

# 谷氨酸钠流化床吸附脱色的柱过程研究

谌竟清 胡立江

(天津大学化工系 天津 300072)

**摘要** 以颗粒活性炭(GAC)为吸附剂,采用多柱串联流化床进行味精中和液脱色,对柱过程进行了模拟研究。测定了平衡数据、传质动力学及流体流动参数,建立了具有广泛适应性的,包括颗粒分级、粒度分布、内外扩散及两相返混的宽粒度液固流化床吸附过程模型。对所研究体系的模拟计算与实验结果符合较好。

**关键词** 脱色, 颗粒活性炭(GAC), 液固流化床过程模拟, 谷氨酸钠

传统的味精(谷氨酸钠)中和液最终脱色为颗粒炭(GAC)固定床间歇操作,由于颗粒炭吸附容量利用不充分,不免要进行硫化钠或离子交换树脂的除铁处理<sup>(1)</sup>。采用多级(或多柱串联)流化床的连续吸附过程,使颗粒炭在接近平衡容量下工作,能同时达到脱色除铁工艺要求,而无需单独的除铁过程<sup>(2)</sup>。对提高脱色液质量和消除硫化钠带来的环境污染均十分有益。

本文在研究了颗粒炭吸附脱色的平衡数据和传质参数、柱中流动参数的基础上,对味精流化床吸附脱色过程提出了一种具有普遍意义的宽粒体系液固流化床吸附传质模型,并进行了计算机模拟。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

味精中和液,由生产厂提供的粗谷氨酸进行中和配制,用粉末炭初步脱色。吸附剂为K15颗粒炭。

### 1.2 方法

采用瓶点法测定吸附平衡数据<sup>(3)</sup>。以短床法(SBA法)<sup>(4)</sup>测定液膜传质系数 $k_f$ ,釜式反应关联法(CMBR法)<sup>(5)</sup>测定粒内有效扩散系数 $D_s$ 。以氟化钾作为示踪剂测定停留时间分布,以确定液相返混系数 $E_t$ <sup>(6)</sup>。用多柱串联吸附系统测定液相浓度-床层高度分布,以确定吸附区高度AZH。液相色素浓度的测定采用721分光光度计,在420nm波长下以1cm比色杯比色测定,并规定该条件下吸光度为1.0时,液相色素浓度为 $1.0\text{cu}/\text{m}^3$ ,cu为色素单位。

## 2 参数测定与估算

### 2.1 粒度分布测定

用标准筛法测定了粒度分布,数据列于表1。

本文于1994年7月28日收到。

表 1 K15 活性炭粒度分布

Table 1 Particle size distribution of K15 GAC

Particle size/mm	0~0.18	0.18~0.28	0.28~0.355	0.355~0.45	0.45~0.56	0.56~0.63	0.63~0.71	>0.71
Weight percent Fi/%	0.08	0.76	1.25	32.83	55.57	8.46	1.06	0.09

2.2 吸附等温线

用 K15 颗粒碳对味精中和液吸附脱色的平衡数据不符合 Laugmuir 和 Frenlich 方程<sup>(7)</sup>。本文提出了一个 3 参数吸附等温线方程，完全符合本研究体系吸附等温线呈 S 形的特点。

$$\ln(q) = \ln K_a + a(\frac{1}{b}-1) \cdot \ln c \quad (a < 1, b > 0) \tag{1}$$

根据物料平衡进行液固相色素浓度的换算：

$$q = \frac{(c_f - c_{eq})V_f}{m_s} \tag{2}$$

测得的吸附等温线如图 1 所示。

用式 (1) 拟合所测定的平衡数据，相关系数为 0.9973 以上。

2.3 传质动力学参数

在用短床吸附法(SBA)测定液膜传质系数  $k_f$  时，根据物料衡算， $k_f$  由下式进行估算：

$$k_f = -\frac{Q'}{a'm_s} \ln \frac{c}{c_f} \tag{3}$$

在液膜传质区域内，改变  $k_f$  值，以下式作为目标函数，用黄金分割法进行搜索，直至流出液色素浓度的预测值与实验值的残差最小时， $k_f$  即为所求。

$$FMIN = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (c_{p,i} - c_{p,i}')^2 \right]^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

