



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-2476

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



臭氧催化氧化反应器模拟与分析

邹思宇¹, 凌二锁², 乐淑荣², 孙胜鹏¹, 吴张雄¹, 陈晓东¹, 吴铎¹, 肖杰¹⁽¹⁾苏州大学材料与化学化工学部化工与环境工程学院, 苏州市绿色化工重点实验室, 江苏 苏州 215123;⁽²⁾苏州科环环保科技有限公司, 江苏 苏州 215300

摘要: 臭氧催化氧化法是一种高效的污水处理技术, 是目前污水高级处理的主要手段之一。传统的建模方法无法研究反应器内污水浓度的时空分布和操作条件对反应器的影响, 本研究利用计算流体力学(CFD), 耦合多孔介质流动与传质和化学反应动力学多物理场模型, 研究臭氧催化氧化过程中目标污染物浓度随时间和空间的分布情况, 计算结果与实验结果有良好的一致性。进一步研究臭氧浓度和流量、循环水流量、催化剂层高度、催化剂颗粒大小等对臭氧催化氧化处理废水效率的影响, 评估出最优的实验方案。结果表明, 在不改变当前反应器主体结构的情况下, 最优的操作条件是: 臭氧浓度30~40mg/L, 臭氧进口流量40~60mL/min, 循环水量200~250mL/min, 催化剂层填充高度600~800mm, 催化剂颗粒半径大小为2mm。该研究有助于理解、设计和优化污水处理反应器。

关键词: 计算流体力学; 多物理场耦合模型; 传递过程; 臭氧催化氧化; 化学反应器

中图分类号: TQ02

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2019) 09-3969-10

Numerical simulation and analysis of the catalytic ozonation reactor

ZOU Siyu¹, LING Ersuo², LE Shurong², SUN Shengpeng¹, WU Zhangxiong¹, CHEN Xiaodong¹,
WU Duo¹, XIAO Jie¹⁽¹⁾Suzhou Key Laboratory of Green Chemical Engineering, School of Chemical and Environmental Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China;⁽²⁾Koovine Environmental Protection Technology Co., Ltd., Suzhou 215300, Jiangsu, China)

Abstract: Catalytic ozonation is an efficient wastewater treatment method, which is one of the widely adopted advanced treatment methods. The traditional modeling method is limited to the process of sewage treatment and cannot be used to investigate the influence of operating conditions on reactors or the spatial and temporal distribution of pollutant concentration. This study develops a multi-physics model for a catalytic ozonation reactor by coupling governing equations of the free and porous media flow, mass transport, and catalytic reactions. The model is capable of revealing the temporal and spatial distributions of key process parameters (*e.g.*, the concentrations of pollutant and dissolved ozone, fluid velocity), which are difficult to be obtained through experiments. The simulation results on treatment efficiency are in good agreement with the experimental results. By resorting to this model, the influence of different operating

收稿日期: 2018-12-26; 修改稿日期: 2019-03-04。

基金项目: 江苏省自然科学基金优秀青年基金(BK20170062); 苏州大学与苏州科环环保科技有限公司联合研发中心项目; 江苏双创计划; 江苏特聘教授计划; 江苏优势学科建设工程(PAPD)。

第一作者: 邹思宇(1995—), 男, 博士研究生, 研究方向为多尺度建模与模拟。E-mail: syzou@stu.suda.edu.cn。

通信作者: 肖杰, 教授, 博士生导师, 研究方向为多尺度系统工程。E-mail: jie.xiao@suda.edu.cn。

引用本文: 邹思宇, 凌二锁, 乐淑荣, 等. 臭氧催化氧化反应器模拟与分析[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 3969-3978.

Citation: ZOU Siyu, LING Ersuo, LE Shurong, et al. Numerical simulation and analysis of the catalytic ozonation reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(9): 3969-3978.

conditions on treatment efficiency can be systematically analyzed towards optimized operation. The results show that without changing the key structure of the reactor, the optimal operating conditions are ozone concentration of 30—40mg/L, ozone inlet flow rate of 40—60mL/min, water circulation flow rate of 200—250mL/min, catalyst layer height of 600—800mm, and catalyst radius of 2mm. This study is helpful for understanding wastewater treatment reactor and optimal design of the reactor.

