

二维流化床光反应器中的光强分布及波动规律

郝晓刚, 李洪辉, 于秋硕, 张忠林, 樊彩梅, 孙彦平

(太原理工大学洁净化工研究所, 山西 太原 030024)

摘要:考察了外部平行光源照射下液-固及气-液-固二维流化床中流体流动状况对床层光强分布和波动规律的影响. 采用朗伯-比尔定律建立了两相及三相流化床中光强分布的数学模型, 分析了液含率、气含率及气、固相吸光系数对床层光强分布的影响, 并采用自制光纤光强传感器测定了床层中的光强分布和波动信号. 二维流化床中床层光强沿径向呈指数衰减, 随着液含率和气含率增大而增大, 理论计算与实验结果相吻合. 对光强波动信号的功率谱分析表明, 液-固流化床中功率谱密度由低频至高频呈规律性衰减, 气-液-固三相流化床中由于受气泡的影响功率谱密度出现起伏, 在 5~12 Hz 处出现谱峰, 与气泡的产生频率一致. 上述模型可推广应用于其他光源和不同结构流化床光反应器的数学描述.

关键词: 二维流化床; 光反应器; 光强分布; 光强波动; 功率谱分析

中图分类号: TQ021 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)05-0473-06

1 前言

流态化系统具有宏观混合程度高、反应比表面积大、传质阻力小的特点, 近年来在半导体光催化、光生物合成、光电催化降解有机污染物等新技术领域得到广泛应用^[1-4]. 在流化状态下光催化反应过程中, 半导体颗粒与入射光能够充分、均匀接触, 同时床层膨胀又能提供较高的空隙率, 便于光能深入反应器内部, 尤其二维平板结构能够满足诸如太阳能等平行辐射场的最终应用而成为一种理想的光反应器形式^[4,5].

迄今为止, 大多数研究者还只是侧重于光催化剂的研制、探索多相光催化过程的反应机理和反应历程, 而对光催化反应器数学模型的研究很少涉及^[6], 特别是光催化反应的推动力—光强在反应器床层中的分布和波动规律一直未引起足够重视^[4]. 在流化床中光强分布与随机波动是这一新型光化学反应器的固有现象, 它与光催化反应器数学模型的建立及反应器设计、放大与优化等密切相关. 本研究将光视为光量子流, 结合朗伯-比尔定律和流体流动规律, 建立了两相及三相流化床反应器中光强分布的数学模型, 通过实验测定了床层中的光强分布及其波动信号, 并对实测的波动信号进行了频谱分析.

2 数学模型的建立

假设在反应体系内光被溶剂(或介质)、溶质(或反应物与生成物)和光催化剂吸收且不产生积累, 则光通量

可表示为

$$\vec{\Phi} = I\vec{r}_0 \quad (1)$$

2.1 液-固流化床光强分布模型

液-固流化属于散式流化, 一定液速下床层各处液含率均匀相等, 根据拟流体模型假设, 将液、固两相流体分别连续介质化^[7], 即将每一相都看作是充满整个流场的连续介质, 两相共存并按各自的运动规律运动, 分散颗粒连续介质化后具有与液体相对应的物理参数, 如吸光系数等. 二维流化床在外部平行光源照射下, 光子在流化床内传播时一部分被液相流中的溶剂和溶质吸收, 一部分被固相流中的流化颗粒吸收, 这两部分光子的吸收均为物理吸收, 遵循朗伯-比尔吸收定律; 另一部分光能在催化剂表面参与光化学反应, 为化学吸收, 可用 $-v_i/\eta$ 表示^[6]. 忽略光在轴向的散射, 光强在流化床中的分布主要受液含率(或固含率)和光程长度的影响. 稳态操作条件下光强分布方程为

$$\nabla \cdot \Phi = \frac{-v_i}{\eta} - (\alpha_l I + \sum \alpha_i c_i I)(1 - \epsilon_s) - \alpha_s \epsilon_s I \quad (2)$$

其中, η —反应速率/催化剂表面的光子吸收速率.