不同流速下， $k_f$  的计算结果列于表 2。

表 2 不同流速下的  $k_f$  计算结果

Table 2 Calculated values of  $k_f$  at different flow velocity

$u/\times 10^{-3} m \cdot s^{-1}$	0.864	1.432	2.032	2.803
$k_f/\times 10^{-3} m \cdot s^{-1}$	2.017	2.436	2.667	3.016
Point number of data	16	16	16	16
$FMIN/\times 10^{-3}$	0.7416	0.7715	0.8255	1.0325

由表 2 数据看出，液相实际流速  $u$  对  $k_f$  的影响不大， $u$  增大 1 倍， $k_f$  仅约增大 0.2 倍。

通过 CMBR 法实验测定，在合理边界条件下，以如下模型方程求算  $D_s$ 。

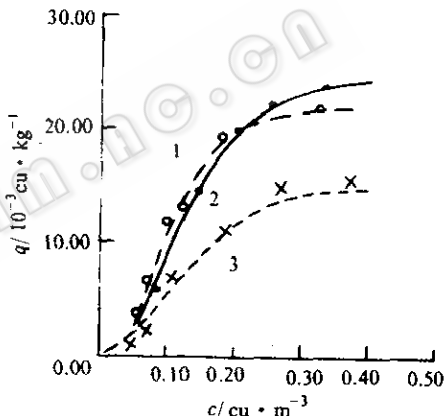


图 1 不同温度下的吸附等温线

Fig. 1 Isotherms at different temperature

1, 2, 3. are the equilibrium data and isotherms simulated by equation (1) of 15±1°C, 30±1°C, 55±1°C, respective

$$\frac{\partial q}{\partial r} = D_i \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (5)$$

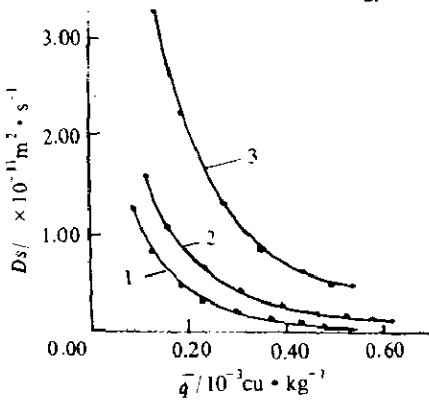


图 2 不同温度下  $D_i$  和  $\bar{q}$  的关系

Fig. 2 Relations between  $D_i$  and  $\bar{q}$  at different temperature.

1.15±1°C, 2.30±1°C, 3.55±1°C

计算结果示于图 2。由图 2 看出,  $D_i$  随  $\bar{q}$  的增加而迅速减小。

#### 2.4 液相返混

吸附过程的液固流化床液相流动可用轴向扩散活塞流 (ADPF) 模型来描述

$$E_i \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - u \frac{\partial c}{\partial Z} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6)$$

测得停留时间分布 (RTD), 用时间域内修正 Gauss-Newton 法进行参数估计。不同流速下液相返混系数  $E_i$  的计算结果列于表 3。

由表 3 可以看出, 流速对  $E_i$  影响很大, 表观流速增大 1 倍,  $E_i$  约增大 1.5 倍。

表 3 不同流速下  $E_i$  的计算结果

Table 3 Calculated results of  $E_i$  at different flow velocity

Superficial velocity / $\times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	0.599	1.319	2.018
$Q$ (object function) / $\times 10^{-5}$	1.8614	4.5485	3.1983
$E_i / \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.373	0.978	1.712

### 3 多柱串联流化床的柱过程模拟

#### 3.1 数学模型

对液固流化床吸附过程的模拟, 不同研究者提出了不同的模型<sup>[8~10]</sup>。有包含液相轴向返混的 MADMA 模型, 有进而考虑了固相返混的 VEERARAGHAVAN 反映两相运动的模型, 这些模型对描述实际体系的液固流化床传质仍有局限性, 为此, 本文提出了一种全面反映颗粒分级、粒度分布、两相返混、内外扩散的普遍模型。模型的基本假设为:

(1) 把连续分布的粒度划分为  $L$  个粒级, 每个粒级粒度用该粒级的平均粒度表示。颗粒视为球型; (2) 液固两相径向浓度梯度可以忽略; (3) 颗粒表面处吸附质在溶液中快速局部平衡; (4) 吸附速率由颗粒内扩散阻力和颗粒周围。层流边界层中的传质阻力限制; (5) 颗粒内传质由均一扩散模型描述<sup>[11]</sup>; (6) 吸附为等温操作, 忽略热效应; (7) 吸附剂颗粒在流化床中的流体力学行为可以轴向扩散模型描述, 且不同粒级颗粒的流体力学行为互不影响。

- 宽粒体系液固流化床中颗粒分级的随机数学模型为<sup>[12]</sup>:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\pi_{x,1}(t)}{dt} &= -(\bar{u}/\epsilon_1)\pi_{x,1}(t) + U_1 \cdot \epsilon_1^* \cdot \pi_{x,2}(t) \\
 &\vdots \\
 \frac{d\pi_{x,i}(t)}{dt} &= (\bar{u}/\epsilon_{i-1})\pi_{x,i-1}(t) - (U_i \cdot \epsilon_i^* + \bar{u}/\epsilon_i)\pi_{x,i}(t) + U_i \cdot \epsilon_{i+1}^* \cdot \pi_{x,i+1}(t) \\
 &\vdots \\
 \frac{d\pi_{x,m}(t)}{dt} &= (\bar{u}/\epsilon_{m-1})\pi_{x,m-1}(t) - U_m \cdot \epsilon_m^* \cdot \pi_{x,m}(t) \\
 i &= 1, \dots, m \\
 x &= 1, \dots, L
 \end{aligned} \tag{7}$$

由式 (7) 可以计算宽粒体系中任一粒径颗粒在任一时刻沿床高的分布。

基于假定 (1) — (7), 对液相和固相进行质量衡算, 可以导出宽粒体系液固流化床吸附传质模型方程。为了问题简化, 将吸附过程分为两步进行处理。

第一步 粒度为  $R_x$  的 GAC 颗粒被视为一个连续的相, 如图 3 所示。

图 3 中, 不同方向的斜线代表不同粒径的固相, 在此 GAC 颗粒被视为内部不存在吸附质浓度分布的均一颗粒, 其中色素浓度以平均浓度  $\bar{q}$  表示。

对图 3 中床层微分段  $z+dz$  进行物料衡算, 可导出:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = E_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\bar{u}}{\epsilon} \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{3(1-\epsilon)}{\epsilon} \sum_{x=1}^i \frac{k_{fx}(c - c_{ix})}{R_x} F_x \tag{8}$$

初始及边界条件:

$$t = 0, c = c(z, 0), 0 \leq z \leq H \tag{9}$$

$$z = 0, c = c_f + \frac{E_i \epsilon}{u} \frac{\partial c}{\partial z}, t > 0 \tag{10}$$

$$z = H, \frac{\partial c}{\partial z} = 0, t > 0 \tag{11}$$

若为均一粒度体系, 式(8)右边第三项应化简为:

$$\frac{3(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{k_{fx}(c - c_i)}{R}$$

对固相, 不存在总体流动, 由其物料平衡可导出:

$$\frac{\partial \bar{q}_x}{\partial t} = \frac{E_x}{1-\epsilon} \frac{\partial^2 \bar{q}_x}{\partial z^2} + \frac{3}{\epsilon} \frac{k_{fx}(c - c_{ix})}{R_x}, x = 1, \dots, L \tag{12}$$

