

紫外光降解反应器去除氯苯气体模型的建立与应用

王灿, 席劲瑛, 胡洪营*, 沈茹乔, 刘一平

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:从光化学反应过程出发, 基于线性光源球面辐射能量分布(LSSE), 以反应器内部空间的辐射能吸收密度、空塔停留时间、进口浓度等为主要参数, 建立了气相环境中紫外光化学反应器去除氯苯的数学模型. 结果表明, 建立的模型能很好地模拟和预测紫外光化学反应器对氯苯气体的去除性能. 氯苯气体的紫外光化学反应表现出一级反应动力学的特征. 该模型包含了紫外光降解反应器设计的主要参数, 同时被用于预测了反应器在不同进口浓度和不同空塔停留时间条件下的出口氯苯浓度, 进而获得不同进口浓度达标排放所需要最小空塔停留时间, 为气相污染物的紫外光降解反应器的设计与运行提供了重要的理论指导.

关键词:光降解动力学; 量子效率; 紫外光化学反应器; 氯苯; 挥发性有机物

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0029-04

Establishment and Application of Gaseous Chlorobenzene UV-Photodegradation Model

WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, SHEN Ru-qiao, LIU Yi-ping

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This work was attempted to provide a model to describe the performance of an UV photochemical reactor to remove gaseous chlorobenzene. Based on photochemical process and linear source sphere emission(LSSE) irradiation energy distribution, the model established in this study indicated that the performance of the reactor was dependent on the local volumetric rate of energy absorption(LVREA) inside reactor, the empty bed residence time and the inlet concentration. Moreover, the model was used to predict the outlet concentrations under the operating conditions of various inlet chlorobenzene concentrations and empty bed residence time. Finally, the model shows theory significance for the engineering design and operation of the UV photochemical reactor.

Key words: photochemical reaction kinetic; quantum yield; UV photochemical reactor; chlorobenzene; volatile organic compounds(VOCs)

卤代挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是重要的有机溶剂和化工原料^[1]. 多数卤代 VOCs 具有较强的挥发性和致毒性, 极易在生产、运输及使用过程中造成污染问题^[2]. 近年来, 针对卤代 VOCs 的各种控制技术得到了很大地发展^[3]. 其中, 紫外光降解技术因具有快速、简便、广谱等特点而受到较多研究者的关注^[4].

目前, 紫外光降解技术在 VOCs 控制方面的研究主要集中在 VOCs 去除性能的考察, 新型催化剂的开发以及降解产物分析等方面^[5,6]. 而针对紫外光化学反应器的去除性能的模型研究方面还鲜见报道^[7,8]. 与热化学反应不同, 光化学反应除受物质组成的浓度、气体湿度等因素的影响外, 还受反应体系吸收的辐射能量的影响. 由于需要考虑辐射能量对反应活性的影响, 使得光化学反应的模型描述比热化学反应过程的模型描述更为复杂.

本研究选取氯苯作为典型污染物, 以线光源的圆柱型紫外光化学反应器为对象, 结合光化学反应的特点和反应器的结构特征, 建立了适合紫外光降

解氯苯气体的光化学反应器模型.

1 材料与方法

1.1 实验装置

紫外光降解实验系统包括紫外光化学反应器、气流控制系统和配气系统(如图 1). 紫外光化学反应器采用圆柱型, 不锈钢材料, 分内外两层. 反应器内层直径 8 cm, 有效体积 2.26 L; 外层通入冷凝水以稳定反应器内部温度(20 ± 5)℃. 反应器有效高度 45 cm. 反应器内部中心位置放置紫外灯管 1 根, 灯管采用低压水银灯(发射波长为 254 nm 和 185 nm, 其中 185 nm 辐射功率占灯管总辐射功率的 25%). 气流控制系统主要控制气流湿度和流量. 配气系统采用毛细管配气法^[9], 以保证进口气体氯苯浓度稳定.

