

倾角和循环流量对平板型光催化反应器性能的影响

张彭义, 余刚, 蒋展鹏(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084, E-mail: zpy@mail. tsinghua. edu. cn)

摘要: 考察了平板倾角和循环流量对平板反应器流动特性和性能的影响, 并讨论了以太阳光为辐射光源时平板型反应器的最佳倾角问题. 研究表明, 平板上液体体积(V)和水膜厚度(b)与倾角(β)、循环流量(Q)分别存在定量关系. 入射辐射条件相同时, 在悬浮催化剂体系中, 平板倾角越小, 循环流量越大, 反应器性能越高; 在固定催化剂体系中, 平板反应器(长 1 m, 宽 0. 48 m)的性能最佳时的循环流量为 500 L/h、倾角为 10°, 相应雷诺数为 286. 无论在悬浮催化剂还是固定催化剂体系中, 周期性地辐射能提高反应速率.

关键词: 多相光催化; 平板反应器; 倾角; 循环流量

中图分类号: 703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0017-05

The Influence of the Inclined Angle and Circulating Flow Rate on the Performance of Flat-plate Type Photocatalytic Reactor

Zhang Pengyi, Yu Gang, Jiang Zhanpeng(State Key Joint Lab of Environment Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Sci. & Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084, China E-mail: zpy@mail. tsinghua. edu. cn)

Abstract This paper investigated the influences of inclined angle and circulating flow rate on the flow characteristics and performance of the flat-plate reactor, the optimum inclined angle for the flat-plate reactor under radiation of solar light was also discussed. The results showed that the water volume(V) and film thickness(b) on the flat-plate were separately correlated with the inclined angle and the circulating flow rate. Under the condition of same radiation on the flat-plate, the reactor performance increased with decrease of the inclined angle and increase of the circulating flow rate in the suspended catalyst system, while in the immobilized catalyst film system, the reactor with the flat-plate of 1 m $\times$ 0. 48 m had the highest performance as the circulating flow rate was 500 L/h and the inclined angle was 10°, the corresponding Renold number was 286. Also under the condition of the same radiation, whether in the suspended catalyst system or in the immobilized catalyst film system, periodic radiation would increase the reaction rate.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; flat-plate reactor; inclined angle; circulating flow rate

以 TiO₂ 等半导体为催化剂的多相光催化技术在水和废水处理方面具有很好的应用前景. 为了加快这一技术的实用化进程, 当前的研究重点之一是光催化反应器构型及其放大试验. 以太阳光为光源的光催化反应器有聚焦型和非聚焦型. 由于太阳光谱中激发光催化剂的紫外辐射强度较弱, 如在北京地区一般不超过 60 W/m²^[1], 最初的太阳光催化反应器采用聚焦构型^[2]以提高辐射强度, 但是聚焦型反应器需要太阳光跟踪系统, 反应器材质要求透紫外光, 导致成本高昂, 且太阳光的利用效率低^[3]. 而平板型光催化反应器^[4]具有较高太阳光利用效率, 结构简单, 不需太阳光跟踪系统, 对材质无特殊要求, 易于放大

或工业推广, 具有良好应用前景. 本文研究影响平板型光催化反应器性能的因素, 探讨太阳光下平板型反应器的最佳倾角.

1 实验部分

1.1 试验装置

自制平板型反应器系统见图 1. 平板为光滑铝板, 长 1000 mm, 宽 480 mm, 辐射与反应面积 0. 48 m²; 平板上的布水管 ϕ 6 mm, 其中布水

基金项目: 教育部跨世纪人才培养计划、留学回国人员基金和北京市节水办资助项目
作者简介: 张彭义(1970~), 男, 博士, 副教授. 主要研究方向为水环境化学和环境功能材料.
收稿日期: 1999-12-22

小孔 ϕ mm, 孔间距 5 mm; 储存池总容积 10 L, 试验体积 6 L; 采用 4 个 20 W 黑光灯或 2 个 100 W 高压汞灯为辐射源, 悬挂于光滑铝板制成的抛物槽顶部; 采用 Degussa P25 作悬浮催化剂, 固定催化剂则是在高压汞灯辐射下不断循环的 TiO_2 悬浮液部分沉积在铝板上形成. 倾角是指平板与地面的交角度.