Keywords: computational fluid dynamics(CFD); multi-physics modeling; transport processes; ozone catalytic oxidation; chemical reactors

含酚废水是非常普遍的工业废水,主要来源于石油化工、煤化工、制药等工业生产过程。废水中的苯酚及其衍生物属于原生质毒物,即使浓度低也具有很高的危险性^[1],并且是难降解的致癌物^[2]。臭氧催化氧化技术被认为是目前最简单有效的处理含酚废水的高级氧化技术之一,也是目前运用最广的污水处理技术之一。此法将臭氧和固体金属氧化物催化剂联用,利用溶解于水中的臭氧直接或在催化剂作用下产生羟基自由基与水中有机物反应,对有机物进行氧化或部分氧化,将污水中主要污染物分解或者矿化,把有毒难降解的大分子有机物转化为小分子有机物、CO₂和H₂O等。由于羟基自由基(OH·)在处理水中有机物及其副产物时不具选择性^[3],并且有比臭氧分子更强的氧化性^[4-6],在处理含酚废水方面具有氧化电位高、性能好、无二次污染等优势,同时,技术流程简单、操作方便、处理效率高,具有很好的经济可行性。

工业上常用CT值^[7]评估臭氧污水处理反应器水处理性能,CT值是反应器内残留臭氧浓度(C)和接触时间(T)的乘积。CT法本身存在一些缺陷:一是通常用T₁₀值^[8](10%的示踪剂从注入到流出反应器所经历的停留时间)表示接触时间T,用来描述反应器内的流动,这种描述并不充分且不能完全反映反应器内的流动行为;二是CT法忽视了很多臭氧氧化过程的细节,比如臭氧的利用率、处理死角、反应器压力损失等^[9],所以并不适用于非平推流反应器。需要发展一种更为全面的评价方法去评估反应器的水处理性能,并期待能辅助臭氧催化氧化装置的优化设计。计算流体力学技术可以方便地得到关联物理量的空间、时间分布,能方便地测试一些实验上很难改变或者改变之后会带来很大风险的操作条件,并全面评估反应器内的臭氧催化氧化过程,从反应器内的流动形态辨识、死角识别,到各种反应物及生成物的传质过程分析等,这些过程是实际生产中无法或者难以评价的。

Li等^[10]对臭氧接触池进行了二维CFD模拟,发

现接触池内流动不均匀,存在短流现象,造成反应器处理效果下降。随后根据结果优化了接触池的几何结构,接触池性能提高了73%;Zhang等^[11]利用CFD方法研究了臭氧接触池内的短流区、回流区和处理死角,通过在合适的位置添加了额外的导流板,最终使接触池性能大大提高。Zhang等^[8-9,12]研究了不同类型的折流板对反应器消毒性能的影响,并就能源消耗、环境影响、经济、水力性能、消毒性能等多方面进行了详细的评价,并认为T₁₀值只能反映水力性能,不能用于评价消毒效果。

目前对臭氧水处理反应器的研究大多集中在臭氧曝气池,主要研究内容是针对曝气池结构进行优化以提高处理效果,减少回流区、处理死区的存在,鲜有关于固定床臭氧催化氧化污水处理的CFD研究。在实验的基础上,建立多物理场耦合固定床反应器模型,对臭氧催化氧化固定床处理模拟工业废水的过程进行了研究。进一步,利用验证后的模型进行模拟实验,考察了一系列操作条件对反应器处理性能的影响,并给出当前固定床的最优操作条件。

1 建模方法

如图1所示,臭氧催化固定床反应器主要由三部分构成:陶瓷颗粒层、催化剂层和自由流动区域。实验使用苯酚溶液模拟工业废水。氧气经干燥后进入臭氧发生器,产生的臭氧经反应器底部的臭氧入口进入反应器。使用蠕动泵持续将废水从上抽出,经下管注入反应器,使反应物混合充分。实验操作条件如下:

- (1) 臭氧浓度为40mg/L;
- (2) 苯酚溶液浓度为100mg/L,反应器内总水量约为1L;
- (3) 循环水流量稳定为160mL/min,水流循环方向为从上到下;
- (4) 实验装置在室温下运行1h,实验每隔固定时间取样测定苯酚残余浓度。

