

可得两个不同数值 ( $I_{N_2} > I_{N_1}$ ), 但按笔者式(12)计算, 则  $I_{y_1} = I_{y_2}$ .

国内最近有人还提出下列计算式 ( $x$  和  $y$  的意义同上), 又属另一种数学处理:

$$I = \frac{x + y}{2} \quad (18)$$

从直线方程可知式(18)介于内梅罗与笔者的两式之间, 其等  $I$  值的  $P$  点轨迹将为斜率等于  $-1$  的一族直线, 与式(11)或式(12)同一  $I$  值的圆或双曲线相切于  $\overline{OA}$  直线内.

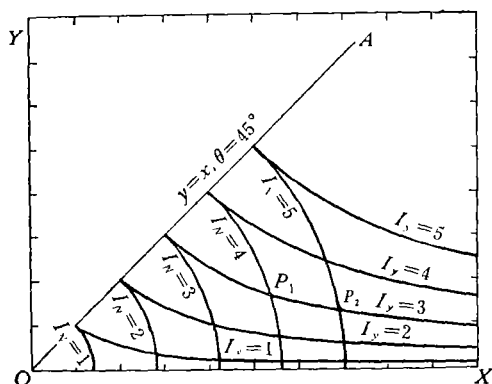


图4 两种指数计算式的等  $I$  值曲线族

#### 四、结 束 语

采用环境质量指数, 必须收集具有代表性而准确的监测数据, 加以统计处理, 然后才

能代入指数计算式运算. 这个问题涉及监测网布点和采样计划的制订. 监测固然应向连续自动化发展, 但在没有做到连续自动前, 尤应结合环境质量评价的目的和要求, 尽可能使取得的监测数据具有较大的代表性. 这个问题值得进一步重视和研究.

各家在设计环境质量指数计算式时, 各有不同的出发点, 因而使各个计算式带有一定的人为主观性. 只有通过环境质量评价的大量实践, 才能检验各种计算式的合理程度.

#### 参 考 文 献

- [1] Veigele, W. J. and Clayson, R. L., *Jour. Air Pollu. Control Assoc.* 28, 928(1978).
- [2] Nemerow, N. L., *Scientific Stream Pollution Analysis*, 210—231, Scripta Book Co., 1974.
- [3] 姚志麒, *环境科学* 2, 37(1979).
- [4] Inhaber, H., *Atm. Environ.* 9, 353(1975).
- [5] Pikul, R., *Development of Environmental Indices*, in *Statistical and Mathematical Aspects of Pollution Problems* (Pratt, J. W. Ed.), 103—121, Marcal Dekker, Inc., 1974.
- [6] Shults, W. D. et al., *Summary Report, The Development of Air Quality Indices*, ORNL-NSF-EP-56, 1973.
- [7] Harkins, R. D., *Jour. Water Pollu. Control Fed.*, 46, 588(1974).
- [8] Joung, H. M. et al., *Jour. Environ. Qual.* 8, 95(1979).
- [9] 裘小松, *环境污染与防治*, 1, (1980).
- [10] 关伯仁, *环境科学* 4, 67(1979).

## 箱式萃取器脱酚的改进设想和初步探讨

苏 尔 德

(上海化工设计院)

溶剂萃取脱酚是高浓度含酚废水回收处理中较常用的方法之一. 萃取效果除取决于萃取剂性质外, 还与萃取设备的结构有关. 人们在长期的萃取操作实践中懂得, 直接利用精馏塔和吸收器来完成萃取操作, 其收效是

低的. 只有当依靠外部动能消耗使物质的扩散转移过程得到强化时, 象筛板塔、填料塔之类的设备才有可能在萃取过程中继续应用. 目前国内常用脉冲筛板塔、转盘塔、喷射塔等塔设备对含酚废水及其他混合液进行萃取分