对于二维流化床, 在没有化学反应发生的冷态条件下, 溶质浓度 c_i 及反应速率 v_i 均为 0, 上述方程可简化为

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha_l I(1 - \epsilon_s) - \alpha_s \epsilon_s I \quad (3)$$

收稿日期: 2004-12-27, 修回日期: 2005-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20006011, 20476070); 山西省自然科学基金资助项目(编号: 20021017)

作者简介: 郝晓刚(1967-), 男, 山西省榆社县人, 博士, 教授, 化学工程专业, E-mail: xghao@tyut.edu.cn.

其中 $\varepsilon_1 + \varepsilon_s = 1$, $\varepsilon_1 = (E + \varepsilon_0)/(1 + E)$, $E = (L - L_{mf})/L_{mf}$.

将上述关系带入式(3), 由边界条件 $x=0$ 时 $I=I_0$, 积分得:

$$I = I_0 \exp \left\{ - \left[\alpha_1 \frac{L - (1 - \varepsilon_0)L_{mf}}{L} + \alpha_s \frac{(1 - \varepsilon_0)L_{mf}}{L} \right] x \right\} = I_0 \exp \left\{ - \left[\alpha_1 + \frac{(\alpha_s - \alpha_1)(1 - \varepsilon_0)L_{mf}}{L} \right] x \right\}. \quad (4)$$

2.2 气-液-固三相流化床光强分布模型

三相流化床体系包含气、液、固三相, 气泡作为分散相分布于液、固相中, 固体颗粒又分散于液相中. 气泡分布对床层中光强分布的影响很大, 由于壁面效应, 气泡在床层中的分布是不均匀的, 因此需要考虑气含率沿床层径向的不均匀分布. 将气泡作为一相, 液相和固相作拟均相处理并作如下假设: (1) 气泡中不含固体颗粒; (2) 液固拟均相中液含率均匀分布, 可用液固流化床中有关参数来描述. 同样, 根据拟流体模型假设, 将气、液、固三相流体分别连续介质化, 计入气泡内气体对光子的物理吸收, 应用朗伯-比尔定律的微分形式, 稳态操作条件下三相流化床中光强分布方程可表示为

$$\nabla \cdot \Phi = \frac{-V_i}{\eta} (1 - \varepsilon_g) - (\alpha_1 I + \sum \alpha_i c_i I) \varepsilon_1 - \alpha_s I \varepsilon_s - \alpha_g I \varepsilon_g, \quad (5)$$

式中 $\varepsilon_1 + \varepsilon_s + \varepsilon_g = 1$. 设液固拟均相中的相对液含率和固含率分别为 ε_1' 和 ε_s' , 则各种相含率间满足以下关系: $\varepsilon_1' + \varepsilon_s' = 1$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_s'(1 - \varepsilon_g)$, $\varepsilon_s = \varepsilon_s'(1 - \varepsilon_g)$. 对于平板流化床, 在稳态条件下无化学反应, 方程可简化为

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha_1 I (1 - \varepsilon_g) \varepsilon_1' - \alpha_s I (1 - \varepsilon_g) \varepsilon_s' - \alpha_g I \varepsilon_g. \quad (6)$$

三相流化床中气含率在径向满足抛物线分布^[8], 二维流化床中气含率的径向分布可由下式表示:

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{g,max} - C \left(\frac{x}{D} - 0.5 \right)^2. \quad (7)$$

根据边界条件, 当 $x=0$ 或 $x=D$ 时气含率 $\varepsilon_g=0$, 可解得 $C=4\varepsilon_{g,max}$, 则气含率分布方程可简化为

$$\varepsilon_g = 4\varepsilon_{g,max} \left(1 - \frac{x}{D} \right) \frac{x}{D}. \quad (8)$$

床层中心最大气含率可由床层平均气含率确定:

$$\bar{\varepsilon}_g = \frac{\int_0^D \varepsilon_g dx}{D} = \frac{2}{3} \varepsilon_{g,max}. \quad (9)$$