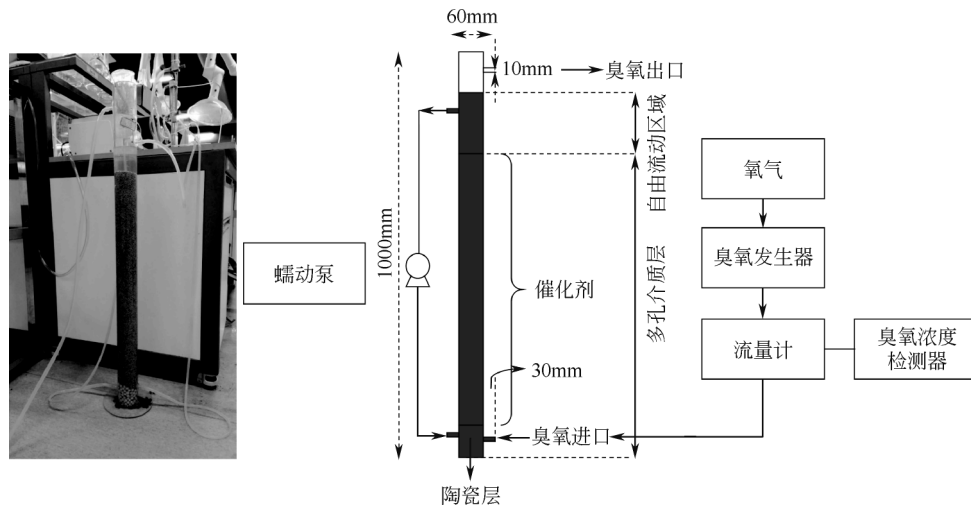


图1 臭氧催化氧化实验流程

如图1所示,数值模型按实际反应器尺寸进行等比例建模,整个反应器涉及流动、传质、均相催化和异质催化反应等复杂传递现象的耦合,使用多孔介质模型处理反应器中陶瓷区域和催化剂区域复杂的流动问题。在催化剂区域,耦合一维扩散方程以处理催化剂内部的异质催化传递现象。由于反应器内同时存在气液固三相,多相流动现象非常复杂。经分析作了如下合理假设^[12]:

(1) 臭氧和水充分接触,从而循环水中的臭氧处于饱和状态,然后随循环水进入反应器;

(2) 不考虑自由液面,除进出口外的其他边界都是无滑移、浓度梯度为零的边界;

(3) 溶液为稀溶液、不可压缩流体,使用相同条件下水的物理性质代替溶液物理性质;

(4) 床层由等径球形催化剂颗粒堆积,床层保持等温,忽略热效应,环境温度约恒为25℃;

(5) 催化剂颗粒堆积而成的结构被当作各向同性的多孔介质处理,多孔基体内无质量源。

1.1 动量传递

使用不可压 Navier-Stokes 方程描述自由流动,自由流动区域内质量和动量守恒控制方程为式(1)、式(2)。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2)$$

式中, ρ 为流体密度, kg/m^3 ; \mathbf{u} 为速度矢量, m/s ; p 为压力, Pa ; μ 为流体的动力黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

使用 Brinkman 方程来描述多孔介质内的流动,使用体积平均参数(渗透率、孔隙率、曲折因子)来描述多孔介质的宏观特性。多孔介质内质量和动

量守恒控制方程为式(3)、式(4)。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left[\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}}{\varepsilon} \right) \right] = -\nabla p + \frac{\mu}{\varepsilon} \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{\mu}{\kappa} \mathbf{u} - \frac{C_F \rho}{\kappa^{1/2}} |\mathbf{u}| \mathbf{u} \quad (4)$$

式中, ε 为多孔介质基体的孔隙率, 量纲为1; κ 为多孔介质基体的渗透率, m^2 ; C_F 为 Forchheimer 系数^[13], 采用文献[14-17]提供的公式进行计算, 见式(5)。

$$C_F = 1.75 / \sqrt{150\varepsilon^3} \quad (5)$$

使用 Kozeny-Carman 提出的经验公式计算渗透率, Xu 等^[18]和 Costa^[19]研究表明该经验公式能够很好地适用于圆柱管中的球形颗粒随机固定床, 见式(6)。

$$\kappa = \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} d_{pe}^2 \quad (6)$$

式中, d_{pe} 为催化剂球形颗粒的平均直径, m 。

使用注水实验来确定固定床孔隙率, 实验测定陶粒和催化剂区域的平均孔隙率分别为 0.405 和 0.373。实验所得孔隙率数据与经验关联模型^[20-24]基本一致。

1.2 质量传递及催化氧化反应

自由流动区域的质量传递控制方程见式(7)。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (7)$$

式中, c_i 为物质 i 的浓度, mol/m^3 ; D_i 为物质 i 的扩散系数, m^2/s ; R_i 为臭氧与苯酚的均相反应质量源项, $\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$ 。

多孔介质中的质量传递控制方程见式(8)。

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{e,i} \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i + S_i \quad (8)$$

式中, $D_{e,i}$ 为物质 i 的有效扩散系数, m^2/s ; R_i

为臭氧与苯酚的均相反应源项, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$, 根据实验拟合其数值; S_i 为物质从本体溶液通过催化剂周围的边界层向催化剂内部传质的源项, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

物质的扩散系数通过 Wilke-Chang Estimation 关联^[25]进行计算, 见式(9)。

$$D = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi_s M_s)^{1/2} T}{\eta_s V^{0.6}} \quad (9)$$

式中, D 为扩散系数, cm^2/s ; ϕ_s 为溶剂的关联系数, 水溶液取 2.6; M_s 为溶剂的分子质量, g/mol ; η_s 为溶剂的黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; T 为温度, $^\circ\text{C}$; V 为溶质在正常沸点下的分子体积, cm^3/mol 。以上参数可查阅文献[26-27]获得。

