

三相内循环流化床光催化反应器及其光辐射传递规律

尤宏,罗薇楠,姚杰,陈平,蔡伟民

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘要:提出并建立了三相内循环流化床光催化反应器,对其内部光辐射传递规律进行了研究.结果表明,在气固相共同作用下(通气量 $> 0.3 \text{ m}^3/\text{h}$),光强的径向分布服从指数衰减规律,与 Rose 公式中通过均匀悬浊介质时的光强分布规律一致.光辐射能的数值受初始光强、催化剂颗粒浓度和液层厚度的共同影响.通气量只影响床层流化状态,对光强分布影响可以忽略.对罗丹明 B 的光催化降解实验表明,三相内循环流化床的光催化效率高于传统的悬浆式反应床,本系统的最佳催化剂浓度为 $10 \sim 12 \text{ g/L}$.

关键词:光催化;三相流化床;内循环;光辐射

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2005)01-0112-05

Radiation Transformation Mechanism in a Photocatalytic Reactor of Three Phase Internal Circulating Fluidized Bed

YOU Hong, LUO Wei-nan, YAO Jie, CHEN Ping, CAI Wei-min

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: A novel three-phase internal circulating fluidized bed photocatalytic reactor was established and the radiation transformation in which was investigated. The experimental results indicate that with the interaction of gas and solid (gas flux $> 0.3 \text{ m}^3/\text{h}$), the radiation transformation in the reactor along radial direction conforms to a definite exponential function, which agrees to formula Rose about the rules of light intensity distribution through evenly suspended particles. The value of radiation energy is affected by the initial light intensity, the concentration of photocatalyst and the thickness of liquid layer. The aerated gas amount only influence the state of the fluidized bed and has little effect on the distribution of light intensity along radial direction. Photocatalytic degradation of Rhodamine B indicate that the efficiency of three-phase internal circulating fluidized bed is much higher than slurry bed. The optimal catalyst concentration of this system is $10 \sim 12 \text{ g/L}$.

Key words: photocatalysis; three-phase fluidized bed; internal circulating; radiation transformation

利用 TiO_2 作为光催化剂降解有机污染物已逐渐由实验研究转向实际应用的研究,光催化氧化法的大规模应用需要解决的主要技术问题是 TiO_2 催化剂的固定化以及与之相应的结构简单、效率高、可长期稳定运行的反应器的设计^[1]. 光催化反应器的设计不同于一般化学反应器,除了涉及质量传递与混合、反应物与催化剂的接触、流动方式、反应动力学、催化剂的安装、温度控制等问题外,还必须考虑光辐射这一重要因素.在光催化反应器中,催化剂只有吸收适当的光子才能被激活而具有催化活性,因此反应器的结构必须能够提供尽可能多的激活光催化剂和足够的光辐射空间.

近年来出现的流化床光催化反应器^[2~4]很好地解决了催化剂与反应液及光的有效接触问题,且适合于工业规模放大.流化床反应器有利于光源的布置,使内部辐射场分布均匀,本文建立了一种新型三相内循环流化床光催化反应器,并以此为对象,对其内部光辐射传递规律进行初步研究,用来指导此类反应器的设计 and 应用.

1 实验部分

1.1 三相内循环流化床光催化反应器的设计

三相内循环流化床光催化反应器的结构如图 1 所示.反应器最里边的石英套管中放置紫外光源;中间是气、固、液三相升流区,外层是降流区;反应器底部安装环状曝气头,产生气泡;由于上浮气泡的作用,在升流区和降流区之间产生密度差,驱使流体夹带固体催化剂在两区之间循环流动.顶部放大段形成缓冲区使气、固、液分离,处理后的上清液流出反应器^[5].

反应器高 700 mm,容积(包括升流区、降流区和底部的折流区) 20 L,其中有效反应区(升流区)体积 4.6 L.

石英管直径 70 mm,内置 4 只 20 W 紫外线杀菌

收稿日期:2004-01-01;修订日期:2004-03-08

作者简介:尤宏(1961~),男,副教授,在读博士,主要从事污染物的高级氧化处理和其他化学法处理的研究.