液固拟均相中的相对液含率可用液-固流化床中有关参数来表示: $\varepsilon_1' = (E + \varepsilon_0)/(1 + E)$. 将以上各式带入式(6), 并根据边界条件 $x=0$ 时 $I=I_0$, 积分得:

$$I = I_0 \exp - \left[\alpha_1 \left(x - 2\varepsilon_{g,max} \frac{x^2}{D} + \frac{4\varepsilon_{g,max}}{3} \frac{x^3}{D^2} \right) \frac{L - (1 - \varepsilon_0)L_{mf}}{L} + \alpha_s \left(x - 2\varepsilon_{g,max} \frac{x^2}{D} + \frac{4\varepsilon_{g,max}}{3} \frac{x^3}{D^2} \right) \frac{(1 - \varepsilon_0)L_{mf}}{L} + \alpha_g \left(2\varepsilon_{g,max} \frac{x^2}{D} - \frac{4\varepsilon_{g,max}}{3} \frac{x^3}{D^2} \right) \right]. \quad (10)$$

$$\text{令 } K_1 = \alpha_1 [L - (1 - \varepsilon_0)L_{mf}] / L + \alpha_s [(1 - \varepsilon_0)L_{mf} / L], \quad (11)$$

$$K_2 = 2\varepsilon_{g,max} \alpha_1 [L - (1 - \varepsilon_0)L_{mf}] / (DL) + 2\varepsilon_{g,max} \alpha_s (1 - \varepsilon_0)L_{mf} / (DL) - 2\varepsilon_{g,max} \alpha_g D^{-1}, \quad (12)$$

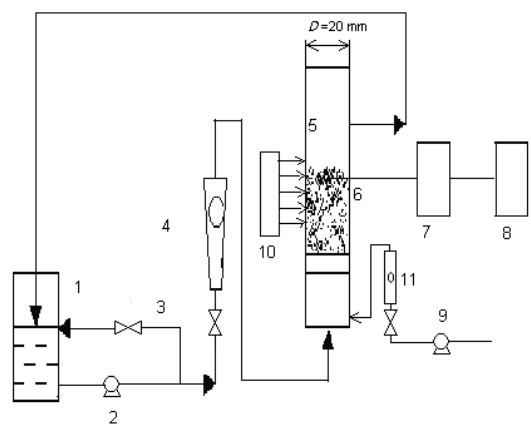
$$K_3 = 4\varepsilon_{g,max} \alpha_1 [L - (1 - \varepsilon_0)L_{mf}] / (3D^2L) + 4\varepsilon_{g,max} \alpha_s (1 - \varepsilon_0)L_{mf} / (3D^2L) - 4\varepsilon_{g,max} \alpha_g / (3D^2), \quad (13)$$

则式(10)可简化为

$$I = I_0 \exp(-K_1 x + K_2 x^2 - K_3 x^3). \quad (14)$$

3 实验装置及测试方法

实验装置及流程如图1所示. 流化床为二维结构, 由有机玻璃板制成, 床高500 mm, 宽120 mm, 厚20 mm. 水和空气为流化介质, 流化颗粒为 $\phi 0.25\sim 0.5$ mm 的玻璃珠, 采用玻璃烧结板作分布板, 预分布段由 $\phi 5$ mm 的玻璃珠填充床组成, 高100 mm. 系统由磁力泵、气泵、转



1. Water tank 2. Water pump 3. Valve 4. Liquid rotameter
5. Fluidized bed 6. Fiber probe 7. Light intensity meter
8. Computer 9. Gas pump 10. Light source 11. Gas rotameter

图1 实验装置及流程图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

子流量计和在线数据采集与分析系统等组成. 光源为 125 W 高压汞灯(波长 365 nm, 北京电光源研究所)经灯罩反射呈一束平行光, 光强由自制光纤光强测量仪测定, 液含率由中国科学院过程工程研究所研制的 PV-4A 型颗粒速度测量仪测定. 液相与固相有效吸光系数由光强实验数据回归得到(固含率 0.2~0.7).

光强测量仪由光导纤维探头、光电转换及放大电路、信号预处理电路、高速 A/D 转换接口卡及数据采集软件组成. 光纤探头为两束 $\phi 0.2$ mm 光导纤维按一定间距排列, 具有对光强度变化响应快、探头尺寸小、不受外界电磁场干扰及可以对被测反应器内不同位置点分别测量的特点. 探头插入床层内部, 在外部光源照射下, 透过流化床颗粒床层的光能到达光纤端面处被光纤传回到仪器内的光电检测器, 转换成与光强度成比例的电压信号, 在采集软件控制下实现不同方式的信号采集. 光强信号由 Vib'SYS 波谱分析软件(北京波谱世纪科技公司)进行功率谱密度分析.

