

非均相光催化水处理管式反应器的放大设计

朱 健, 杨祝红, 李 伟, 冯 新, 陆小华
(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:研究了非均相光催化反应器在放大过程中光辐射能衰减和流体返混对其放大过程设计的影响。结果表明,光辐射能随着光源和反应管的中心距的增加急剧衰减,两者呈 1.56 次方反比关系;管式反应器中流体的返混程度远小于相同反应体积的环型反应器,这有利于提高水中有机污染物的降解率。建立了一套由 3 组管式反应器串联且光接触面与光源的距离小于 10 cm 的连续光催化水处理中试装置,并对印染废水进行处理。化学需氧量可从 150 ~ 180 mg/L 降至 50 mg/L 以下,处理量为 50 L/h 时的出水优于国家一级排放标准。

关键词:光催化反应器;水处理设备;放大设计

中图分类号:TQ053.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)05-0055-04

Scale-up and design of a multi-phase multitubular photoreactor for wastewater treatment

ZHU Jian, YANG Zhu-hong, LI Wei, FENG Xin, LU Xiao-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The influences of the backmixing degree in photocatalytic reactors and the decay of radiant energy on the enlarged design of the photoreactor were studied. The results show that the distance between the lamp and the interface irradiated by UV light is required to be less than 10 cm since the radiant energy decreases remarkably with the distance in the inverse ratio of 1.56. Compared with annular reactors, the degradation efficiency of the organic compounds in water in multitubular photocatalytic reactors is higher owing to the smaller backmixing degree. The multi-phase water-treatment equipment composed of three multitubular photocatalytic reactors was designed to dispose the dyeing wastewater, and the chemical oxygen demand (COD) value can be reduced from 150 ~ 180 mg/L to less than 50 mg/L. The outlet water after treated is superior in quality to the first-grade norm of the national standard.

Key words: photocatalytic reactor; wastewater treatment unit; scale-up and design

光催化水处理技术以其降解彻底,无二次污染等优点成为 21 世纪水处理技术的研究热点^[1-4]。然而,光催化水处理技术至今仍停留在实验室和小规模试验阶段^[5-6]。制约其产业化的瓶颈在于,光催化水处理技术由于光子参与反应,其过程放大不能照搬传统的反应器放大设计理论^[7]。反应器在放大过程中除了要考虑由于装置尺寸放大而引起的返混增强对有机物降解效率的影响外,还要考虑光辐射能在传播过程中的衰减,光的有效穿透深度和光与反应液的接触面积^[8]等制约反应过程放大的因素。同时,光催化剂在使用中存在催化活性高的纳米颗粒 TiO₂ 难分离、回收,而负载的 TiO₂ 催化活性又相对小的矛盾。如何保证光催化水处理装置在提

高处理量的同时又能维持高降解效率是光催化反应器放大设计面临的新挑战。

非均相体系反应接触面积大,反应效率高。杨祝红等人通过制备高活性的纤维 TiO₂,解决了非均相体系中催化剂回收的难题^[9-10]。管式反应器和环型反应器对光辐射能的利用率高,容易实现连续化生产^[11]。陈国钧^[12]等人建立了环型反应器的光强分布模型,实验确定了甲基橙降解的本征动力学。在此基础上,笔者探讨光辐射能的衰减对管式反应器尺寸放大的影响,同时研究管式反应器中的流体返混程度对反应效率的影响,并与环型反应器进行了比较,为光催化水处理技术产业化应用提供理论指导。

收稿日期:2005-01-17

基金项目:江苏省环保科技计划项目(2001025);国家杰出青年科学基金(29925616);国家自然科学基金(20246002,20236010)资助项目

作者简介:朱健(1979-),男,硕士生;陆小华(1959-),男,教授,博士生导师,主要从事材料化学工程和分子模拟方面的研究,通讯联系人,025-83588063, xhlu@njut.edu.cn。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

甲基橙指示剂,上海化学试剂公司;P25, Degussa Co., Germany;中压汞灯,GG2000,北京汇亿鑫电光源技术开发有限公司;印染废水,江苏某污水处理厂;分光光度计,722 型,上海精密科学仪器有限公司;pH 仪,PH-Meter CG841, Schott Co., Germany;紫外辐照计,365 nm,北京师范大学光电仪器厂。