离。一些工厂的应用实践表明，这些塔设备在萃取操作中并不是非常理想的，它们不能满足各个方面提出的种种要求，因而寻求高效的新型萃取器仍是一项十分重要的研究课题。

在新型萃取器的研究中，国外有从塔式萃取器向箱式混合澄清器发展的趋势。西德近年建成了一座九级萃取器，用异丙醚作萃取剂，脱酚效率高于99%，残余酚浓度小于10毫克/升。这种新型的箱式萃取器具有效率高、易于实施、处理能力大、级数和设备尺寸不受限制等特点。在国内，新型的箱式萃取器也正在开始出现。上海延安油脂化工厂对旧式的混和澄清器进行了革新，成功地对浓度为3,000毫克/升的甲酚废水进行了回收处理。采用的萃取剂是生产工艺中的原料——蓖麻油酸，其分配系数约为50，油水相比为1:11(±1)，经八级逆流萃取后，废水的含酚浓度降至3毫克/升以下，总脱酚达99.6%，该厂绝对排酚量由过去的300公斤/天下降到0.3公斤/天。萃取后所得的含酚蓖麻油酸不必反萃，便可直接用于工艺过程。萃取器的处理能力为每天120吨，基建投资费约六万余元。据初步估计：萃取装置可回收甲酚60吨/年，价值16万元，因而它对于解决工业含酚废水污染，回收利用化工产品颇具积极意义。

但是，由于该厂采用蓖麻油酸作萃取剂，原料供应存在问题，加之萃取器的体积较大，平流式澄清器的澄清分离效果较差和液体的存留量较大等缺点，使箱式萃取器的推广应用受到了一定的限制。为了改善和强化箱式萃取器的萃取操作，使之有可能成为一种新型的高效萃取器，本文想就箱式萃取器的进一步改进提出如下设想，以作初步的探讨。

### 一、关于液体的分散混合

过去的各种箱式萃取器通常总是用搅拌机或泵使二相液体在混和室或泵体内进行

分散混合。虽有一定效果，但尚无可靠数据可以充分证明这二相液体的分散混合已经达到十分理想的程度，因此如何使液滴的分散混合达到预期的要求，还有深入研究的必要。

从理论上分析，溶剂萃取脱酚过程是一个传质过程，传质速度  $R$  可表示为：

$$\begin{aligned} R_x &= \frac{dx}{dt} = K_x \cdot a \cdot (X_R - X'_R) \\ &= \frac{(X_R - X'_R)}{\frac{1}{K_x}} \end{aligned} \quad (1)$$

式中，

$X_R$ ——酚在水相中的浓度；

$X'_k$ ——油水相达热力学平衡时，酚在水相中的浓度；

$R_x$ ——传质速度；

$a$ ——二相接触的比表面积，即单位体积的油相液滴具有的接触表面积(油滴为球形液滴时， $a = \frac{6x}{\bar{d}_s}$ ， $\bar{d}_s$  为液滴群的平均直径， $x$  为液滴群的存留分数)；

$K_x$ ——过程的总传质系数， $1/K_x$ ，即为总传质阻力；

$(X_R - X'_R)$ ——以水相含酚浓度表示的传质推动力；

$t$ ——时间。

从式(1)可知，传质速度与二相接触的比表面积成正比，而二相接触的比表面积  $a$  的大小，除取决于液滴群的平均直径  $\bar{d}_s$  及其分布外，还与液滴群的存留分数有关(存留分数即分散相占设备容积的百分数)，液滴直径又与二相物理性质及分散混合强度有关。由于液滴有表面张力  $\sigma$ ，即具有表面能，故液滴就会有聚结的趋势，以此减少其自由表面积。当人们在设计萃取设备时总是千方百计地设法企图合理地利用重力和输入能量，使液滴分散，以达到加大其自由表面积的目的。最终，在萃取器中显示出来的液滴直径  $\bar{d}_s$  及其分布，实际上是分散作用和聚结作用动态平衡

的结果。

为了使最终达到的动态平衡获得满意的效果,本文认为可以采用新型的苏尔士(Sulzer)静态混合器(Motionless Mixers)作为萃取器的混合单元。静态混合器是国外近年发展的一种高效混合装置。只要通过相当短的混合长度就能达到十分理想的分散混合效果。

