

三相内循环流化床光催化反应器及其性能*

尤 宏^{1* * 1} 罗薇楠¹ 姚 杰¹ 蔡伟民²

(1 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨, 150001; 2 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 依据流态化原理, 设计出一种三相内循环流化床光催化反应器, 对反应器的水力特性做了推算, 确定了反应器的操作影响因素. 对罗丹明 B 的降解实验结果显示出优越的性能, 依据催化剂投加量及初始光强的不同, 反应半衰期在 4—10.5 min 之间.

关键词 光催化, 三相流化床, 内循环.

光催化反应器设计不同于一般化学反应器的设计, 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^[1-3]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. 其中三相流化床是一种新型的化工反应器, 这类反应器结构简单, 流体传质与混合性能好, 节省动力, 具有单位体积负荷大, 抗冲击能力强, 运行成本低, 操作方便等特点.

本文基于三相流化床的原理, 建立了一种三相内循环流化床光催化反应器 (three-phase internal-circulating fluidized bed, TICFB), 使用负载型 TiO_2/SO_2 光催化剂, 通过计算和实验确定了反应器的操作条件, 探讨了各个操作因素如通气量、催化剂浓度等的影响, 以指导此类反应器的设计和应用.

1. 反应器的循环流化床光催化反应器

反应器的整体结构为圆柱形, 在径向上分为三个层次: 中心部分为光源区, 采用低压汞灯作光源; 中间是气、固、液三相升流区, 也是光催化反应的主反应区; 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.

反应器高 700 mm, 容积(升流区、降流区和回流区) 20 L, 其中有效反应区(升流区)体积 4.6 L.

1.2 催化剂的初始流化条件

(1) 最小流化速度

最小流化速度 u_{mf} 用 Ergun 方程来计算, 它是床层参数和最小流化孔隙率 e_{mf} 的函数:

$$u_{mf} = 42.86 \frac{\mu_l}{d_p \rho_l} (1 - e_{mf}) \left[\sqrt{1 + 3.11 \times 10^{-4} Ga \frac{e_{mf}^3}{(1 - e_{mf})^2}} - 1 \right]$$

(1)

$$Ga = \frac{\rho_l g d_p^3 (\rho_s - \rho_l)}{\mu_l^2}$$

(2)

本实验所用负载型 TiO_2/SO_2 光催化剂颗粒的堆积密度 $\rho_b = 1420 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; 真密度 $\rho_s = 2200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 可求得最小流化速度 $u_{mf} = 4.05 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 此时, 催化剂尚不能进入循环流化状态.

(2) 起始循环流化速度

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划), 编号 2004CB418505 * * 联系人. 0451- 86283118 E-mail yokelis@vip.sina.com

不同颗粒的循环流化起始液速 u_{cf} 与颗粒的终末沉降速度 u_t 遵循 $u_{cf}/u_t=1.0-1.1$ 在粘性流区, 终末沉降速度 u_t 可以由下式计算:

$$u_t=\frac{d_p^2(\rho_s-\rho_l)g}{18\mu_l} \tag{3}$$

由于循环流态化是在散式流化基础之上开始的, 因此, 空隙率不再是影响因素. 起始循环液速 u_{cf} 取决于粒子的粒径、流体与粒子的密度和流体的粘度. 本实验体系求得 $u_t=0.0492\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 于是 $u_{cf}=(1.0-1.1)u_t=0.0492-0.0541\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 此时, 催化剂将进入循环流态化.

(3) 反应器表观液速

促使流体进行内循环流动的动力源为升流区和降流区之间的压力差. 根据能量守恒方程可导出:

$$(1-\varepsilon'_g)H_1+\frac{u_1'^2}{2g}=(1-\varepsilon_g)H_1+\frac{u_1^2}{2g}+\sum \zeta_i\frac{u_1^2}{2g} \tag{4}$$

得到表观液速 u_1 的关系式:

$$u_1=\sqrt{\frac{2ghH_1Q_a}{1+\sum \zeta_i-A_1^2/A_2^2}} \tag{5}$$

由此可知, 影响升流区表观液速的因素有通气量 Q_a 、沿程阻力损失和局部阻力之和 $\sum \zeta_i$ 、升流区和降流区的横截面积之比 A_1/A_2 和升流管高度 H_1 . 当反应器内表观液速 u_1 大于催化剂的起始循环液速时, 反应器进入正常循环流化状态.