4 结果与讨论

4.1 液-固流化床光强分布

图 2 为相对光强径向分布模型计算值与实验数据的对比. 由图可见, 在一定表观液速(或液含率)下实验值与理论计算值吻合良好, 相对光强随着床层径向距离的增大呈指数衰减.

图 3 为床层不同径向位置相对光强随液含率变化的实验值. 液-固流化床中任意位置光强随液含率增大而增大, 基本呈线性变化, 而且不同位置变化趋势基本一致, 说明随液速增大床层均匀膨胀, 液含率对床层中光强变化有较大影响.

固体颗粒吸光系数和液含率对床层光强分布的影响如图 4 所示. 理论计算表明, 在一定液速下, 液-固床中光强随颗粒光催化剂吸光系数增大迅速衰减, 光强分布不均匀性增加; 随着液含率增大, 进入床层的光通量增加, 床层光强分布较平坦.

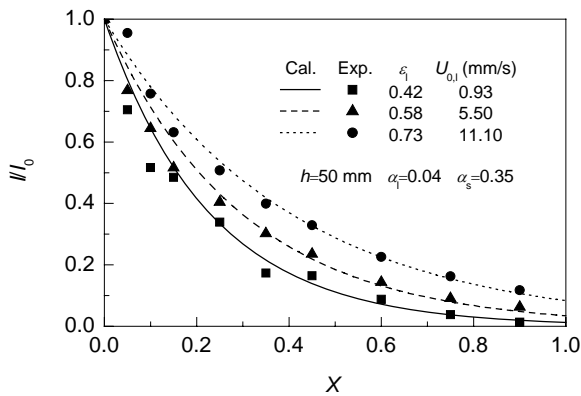


图 2 液-固流化床中光强测量值与理论值比较
Fig.2 Measured light intensity profiles vs. theory in liquid-solid fluidized bed

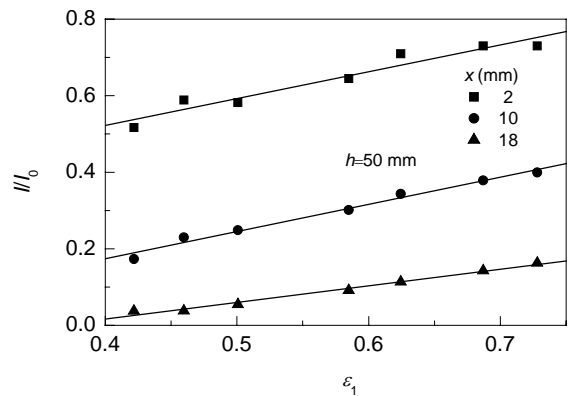


图 3 液-固流化床中光强随液含率的变化
Fig.3 Variation of light intensity with liquid hold-up in liquid-solid fluidized bed

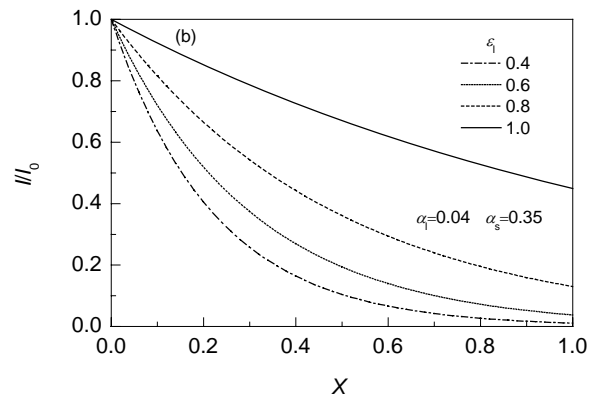
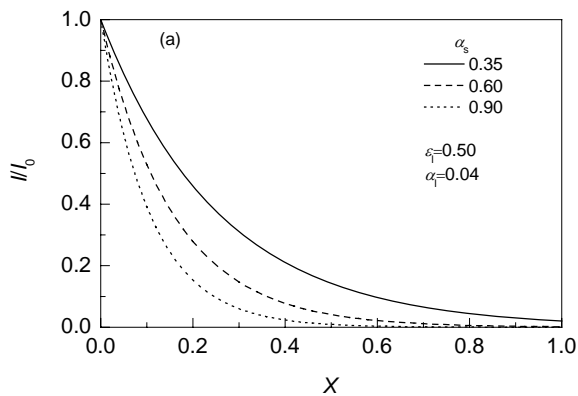