静态混合器由若干个混合元件构成,在混合元件的各个交叉点处流体不断地被剪切和进入交叉通道,液体便被均匀混合。流体的几何图形如图1所示。静态混合器的尺寸和内部结构,可以根据需要进行设计。两相液体分散混合所产生的液滴平衡尺寸估计,可以下式求得:

$$\frac{\bar{d}_s}{d_h} = 0.21 R_e^{0.15} \cdot W_e^{-0.15} \quad (2)$$

式中,

$$R_e = \frac{\rho_c \cdot w \cdot d_h}{\mu}, W_e = \frac{\rho_c \cdot w^2 \cdot d_h}{\sigma}$$

适用范围:  $200 \leq R_e \leq 20,000$  并且

$$\epsilon = \frac{V_d}{V_d + V_c} \leq 0.25$$

经过静态混合器内部出现的压力降  $\Delta P$ ,可由泵或位能来克服,压力降大小为:

$$\Delta P = f \cdot \frac{\rho_c \cdot w^2 L}{2 d_h} \quad (3)$$

功率  $P = \Delta P \cdot V$

$f$  值与  $R_e$  有关;  $R_e > 150, f = 1; R_e < 150, f = 150/R_e$  诸式中,

$\bar{d}_s$ ——液滴群的平均直径;

$d_h$ ——混合元件的水力半径;

$f$ ——阻力系数;

$\Delta P$ ——压力降;

$P$ ——功率;

$R_e$ ——雷诺准数(Reynolds Number);

$W_e$ ——韦勃准数(Weber Number);

$V_c$ ——连续相的体积流量;

$V_d$ ——分散相的体积流量;

$w$ ——空管流速;

$\epsilon$ ——分散相的分数;

$\mu$ ——液体的粘度;

$\rho_c$ ——液体的密度;

$\sigma$ ——表面张力;

$L$ ——混合元件的长度;

$V$ ——体积流量。

由于静态混合器能有效地控制分散混合后的液滴直径,和提高二相接触的比表面积  $a$  值,所以萃取效率将得到相应的提高。至于静态混合时部分液体可能产生乳化的问题可以不必担心,因为它将通过下一步粗粒化澄清分离得到的合理的解决,不致因乳化而影响萃取效果和引起溶剂的夹带损耗。

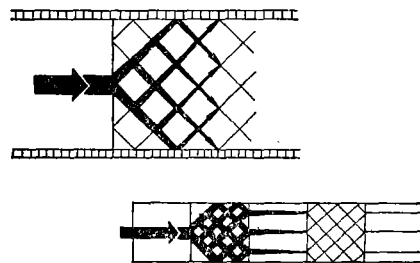


图1 流体在静态混合器内的几何图形状

## 二、强化细微液滴的分离

细微液滴的分离(包括乳化体的分离)是否完全,影响着萃取器的萃取效率,澄清分离不完全不仅影响到酚的脱除,而且还会使萃取剂造成较大的损耗。为了强化细微液滴的分离操作,设想通过图2所示的澄清器来完成混合液的澄清分离。根据斯托克斯公式,液滴直径  $\bar{d}_s$  与上浮速度  $V_0$  有下列关系式:

$$V_0 = \frac{(\rho_R - \rho_F) \cdot \bar{d}_s^2 \cdot g}{18\mu} \quad (5)$$

式中,

$\rho_R$ ——水相(萃余相)的密度;

$\rho_F$ ——油相(萃取相)的密度;

$g$ ——重力加速度;

$\mu$ ——混合液的粘度;