多孔介质内的有效传质系数 D_e ^[28] 定义见式(10)。

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (10)$$

式中, τ 为催化剂床层的曲折因子^[29], 量纲为 1。对球形颗粒堆积的随机固定床而言, 使用 Millington 和 Quirk^[30] 经验模型来确定曲折因子, 见式(11)。

$$\tau = \varepsilon^{-1/3} \quad (11)$$

在催化剂区域, 反应物通过扩散传质穿过边界层到催化剂内部, 随后发生异质催化反应。使用额外的质量源项 S_i 表示物质从本体溶液穿过边界层扩散到颗粒内部的过程, 假定该过程的传质阻力由本体溶液侧的边界层内扩散阻力决定, 则扩散过程受传质系数和颗粒内外物质的浓度影响, 向催化剂内传质的质量源项如式(12)所示。

$$S_i = -h a_{pe} (c_i - c_{pe,i}) \quad (12)$$

式中, a_{pe} 为颗粒的比表面积, m^2/m^3 ; h 为传质系数, m/s ; $c_{pe,i}$ 是颗粒内部物质的浓度, mol/m^3 。对于均一球形颗粒随机固定床而言, 比表面积用式(13)计算。

$$a_{pe} = \frac{3(1 - \varepsilon)}{r_{pe}} \quad (13)$$

使用 Sherwood 数来计算传质系数 h , 见式(14)。

$$Sh = \frac{h r_{pe}}{D} \quad (14)$$

对球形颗粒固定床而言, 使用 Wakao 关联的经验公式^[31] 计算 Sherwood 数、Reynolds 数和 Schmidt 数, 见式(15)~式(17)。

$$Sh = 2 + 0.6 \times Re^{1/2} \times Sc^{1/3} \quad (15)$$

$$Re = \frac{\rho u d_{pe}}{\mu} \quad (16)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (17)$$

使用一维的球形扩散方程来描述催化剂颗粒内部的质量传递及异质催化反应, 见式(18)。

$$\frac{\partial c_{pe,i}}{\partial t} + D_{pe,i} \left(\frac{\partial^2 c_{pe,i}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{pe,i}}{\partial r} \right) = R_{hete,i} \quad (18)$$

式中, r 为半径变量, m ; ε_{pe} 为催化剂颗粒的孔隙率, 量纲为 1; $D_{pe,i}$ 为催化剂内部各物质的有效扩散系数, m^2/s , 其定义和床层的有效扩散系数相同, 颗粒的孔隙率和曲折因子根据经验取值; $R_{hete,i}$ 为催化剂内臭氧与苯酚的异质催化反应源项, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$, 定义见式(19)。

$$R_{hete,i} = k c_{pe,O_3} c_{pe,phenol} \quad (19)$$

式中, k 为异质催化反应速率, 其值根据实验拟合, 约为 0.000636 s^{-1} ; c_{pe,O_3} 为臭氧在催化剂内的浓度, mol/m^3 ; $c_{pe,phenol}$ 为苯酚在催化剂内部的浓度, mol/m^3 。

1.3 边界条件

如图 2 所示, 反应器进口采用速度进口, 入口速度根据流量计算; 出口设为压力出口边界, $p=0$; 除进出口外, 其他壁面都设置为无滑移壁面条件; 流场速度初值设置为 0。臭氧入口使用浓度边界条件, 浓度为 40 mg/L ; 反应器内以及催化剂内部预先充满苯酚溶液, 浓度约为 100 mg/L 。除进出口外, 其他边界均为壁面, 质量通量为 0。表 1 为全部的边界条件和初始条件。

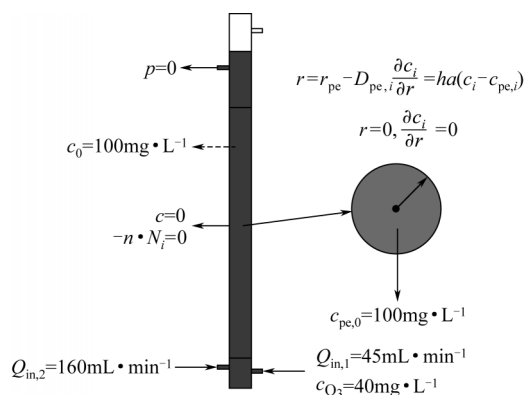


图2 边界条件

2 结果与讨论

2.1 反应器的处理效果预测分析及实验验证

根据出口苯酚残余浓度 $c_{phenol,out}$ 随时间 t 的变化、反应器内臭氧利用率 C_U （定义为入口臭氧浓度和出口臭氧浓度的差值和入口臭氧浓度之比）以及单位长度的压力损失 $\Delta p/\Delta x$ 来评估反应器的处理效