图 4 液-固流化床中床层光强预测结果
Fig.4 Predicted results of light intensity in liquid-solid fluidized bed

4.2 气-液-固三相流化床光强分布

图 5 为一定液速和气流下三相床中相对光强径向分布模型计算与实验数据的对比. 三相流化床中平均气含率可由经验公式确定^[9]:

$$\bar{\varepsilon}_g = 0.027U_{0.1}^{-0.98}U_{0,g}^{0.7} \quad (15)$$

实验所用气体为空气, 气体吸光系数取 0. 由图可见, 实验值与模型计算值相吻合. 在一定操作条件下光强沿径向呈指数衰减, 与图 2 相比, 由于气泡的存在, 床层光强分布变得较为平坦.

图 6 为一定操作条件下气体吸光系数和平均气含率对床层光强分布的影响. 模型计算表明, 气体吸光系数越大, 光强衰减越快; 而随着平均气含率的增加, 光强衰减越缓慢. 所以提高空气速度有利于光充分透过床

层, 增加床层中的光强.

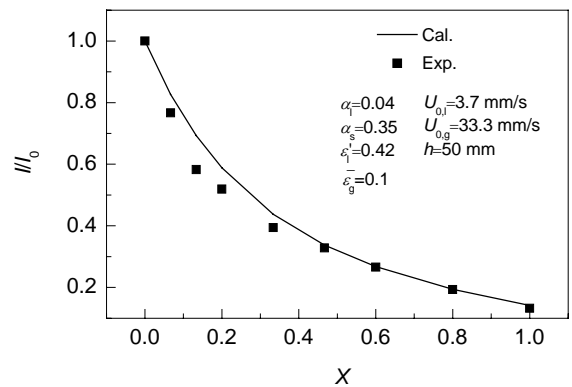


图 5 三相流化床中光强测量值与理论值的比较
Fig.5 Measured light intensity profile vs. theory in gas-liquid-solid fluidized bed

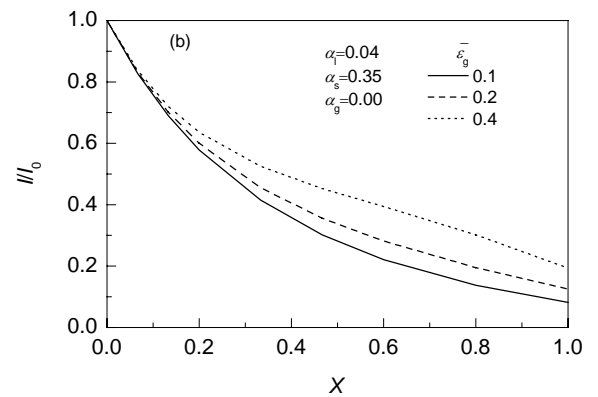
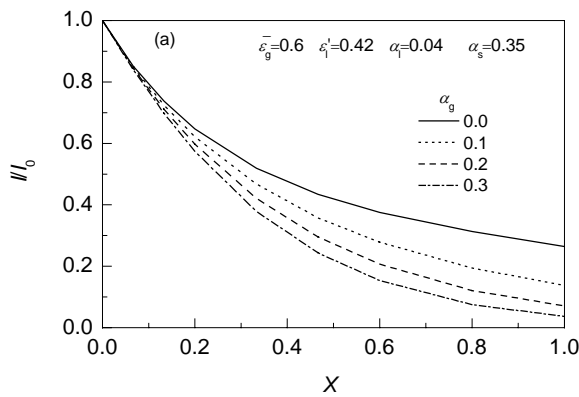