1.2 实验装置

(1)管式反应器。反应管以光源为中心呈环型分布在其周围,反应液在反应管中流动,受到与反应管平行放置的光源的辐照。

(2)环型反应器。光源位于反应器的内环中,当反应液流过环隙时,受到置于环内的光源的辐照(见图 1)。2 种非均相光催化反应器的有效反应体积均为 15 L。

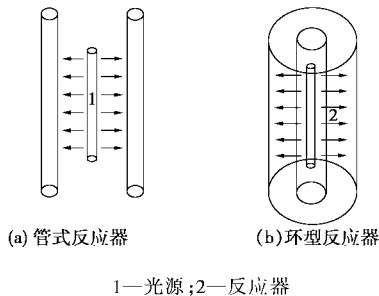


图 1 光催化反应器示意图

1.3 实验方法

1.3.1 光辐射能测定

改变探头与紫外光源的间距,采用紫外辐照计测量紫外光源在 365 nm 波长的光辐射能。

1.3.2 水停留时间分布测定

配制 6 mol/L 的氯化钠溶液作为示踪剂,采用脉冲法,在图 1 所示的装置中进行水停留时间分布的测定。反应器内的流量为分别为 100、200、300、400 L/h,CG841 配合氯离子选择性电极和双液接甘汞电极在线采集出口处水中的氯离子浓度^[13],得到浓度 $c(t)$ 和时间 t 的关系,根据式(1)、(2):

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tc(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (1)$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 c(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt} - (\bar{t})^2 \quad (2)$$

计算平均停留时间(\bar{t})和水停留时间分布方差(σ_t^2)。

1.3.3 甲基橙的降解

配置质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液,按 0.5 g/L 的量加入催化剂 P25,充分混合后作为反应液分别在 200、300、400 L/h 的流量下通过反应器,在反应器出口处取样,采用分光光度计测定出水吸光度,根据吸光度计算溶液中甲基橙的降解率。

2 影响因素

2.1 光辐射能衰减对反应器放大设计的影响

张凤林^[14]等认为,点光源在被辐照微面上通过的辐射能与光源到微面间距离的平方成反比。对于线光源,根据 Tymoschuk^[15]提出的光反应管内辐射能分布模型,结合反应器设计的基本参数,计算了光反应管内辐射能分布^[16],并和实验测定的数据进行了比较。光反应管内辐射能分布模型如式(3)。

$$G_v = \gamma_v \cdot k_v \int_{\phi} \int_{\theta} \int_{\rho} \sin\theta d\rho d\theta d\phi \quad (3)$$

式中: G_v 为光源(频率为 ν)在单位时间内通过光反应管内任一点 I 处的辐射能; ϕ, θ, ρ 为以反应器内点 I 为中心的球坐标参数; γ_v 为石英玻璃管透过系数; k_v 为依据光源的特征参数。

结合反应器的参数,根据公式(3),得出光辐射能与灯管和反应管的中心距的 1.56 次方成反比。同时,利用紫外辐照计对光辐射能衰减进行测定(见图 2)。从图 2 可以看出,理论计算值和实际测定值基本一致,辐射能随着中心距的增加而急剧衰减,当中心距从 5 cm 增加到 10 cm 时,光辐射能的降幅超过了 60%。所以在保证处理量的前提下,反应液的光接触面与光源的距离应小于 10 cm。

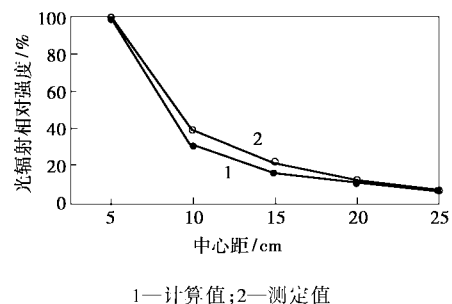
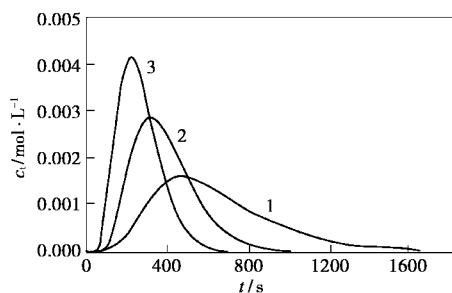