初始及边界条件:

$$t = 0, \bar{q}_x = \bar{q}_x(z, 0), 0 \leq z \leq H \tag{13}$$

$$z = 0, \frac{\partial \bar{q}_x}{\partial z} = 0, t > 0 \tag{14}$$

$$z = H, \frac{\partial \bar{q}_x}{\partial z} = 0, t > 0 \tag{15}$$

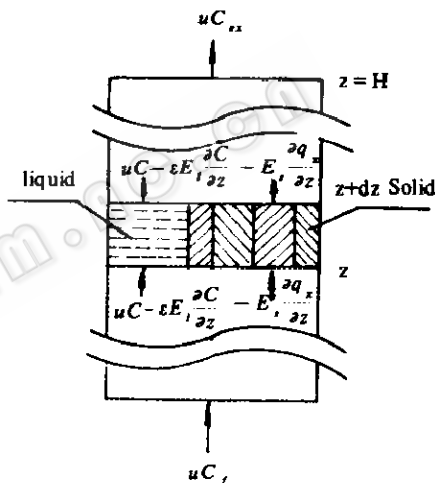


图 3 宽粒体系流化床微分段吸附传质

Fig. 3 Adsorption mass transfer of differential section in fluidized bed which is a wide particle-size distribution system

第二步 物料平衡针对床层高度为  $Z$  处颗粒半径为  $R_x$  的单颗粒进行, 根据均一扩散模型,

$$\frac{\partial q_x}{\partial t} = D_x \left( \frac{\partial^2 q_x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_x}{\partial r} \right), x = 1, \dots, L \quad (16)$$

初始及边界条件

$$t = 0, q_x = q_x(z, r, 0), 0 \leq z \leq H, 0 \leq r \leq R_x \quad (17)$$

$$r = 0, \frac{\partial q_x}{\partial r} = 0, t > 0 \quad (18)$$

$$r = R_x, \frac{\partial q_x}{\partial r} = \frac{R_x}{3D_x} \frac{\partial \bar{q}_x}{\partial t}, t > 0 \quad (19)$$

式(19)将 GAC 颗粒表面的浓度梯度写成与其平均浓度随时间的变化率函数关系, 包含了吸附质从液相传递到固相以及固相不同浓度的颗粒相互混合的因素。

以如下相平衡方程的普遍式表示溶液和 GAC 中的色素浓度的平衡关系(计算时用式(1))。

$$q(R_x) = f(c_x), x = 1, \dots, L \quad (20)$$

方程组(7)和式(8)、(12)、(16)和(20)为宽粒度液固流化床吸附过程普遍适用模型方程组。这一模型综合考虑了内外扩散、两相返混、粒度分布和颗粒分级等因素, 和其它液固流化床吸附模型比, 具有更广泛的适用性。当颗粒之间密度差别不大, 粒度分布集中时, 可不考虑分级和粒度分布的影响, 用式(8)、(12)、(16)和(20)求解。因 K15GAC 粒度分布 88.4% 都集中在 0.355~0.56 的粒级, 计算时如此处理不造成明显误差。

方程组式(7)仅用变步长龙格-库塔-吉尔法即可求解。式(8)、(12)、(16)采用高阶近似差分法将方程离散化, 求得一系列差分-微分方程, 再用变步长龙格-库塔-吉尔法求解。

### 3.2 模拟计算与实验验证

模拟计算参数的选取列于表 4。

表 4 模型参数

Table 4 Parameters of model

Parameters	Relation equations	Source
Parameters of phase equilibrium	$\ln q = \ln k_b + a \left( \frac{c}{s} - 1 \right) \cdot \ln c, k_b = 2.507 \times 10^{-2},$ $a = 0.7396, b = 2.809 \times 10^{-2}, T = 30^\circ\text{C}$	Equation (1)
Void fraction $\epsilon$	$\epsilon_x (\bar{u}/U_{Lx})^{1/\alpha_x}, 1 - \epsilon = \frac{1}{\sum_{x=1}^L \frac{F_x}{1 - \epsilon_x}}$	Reference (13)
Back mixing coefficient of liquid phase $E_l$	See Table 3	Method of Table 3
Back mixing coefficient of solid phase $E_s$	$E_s = 0.1 \left( \frac{\bar{u}}{m \cdot s^{-1}} \right)^2$	Reference (14)
Mass transfer coefficient of liquid film $k_f$	See Table 2	Method of Table 2
Effective diffusivity in particular $D_x$	See Fig. 2	Figure 2
Particular size distribution function $F_x$	See Table 1	Table 1

在单柱床层尺寸为 $\varnothing 20 \times 1000$ 的6柱串联系统, 用K15 GAC在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 吸附 $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$ 的味精中和液。测定了不同条件下的床层总高的液相色素浓度分布和吸附区高度(AZH), 以进行模拟计算的实验验证, 装置示于图4。