收稿日期: 2008-01-08; 修订日期: 2008-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50708049)

作者简介: 王灿(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为 VOCs 污染控制, E-mail: wangcan04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

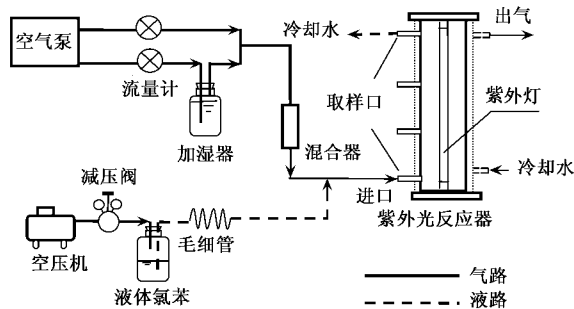


图1 紫外光化学反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of UV photochemical reactor

1.2 试验与分析方法

反应器采取连续流方式运行,通过控制干、湿气体的相对比例获得不同的气流湿度.通过改变流量控制气流在反应器内的照射时间.在每个实验条件下,取样2次以上,取其均值.气相中氯苯浓度采用FID检测器的气相色谱(Shimadazu, GC-14B, Japan)测定.紫外灯管辐射照度由紫外照度计测定(UV-B型,北京师范大学光电仪器厂).气体相对湿度采用湿度计测定.

2 模型的构建与参数

2.1 模型构建

选取紫外光源辐射空间中某一个微元为研究对象,该微元中的氯苯分子吸收光子后发生光化学反应,生成其它产物.假设反应过程中,温度保持不变,反应体系与环境没有物质交换.根据光化学反应量子效率的定义有:

$$\Phi = \frac{dN_A}{dx} \quad (1)$$

式中, Φ 为激发 A(氯苯)发生反应的量子效率; N_A 为微元中被激发的反应物 A(氯苯)的分子数; x 为时间 t 内吸收的光子数.由式(1)可得:

$$-N \frac{dn_A}{dt} = \frac{\Phi}{E_1} \cdot \frac{dE_A}{dt} \quad (2)$$

式中, E_A 为微元吸收的辐射能量(J), E_1 为一个光子所具有的能量(J), N 为阿佛加德罗常数, n_A 为微元中氯苯的摩尔数(mol), dt 为反应时间(s).

其中,

$$\frac{dE_A}{dt} = V_1 I_V \quad (3)$$

式(3)代入式(2)得:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{\Phi}{NE_1} I_V \quad (4)$$

式中, V_1 为微元的体积(m^3); I_V 为微元局域体积的辐射能吸收率($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$), C_A 为氯苯的摩尔浓度, ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

代入比耳定律得:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{\Phi}{NE_1} I_{V,0} (1 - e^{-\epsilon_A C_A b}) \quad (5)$$

式中, E_A 为氯苯的摩尔消光系数 [$\text{m}^3 \cdot \text{l} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-1}$], b 为光程(m), $I_{V,0}$ 为微元入射的辐射能吸收率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$).

在低浓度污染物浓度的气相反应体系中,光子吸收可视为弱吸收 ($E_A C_A b \leq 1$),则式(5)可以被简化为:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{\Phi}{NE_1} I_{V,0} b \epsilon_A c_A \quad (6)$$

式中, c_A 为氯苯的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$).

对于推流式反应器:

$$-\ln\left(\frac{c_{out}}{c_{in}}\right) = \frac{\epsilon_A b}{NE_1} \Phi I_{ave} \cdot \tau \quad (7)$$

式中, $-\epsilon_A$ 为氯苯的去除速率 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1}$], c_{in} 为反应器进口处氯苯浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), c_{out} 为反应器出口处氯苯浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), I_{ave} 为反应器单位体积的辐射能吸收率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$), τ 为空塔停留时间(s).

2.2 模型参数

(1) 反应器单位体积的辐射能吸收率的求解

式(7)中单位体积的辐射能吸收率可以通过求解描述辐射能分布的辐射源模型来确定.本研究采用圆柱型反应器,线光源.因此,可以采用 LSSE(线性光源球面辐射)模型^[10].故辐射空间中某微元的辐射能吸收率为:

$$I_{(r,z),\lambda} = \frac{S_L P_{i,\lambda}}{4\pi} \cdot \int_0^L \frac{\exp(-\mu_i(r-r_1)\sqrt{r^2+(z-l)^2}/r)}{r^2+(z-l)^2} \cdot dl \quad (8)$$

将空间一点的辐射能吸收率扩展到整个紫外灯反应器,利用 MATLAB 的三维数值积分计算得到反应器单位体积的辐射照能吸收率:

$$I_{ave,\lambda} = \frac{\int_0^H \int_0^{2\pi} \int_{r_1}^R \mu_i I_{(r,z),\lambda} r dr d\theta dz}{V} \quad (9)$$

式中, S_L 为单位线光源长度的辐射能发射率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$); r, z 为反应器径向、轴向坐标(m); P_i 为紫外灯发射波长 λ 的辐射能分率; L 为灯管长度(m); l 为选取点光源的高度(m); μ_i 为特定波长 λ 在空气中单位光程的吸光度 (m^{-1}); r_1 为紫外灯管

的内半径(m); R 为反应器的内半径(m); H 为反应器高度(m); V 为反应器有效体积(m^3).

