

以 X 值比 1 小得多. 设 $X \ll 1$, 可作近似计算.

e^{-X} 可展开成 $e^{-X} = 1 - X + \frac{X^2}{2} + \dots + \frac{(-X)^n}{n!} + \dots$ 代入(6)式, 每槽浓度取前两项有:

$$\left. \begin{aligned} C_{11} &= C_0 \left(X - \frac{X^2}{2} \right) \\ C_{21} &= C_0 \left(\frac{X^2}{2} - \frac{X^3}{3} \right) \\ C_{31} &= C_0 \left(\frac{X^3}{6} - \frac{X^4}{8} \right) \\ C_{41} &= C_0 \left(\frac{X^4}{24} - \frac{X^5}{30} \right) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

若 C_a, C_b, C_c, C_d 展开成 X 的幂级数, 取前两项也具有 $C_{11}, C_{21}, C_{31}, C_{41}$ 的形式, 仅系数不同. 则(9)式右边含 C_b, C_c, C_d 的各项展开式的第一项幂比在左边的高一阶, 所以(9)式右边的 C_b, C_c, C_d 可近似为: $C_b \doteq C_{21}, C_c \doteq C_{31}, C_d \doteq C_{41}$, 代入(9)式, 展开成幂级数并取前两项有:

$$\left. \begin{aligned} C_a &= C_0 X \\ C_b &= C_0 \left(\frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{3} \right) \\ C_c &= C_0 \left(\frac{X^3}{6} + \frac{X^4}{3} \right) \\ C_d &= C_0 \left(\frac{X^4}{24} + \frac{7}{40} X^5 \right) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

用同样方法由(9)式令 $C_d = 0$, 可推出三级间歇式逆流漂洗各槽最大浓度.

$$\left. \begin{aligned} C_a &= C_0 X \\ C_b &= C_0 \left(\frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{3} \right) \\ C_c &= C_0 \left(\frac{X^3}{6} + \frac{7}{24} X^4 \right) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

三、稳定态各槽最大浓度和第一周期各槽最大浓度的比较

由(9)式看出: 稳定态各槽最大浓度都比相应的第一周期各槽最大浓度表达式中增加了几项, 要使最后一槽浓度保持一定值, 必定要稳定态 X 值变小, 即周期 T 变小. 今设第一周期 $X = 0.1$ 具体比较这两种情况. 由(10)式第4槽浓度比为:

$$\frac{C_{41}}{C_0} = \frac{X^4}{24} - \frac{X^5}{30} = \frac{(0.1)^4}{24} - \frac{(0.1)^5}{30} = 3.83 \times 10^{-6}$$

若间歇式逆流漂洗稳定态时控制第4槽最大浓度也为 C_{41} 则:

$$\frac{C_{41}}{C_0} = \frac{C_d}{C_0} = \frac{Y^4}{24} + \frac{7}{40} Y^5 = 3.83 \times 10^{-6}$$

用尝试法求得 $Y = 0.0904$, 将 X 值和 Y 值分别代入(10)式和(11)式得:

$$\begin{aligned} \frac{C_{11}}{C_0} &= 0.1 - \frac{(0.1)^2}{2} = 9.5 \times 10^{-2} \\ \frac{C_{21}}{C_0} &= \frac{(0.1)^2}{2} - \frac{(0.1)^3}{3} = 4.67 \times 10^{-3} \\ \frac{C_{31}}{C_0} &= \frac{(0.1)^3}{6} - \frac{(0.1)^4}{8} = 1.54 \times 10^{-4} \\ \frac{C_{41}}{C_0} &= \frac{(0.1)^4}{24} - \frac{(0.1)^5}{30} = 3.83 \times 10^{-6} \\ \frac{C_a}{C_0} &= 9.04 \times 10^{-2} \\ \frac{C_b}{C_0} &= \frac{(0.0904)^2}{2} + \frac{(0.0904)^3}{3} = 4.33 \times 10^{-3} \\ \frac{C_c}{C_0} &= \frac{(0.0904)^3}{6} + \frac{(0.0904)^4}{3} = 1.45 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{C_d}{C_0} &= \frac{(0.0904)^4}{24} + \frac{7 \times (0.0904)^5}{40} \\ &= 3.84 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

这些浓度比看出: 除指定的最后一槽外其他各槽稳定态最大浓度都比第一周期相应的浓度低. 周期缩短 0.904 倍.

四、间歇式逆流漂洗和连续式逆流漂洗的比较

连续式逆流漂洗^{[1][2]}一般由多级漂洗槽组成, 从最后一槽连续进水, 通过各槽溢流, 从第1槽流出, 镀件从第1槽向最后一槽逆水流方向漂洗. 设镀槽浓度 C_0 , 各槽浓度分别为 $C_1, C_2, \dots, C_n$, 镀件漂洗时带出液速率 θ , 进水速率 W , 到达稳定态后有:

$$\frac{C_0}{C_n} = 1 + A + A^2 + \dots + A^n \quad (13)$$

其中 $A = \frac{W}{\theta}$, 当 $A \gg 1$ 时, $\frac{C_0}{C_n} = A^n \quad (14)$

控制间歇式逆流漂洗最后一槽最大浓度等于连续式逆流漂洗最后一槽平均浓度, 设镀槽浓度 C_0 , 镀件带出液速率 θ 等条件两种操作都相同, 求从第1槽回收液的浓度和体积, 为简化计算, 用(11)式(12)式时仅取一项:

1. 三级槽:

$$\begin{aligned} C_c &= C_3, \quad C_0 \frac{X^3}{6} = \frac{C_0}{A^3}, \quad AX = \sqrt[3]{6} \\ \frac{C_a}{C_1} &= \frac{C_0 X}{C_0} = XA, \quad C_a = \sqrt[3]{6} C_1 \approx 1.8 C_1 \\ AX &= \frac{W}{\theta} \cdot \frac{\theta T}{V} = \sqrt[3]{6} \\ W &= \sqrt[3]{6} \frac{V}{T} \approx 1.8 \frac{V}{T} \end{aligned}$$

4. 四级槽:

同理可求出四级槽漂洗回收液的浓度和体积:

$$\begin{aligned} C_a &= \sqrt[4]{24} C_1 \approx 2.2 C_1 \\ W &= 2.2 \frac{V}{T} \end{aligned}$$

因此, 间歇式逆流漂洗比连续式逆流漂洗效率高, 当 $X \ll 1$ 时, 回收液浓度三级槽高 1.8 倍, 相应用水量小 1.8 倍。四级槽浓度高 2.2 倍, 用水量小 2.2 倍。

五、理论值和实验值的比较:

斎藤 equal^[3] 用硫酸铜电镀液的镀件进行连续式和间歇式逆流漂洗, 数据如下:

连续式逆流漂洗: 镀槽浓度 $C_0 = 50$ 克/升, 漂洗槽体积 $V = 300$ 升, 进水速率 $W = 50$ 升/小时, 镀件带出液速率 $\theta = 3$ 升/小时, 实测三级槽平均浓度分别为 $C_1 = 3.00$ 克/升, $C_2 = 0.18$ 克/升, $C_3 = 0.01$ 克/升。

间歇式逆流漂洗: 镀槽浓度 $C_0 = 50$ 克/升, 漂洗槽体积 $V = 300$ 升, 周期 $T = 10$ 小时, 镀件带出液速率 $\theta = 3$ 升/小时, 实测三级槽最大浓度分别为: $C_a = 5.00$ 克/升, $C_b = 0.27$ 克/升, $C_c = 0.01$ 克/升。

实验条件和本模型假设基本一致, 可用推导的公式计算。改写成命题: 已知镀槽浓度 $C_0 = 50$ 克/升, 漂洗槽体积 $V = 300$ 升, 周期 $T = 10$ 小时, 镀件带出液速率 $\theta = 3$ 升/小时, 求间歇式逆流漂洗三级槽每槽最大浓度 C_a, C_b, C_c 。若间歇式第 3 槽的最大浓度等于连续式第 3 槽的平均浓度, C_0, θ 值等不变, 求连续式逆流漂洗进水速率 W , 第 1 槽、第 2 槽平均浓度 C_1, C_2 。

解:

$$X = \frac{\theta T}{V} = \frac{3 \times 10}{300} = 0.1$$

由(12)式有:

$$C_a = C_0 X = 50 \times 0.1 = 5.0 \text{ (克/升)}$$

$$C_b = C_0 \left[\frac{X^2}{2} + \frac{X^3}{3} \right] = 50 \times \left[\frac{0.1^2}{2} + \frac{0.1^3}{3} \right] = 0.267 \text{ (克/升)}$$

$$C_c = C_0 \left[\frac{X^3}{6} + \frac{7}{24} X^4 \right] = 50 \times \left[\frac{0.1^3}{6} + \frac{7}{24} 0.1^4 \right] = 0.0098 \text{ (克/升)}$$

因为 $C_3 = C_c$ 由(14)式:

$$\frac{C_0}{C_3} = A^3, \quad \frac{1}{A} = \sqrt[3]{\frac{C_c}{C_0}} = \sqrt[3]{1.96 \times 10^{-4}} = 0.0581$$

$$W = \theta \cdot A = \frac{3}{0.0581} = 51.6 \text{ (升/小时)}$$

$$C_1 = \frac{C_0}{A} = 50 \times 0.0581 = 2.91 \text{ (克/升)}$$

$$C_2 = \frac{C_0}{A^2} = 50 \times (0.0581)^2 = 0.169 \text{ (克/升)}$$

计算结果列于表 1, 从表 1 中看出: 计算值和实验值基本接近。

表 1 计算结果

	C_a (克/升)	C_b (克/升)	$C_c = C_3$ (克/升)	W (升/小时)	C_1 (克/升)	C_2 (克/升)
实验值	5.00	0.27	0.01	50	3.00	0.18
计算值	5.00	0.267	0.0098	51.6	2.91	0.169
相差%	+0.0	-1.1	-2.0	+3.2	-3.0	-6.1

六、结 束 语

1. 提出间歇式逆流漂洗稳定态模型, 推导出各槽浓度显函数表达式。

2. 用近似算法推导出稳定态各槽最大浓度公式。与第一周期各槽最大浓度比较表明: 当第一周期 $X = 0.1$ 时, 稳定态各槽最大浓度(除指定的最后一槽外)都低于第一周期相应槽的最大浓度, 周期缩短 0.904 倍。

3. 证明当 $X \ll 1$ 时, 间歇式逆流漂洗效率是连续式逆流漂洗效率的 1.8 倍(三级槽)或 2.2 倍(四级槽)。

4. 用本模型推导的公式进行计算, 结果和实验值很接近, 说明本模型能用于生产实际。

参 考 资 料

- [1] J. B. Kushner, Metal Finishing 69, 36, 54 (1971).
- [2] 加藤进等, 金属表面技术(日) 27, 70 (1976).
- [3] 斎藤 equal、中村实, 金属表面技术(日) 27, 403(1976).
- [4] 山崎龍一等, 金属表面技术(日) 28, 37 (1977).