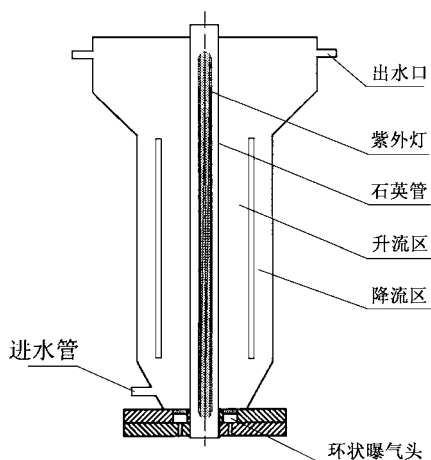


图 1 三相流化床反应器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of three-phase fluidized bed reactor

灯(中心波长 254 nm),通过改变燃亮紫外灯的个数,来改变初始辐射光强。

反应器的光照面积与反应区溶液体积之比 $A/V = 19 \text{ m}^{-1}$ 。

负载型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂由本实验室制备,所用载体为 60~80 目的粗孔硅胶球,经 3 次负载, TiO_2 负载量为 11.3 % (质量分数)。

1.2 反应器内光辐射的测定

在三相流化床光催化反应器中,光强分布的影响因素主要为光源强度、固含率和气含率。在充分流化状态下,固含率可以由反应器内催化剂含量表示,气含率由气体通入量表示。由于光源布置在反应器中心,且为线状光源,因此实验仅考察其径向衰减规律,测量位置为反应区中部。

光强的测定采用 UV-B 型紫外辐照计和特制的光纤探头,测定波长 254 nm。反应器内径向光强分布如图 2 所示,以石英管外壁为起点,光辐射测量范围为整个反应区。

(1) 通气量对光强分布的影响 在不含催化剂的情况下启动反应器,以 $0.1 \sim 0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ 的通气量进行蒸馏水的流态化反应,测定不同通气量下光强沿反应器径向距离的变化。

(2) 催化剂浓度对光强分布的影响 分别在催化剂用量为 100 g、150 g、200 g 和 250 g 的情况下,在充分流态化时测定不同催化剂用量在不同通气量下光强沿反应器径向距离的变化。同时测定反应器内升流区的固含率,考察不同流化状态反应器内催化剂的实际存在状态。

1.3 光催化性能测试

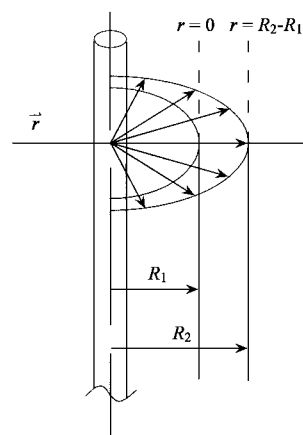


图 2 光反应器径向光强分布

Fig. 2 Distribution of radial light intensity in photoreactor

光催化性能的测试采用染料罗丹明 B(分析纯)为指示物,通过测定其吸光度的变化反映出降解情况,同时比较负载型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂与粉末 TiO_2 (市售)的光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 反应器内光强分布的影响因素

真空中光能的传播服从麦克斯韦方程组,本反应器的光源可看作线状光源,若光强只沿径向衰减,则光强分布应与径向距离的平方成反比,即 $I \propto R^{-2}$ 。在三相内循环流化床中,存在气、液、固三相,气泡可能对光有反射、折射和散射作用,液相对光有吸收,固体颗粒可能对光有吸收和散射,因此光在反应器中的传播和衰减是很复杂的,气、液、固三相对光的传播影响规律对反应器的设计有着重要影响,下面将对其影响分别讨论。

2.2 通气量对光强分布的影响

无催化剂存在时,反应器内光强变化可能由于液体的吸收以及气泡对光的折射、反射、散射等引起。通气量越大,产生的气泡量越多,但实验中发现(图 3),通气量的大小对光强分布的影响并不大,相同径向距离时不同通气量导致光强的变化最大不超过 8 %,这可能是因为通过曝气板产生的气泡尺寸细小且分布均匀,对光在各个方向的作用可相互抵消,因此对光强的变化影响不大。

当反应器中液相为蒸馏水时,在径向距离为 35 mm 处,光强的衰减达到 50 %。

2.3 充分流化时的通气量

当反应器内存在一定浓度的催化剂,进行三相流态化反应时,光强沿径向强烈衰减。图 4 和图 5 分

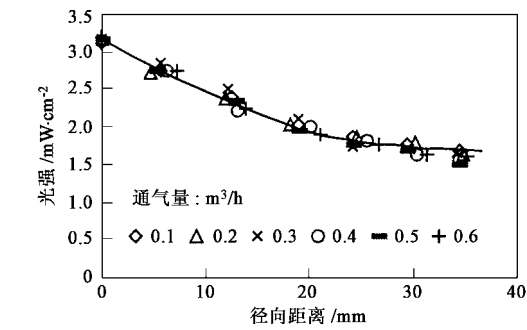


图 3 无催化剂时光强随通气量的变化
Fig. 3 Relationship between light intensity and aerated gas without catalyst