表 1 初始条件和边界条件	
参数	数值
入口臭氧浓度 $c_{O_3}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	40
入口流量 $Q_{in,1}/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	45
循环水流量 $Q_{in,2}/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	160
本体溶液内初始苯酚浓度 $c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100
催化剂内初始苯酚浓度 $c_{pe,0}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100

果。如图 3 所示，对 CFD 模型进行网格无关解研究，网格从 mesh1 到 mesh3 依次加密，各组网格出口苯酚浓度和中轴线上的苯酚浓度从 mesh2 到 mesh3 变化不再明显，证明网格对计算结果不再产生明显影响。综合考虑收敛时间和计算精度，选择 mesh2 进行模拟。

图 4 为 Base Case 的流动方向、反应器内流场

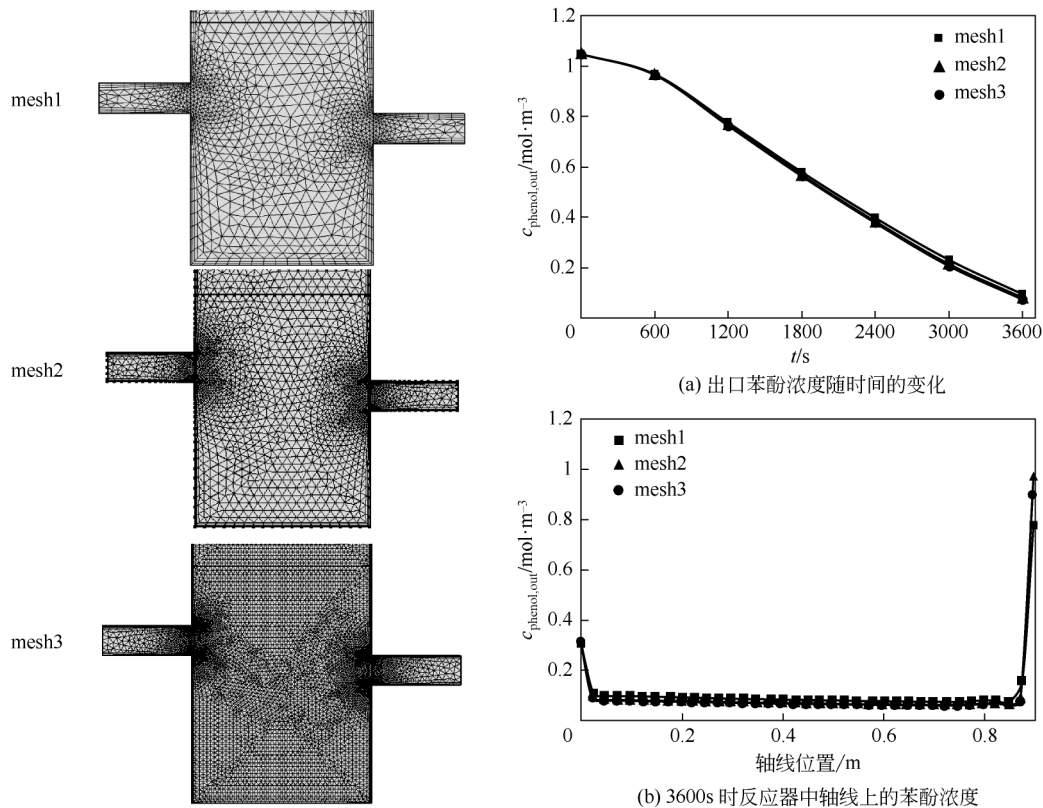


图 3 网格无关解研究

项目	Base case	Case1	Case2	Case3	Case4	Case5
臭氧浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	40	20/30/40/50	40	40	40	40
臭氧流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	45	45	20/40/60/80	45	45	45
循环水流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	160	160	160	100/150/200/250/300	160	160
催化剂半径/mm	1.5	1.5	1.5	1.5	1/2/3/4/5	1.5
催化剂填充高度/m	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.2/0.4/0.6/0.8

分布、速度分布，所使用的操作条件见表 2。反应器的多孔介质段流场分布均匀，反应器的上部和下部存在流动死角，在这些区域仅存在扩散传质，降解速率会变慢。反应器内速度矢量图如图 4(c)所示，在反应器的上部和下部速度矢量分布不均，部分区域速度矢量非常小，这对该区域对流传质非常不利，会在一定程度上影响臭氧对苯酚的处理效果。

图 5 所示为反应器内污染物苯酚的浓度分布图，反应器的上部角落的部分区域在整个操作时间内一直存在处理死角，原因是反应器上部存在流动死角，导致上部臭氧浓度低，反应速率慢。而反应器下部的处理死角会随着时间推移而逐渐消失，原因是反应器下部臭氧浓度高，扩散通量大，反应速率大，苯酚会逐渐被处理掉。图 6 所示为实验和模