实验和模拟计算结果并列示于图5~6。

图5~6表明, 在相同吸附周期下, 改变进料色素浓度和进料速度, 色素浓度波曲线与吸附区高度的模拟计算和实验结果符合均较好, 且吸附区高度随流速增加符合吸附区高度随表观流速变化的一般规律。

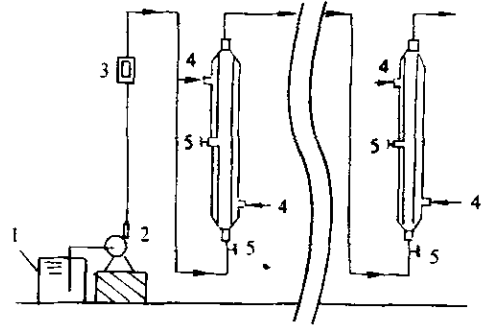


图4 多柱串联液固流化床吸附脱色装置

Fig. 4 Adsorption decolorization installation of liquid-solid fluidized bed which is multiple-columns in series

1. Feed tank, 2. Peristaltic pump, 3. Flow meter, 4. Join up with constant temperature bath, 5. Sampling point.

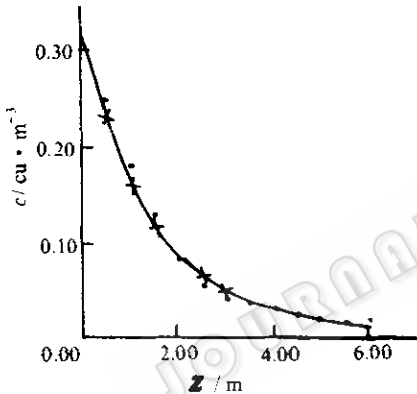


图5 实验与模拟结果的比较(1)

Fig. 5 Compare experiments with simulated result (1)

$c_f = 0.330c_u \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\bar{u} = 3.33\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $t = 4.667\text{h}$ ,  $\times$  simulated values,  $\bullet$  experimental values,  $\text{AZH}_{\text{exp}} = 2.8\text{m}$  (experimental),  $\text{AZH}_{\text{sp}} = 2.8\text{m}$  (simulated).

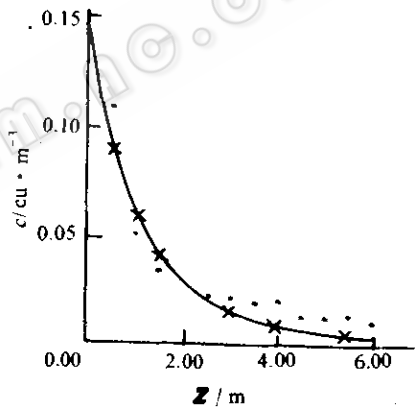


图6 实验与模拟结果的比较(2)

Fig. 6 Compare experiments with simulated result (2)

$c_f = 0.142c_u \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\bar{u} = 2.19\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $t = 5\text{h}$ ,  $\times$  simulated values,  $\bullet$  experimental values,  $\text{AZH}_{\text{exp}} = 1.9\text{m}$  (experimental),  $\text{AZH}_{\text{sp}} = 2.0\text{m}$  (simulated).

### 3 结论

测定了K15GAC对味精中和液的脱色平衡数据, 提出了描述该体系相平衡的吸附等温线经验方程; 测定了上述体系的液膜传质系数 $k_f$ , 粒内有效扩散系数 $D$ , 和液相返混系数 $E_L$ , 并确定了相应参数的计算方法。建立了宽粒度液固流化床吸附过程普遍适用的数学模型, 并在K15GAC-味精中和液吸附的多柱串联系统进行了实验验证。模拟计算与实验结果符合较好。