图 2 中心距的变化对近点辐射能的影响

2.2 返混程度对反应器放大设计的影响

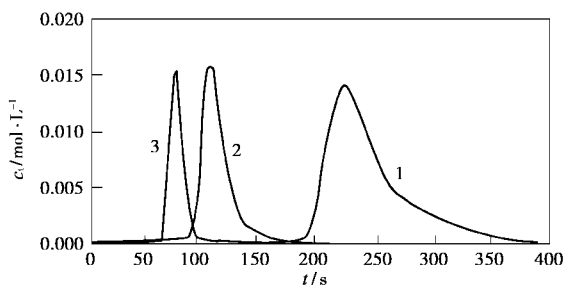
大多数有机物的降解反应属于拟一级反应,反应器返混程度越小,降解效率越好。表征系统内返混程度的参数是 σ_t^2, σ_c^2 越小,返混程度越小。图 3、图 4 分别为环型反应器和管式反应器在不同流量下以 CG841 表头读数表征的瞬时流体氯离子浓度与

时间 t 的关系——水停留时间分布曲线,根据公式(1)、(2)计算得到 σ_t^2 和 \bar{t} (见表1)。从表1可以看出,相同流量下管式反应器的 σ_t^2 比环型反应器小得多,而且随着流量的增大, σ_t^2 逐渐减小,反应器内的返混程度减小。当流量达到 300 L/h 时,管式反应器内的返混程度可以忽略不计,而环形反应器的返混程度虽有所降低,但相比于管式反应器仍然很高,其 σ_t^2 是管式反应器的 200 倍以上。因此,对于有机物的光催化降解反应,管式反应器要优于环型反应器。



1—100 L/h; 2—200 L/h; 3—300 L/h

图3 环型反应器不同流量下的水停留时间分布曲线



1—100 L/h; 2—200 L/h; 3—300 L/h

图4 管式反应器不同流量下的水停留时间分布曲线

表1 不同流量下2种反应器的 \bar{t} 及 σ_t^2

流量/ L·h ⁻¹	t/s		σ_t^2/s^2	
	管式反应器	环型反应器	管式反应器	环型反应器
100	615.2	663.8	4795.1	84200.0
200	308.4	385.8	612.0	21900.0
300	208.1	265.8	192.0	10500.0

2.3 管式反应器串联放大对返混程度的影响

通过将管式反应器串联可以增加光催化水处理装置的处理量,但反应器数量的增加会使返混程度增加。表2为3个管式反应器串联时,在不同的流量下 t 及 σ_t^2 与单个反应器的比较。从表2可以看

出,当流量在 400 L/h 时,两者的 σ_t^2 已经比较接近,表明通过增加流量的方式可以克服由于管式反应器数量的增加而带来的返混效应,所以光催化水处理装置通过管式反应器的串联达到工程放大是可行的。

表2 不同反应体积的管式反应器的 \bar{t} 及 σ_t^2

流量/ L·h ⁻¹	t/s		σ_t^2/s^2	
	单反应器	三反应器串联	单反应器	三反应器串联
200	111.4	308.4	215.4	612.0
300	76.0	208.1	49.9	192.0
400	54.5	163.5	27.0	44.2

2.4 管式与环型反应器对甲基橙体系降解率的比较

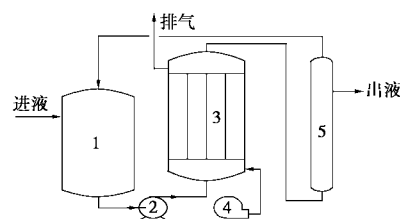
表3为管式和环型反应器在不同流量下对甲基橙降解率的比较。从表3可以看出,管式反应器对甲基橙的降解率远大于环型反应器,当处理量为 300 L/h 时,管式反应器对甲基橙降解率为环型反应器的 4 倍多。可见返混程度对有机物的降解影响很大。返混程度小的管式反应器在光催化水处理中远远优于返混严重的环型反应器。

表3 不同流量下管式反应器和环型反应器对甲基橙的降解率对比

流量/L·h ⁻¹	甲基橙降解率/%	
	管式反应器	环型反应器
200	90.1	28.8
300	78.3	18.3
400	61.7	12.5

3 应用

根据上述研究结果,南京工业大学开发了一套由3组管式反应器串联而成的处理量为 1 t/d 的光催化水处理中试装置^[17],装置工艺流程如图5所示。



1—储料罐; 2—进料泵; 3—光反应器; 4—涡轮风机; 5—过滤系统

图5 光催化中试装置工艺流程

待处理液在储料罐中与催化剂混合后进入光反应器反应,洁净水从过滤系统侧面流出,浓缩水带着催化剂循环回储料罐再利用。

以江苏某污水处理厂的二级印染废水为处理对象,在处理量为 50 L/h 时,出水化学需氧量(COD_{Cr})能降到 50 mg/L 以下。出水经江苏省环境监测中心检测,各项指标均优于国家一级排放标准(GB 8978—1996)。具体指标见表 4。