$V_0$ ——油滴上浮速度；  
 $\bar{d}_s$ ——油滴群的平均直径。

由上式可知，乳化液和细微液滴通过粗粒化处理使直径  $\bar{d}_s$  增大将对实现二相分离有利。从表面理论分析，粗粒化的原理可以这样去理解。

粗粒化材料表面的分子力场与其内部分子力场存在差异。由于内部分子力场是平衡的，而表面分子力场却是不平衡的，所以粗粒化材料表面分子力场有可能延伸到固体材料的外界中去。粗粒化材料所具有的表面能，便会吸附液体分子，因而在固—液界面附近的浓度要比液体内部大一些。对二相混合液而言，也就是固—液界面上容易吸附较多的细微液滴，即在粗粒化材料的细小通径附近聚集的油滴会比外部多一些；加上布朗运动的作用，细微液滴的碰撞机会大大增加，油滴的聚结过程随着液滴在粗粒化材料内的流程而不断加强，于是在材料表面形成了油膜，细微油滴就在粗粒化过程中进一步被油膜捕捉，并与水相分离。

为提高分离效果，在液滴粗粒化之后可以采用平板组对液滴进行重力分离。根据哈真 (Hazen) 浅池原理，假定在理想条件下，器内水平流速不变，各油滴的上浮速度相同，并且油滴上浮后不再下沉，则油水的澄清分离效率可表出为：

$$E = \frac{V_0 \cdot T}{h_0} \text{ 或者 } E = \frac{V_0 \cdot A}{Q} \quad (6)$$

从上式可知，在其它条件相同时，池越浅就越能缩短浮升时间。在实际运行中液滴直径、密度、操作温度几乎都没有变化，按斯托克斯定律求得的  $V_0$  也是定值，这时  $Q$  和  $A$  便成为决定因素，如果把澄清器沿水深方向分隔成  $n$  层浅池，则液体的总工作面积相应增大了  $n$  倍。故采用浅池后的分离效率  $E_0$  为

$$E_0 = \frac{V_0 \cdot A \cdot n}{Q} = n \cdot E \quad (7)$$

式(6)(7)中，

$h_0$ ——池的深度；  
 $Q$ ——混合液体的流量；  
 $A$ ——液体的工作面积；  
 $V_0$ ——油滴的上浮速度；  
 $T$ ——浮升时间；  
 $n$ ——平板的层数。

据式(7)，即意味着在理想条件下，采用平板组可以使分离效率提高  $n$  倍，由于实际运行是处于非理想情况下，所以必然会存在一定差距，但是，采用多层平板组对澄清分离效率的提高仍将是明显的。此外，液流的稳定性对油滴的分离效率也会有较大影响。实践表明：降低雷诺数  $Re$  和增大费洛德数  $F_r$ ，会使液流稳定性提高，并且有助于减小表面负荷率，在这里  $Re$  和  $F_r$  分别有下列关系式

$$Re = \frac{V \cdot R}{\mu} \text{ 或者 } Re = \frac{V \cdot S}{\mu \cdot F} \quad (8)$$

$$F_r = \frac{V^2}{R \cdot g} \text{ 或者 } F_r = \frac{V^2 \cdot F}{S \cdot g} \quad (9)$$

式中，

$V$ ——混合液的水平流速；  
 $R$ ——水力半径， $R = S/F$ ；  
 $S$ ——过水断面积；  
 $F$ ——湿周；  
 $g$ ——重力加速度；  
 $\mu$ ——混合液的粘度。

通常应使  $Re < 500$ 。为防止流速过小时，外部扰动使液流稳定性恶化，故流速应大到一定的值，一般可根据三个指标加以控制，其一是  $F_r \geq 10^{-5}$ ，其二是水平流速不宜大于 10 毫米/秒，其三是  $Re < 500$ 。

图 2 所示的澄清器是一个带粗粒化材料和平板组的澄清器设想示意图。混合后的二相液从中心分布管进入，以辐射流形式通过粗粒化材料及平板组，(粗粒化材料可选用聚酯类，聚烯烃类纤维或抗腐蚀的网状物)细微液滴分离后上浮溢出，水相则从澄清器下部以外溢流方式排出，分离的液滴直径约可达