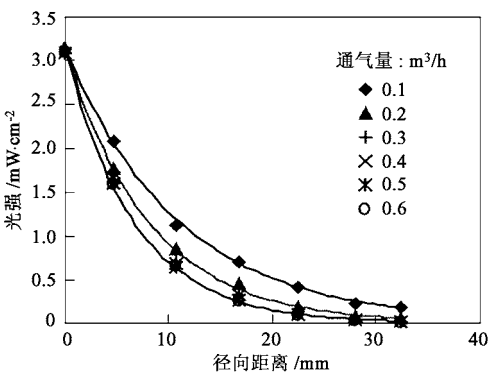


图 5 不同通气量下光强径向变化
Fig. 5 Light intensity along radial direction in different aerated gas

别是在含有 250 g 催化剂时光辐射强度及固含率随通气量的变化情况.图 4 显示,通气量较小时,床层固含率随通气量的增大而增大,当通气量大于 0.3 m³/h 时,固含率不再随着通气量的增加改变,催化剂颗粒已经全部达到流化状态,由此可知 0.3 m³/h 是床层充分流化的临界气量.当床层充分流化后,不同通气量情况下的光强几乎不变,光强分布曲线基本重合(图 5),这一方面说明气含率对光辐射的影响很弱,另一方面也证明了固含率对光强衰减的影响,基于载体的尺寸,固体颗粒对光的散射可忽略,光强衰减主要由固体对光的吸收和反射引起.固含率高时,固体颗粒对光的吸收增强,反射对光的屏蔽效应也增大,因此径向光强呈现出强烈衰减趋势.

分别在催化剂用量为 100、150、200 g 的条件下进行测试,结果与催化剂用量为 250 g 的测定结果类似,同样是在通气量大于 0.3 m³/h 时,不同通气量情况下的光强分布曲线基本重合.

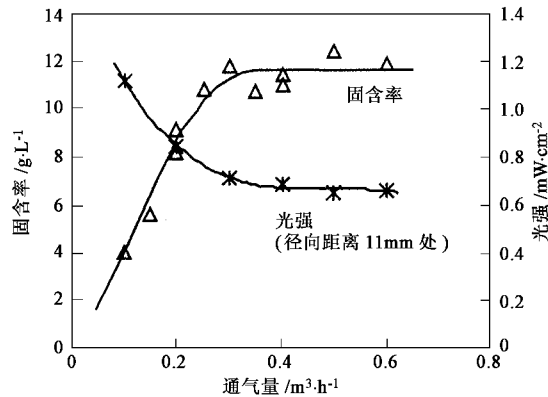


图 4 不同通气量下的固含率与光强
Fig. 4 Particle concentration and light intensity in different aerated gas

2.4 光辐射的径向分布规律

充分流化状态下,不同初始光强和固含率条件下光强径向变化如图 6 所示.

对上述数据分析表明,光强的径向分布很好地服从于指数规律,即在固定催化剂含量的情况下,任意点光强 I 与其径向距离 l 符合下式:

$$I = I_0 e^{-Kl} \tag{1}$$

式中, I_0 与 K 均为常数,其数值列于表 1 中.从表 1 可以看出,改变初始光强仅使 I_0 变化, K 则仅与催化剂的含量有关.

表 1 不同催化剂投加量的 S 和 K 值

Table 1 S and K at different catalyst amount

催化剂 投加量/g	固含率 S / g·L ⁻¹	初始光强 I_0 / mW·cm ⁻²	K	K 平均值
250	12	2.86	0.150	0.150
		3.40	0.152	
		4.20	0.148	
200	9.5	3.10	0.130	0.13
		3.74	0.131	
		4.61	0.130	
150	7.1	3.20	0.082	0.083
		3.80	0.083	
		4.60	0.084	
100	4.8	3.11	0.070	0.068
		4.10	0.069	
		5.17	0.066	