## 符 号 说 明

$a'$ —颗粒表面当量球的比表面积,  $/m^2 \cdot kg^{-1}$   
 $a, b$ —式(1)中常数  
 $c$ —液相色素浓度/ $cu \cdot m^{-3}$   
 $c_f$ —进料色素浓度/ $cu \cdot m^{-3}$   
 $c_{p,i}$ —第*i*数据点色素浓度预测值/ $cu \cdot m^{-3}$   
 $c_{p,i}$ —第*i*数据点色素浓度实验值/ $cu \cdot m^{-3}$   
 $c_i$ —与颗粒表面固相浓度成平衡的液相色素浓度/ $cu \cdot m^{-3}$   
 $F_x$ —粒度分布密度函数/ $\% \cdot mm^{-1}$   
 $H$ —膨胀床高度/ $m$   
 $k_a$ —式(1)中常数  
 $L$ —颗粒总数  
 $m_s$ —颗粒质量/ $kg$   
 $q$ —颗粒内部吸附色素浓度/ $cu \cdot kg^{-1}$   
 $\bar{q}$ —颗粒内平均吸附色素浓度/ $cu \cdot kg^{-1}$   
 $Q'$ —流量/ $m^3 \cdot s^{-1}$

$\bar{R}$ —颗粒平均半径/ $m$   
 $R$ —颗粒半径/ $m$   
 $r$ —半径方向空间坐标/ $m$   
 $t$ —时间/ $s$   
 $\bar{u}$ —液相表观流速/ $m \cdot s^{-1}$   
 $u$ —液相实际流速/ $m \cdot s^{-1}$   
 $U_t$ —颗粒终端速度/ $m \cdot s^{-1}$   
 $V$ —体积/ $m^3$   
 $x$ —颗粒直径/ $m$   
 $x$ —轴向距离/ $m$   
 $\epsilon$ —床层空隙率  
 $\rho_s$ —干颗粒视密度/ $kg \cdot m^{-3}$   
 $\sigma$ —颗粒处于某状态的状态概率  
 $P_1$ —粒度为  $x_i$  到  $x_i + \Delta x_i$  范围的颗粒在整体中点的重量分率 1%

## 参 考 文 献

- [1] 张克旭主编. 氨基酸发酵工艺学, 北京: 轻工业出版社, 1992, pp. 275~306.
- [2] 诺竟清, 姜志新, 宋正孝等. 离子交换与吸附, 1992, 8 (4), 299~304.
- [3] 刘晓平, 叶菊招, 叶振华. 水处理技术, 1989, 15 (5), 272.
- [4] Weber W J, Liu K. T. Chem Eng Commun, 1980, 6, 49~60.
- [5] Tang W T, Fan L S. Chem. Eng Sci, 1990, 45: 543~551.
- [6] Chung S F, Wen C Y. J AICHE, 1968, 14: 857~866.
- [7] (日) 北川·浩, 铃木谦一郎. 吸附基础与设计, 北京: 化学工业出版社, 1983, pp. 24~47.
- [8] Dragomir B, Bukumiluf N, Chem Eng Sci, 1987, 42 (9), 2219~2221.
- [9] Fryer C, Potter O C. Ind Engng Chem Fundam, 1972, 11: 338~344.
- [10] Veeraraghavan S, Fan L T. Chem Eng Sci, 1989, 44 (10), 2333~2344.
- [11] Suzuki M, Kawazoe K. J Chem Engng Japan, 1975, 8, 379~385.
- [12] 刘子威, 黄焯炬, 王康海. 化工学报, 1990, 6: 653~662.
- [13] Epstein N, Lechair B P. Chem Eng Sci, 1981, 36 (11), 1803~1809.
- [14] Van Der Meer A P, Blanchard C R J P, Wesselingh J A. Chem Engng Res Des, 1984, 62: 214~222.

## Study on the Column Processes of Fluided Bed Adsorption Decolorization of Monosodium Glutamate

Shen Jingqing Hu Lijiang

(Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjing 300072)

**Abstract** The column processes of fluided bed adsorption decolorization of monosodium glutamate were studied with simulated method. The equilibrium date. The mass transfer and fluid flow parameters were determined. A mathematic modle which involves particles classification, particle-size distribution, external and internal diffusion axial mixing in the solid and liquid phases was established. The simulated results agreed well with the experimental data.

**Key words** Decolorization, Granular activated carbon (GAC), liquid-solid fluided bed, process simulation, monosodium glutamate