表 4 印染废水处理结果与污水治理指标的对比

指标	污水厂二级 光催化处理		国家一级 排放标准
	出水指标	后出水指标	
COD _{Cr} 质量浓度/mg·L ⁻¹	150~180	45.2	< 100
色度(稀释倍数)	50~80	16	50
pH	6~9	7.8	6~9
BOD ₅ 质量浓度/mg·L ⁻¹		6.4	30
挥发酚质量浓度/mg·L ⁻¹		0.032	20
总氰化合物质量浓度/mg·L ⁻¹		0.004	0.5

4 结论

(1)在放大设计光催化反应器过程中考虑到光辐射能急剧衰减,反应液的光接触面与光源的距离应小于 10 cm。

(2)返混程度小的管式反应器在光催化水处理中远远优于返混严重的环型反应器。

(3)光催化水处理装置的放大可以通过管式反应器的串联实现。

(4)通过增加流量的方式可以克服由于反应器数量的增加而带来的返混效应。

(5)基于上述因素建立起来的由 3 组管式反应器串联而成的光催化水处理装置,通过对实际印染废水的降解,验证了放大的成功性。

参考文献

- [1] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. [J]. Bull of Environ Contam Toxicol, 1976, 16(6): 697 - 701.
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. [J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735 - 758.
- [3] Hoffmann F M, Dwyer D J. [J]. Acs Sym Ser, 1992, 482: 1 - 22.
- [4] Kanno S, Tamata S, Yamashita H, et al. [J]. Electr Eng Jpn, 2000, 132(1): 57 - 63.
- [5] Romero R L, Alfano O M, Cassano A E. [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(8): 3094 - 3109.
- [6] 邢核, 王怡中. [J]. 环境科学, 2001, 22(4): 123 - 127.
- [7] 王红娟, 李忠. [J]. 现代化工, 2002, 22(2): 56 - 60.
- [8] Zhang Z, Anderson W A, Moo-Young M, et al. [J]. AIChE Journal, 2000, 46(7): 1461 - 1470.
- [9] 杨祝红, 暴宇钟, 刘畅, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1371 - 1374.
- [10] Bao N Z, Feng X, Yang Z H, et al. [J]. Sci Tech, 2004, 38(9): 2729 - 2736.
- [11] Cassano A E, Alfano O M, Martin C A, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(7): 2155 - 2201.
- [12] 陈国钧, 杨祝红, 冯新, 等. [J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(2): 202 - 207.
- [13] 陆小华, 吉晓燕, 陈栋梁, 等. [J]. 化工学报, 2002, 53(3): 241 - 245.
- [14] 张凤林, 孙学珠. 工程光学[M]. 天津: 天津大学出版社, 1988.
- [15] Tymoschuk A R, Alfano O M, Cassano A E. [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(7): 1328 - 1341.
- [16] 杨祝红. 二氧化钛晶须的制备及光催化处理废水研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2003.
- [17] 南京工业大学. 一种连续降解含有机污染物废水的光催化反应装置及其处理技术[P]. CN 03112729.0, 2003 - 07 - 23. ■

(上接第 54 页)

超重力场旋转床可极大地降低设备高度, 缩小设备体积, 是一种资源节约型的小型气-液传质设备, 为超重力技术在精馏过程的实际应用提供了一种新型设备。

参考文献

- [1] Imperial Chemical Industries Limited. Mass Transfer Process[P]. US 4283255, 1981 - 08 - 11.

- [2] 王玉红, 陈建峰. [J]. 中国粉体技术, 1998, 4(4): 5 - 11.
- [3] 张艳辉, 柳来栓, 刘有智. [J]. 环境工程, 2003, 21(6): 42 - 58.
- [4] 陈建峰, 宋云华. [J]. 化工进展, 2002, 21(6): 414 - 416.
- [5] 陈建峰. 超重力技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 233 - 234.
- [6] Kelleher T, Fair J R. [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(12): 4646 - 4655.
- [7] Lin C C, Ho T J, Liu W T. [J]. Journal of Chem Eng of Japan, 2002, 35(12): 1298 - 1304.
- [8] 浙江工业大学. 折流式超重力场旋转床装置[P]. ZL 01134321.4, 2001 - 10 - 30. ■