

文章编号: 1005—0523(2006)04—0030—03

固定式填充复合床光催化反应器动力学模式

王壮飞^{1,2}, 江立文¹, 丰桂珍¹

(1. 华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 南昌经济技术开发区, 江西 南昌 330013)

摘要:提出了固定式填充复合床光催化反应器的理论计算数学模型及反应器效率的特性参数,通过试验对反应器的数学模型进行了验证,结果表明,理论计算值与试验值能很好的吻合,该数学模式可用于固定式填充复合床光催化反应器的设计计算.

关 键 词:固定;填充;光催化反应器;动力学模式;特性参数

中图分类号: o157.5 **文献标识码:** A

关于多相光催化氧化法降解水中有机污染物,国内外已有大量的文献报道^[1],近年来,随着多相光催化氧化技术在降解水中有机污染物中的成功研究,新型光催化反应器的设计已成为一个新的研究领域^[2]. 迄今为止,中试规模的光催化反应器的设计研究工作,国内外文献报道较少. 因此,对光催化反应器的设计进行深入的研究是光催化氧化技术实现工业化的关键^[3].

为了提高光催化反应器降解污染物的效率,固定床光催化反应器的工艺结构设计应满足^[4]:光强能均匀扩散到光催化剂的表面;单位反应器容积中光催化剂具有最大的表面积. 本文设计了一种中试规模的固定式填充床光催化反应器(以普通玻璃片和石英螺旋圈为载体的负载型光催化剂,分别置于反应器的内壁和内部),根据反应器动力学特点,建立了该反应器的动力学模式;以难降解有机物污染物亚甲基兰作为探针物,通过动态试验,对该反应器的动力学模式进行了试验论证,并提出该反应器的效率特性参数,为该类型的光催化反应器工业化放大设计提供了理论依据.

1 试验部分

1.1 试验装置

试验装置及紫外光源布置见图 1 和图 2. 试验装置由有机玻璃加工而成,其由配水区、反应区、紫外光源等部分组成,反应区的容积约为 40 L,净容积约 $V_{净} \approx 37$ L. 在反应器

中放置已负载 TiO_2 薄膜光催化剂的普通玻璃片载体、石英螺旋圈载体(高 35 cm、螺圈直径 6 cm、螺旋间距 1.5 cm)和石英套管;紫外光源置于石英套管中. 反应器的底部设有水泵循环系统,以保证反应器中的水流混合均匀和光催化反应所需要的溶解氧;反应器侧壁设有取样孔(出水管).

1.2 试验方法

1.2.1 负载型薄膜光催化剂的制备^[5]

采用溶胶—凝胶法配制 TiO_2 溶胶. 对普通玻璃片和石英螺旋圈进行表面处理后,浸入到已配制好的 TiO_2 溶胶中,浸泡一定时间,取出后,经烘干、高温处理、冷却即可. 此过程重复数遍.

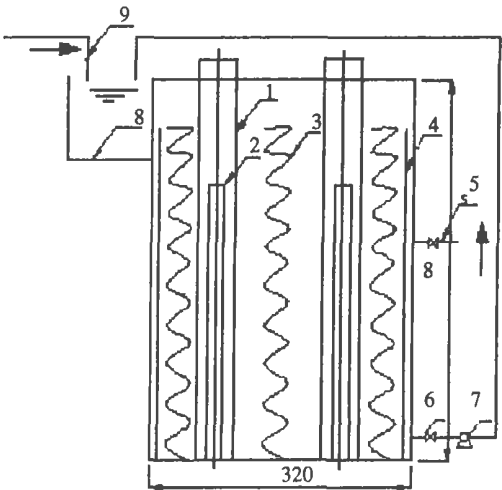


图 1 光催化反应器工艺装置及流程

1 石英灯套 2 紫外灯 3 石英螺旋圈 4 普通玻璃片 5 取样管 6 阀门 7 循环水泵 8 配水槽 9 恒流进水管

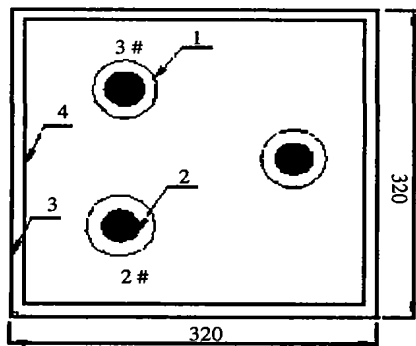


图 2 光催化反应器的紫外光源布置

1 石英灯套 2 紫外灯 3 反应器主体 4 普通玻璃片

1.2.2 间歇式试验 通过配水槽, 向反应器中注满自来水, 加入一定浓度的亚甲基兰溶液, 开启循环水泵, 使亚甲基兰溶液混合均匀, 30min 后测定溶液的吸光度, 此过程循环进行, 直至达到试验所需的初始浓度。开启紫外光源, 以后每隔一定的时间取样分析。试验中控制溶液的 pH=6.5~7.5, 反应中的溶解氧为 9.0 mg/L。