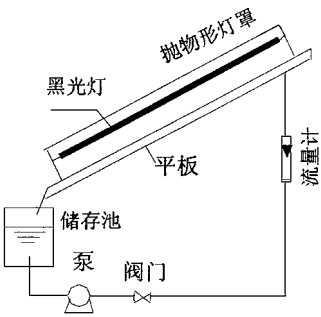


图1 平板型光催化反应器示意图

1.2 试验方法

(1) 平板上液体体积测定方法 在一定倾角(β)和循环流量(Q)下, 在同一时间切断进水并接住全部出水, 其体积即为平板上的液体体积.

(2) 平板型反应器性能测试 采用活性艳红 X-3B 为模型化合物, 活性艳红 X-3B 在试验条件下的降解符合一级反应动力学. 这样模型化合物的一级反应速率常数就可以表示反应器的性能. 试验时先将平板调节至一定角度, 然后在一定流量下循环初始浓度为 20 mg/L 的模型化合物溶液(在悬浮体系试验中加入一定浓度且搅拌分散均匀的 TiO_2), 打开光源开始反应, 隔一定时间取样, 用紫外分光光度计分析样品中活性艳红 X-3B 的浓度, 并用作图法确定反应速率常数.

2 结果与讨论

2.1 β 和 Q 对平板反应器流动特性的影响

平板反应器的流动特性是指平板上液体的体积 V 、平均厚度 b 、雷诺数 Re 、一次辐射时间 t_1 (每循环一次受到辐射的时间)、辐射次数 n

(每一液体质点在反应时间内流过平板并受到辐射的平均次数)、总辐射时间 T (每一液体质点总是间歇地受到辐射, 在反应时间内各次辐射时间的总和). 这些参数是影响平板反应器性能的本质因素.

(1) 平板上 V 不同 β 和 Q 下平板上 V 见表 1. 由表 1 可知, 平板上 V 随 β 增大而减小, 随 Q 的增大而增大. 用 SPSS 软件对以上实测数据进行回归分析, 得到平板上 V 与 β 、 Q 的关系, 即:

$$V = 0.240Q - 452.6\sin\beta + 521.5$$
$$R = 0.946$$

(1)

表 1 平板上 V 测定值/ m^3

循环流量 $/L \cdot h^{-1}$	倾角/ $^{\circ}$							
	6.4	10	15	20	30	40	60	80
500	562	476	460	456	395	366	288	265
1000	783	655	638	594	513	461	436	372
1500	983	785	766	694	583	566	511	458
2000	1178	921	865	790	698	607	578	

(2) 平板上液体的 b 平板上 b 可按式 $b = V/(L \times W)$ (式中 L 为平板长度, W 为平板宽度) 计算, 由此计算得到的不同 β 和 Q 下液体的平均厚度见表 2. 由表 2 可知, 在试验条件下平板上 b 很小, 在 0.5 mm ~ 2.5 mm 范围内. 与液体体积的变化相似, 当 Q 增大时, b 增加; 当 β 增大时, b 减小. 同样地进行回归分析, 可以得到以下定量关系式:

$$b = 4.996 \times 10^{-4}Q - 0.943\sin\beta + 1.09$$
$$R = 0.946$$

(2)

表 2 根据实测数据计算的 b /mm

Q $/L \cdot h^{-1}$	倾角/ $^{\circ}$							
	6.4	10	15	20	30	40	60	80
500	1.17	0.99	0.96	0.95	0.82	0.76	0.60	0.55
1000	1.63	1.36	1.33	1.24	1.07	0.96	0.91	0.78
1500	2.05	1.63	1.59	1.44	1.21	1.18	1.07	0.95
2000	2.45	1.92	1.80	1.65	1.46	1.26	1.20	

(3) 平板上水流流动的 Re Re 是衡量液体流态的重要指标, 对于膜流动, 层流与湍流的临界 Re 为 250~ 500. 平板上膜状流动的 Re 可按下式计算:

$$Re = Q/Wv \tag{3}$$

式中: v 为液体的运动粘度, 20℃ 水的运动粘度为 $1.01 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

以上公式表明, Re 只跟线宽流量(Q/W) 有关, 而与平板长度、 β 等无关. 试验条件下的 Re 见表 3. 由表 3 可知, 只有当 $Q \geq 1000 \text{ L/h}$ 时, 平板上水流才完全发展为湍流.

表 3 试验条件下的 Re

$Q/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	300	400	500	800	1000	1500	2000
Re	171.9	229.2	286.5	458.4	572.9	859.5	1145.9

t_1 、 n 和 T 等其它参数可以根据以上参数以及平板的几何尺寸计算得到, 这里不再一一列出计算公式.