图 6 三相流化床床层光强预测结果

Fig.6 Predicted results of light intensity in gas-liquid-solid fluidized bed

4.3 光强波动信号分析

4.3.1 光强时间序列信号

图 7 为液-固流化床与气-液-固三相流化床中测得的一组相对光强时间序列信号. 由图可见, 液-固床中的光强信号与三相床中的信号有明显区别. 液-固流化为散式流化, 颗粒在床层中均匀分布, 颗粒的随机运动阻

挡光的传播, 引起局部光强信号的波动, 但波动幅度较小, 几乎为纯随机过程; 三相流化床中由于气泡的出现, 光强信号曲线形成一系列突起的峰值, 产生较大波动. 由实验发现, 随着液速和气流速的增加, 光强信号波动加剧, 说明液含率和气含率增加, 其平均光强也增加.

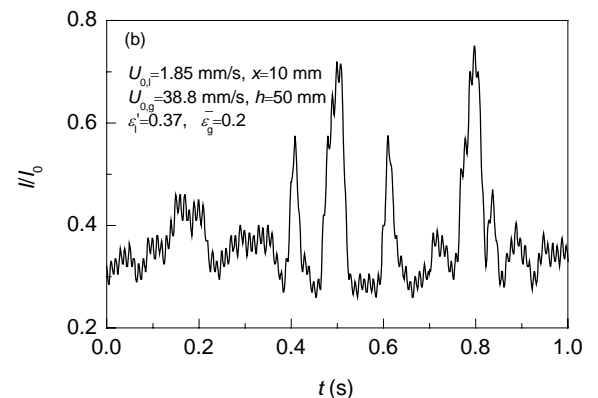
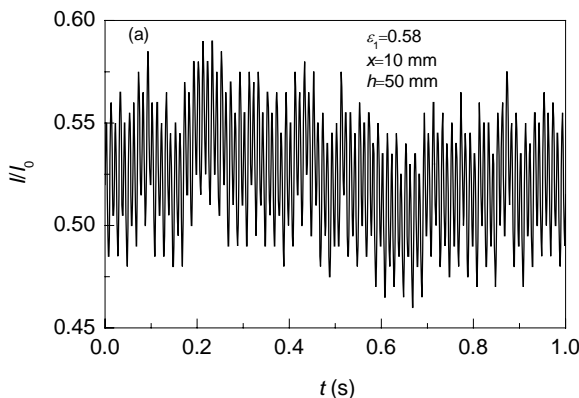


图 7 平板流化床床层光强波动信号

Fig.7 Time series signals of light intensity in fluidized bed

4.3.2 液-固流化床光强信号功率谱分析

图 8(a)~(c)为相同表观液速下床层不同径向位置相对光强波动信号的功率谱密度. 由图可见,液-固床中光强信号谱密度随波动频率增加呈规律性衰减,床层均匀膨胀,波动主要分布在低频范围,并且离光源越远,频率分布的幅值越低.说明离光源越远,阻挡在探头前的固体颗粒越多,透过床层被传感器接收的光信号越少,而近光源处由于接收较多的光信号其功率谱波动幅值也较高.

比较图 8(d)与 8(b)可知,在床层同一位置,随液含率增大其频谱图的幅值增大,即随着床层膨胀进入反应

器的光强增加.

4.3.3 三相流化床光强信号功率谱分析

图 9 为三相流化床在相同操作条件下床层不同径向位置光强信号的功率谱密度.分析表明,不同位置的谱密度图在 5~12 Hz 内均出现多个谱峰,且有明显的主峰,谱峰位置与气泡产生频率一致.床中心谱峰的幅值最大,两壁面处幅值较小,说明气泡的不均匀分布对床层光强的传播有较大影响.靠近光源的壁面附近接收较多光信号,主要受颗粒运动的影响在低频范围其谱密度幅值较高.