通过上述分析可以得出,在三相内循环流化床反应器中,光强变化的主要影响因素是颗粒浓度,而气泡含量的影响和光源的自然衰减均可忽略不计,当光线通过均匀的悬浊介质时,根据 Rose 公式,光强变化为:

$$\ln \frac{I_0}{I} = Sl \sum_{d=0}^{\infty} k_r K_r n_r d_r^2 \tag{2}$$

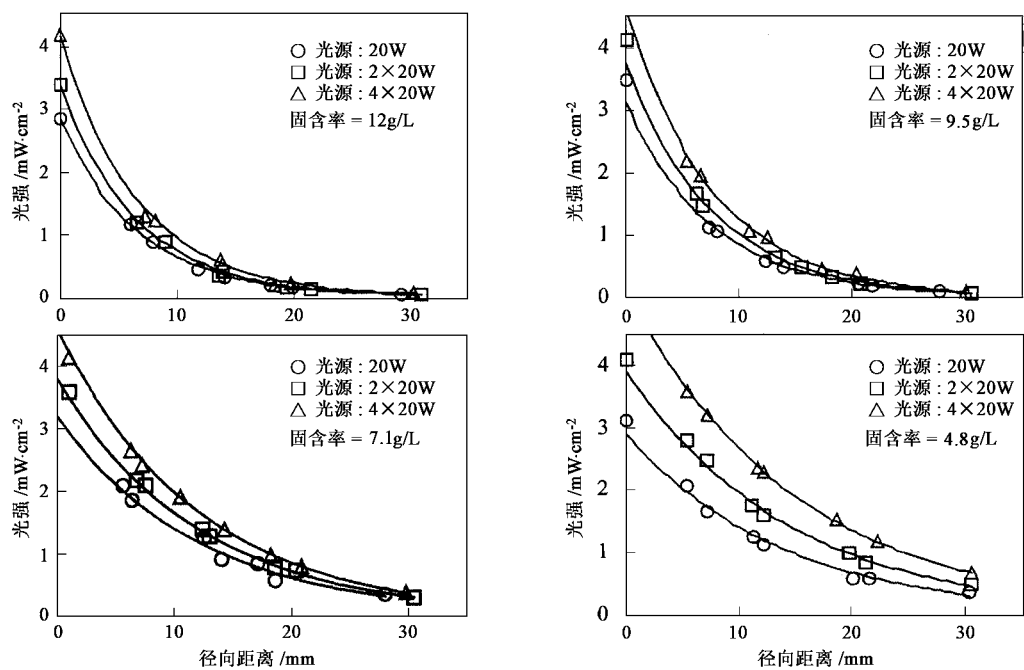


图 6 不同固含率下光辐射随径向距离的变化

Fig.6 Light intensity along radial direction in different particle concentration

对于均匀的球形粒子($k_r = \pi/4$)且粒径比较大($K_r = 1$)时,式(2)简化为:

$$\ln \frac{I_0}{I} = kSl \tag{3}$$

式中, k 为吸收系数,相当于单位体积内颗粒的总投影面积, m^2/kg ; S 为颗粒的浓度, kg/m^3 ; l 为光线通过的长度,即介质的厚度, m .

式(3)亦可以用于本实验中,其中 $kS = K$, 吸收系数 k 包含了催化剂对光子的吸收能力,由表 1 经线性回归可得出在本系统中 $k = 0.013$.

2.5 催化剂的最佳投量

由式(3)可知,催化剂浓度增大可引起反应器内光强强烈衰减,对于一个反应系统,当催化剂浓度增大时,虽然可以提供更多的有效光照面积和催化剂比表面,但光的透射减弱,因此,对于不同的反应体系,将有一个最佳浓度范围存在,若超出此范围继续增大催化剂浓度,新增的部分便不能充分发挥催化活性.图 7 显示出本反应器在不同催化剂浓度下对罗丹明 B 的光催化降解率,可以看出当催化剂浓度大于 $10g/L$ 时,污染物的降解率不再增大,出于光催化效率和成本考虑,负载型催化剂最佳投量应为 $10 \sim 12g/L$.

2.6 三相内循环流化床反应器与传统反应器比较
一般认为,传统的悬浆式反应器具有较高的催

化效率,但因粉末催化剂分离回收困难,后处理费用昂贵而难以实际应用.图 8 比较了使用负载型催化剂($10g/L$,负载量 11.3%)的三相流化床与 TiO_2 悬浆液($2g/L$)的光催化效率,可以看出本反应系统的光催化效率更高,光催化降解速率快,尤其是在处理时间较短时,流化床的光催化效率远远高于悬浆床.本系统不存在催化剂的分离回收问题,反应条件也易于控制,因此有着广泛的工业化应用前景.