1.2.3 连续式试验 预先在大容积的水箱中配制一定浓度的亚基兰溶液, 通过流量稳定装置经进水管加入到反应器中, 待反应器系统溶液的进、出流量达到平衡后, 每隔一定时间取样分析, 直到出水溶液的吸光度恒定时, 反应器达到稳定运行。

1.3 分析方法

亚甲基兰溶液浓度的测定采用分光光度法。样品测定时溶液的 pH 值调至 6.5~7.0, 取上清液用 753 紫外可见分光光度计(上海光学仪器厂生产)在最大吸收波长 665 nm 波长处测定溶液的吸光度。

2 反应器动力学模型的建立

根据反应器的结构形状、光源、负载型光催化剂的布置形式、工艺运行方式及其反应器内部的流态, 假定光催化反应器的动力模型为理想 CSTR 型(连续搅拌完全混合型)反应器。光催化反应器动力学模型简图, 见图 3。

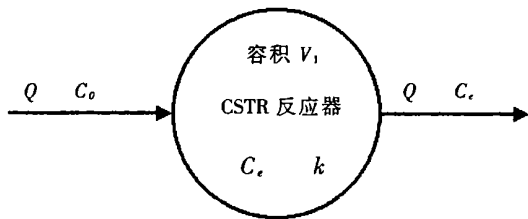


图 3 光催化反应器动力学模型简图

为了提出该反应器的动力学模型, 对该模型的建立提出几点基本的假设: 难降解有机物亚基兰在反应器中的光催化降解动力学规律符合一级反应动力学模式; 紫外光源的辐射强度在反应器内的有效容积区内分布均匀; 在反应

过程中, 亚基兰溶液的初始浓度在反应器中分布均匀; 忽略溶液中的溶解氧和温度的变化对光催化降解速率的影响。

根据以上假定和假设, 光催化反应器动力学数学模型如下:

$$C_e = \frac{C_0}{1 + \Theta k}$$
 (1)

式中: C_e 为反应器的出水浓度(mg/L); C_0 为反应器的进水浓度(mg/L); Θ 为反应器的平均水力停留时间(min); k 为反应物的降解速率(min^{-1})。

其中
$$\Theta = \frac{V_1}{Q}$$
 (2)

式中: V_1 为反应区内的有效反应容积(L); Q 为反应器的进水流速(L/min)。

将(2)式代入(1)可得:

$$C_e = \frac{C_0 Q}{Q + V_1 k}$$
 (3)

3 反应器动力学模型的试验验证

3.1 间歇式试验

光催化反应一级反应速率常数 k 值是反应物初始浓度 C_0 的函数, 可以表示为^[7]:

$$k = n C_0^\alpha$$
 (4)

所以 $\lg k = \lg n + \alpha \lg C_0$, 通过间歇式试验方法求得亚基兰光催化反应速率常数与初始浓度的关系见表 1。经数学回归分析可得到 $\alpha = -0.9353$, $n = 0.0548$, 相关系数 $r = 0.9320$ 。将(4)式代入(3)式可得固定式填充复合床光催化反应器出水浓度的计算公式:

$$C_e = \frac{C_0 Q}{Q + n C_0^\alpha V_1}$$
 (5)

表 1 不同溶液的初始浓度降解反应速率常数 k

$C_0(\text{mg/L})$	$k(\text{min}^{-1})$	r
2.90	0.0163	0.9900
7.26	0.0114	0.9907
13.82	0.0066	0.9886
17.73	0.0034	0.9982
21.26	0.0023	0.9994

3.2 连续式试验

为验证(5)式在反应器连续式运行下的准确性, 将(5)式进行线性变形, 可以得到:

$$\frac{C_0}{C_e} = 1 + n \frac{V_1}{Q} C_0^\alpha$$
 (6)

当进水流量 $Q = 0.6 \text{ L/min}$ 恒定时, 改变进水溶液的初始浓度, 当反应器达到稳定运行时, 不同溶液的初始浓度 C_0 所对应的出水浓度 C_e 值见表 2。图 4 为以表 2 的试验数据采用(6)式得到的线性关系, 相关系数 $r = 0.9994$ 。从图 4 中可以看出, 动态试验中所得 $n = 0.0571$, 与间歇试验中得到 $n = 0.0548$ 值相比, 能较好的吻合, 其相对误差为 4.1%。这表明试验数据与理论数据能较好的吻合, 所假定固定式填充复

合床光催化反应器为理想的 CSTR 型反应模型,能很好的应用于实际工程的设计计算中.