(2) 量子效率的求解

量子效率是光化学反应器的重要参数,表征了反应器有效利用光能的效率.由式(7)可以得到量子效率的求解公式:

$$\Phi = \frac{-\ln(c_{\text{out}}/c_{\text{in}})NE_1}{\epsilon b I_{\text{ave}} \tau}$$

(10)

量子效率 Φ 与进口浓度相关.在不同进口浓度 c_{in} 条件下,测定反应器的出口氯苯浓度 c_{out} ,即可求出不同进口浓度下紫外光反应器的量子效率 Φ ,进而拟和获得量子效率与进口的浓度经验公式:

$$\Phi = -4.6 \ln c_{\text{in}} + 41.3$$

(11)

(3) 其它参数的求解

模型中的进出口氯苯浓度由实验测定求得;光源单位长度的辐射能发射率由灯管输出功率除以光源长度.光子能量计算公式为:

$$E_1 = h \cdot v / \lambda$$

(12)

式中, h 为普朗克常数($\text{J}\cdot\text{s}$); v 为光子传播速度($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$); λ 为光子波长(m).

氯苯气体在反应器中的空塔停留时间为:

$$\tau = V / Q$$

(13)

式中, Q 为气体流量($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), V 为反应器有效体积(m^3).

(4) 参数取值

在本实验条件下,模型中的参数取值如表 1 所示.

表 1 紫外光化学反应器模型中参数取值

Table 1 Values of model parameters

参数	物理意义	取值
E_1	光子能量	按式(12)计算
b	光程	0.04 m
H	反应器高度	0.45 m
h	普朗克常数	$6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
I_{ave}	单位体积辐射能吸收率	按式(9)计算
L	灯管长度	0.44 m
N	阿佛加德罗常数	$6.023 \times 10^{23} \text{ 个}\cdot\text{mol}^{-1}$
P_i	特定波长下辐射能的分率	0.75
R	反应器内径	0.04 m
r_1	灯管半径	0.001 m
S_L	单位线光源长度的辐射能发射率	$52.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$
V	反应器体积	$2.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
Φ	量子效率	按式(10)计算
$E_{\text{A}}^{[11]}$	摩尔消光系数	$7.4 \times 10^2 \text{ m}^3\cdot(\text{mol}\cdot\text{m})^{-1}$
$\mu_i^{[12]}$	单位光程的吸光度	0.0894 m^{-1}
v	空气中光子传播速度	$3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
λ	特征波长	$2.54 \times 10^{-7} \text{ m}$

3 模型的验证

为验证建立模型的准确性,考察和比较了在氯苯进口浓度为 $2\,000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,单位体积辐射能吸收速率为 $38.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ 的条件下,紫外光降解反应器对不同流量的氯苯气体的去除率,结果如图 2 所示.从中可以看到,采用模型计算得出的曲线与实测数据能较好吻合,说明上述紫外光化学反应模型是可靠的.

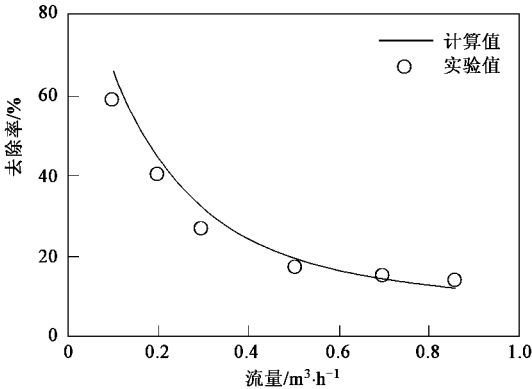


图 2 紫外反应器模型的验证

Fig.2 Comparison of simulation data with experimental data in the UV reactor

4 模型的应用

本研究建立的紫外光降解反应器去除氯苯气体的模型可以实现对反应器氯苯去除性能的模拟和预测.根据此模型,可以分析和预测不同运行条件下反应器去除性能的变化,同时也可以根据一定的设计目标确定所需要的关键设计运行参数.图 3 是在反