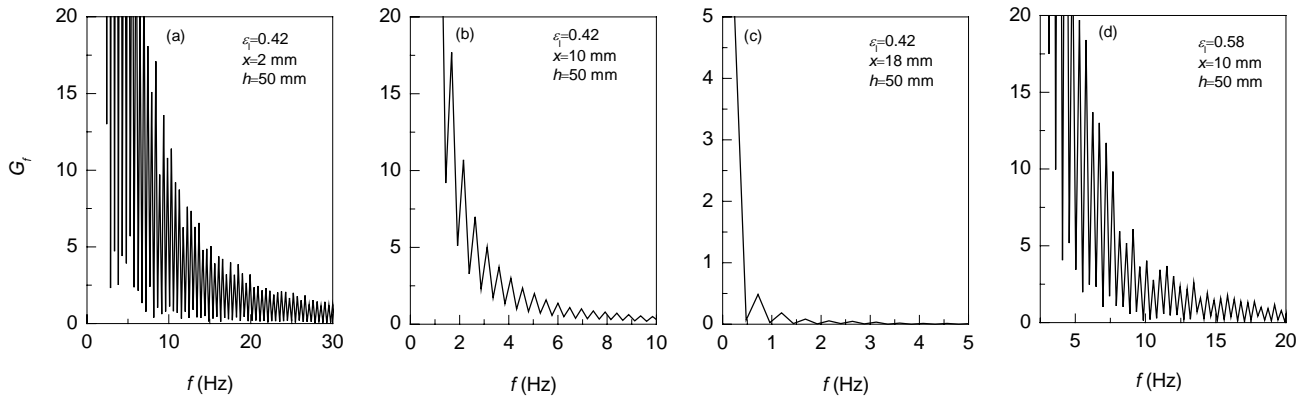


图 8 液-固流化床床层光强信号功率谱密度

Fig.8 Power spectral density of light intensity in liquid-solid fluidized bed

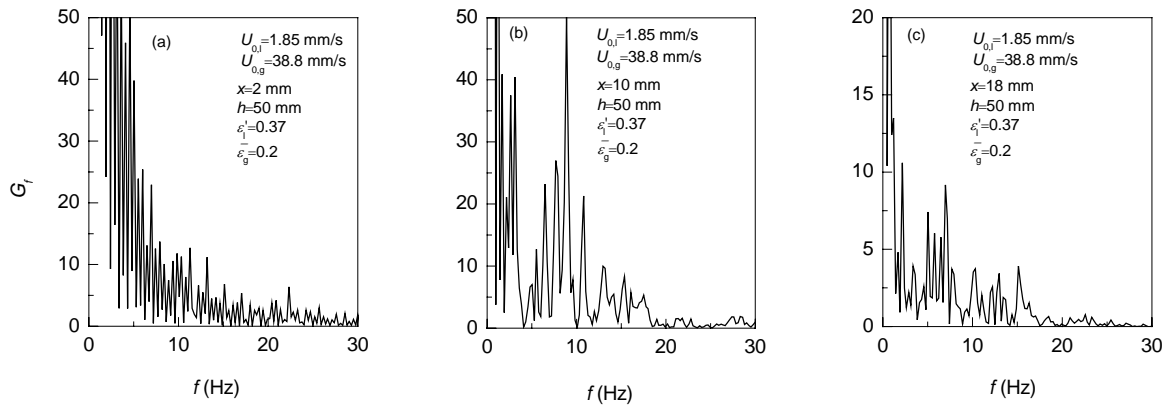


图 9 三相流化床床层光强信号功率谱密度

Fig.9 Power spectral density of light intensity in gas-liquid-solid fluidized bed

5 结论

(1) 采用朗伯-比尔定律并结合流化床中流体流动规律建立了床层径向光强分布模型. 在外部平行光源照射下,平板流化床中光强沿径向呈指数衰减,液-固流化床中光强分布随表观流速(液含率)增加而变平坦,随

固相吸光系数增加不均匀性增加;随气含率增加气-液-固三相流化床中光强衰减变缓,随气相吸光系数增加光强衰减加快.

(2) 液-固流化床中光强波动信号的功率谱密度由低频至高频呈规律性衰减,光强的波动主要由颗粒运动引起,近光源处功率谱密度波动较大,衰减较慢;气-

液-固三相流化床中由于受气泡影响, 功率谱密度出现起伏, 在 5~12 Hz 处出现谱峰, 与气泡的产生频率一致.