表 2 不同溶液的初始浓度 C_0 所对应的出水浓度 C_e 值

$C_0(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$
2.60	1.19
4.16	2.37
6.45	4.30
8.37	5.96
10.46	7.82

4 反应器的效率分析

在(6)式中, $\frac{V_1}{Q}C_0^\alpha$ (光催化降解污染物时,一般 $-1 \leq \alpha < 0$)可以定义为光催化反应器的特性参数.它反映了反应器的降解效率与其影响因素之间的关系.该值越大,反应器的降解效率越高;相反,反应器的降解效率将降低.在反应器中,被降解物质的降解动力学模式被确定,即 α 值一定时,通过该特性指示参数,可以得出以下两点推论:(1)提高反应器的有效反应容积 V_1 ,反应器的降解效率增加;(2)提高反的应器进水浓度 C_0 ,反应器的降解效率降低.

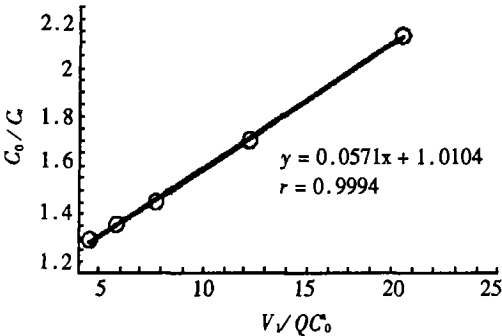


图 4 C_0/C_e 与 V/QC_0 之间的关系

5 结论

根据反应器的结构形状及反应器的流态,通过试验论证表明,本文中的固定式填充复合床光催化反应器的动力学模型可以用理想的 CSTR 型模型进行简化,其试验测定值与理论计算值能很好的吻合,该计算公式可用于固定式填充复合床光催化反应器的设计计算; $\frac{V_1}{Q}C_0^\alpha$ 可以定义为光催化反应器的特性参数,它反应了反应器的效率与其影响因素之间的关系.

参考文献:

[1] 丰桂珍,江立文. TiO_2 光催化降解技术在废水污染物处理中的研究[J]. 华东交通大学学报. 2004, 21(4): 42-44.
[2] Gianluca Li Puma, Po Lock Yue. Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification [J]. Chemical Engineering Science. 2003, 58: 2269-2281.
[3] 马和明,王守伟,李志萍,等. 纳米光催化氧化处理技术进展[J]. 中国给水排水. 2002, 18(10): 30-32.
[4] Ajay K. Ray, Design, modeling and experimental- tion of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment [J]. Chemical Engineering Science. 1999, 54: 3113-3125.
[5] 江立文,丰桂珍. 负载型 TiO_2 薄膜光催化剂的制备及其性能的研究[J]. 环境污染与防治. 2005, 3(17)(网络版).
[6] 范山湖,余向阳,湛社霞,等. 循环流动固定床光催化反应器动力学数学模拟[J]. 物理化学学报. 2001, 17(11): 1000-1005.
[7] 江立文,李耀中,周岳溪,等. 流化床光催化反应器动力学模式[J]. 中国环境科学. 2000, 20(6): 540-543.

Study on Kinetic Model for Fix-packed Bed Photocatalytic Reactor

WANG Zhuang-fei^{1,2}, JIANG Li-wen¹, FENG Gui-zhen¹

(1.School of Civil Eng and Arc., East China Jiaotong University, Nanchang 330013; 2. Nanchang Economic Technology Development Zone, Nanchang 330013, China)

Abstract: The theoretical calculation mathematical model and the reactor efficiency characteristic parameter were given for fix-packed bed photocatalytic reactor, and reactor mathematical model was proved thorough the experiment. The result demonstrated that the theoretical value was in agreement with experimental data for kinetics model. This model can be employed in both design and calculation for fix-packed bed photocatalytic reactor.

Key words: fixed; packed; photocatalytic reactor; kinetics model; characteristic parameter