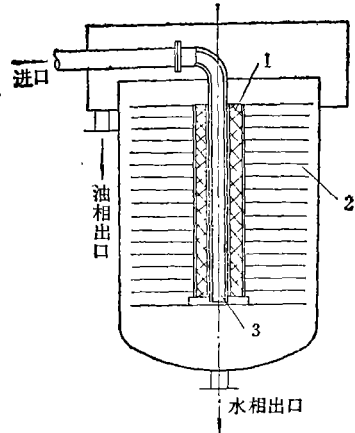


图2 改进后的澄清器  
1——粗粒化材料 2——同心圆平行板组  
3——布水管

5 微米左右。

粗粒化对分离固然有利，那末对传质是否有益呢？由于细微液滴与界面之间的传质完全靠分子扩散，而粗粒化之后的聚结液滴与界面之间的传质则在滞流中进行，六十年代中，R. B. Beckmann 等统一考虑滞流液滴和停滞液滴分子扩散传质的机理，求得滞流液滴的油相传质系数  $K_E$  值比停滞液滴要增高一倍，这也就是说萃取过程中，对分散混合液中的细微液滴(包括乳化液滴)进行粗粒化聚结分离，将有利于提高萃取效率。

### 三、关于调整溶剂比和萃取级数

从推广意义上说，在处理工业含酚废水时采用蓖麻油酸作萃取剂是缺乏推广应用价值的，只有象上海延安油脂化工厂那样的特定工艺条件下，才有长期正常运行的可能。对于国内绝大多数的焦化、煤气、农药、染料、香料、化肥和有机合成等工厂企业的含酚废水来说，采用 N-503 [即 N, N-二(1-甲基庚基)乙酰胺] 作为萃取剂倒是行之有效的。当然，除了 N-503 以外，也可以采用其它各种形式的脱酚萃取剂；显然由于萃取剂的改变，它的来源和供应将不再象蓖麻油酸那样受到限制，所以溶剂的油水相比也就不必非选用

1:11 ( $\pm 1$ ) 不可。当出水含酚浓度相同的情况下，萃取系统如果选用较大的溶剂比，则萃取级数可以相应地有所减少。在实际应用中可以从下式确定溶剂比与萃取级数的关系，若多级逆流萃取时的  $K$ 、 $\alpha$  值不变，则有

$$m = \frac{\lg(K\alpha + \varphi - 1) - \lg \varphi}{\lg K + \lg \alpha} - 1 \quad (10)$$

式中，

$m$ ——萃取级数；

$\alpha$ ——溶剂比(油:水)；

$\varphi$ ——残留在水相中的酚的未萃取的百分数；

$K$ ——萃取剂的分配系数。

在计算中萃取剂的分配系数  $K$  和  $\varphi$  值，通常是已知的，所以根据 (10) 式即可方便地确定实际应用的萃取级数和相应的溶剂比。

## 结 语

在以往的各种萃取系统中，“乳化”被当作不正常现象，在操作中“乳化”通常是忌讳的。然而本文探讨的萃取器却偏偏触及了“乳化”，并企图利用乳化提高萃取效率。图 3 所示的流程就是根据上述讨论归结起来的一个“泵静态混合器粗粒化澄清器”系统，它属于混和澄清型萃取器。

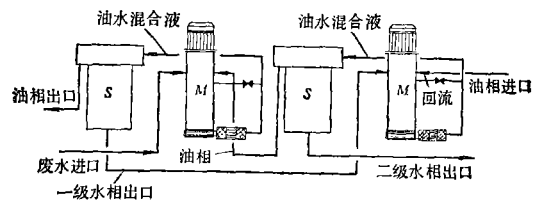


图3 改进后的箱式萃取系统示意图  
M——泵-静态混合器 S——粗粒化澄清器

采用这种萃取器操作时，二相液体的分散—聚结过程，将在乳化—破乳过程中得到完成。由于相间接触的充分，显然萃取效率将会有所提高。尽管上述改进设想正待通过试验加以进一步检验，但是，根据初步探讨可以预言：经过上述改进后的新型萃取器将是一种高效的脱酚萃取器。