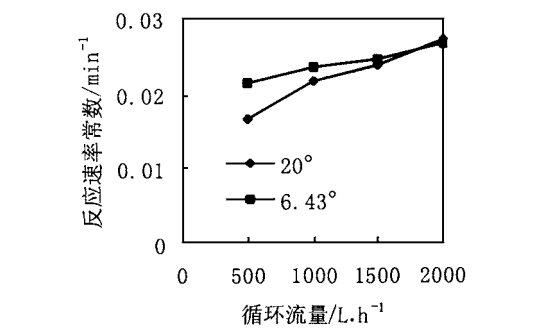


图 2 不同 β 下 Q 反应器的性能
([TiO_2]= $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 高压汞灯)

表 4 不同 β 下水流的流动特性

$Q/\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$	反应速率常数/ min^{-1}		$V/\text{m l}$		b/mm		t_1/s		$n/V_T \cdot T^{-1}$
	6.4°	20°	6.4°	20°	6.4°	20°	6.4°	20°	
500	0.02119	0.01635	562	456	1.17	0.95	4.05	3.28	500
1000	0.02329	0.02144	783	594	1.63	1.24	2.82	2.14	1000
1500	0.02443	0.02364	983	694	2.05	1.44	2.36	1.67	1500
2000	0.02648	0.02695	1178	790	2.45	1.65	2.12	1.42	2000

图 3 为在黑光灯辐射下活性艳红 X-3B 反应速率常数随 Q 的变化曲线. 与在高压汞灯辐射一样, 随 Q 的增加反应速率随之提高. 比较图 2 和 3 中 $\beta 20^\circ$ 、 $Q 1000 \text{ L/h}$ 的反应速率常数, 高压汞灯下的反应速率常数几乎是黑光灯下的 4 倍, 这说明辐射强度的影响十分巨大, 远远超过 Q 、角度等的变化影响.

(2) β 的影响 图 4 是黑光灯辐射下 β 对活性艳红 X-3B 反应速率常数的影响曲线. 由图 4 可知, 随 β 的增大, 反应速率常数下降, 且

2.2 悬浮催化剂体系中 β 和 Q 的影响

(1) Q 的影响 图 2 是 TiO_2 浓度为 0.5 g/L 、 β 分别为 20° 和 6.43° 时, 活性艳红 X-3B 的反应速率常数随 Q 变化的曲线. 由图 2 可见, 反应速率常数随 Q 的增加而提高; 在低 Q 下, $\beta 6.43^\circ$ 时的速率常数较 20° 时高, 而当 Q 逐渐增大到 2000 L/h 时, 2 个 β 下的反应速率常数逐渐接近. 即当 Q 增大到一定程度, β 的影响变得不重要了. 表 4 列出了 2 个角度下不同 Q 时平板上水流的流动状况. 由表可知 $Q 2000 \text{ L/h}$ 时, $\beta 6.43^\circ$ 比 20° 时的 V 、 t_1 都大, 且辐射次数相同, 而 2 个角度下反应速率常数相近. 这只能是 b 不同的缘故, 说明 6.43° 时由于 b 增加使得体系的辐射吸收系数下降. 这样, 虽然一方面反应速率随 Q 的增加而增加, 但另一方面 Q 增加而导致的辐射吸收下降使得反应速率降低, 2 个因素互相抵消, 总的反应速率增加的慢. 此外, 当 $\beta 6.43^\circ$ 、 Q 为 500 L/h 、 1000 L/h 时的 V 、 b 和总辐射时间与 20° 、 Q 为 1000 L/h 、 2000 L/h 时的基本相同, 只是 t_1 不同, 结果 t_1 短和辐射次数多的条件下, 反应器显示出较高的性能. 这与 Jeffrey G S^[5] 的研究结果相似, 即周期性地进行辐射能提高量子效率从而提高反应速率.

表 4 不同 β 下水流的流动特性

最后变化趋于平缓; β 引起的反应速率常数变化并不大, 即使在 β 最不利时, 其反应速率常数也是最大值的 87.3%.