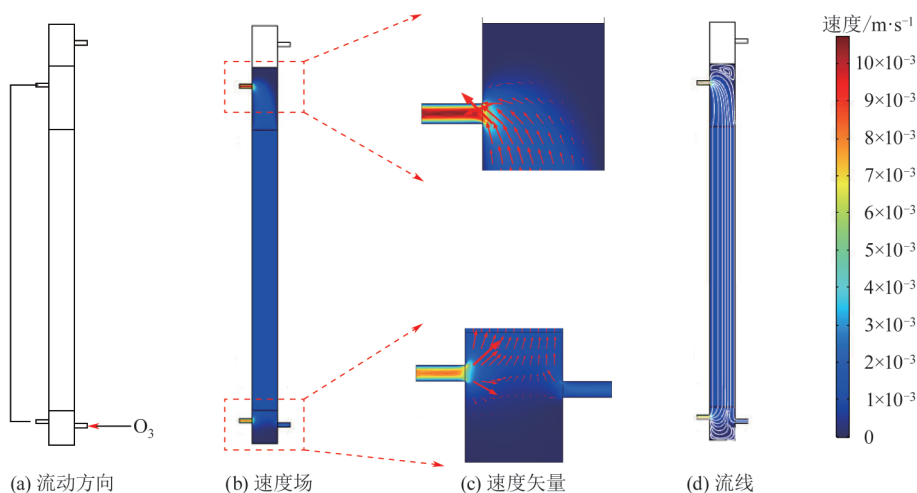


图4 反应器内流场

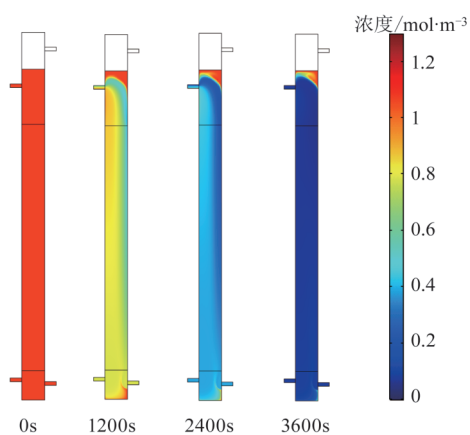


图5 反应器内苯酚浓度随时间变化

拟结果的对比, 仿真结果与实验结果有很好的匹配度。

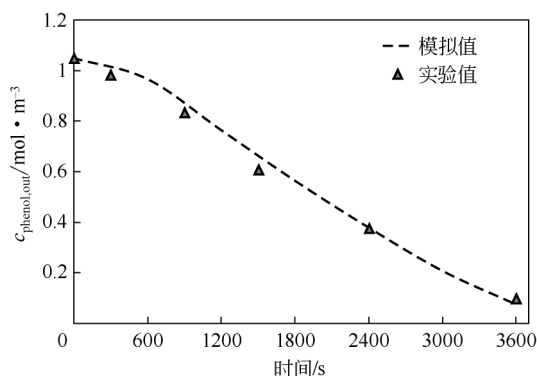


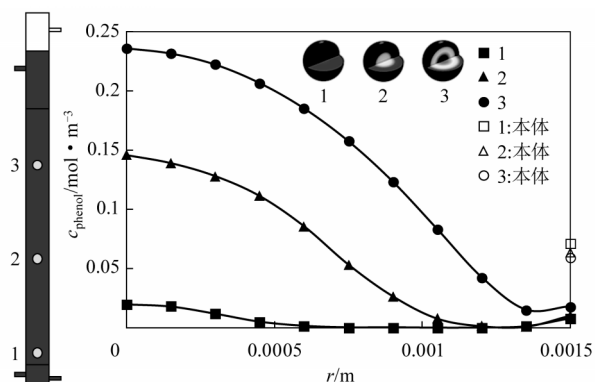
图6 实验和模拟的苯酚降解效果比较

图7所示为3600s时图示3个位置颗粒内的苯酚浓度分布, $r=0$ 和 $r=0.0015\text{m}$ 处分别为颗粒的中心和颗粒的表面。本体溶液浓度和颗粒表面浓度的