### 主要参考文献

- [1] Martin David, *Process Engineering*, 5, 66 (1978).  
[2] Stevens Bruce, *Process Engineering*, 4, 76 (1973).  
[3] Johns, Jr, L. E., and Beckmann, R. B., A. I. Ch. E. J., 12, 10 (1966).  
[4] Gömöri, J., *Chem. Ing. Tech*, 1, 39 (1977).  
[5] 昭和 49-2558.  
[6] 昭和 49-101962.  
[7] 昭和 49-120261.  
[8] 昭和 50-60182.  
[9] 滕藤、王光润、陆九芳, 萃取过程的动力学研究, 清华大学学报, (1979).  
[10] L. 阿尔德斯[荷], 液-液萃取, (卢鸿业), 化学工业出版社, 85, 1959.  
[11] A. F. 卡萨特金[苏], 液-液萃取文集, (卢天健等), 中国工业出版社, 59, 1963.

# 大气飘尘中痕量元素的原子吸收光谱分析

钟 攸 兰

(中国科学院环境化学研究所)

大气飘尘一般是指大气中飘浮的 10 微米以下的微小粉尘粒子<sup>[1]</sup>。这些粉尘主要来自各种废气和飞扬的尘土。大气飘尘的粒度愈小, 对人体的危害愈大<sup>[2]</sup>。飘尘中的许多痕量元素有致癌作用或可引起高血压、动脉硬化, 心脏病和肺纤维硬化等慢性疾病, 因此控制大气飘尘中痕量元素的含量对保护人们的健康具有重大的意义。

大气飘尘中痕量元素的分析, 在 60 年代, 主要是用发射光谱<sup>[3]</sup>、中子活化法<sup>[4]</sup>、X 射线荧光光谱法<sup>[5]</sup>等。原子吸收光谱法由于其灵敏度较高, 干扰少、价廉、操作简便, 是分析大气飘尘中各种元素较为有用的方法, 1972 年已有评论<sup>[6]</sup>。但是由于飘尘中多数金属元素的含量极微 ( $\approx 10^{-3}$  微克/米<sup>3</sup>), 所以用火焰原子吸收法测定时要用大容量空气采样器长时间采样。70 年代, 在环境科学领域中, 无火焰原子吸收法已引起人们的重视, 其中以高温石墨炉原子化法(又称石墨管法)应用最广, 其灵敏度比火焰法约高几百倍至几千倍<sup>[7]</sup>。

用石墨炉法能测定 50 余个元素, 最适于环境污染有害元素的分析。由于大气飘尘中的金属元素含量极微, 如何选择适宜的采样

方法和快速、简便、灵敏的分析方法, 是目前急需解决的课题。现将主要问题概述如下:

## 一、大气飘尘的采样方法

一般采用抽滤空气的方法。收集飘尘的滤片, 通常用玻璃纤维、有机薄膜等材料。玻璃纤维的痕量元素杂质含量较有机薄膜高约 2—3 数量级<sup>[6]</sup>, 其中尤以硅、锌、铁含量高, 因此分析这些元素时, 不宜用玻璃纤维。但它适于大容量空气采样, 即约 1 立方米/分的流速吸引大气试样, 采样时间为 8—24 小时。有机薄膜虽含有较少的金属杂质, 但捕集粉尘效率较低, 通风阻力大, 且表面光滑, 当粉尘样品量太多, 会吸附不牢而掉下。若测定方法灵敏度高, 所需样品少, 则以有机薄膜采样为宜。有报道聚苯乙烯纤维网滤片<sup>[8]</sup>兼有前述两者的优点, 采样效率及容量均高, 而杂质元素空白低, 用其收集飘尘样品, 在同一滤片上可进行 20 多个元素的分析。

用上述方法采样, 可在同一滤片测定许多元素, 且飘尘样品还可长期保存供研究用, 但采样时间长, 滤片需经复杂的化学处理, 因此测定时, 空白值高。近几年来, 有文献报道用微孔石墨滤杯采样, 然后直接将其进行