符号表:

| | | | |
|---------------------|---|-----------------|----------------|
| c | 反应物或产物浓度 (mol/m^3) | C | 比例常数 |
| D | 平板流化床厚度 (m) | E | 液固流化床膨胀比 |
| f | 频率 (Hz) | G_f | 功率谱密度函数 |
| h | 距分布板距离 (mm) | I | 光强 (cd) |
| I_0 | 近光源壁面处入射光强 (cd) | K | 光强分布模型系数 |
| L | 液固流化床床层高度 (m) | r_0 | 光线方向单位矢径 |
| t | 时间 (s) | U_0 | 表观速度 (mm/s) |
| x | 横向坐标 (mm) | X | 无因次横向坐标, x/D |
| α | 有效吸光系数 | ε | 相含率 |
| $\bar{\varepsilon}$ | 平均相含率 | ε_0 | 静止床层液含率 |
| ε' | 相对相含率 | ϕ | 流化颗粒直径 (mm) |
| η | 光的量子效率 | Φ | 光通量 (lm) |
| v_i | 反应速率 [$\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$] | | |
| 下标 | | | |
| 0 | 静止床 | g | 气相 |
| i | 反应或产物组分序号 | l | 液相 |
| max | 床中心最大值 | mf | 初始流化 |
| s | 固相 | | |

参考文献:

[1] Haarstrick A, Kut O M, Heinzale E. TiO_2 -assisted Degradation of

Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(3): 817-824.

- [2] 崔鹏, 范益群, 徐南平, 等. 三相流化床中光催化降解反应特性的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(1): 53-57.
- [3] Lim T H, Kim S D. Trichloroethylene Degradation by Photocatalysis in Annular Flow and Annulus Fluidized Bed Photoreactors [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(3): 305-312.
- [4] 郝晓刚, 李一兵, 樊彩梅, 等. TiO_2 光电催化水处理技术研究进展 [J]. *化学通报*, 2003, 5: 306-311.
- [5] Brucato A, Iatridis D, Rizzuti L, et al. Modelling of Light Transmittance and Reflectance in Flat Fluidized Photoreactors [J]. *Can. J. Chem. Eng.*, 1992, 70(6): 1063-1070.
- [6] 孙彦平, 赵跃强. 等温光催化反应器数学模型研究 [J]. *太原理工大学学报*, 2000, 31(6): 603-608.
- [7] 郝晓刚, 张忠林, 郭金霞, 等. 液-固流化床中液速分布与颗粒循环流动 [J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(3): 297-302.
- [8] 胡宗定, 于宝田, 王一平. 气-液-固三相流化床局部含率与液速分布的研究 [J]. *化学反应工程与工艺*, 1985, 3: 66-73.
- [9] 金涌, 祝京旭, 汪展文, 等. *流态化工程原理* [M]. 北京: 清华大学出版社, 2001. 491-493.

Distribution and Fluctuation of the Light Intensity in Two-dimensional Fluidized Bed Photoreactors

HAO Xiao-gang, LI Hong-hui, YU Qiu-shuo, ZHANG Zhong-lin, FAN Cai-mei, SUN Yan-ping

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: The distribution and fluctuation of the light intensity in a liquid-solid and three-phase fluidized bed are influenced by the fluid flow under the illumination of external parallel light. The mathematical models of the light intensity distribution in liquid-solid and three-phase flat fluidized beds are established based on the Lambert-Beer law. The light intensity is attenuated along the lateral distance in the fluidized bed and the influence of the gas holdup, liquid holdup, the specific absorbance of gas and solid on the distribution of light intensity is analyzed. The light intensity signals are measured using a fiber sensor made in our laboratory and the calculation of the model is consistent with experimental results. The analysis about the fluctuating signals shows that the PSD (power spectral density) is attenuated regularly from the low frequency to the high frequency in the liquid-solid fluidized bed, the PSD undulates because of the bubbles in the three phase fluidized bed and the peaks occur at 5~12 Hz, which is coincident with the frequency of bubbles. The model can be easily extended to other light sources and other types of fluidized bed photoreactor.

Key words: flat fluidized bed; photoreactor; light intensity distribution; light intensity fluctuation; power spectral analysis