2.3 固定催化剂体系中 β 和 Q 的影响

(1) Q 的影响 图 5 为在黑光灯辐射下, β 分别为 5° 、 10° 时, Q 对活性艳红 X-3B 反应速率常数的影响曲线. 由图 5 可见, β 为 10° 时对应的反应速率比 5° 时的都高. 在悬浮催化剂体系中, 在试验 Q 范围内, 反应速率常数始终随 Q 的增大而提高; 而在固定催化剂体系中, 反应速

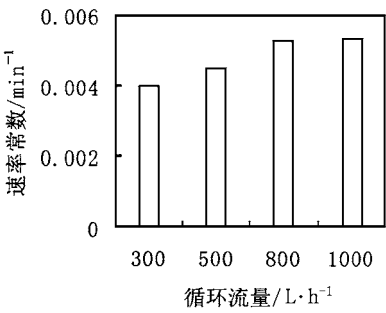


图3 Q 对反应器性能的影响
(黑光灯, 20° , $[TiO_2] = 0.5\text{ g/L}$)

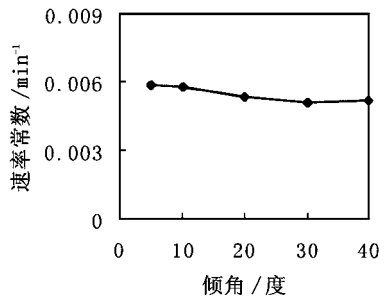


图4 平板倾角对反应器性能的影响
(黑光灯, 1000 L/h , $[TiO_2] = 0.5\text{ g/L}$)

率先随 Q 增大而增大, 待到达最大值后, 随 Q

的增大而下降. 而且在试验的 2 个 β 中, 最佳的 Q 均为 500 L/h . Q 对固定催化剂体系与悬浮催化剂体系有不同的影响应该与它们的辐射吸收不同有关, 而且与流体的流态(Re)有关. 如表 5 所示, Q 为 500 L/h 时, Re 数为 286.5. 在平板膜状流动中由层流转换为湍流的 Re 范围为 $200 \sim 500$. 由试验结果看, 在本平板反应器中维持层流状态的最大 Q 为 500 L/h , 即 Re 为 286.5. 其它研究也表明, 固定薄膜催化反应在层流中进行较为有利. 同时, 对比 5° 、 400 L/h 与 10° 、 800 L/h , 具有相同的 V 、 b 和 T , 但 t_l 不同, 结果 t_l 短、 n 多的条件下反应器性能高. 这与悬

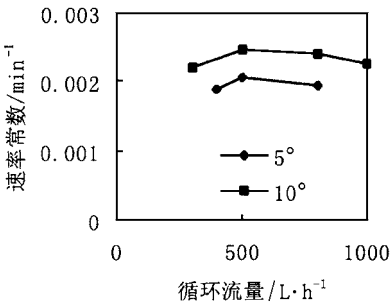


图5 固定催化剂体系 Q 的影响

表 5 不同 β 时对应的流动状况

$Q/\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	反应速率常数/ min^{-1}		V/ml		b/mm		t_l/s		Re	$n/V_T \cdot T^{-1}$
	5°	10°	5°	10°	5°	10°	5°	10°		
300		0.002195		431		0.90		5.17	171.9	300
400	0.001898		578		1.20		5.20		229.2	400
500	0.002063	0.002460	602	490	1.25	1.02	4.33	3.53	286.5	500
800	0.001945	0.002411	674	577	1.40	1.20	3.03	2.60	458.4	800
1000		0.002252		636		1.33		2.29	572.9	1000

浮体系相似, 即周期性辐射可提高反应效率.

与悬浮催化剂体系相比, 固定催化剂体系下活性艳红的反应速率常数下降, 但是基本上在同一数量级. 如图 6 所示, 固定催化剂体系下的反应速率常数是 $0.5\text{ g/L } TiO_2$ 悬浮催化剂体系的 $42\% \sim 55\%$ (比较同一流量下的反应速率常数).

(2)角度的影响 图 7 是 Q 为 500 L/h 时, 平板 β 对反应速率常数的影响曲线. 由图 7 可见, 与悬浮催化剂体系下反应速率常数随 β 增大而下降趋势不同, 在固定催化剂体系中, 存在一个最佳 β , 即 10° . 这与 Q 对反应速率常数的

影响是相似的. 当 Q 相同时, 流体的 Re 数相同, 影响反应速率的主要原因是由于 b 的不同而导致的吸收差异, 即当 β 角度较小时 b 厚, 影响水下的固定催化剂吸收辐射, 而当 β 角度较大 b 较小时, 透过水膜被固定催化剂吸收的辐射不能被充分地利用. 此外, 角度不同引起的反应速率常数差别并不大, 反应速率最小的 5° 为最大时的 84% , 而其余角度下的反应速率都在最大反应速率的 90% 以上.