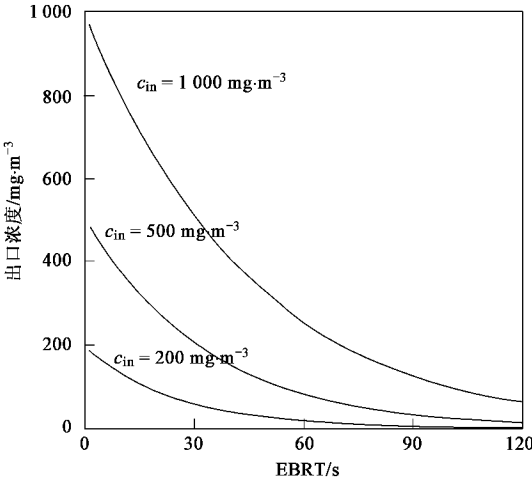


图 3 预测不同进口浓度和空塔停留时间下紫外光降解反应器出口氯苯浓度的变化

Fig.3 Prediction of outlet chlorobenzene concentrations under the conditions of various inlet concentrations and EBRT

应器单位体积辐射能吸收速率为 $38.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ 的条件下,考察了在不同氯苯进口浓度 (200、500、1 000 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 和不同空塔停留时间下,紫外光降解反应器出口氯苯浓度 c_{out} 的变化。

图 3 中的结果表明,当进口的氯苯浓度越低,空塔停留时间(EBRT)越长时,光降解反应器出口中的氯苯浓度越低。当反应器出口氯苯浓度低于 $60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,即达到《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)时,在上述 3 个进口浓度的条件下所需的最小空塔停留时间分别约为 30、70、120 s。

5 结论

(1)从光化学反应过程出发,基于 LSSE(线性光源球面辐射)能量分布,以反应器单位体积的辐射能吸收率,照射时间,光子量子效率等为主要参数,该模型能很好地模拟与预测紫外光化学反应器对氯苯气体的去除性能。

(2)利用该模型预测了在不同氯苯进口浓度和不同空塔停留时间下反应器出口氯苯浓度的变化。在反应器单位体积辐射能吸收速率为 $38.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ 的条件下,进口浓度为 200、500、1 000 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的氯苯气体达标($60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)所需要的最小空塔停留时间分别约为 30、70、120 s。

参考文献:

[1] Jeong J, Sekiguchi K, Lee W, *et al.* Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO_2 photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics,

identification of by-products and water-soluble organic intermediates [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, **169**: 279-287.

- [2] 王灿,席劲琰,胡洪营,等.白腐真菌生物过滤塔处理氯苯气体的研究[J].*环境科学*, 2008, **29**(2): 500-504.
- [3] Zuo G M, Cheng Z X, Chen H, *et al.* Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compound [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, **128**: 158-163.
- [4] Alapi T, Dombi A. Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in an oxygen stream using an ozone producing low-pressure mercury vapour lamp [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**: 693-701.
- [5] 张彭义,梁夫艳,陈清,等.低浓度甲苯的气相光催化降解研究[J].*环境科学*, 2003, **24**(6): 54-58.
- [6] Zhang L F, Sawell S, Moralejo C, *et al.* Heterogeneous photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **71**: 135-142.
- [7] Chen F Y, Pehkonen S O, Madhumita B R. Kinetics and mechanisms of UV-photodegradation of chlorinated organics in the gas phase [J]. *Water Research*, 2002, **36**: 4203-4214.
- [8] Zhang P Y, Liu J. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition kinetic study [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **167**: 87-94.
- [9] 王灿,席劲琰,胡洪营,等.紫外光降解高浓度氯苯气体的研究[J].*环境科学研究*, 2008, **21**(2): 125-129.
- [10] 康锡惠,刘海清.光化学原理与应用[M].天津:天津大学出版社,1995. 73-81.
- [11] 宋心琦,周福添,刘剑波.光化学原理·技术·应用[M].北京:高等教育出版社,2001. 223-225.
- [12] Orlando M A, Roberto L R, Alberto E C. Radiation filed modeling in photoreactors-I. homogeneous media [J]. *Chemical Engineering Science*, 1986, **41**(3): 421-444.