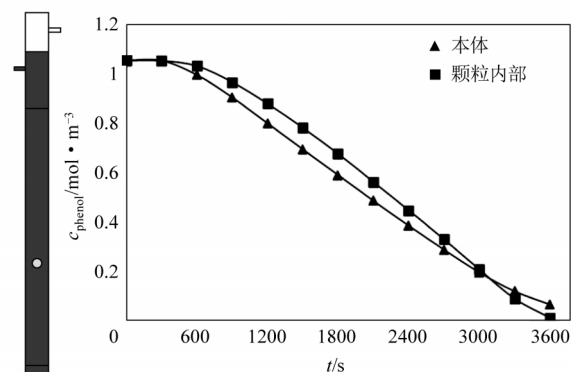
差异反映了物质进入催化剂颗粒的外扩散阻力大小, 其浓度差异越大, 代表外扩散阻力越大, 穿过边界层向催化剂颗粒内部的传质速率越慢。图7(a)所示为第3600s时颗粒内浓度分布。反应器自下而上(从第1点到第3点), 颗粒内苯酚浓度逐渐增加, 原因是臭氧浓度逐渐减少, 导致反应速率减慢; 自下而上本体溶液苯酚浓度差异不大, 原因是本体溶液中苯酚浓度的降低主要由向催化剂内传质引起, 而催化剂层内各处向催化剂内传质的速率无明显差异。图7(b)所示为同一点上反应器内本体溶液苯酚浓度和颗粒内平均苯酚浓度随时间的变化, 颗粒内初始苯酚浓度与本体溶液一致, 臭氧会扩散到催化剂内部与催化剂内的苯酚反应导致其浓度下降, 而本体溶液中的苯酚又会扩散到催化剂内导致本体溶液中苯酚浓度下降, 催化剂内外苯酚浓度同步下降。在反应的初期, 催化剂内外苯酚浓度相当, 传质速率较小, 臭氧浓度也不高, 苯酚降解速率比较小; 在反应中期, 该点臭氧浓度逐渐升高, 但由于催化剂内反应速率较传质速率小, 催化剂内苯酚浓度略高于本体溶液中苯酚的浓度; 在反应末期, 由于臭氧不断供给, 臭氧浓度较高, 苯酚浓度已经较低, 此时催化剂内的反应速率略高于传质速率, 导致催化剂内苯酚浓度略低于本体溶液中苯酚的浓度。

2.2 催化剂层的压降验证

通过固定床多孔介质区域的压力损失可以表示为黏性力和动能损失之和。图8显示了在不同循环水流量下, CFD模拟得到的压力损失与Eisfeld和Schnitzlein压降关联式^[32]计算结果的对比, 模拟结



(a) 3600s时, 不同位置的催化剂内部苯酚浓度的分布



(b) 本体溶液中苯酚浓度和颗粒内部平均苯酚浓度的对比

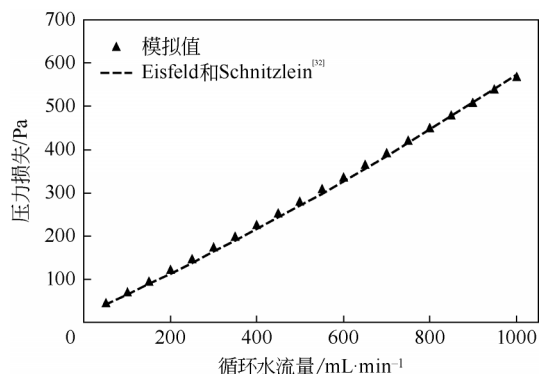


图8 模拟结果与理论压降模型结果的对比

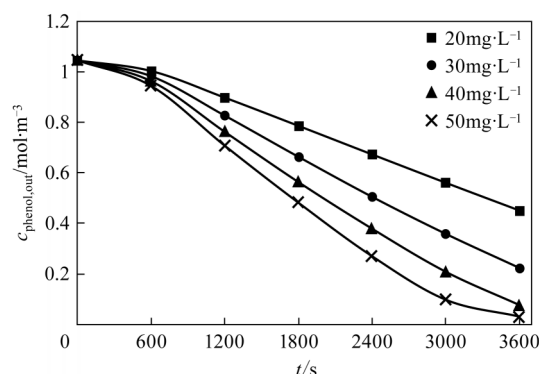
果与经验关联吻合较好。

2.3 操作条件对处理效果的影响

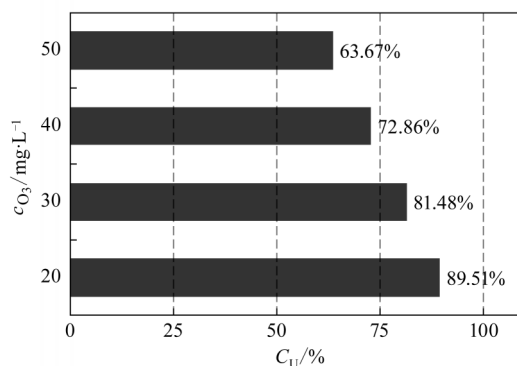
借助验证后的模型, 通过模拟实验可以进一步研究反应器操作和设计的优化, 研究了臭氧浓度 C_{O_3} 、臭氧进口流量 Q_{O_3} 、循环水流量 Q_{cir} 、催化剂层高度 H 、催化剂颗粒半径 r_{pe} 对反应器处理效果的影响。