2 反应器的性能实验 流化床光催化反应器, 使用浓度为 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液作待处理液. 每隔一定时间取上清液分析, 罗丹明 B 浓度的测定采用分光光度法, 用 722S 型分光光度计在 550nm 处测定溶液的吸光度. 改变罗丹明 B 初始浓度、入射光强、催化剂浓度等操作条件, 考察光催化降解过程中的影响因素.

2.1 催化剂形态对光催化降解特性的影响

在相同的实验条件下, 分别使用粉末状催化剂 ($1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) 形成的悬浆床和负载型催化剂 ($10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 负载量 1%) 形成的流化床处理罗丹明 B 溶液, 结果如图 1 所示. 不同的催化剂形态对光催化反应的效果差异很大. 负载型催化剂在反应初始阶段具有非常高的降解速率, 反应的半衰期仅为 9.5min . 而在超过 40min 后反应速率趋于平缓; 粉末状催化剂则在整个过程中降解速率变化比较平缓, 反应的半衰期为 63min . 另外, 不添加任何催化剂时, 紫外光对罗丹明 B 有一定的降解能力, 但降解速度非常缓慢.

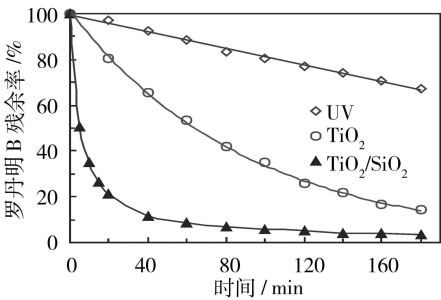


图 1 不同形态催化剂的光催化效果
Fig 1 Effect of catalyst configuration on photodegradation

2.2 通气量与体系的固含率

不同通气量下光催化降解反应的半衰期如图 2 所示. 当通气量小于 $0.3\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 处理效果随通气量的增加而增加, 当通气量大于 $0.3\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 后, 处理效果基本不变. 从体系的固含率与通气量的关系 (图 3) 来看, $0.3\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 是循环流化床充分流化的临界速度, 在床层没有达到充分流化状态之前, 反应区内催化剂平均浓度 (固含率) 随通气量的增加而增加, 因而降解速度也增加. 当床

层充分流化后，反应区的固含率达到某一个稳定值，降解效果也趋于稳定。虽然增大通气量可以提高反应区的表观液速并增加液流的端动，但这些影响很小。不同催化剂投加量时的实验都得到了同样的结果。本反应体系的最佳通气量为 $0.3\text{--}0.4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。

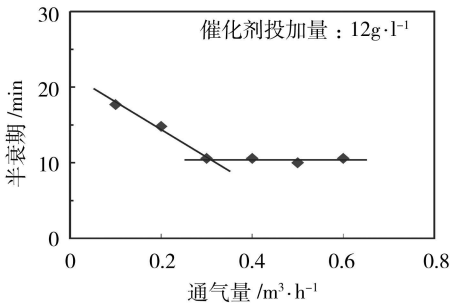


图 2 不同通气量时光催化降解反应半衰期
Fig 2 Relationship between half life of degradation and air flux

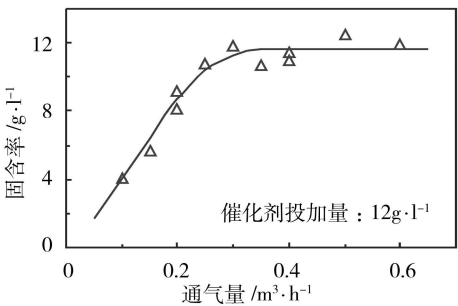


图 3 不同通气量时反应区内的固含率
Fig 3 Relationship between particle concentration of reacting zone and air flux

2.3 催化剂投加量的影响

图 4显示了罗丹明 B在不同反应时间段催化剂投加量对降解效果的影响。起初降解效果随催化剂投加量的增大而增加，但当催化剂投加量大于 $12\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 后，降解效果不再增大。

在多相光催化反应器中，随着催化剂投加量的增加，光辐射能的利用率也增加，光催化反应速率随之增加。但当催化剂投加量增大到一定程度，催化剂颗粒已经吸收了全部紫外光能，这时再增大催化剂投加量，过量的催化剂颗粒将得不到光能量而不能发挥作用。

不同催化剂投加量下，相对光强衰减对比如图 5所示，由图 5可见，随着催化剂投加量的增大，反应器内光辐射衰减急剧增强，当催化剂投加量为 $12.5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 时，径向距离 20mm 处光辐射衰减已达 95%，因此，反应器内存在一最佳催化剂投加量。在本反应器中，催化剂的最佳投加量在 $10\text{--}12\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间。