2.4 太阳光下平板反应器最佳 β 的讨论

当利用太阳光为辐射光源时, 太阳光的辐射是随纬度、方位、日期和一天中的时间而变化

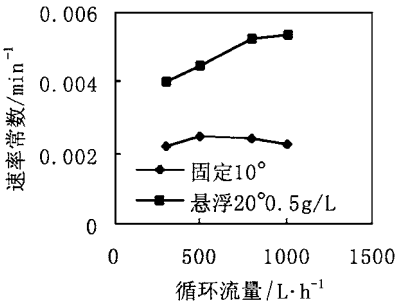


图 6 固定催化剂与悬浮催化剂体系比较

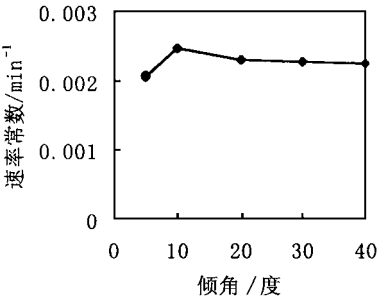


图 7 固定催化剂体系平板 β 的影响(500/L·h⁻¹)

的^[6]。为了操作方便平板反应器的 β 在一定时期内是固定的, 因此有必要选择一个合适的 β 。根据对太阳光辐射的研究, 存在一个最佳辐射 β , 即在一个时期内一块平板在此 β 角度时所受到的辐射最大; 最佳辐射 β 的值取决于平板所处的纬度以及一年中的时段。例如^[7]北京的纬度大约为 40°, 平板一年中受到辐射最大的 β 为 40°且面向正南; 而在 5、6、7、8 月份辐射最大的 β 分别为 8°、0°、3°、17°, 均面向正南。虽然光催化利用的太阳光谱中的紫外波段, 紫外辐射的特征与整个太阳光谱的辐射有所区别, 但是有关最佳辐射 β 也大致适用于光催化时的辐射。

这样, 对于以太阳光为辐射源的平板反应器来说, 就存在 2 个最佳 β , 一是为了使入射到平板上的太阳辐射最大的 β , 即最佳辐射 β ; 二是在辐射相同情况下使反应器性能最好的 β , 即最佳反应 β 。那么当平板反应器在太阳光下工作时, 就存在一个最佳工作 β 的问题。最佳辐射 β 不是一个确定的值, 而最佳反应 β 则基本上是一个确定的值。这时就需要比较辐射、流

动状态对反应器性能影响的程度, 计算确定最终的最佳 β , 而不是简单地取最大辐射 β 或最大反应 β 。

3 结论

(1) 平板上 v 和 b 随 β 的增大而减小, 随 Q 的增大而增大。

(2) 在采用人工光源和入射辐射相同的条件下, 悬浮催化剂体系中反应器性能随 β 的减小和 Q 的增大而提高。在固定催化剂体系中则存在一个最佳 Q 和最佳 β , 具体数值与层流时的最大 Re 有关。当以太阳光为辐射源时, 由于最佳辐射 β 不等同于最佳反应 β , 因此存在一个最佳工作 β 。

(3) 当采用 4 个 20W 的黑光灯为辐射源时, 由于 β 不同引起的反应器性能差异, 在悬浮催化剂体系中不超过 14%, 在固定催化剂体系中不超过 16%。

(4) 将辐射时间分段而产生周期性辐射以及将长的平板分成几段都有利于提高反应器性能

参考文献:

- 1 白建辉, 王庚辰. 北京地区太阳紫外辐射的基本特征. 太阳能学报, 1993, 14(3): 245~ 249.
- 2 Roland Goslich, Ralf Dillert, Detlef Bahnemann. Solar water treatment: principles and reactors. Water Science and Technology, 1997, 35(4): 137~ 148.
- 3 Saltiel C, Martin A, Gowswami D Y. Performance analysis of solar water detoxification systems by detailed simulation. in: ASME-JSES-KSES International Solar Energy conference. New York: ASME, 1992. 21~ 28.
- 4 Wyness P, Klausner J F, Goswami D Y et al. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors, part I: flat plate configuration. Journal of Solar Energy Engineering, 1994, 116: 2~ 7.
- 5 Jeffrey S G. Applying controlled periodic illumination in a Taylor vortex reactor to increase the photoefficiency in heterogeneous photocatalysis. In: ASME-JSES-JSME International Solar Energy Conference. New York: ASME, 1995. 459~ 466.
- 6 岑幻霞编著. 太阳能热利用. 北京: 清华大学出版社, 1997.
- 7 唐润生, 吕恩荣. 集热器最佳倾角的选择. 太阳能学报, 1988, 9(4): 369~ 375.