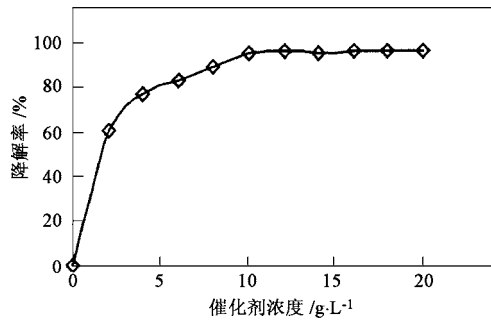


图 7 不同催化剂浓度下污染物光催化降解率

Fig.7 Photocatalytic degradation of pollutant in different catalyst concentration

3 结论

(1)在三相内循环光催化流化床中,负载型催化剂对紫外光有强烈的吸收,相对光强的径向分布服

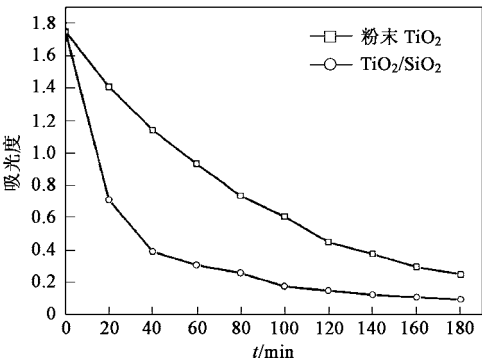


图 8 三相流化床与悬浆式反应器光催化效率对比
Fig.8 Comparison of photocatalytic efficiency between three-phase fluidized bed and slurry reactor

从指数衰减规律,这一方面说明流态化的催化剂对光的利用率比较高,同时也说明流化床反应器反应区的液层厚度不能过大.

(2) 催化剂投加量对光辐射衰减影响较大,对不同的反应体系,将有一个最佳浓度范围存在,在本系统中,催化剂最佳投量为 10 ~ 12g/ L.

(3) 床层充分流化后,通气量的多少对光辐射传递规律影响很小,可以忽略.增大紫外灯的辐射强度有助于提高有效光辐射范围.但由于指数衰减的关系,效果不明显.因此反应器采用多光源分布会更好些.三相内循环流化床光催化反应器的光催化效率高于传统悬浆床,有利于工业化应用.

参考文献:

[1] 邢核,王怡中.多相光催化水处理技术发展过程中反应器研究现状及发展趋势[J].环境科学,2001,22(4):123~127.

[2] Chiovetta M G., Romero R L. Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 1631~1638.

[3] Rodríguez C S, Domínguez A, Sanromán A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidized bed reactor[J]. Chemosphere, 2002, 46: 83~86.

[4] Nam W, Kim J, Han G. Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor[J]. Chemosphere, 2002, 47: 1019~1024.

[5] 尤宏,姚杰,罗薇楠.三相内循环流化床光催化反应器[P].中国专利.ZLOZ281186.9,2002-11-13.

中国自然科学期刊总被引频次均值分类排序(生态与环境科学)¹⁾

序号	刊名	总被引频次均值	他引总引比均值	序号	刊名	总被引频次均值	他引总引比均值
1	生态学报	2189	0.84	20	气候与环境研究	210	0.72
2	环境科学	1891	0.96	21	环境导报	154	0.99
3	应用生态学报	1692	0.79	22	四川环境	131	0.83
4	中国环境科学	1386	0.97	23	环境科学动态	127	0.97
5	环境科学学报	1223	0.95	24	环境监测管理与技术	109	0.91
6	生态学杂志	860	0.94	25	云南环境科学	107	0.95
7	上海环境科学	831	0.95	26	世界环境	103	0.99
8	环境科学研究	634	0.97	27	安全与环境学报	84	0.57
9	环境工程	545	0.95	28	干旱环境监测	78	0.91
10	中国人口.资源与环境	530	0.92	29	江苏环境科技	69	0.92
11	城市环境与城市生态	468	0.93	30	山东环境	61	0.92
12	重庆环境科学	362	0.95	31	甘肃环境研究与监测	56	0.85
13	海洋环境科学	322	0.86	32	辽宁城乡环境科技	44	0.87
14	长江流域资源与环境	319	0.79	33	环境技术	39	0.89
15	农村生态环境	308	0.95	34	福建环境	37	0.80
16	环境科学与技术	295	0.96	35	陕西环境	32	0.89
17	生态环境	284	0.73	36	青海环境	32	0.84
18	中国环境监测	268	0.90	37	黑龙江环境通报	17	0.88
19	生态科学	211	0.95	38	沿海环境	2	1.00

1) 清华大学中国学术期刊(光盘版)电子杂志社,中国科学文献计量评价研究中心.中国学术期刊三年计量指标均值分类统计报告(2002~2004).2004-12