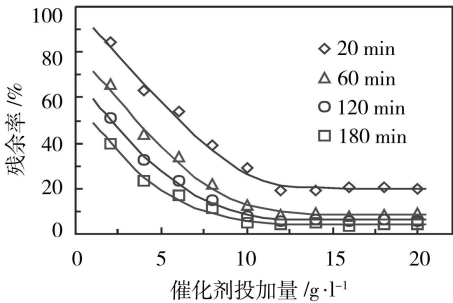


图 4 催化剂投加量对降解效果的影响
Fig 4 Effect of catalyst amount on degradation

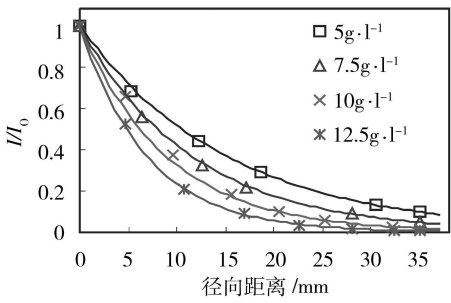


图 5 不同催化剂投加量下相对光强的衰减
Fig 5 Light intensity in different catalyst amount

参 考 文 献

[1] Chiovetta M G, Romero R L, Modeling of a Fluidized-Bed Photocatalytic Reactor for Water Pollution Abatement *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**: 1631—1638

[2] Rodríguez C S, Domínguez A, Sanromán A, Photocatalytic Degradation of Dyes in Aqueous Solution Operating in a Fluidized Bed Reactor *Chemosphere*, 2002, **46**: 83—86

[3] Nan W, Kim J, Han G, Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in a Three-Phase Fluidized Bed Reactor *Chemosphere*, 2002, **47**: 1019—1024

THREE-PHASE INTERNAL CIRCULATING FLUIDIZED BED
PHOTOREACTOR AND ITS CHARACTERISTICS

YOU Hong¹ LUO Wei-nan¹ YAO Jie¹ CAI Weimin²

(1 School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology Harbin 150001

2 School of Environmental Science and Engineering Shanghai Jiao Tong University Shanghai 200240)

ABSTRACT

Three-phase internal circulating fluidized bed (TICFB) photoreactor was designed according to the theory of fluidization. The hydraulic characters of the reactor was calculated to determine operation conditions. The degradation effects on Rhodamine B showed preferable photocatalytic performance. The half life of reaction was between 4—10.5 min in different catalyst concentration and light intensity.

Keywords photocatalytic; three-phase fluidized bed; Internal circulating

热电集团最新技术助阵第十一届北京分析测试学术报告会及展览会
让我们一起使世界更健康、更干净、更安全

2005年 10月 20—23日, 世界领先的仪器研发制造公司——热电集团 (纽约证券交易所代码: TMO) 以最新的技术、产品和解决方案登陆 BCEIA, 奉献给广大分析仪器界来宾, 成为第十一届分析测试学术报告会及展览会极亮的亮点. 热电集团全面整合后, 将以“一个热电”整体服务客户.

作为全球最大的分析仪器制造和生产厂商, 热电集团通过技术领先为客户创造更大的价值. 20年来质谱分析仪器的重大历史性突破——LTQ Orbitrap组合式质谱仪, 高分辨质谱的新标准 DFS 线性离子阱质谱仪的最新发展 LXQ 等与全球同步推出的最新技术.

热电集团致力于为客户提供全面的产品和完整的解决方案, 使日常常规工作和特殊复杂的分析工作都可以轻松解决, 从而让整个世界变得更健康、更干净、更安全. 在 BCEIA 期间, 还有在色谱、质谱、光谱、元素分析、电化学、生命科学、实验室信息管理、过程控制、临床诊断等多方面的新产品和新技术.

10月 20日下午, 热电集团在北京展览馆一号会议室召开了 2005年度新产品发布会, 分析仪器界的权威、媒体和观众到场出席. 热电集团专家现场演讲和解说, 使之更好地了解热电的新技术, 熟悉热电.

10月 21日晚, 为答谢客户对热电的支持与厚爱, 举行了客户联谊活动, 在轻松自由的氛围中, 客户为热电在中国的发展之路出谋划策. 另外, 热电集团演示实验室及客户服务中心即将在上海落成, 面对市场的严峻挑战, 热电集团以不断完善自身, 满足客户需求为己任, 从服务客户出发, 认真做好每项服务工作, 热忱对待每个客户.

相信我们的技术, 产品和服务为您带来价值.

(本刊讯)