2.3.1 臭氧浓度对处理效果的影响

图9(a)为不同臭氧浓度下苯酚去除效果比较。图9(b)为不同臭氧进口浓度下反应器内的臭氧利用



(a) 苯酚降解程度



(b) 臭氧利用率

图9 不同臭氧进口浓度的影响

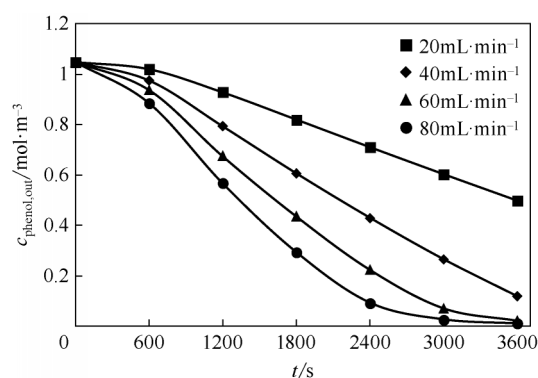
率 C_U 。高浓度的臭氧能有效降解苯酚, 但是残余量高, 臭氧利用率低。应选取 30~40mg/L 之间的值作为臭氧进口浓度, 能同时保证较高的苯酚去除率和臭氧利用率。

2.3.2 臭氧进口流量对处理效果的影响

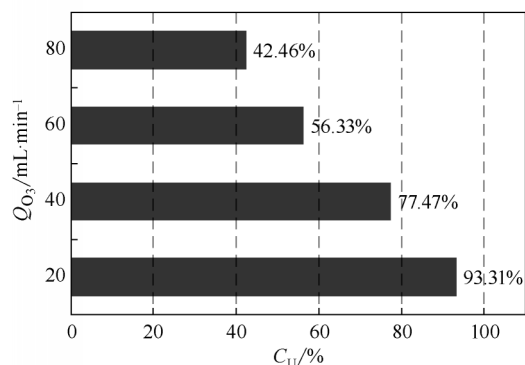
图10(a)为不同臭氧进口流量下苯酚的去除效果比较。一方面, 较高的臭氧进口流量能改变反应器内的流动状况, 更利于反应器内流体的混合, 强化向颗粒内部传质的过程; 另一方面, 提高臭氧进口流量能带来更多的臭氧。两种效应组合起来, 使提高臭氧进口流量能有效增强反应器的处理效果。图10(b)为不同臭氧进口流量下反应器内臭氧利用率的比较。较高的臭氧进口流量能更有效快速地降解苯酚, 但臭氧利用率会降低。图10(c)为不同臭氧进口流量下的压力损失比较。综合考虑处理效果和臭氧利用率, 建议选取 40~60mL/min 之间的臭氧流量, 这样能同时保证较高的苯酚去除率和臭氧利用率。

2.3.3 循环水量对处理效果的影响

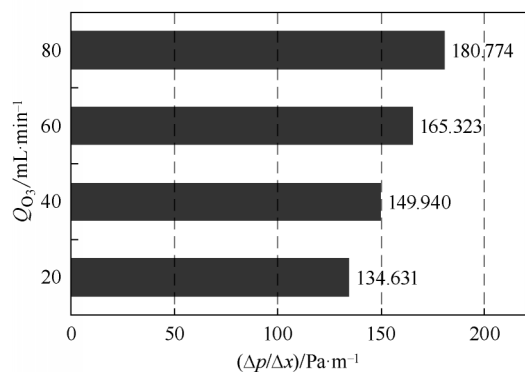
图11为不同循环水流量下苯酚的去除效果和压力损失比较。在较低循环水量下, 提升循环水量对苯酚处理效果有一定的提升, 其原因是提高循环



(a) 苯酚降解程度



(b) 臭氧利用率



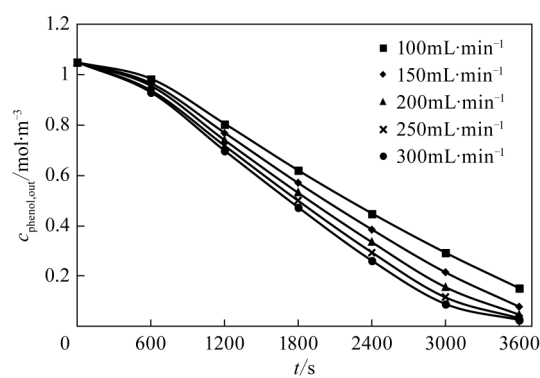
(c) 压力损失

图10 不同臭氧进口流量的影响

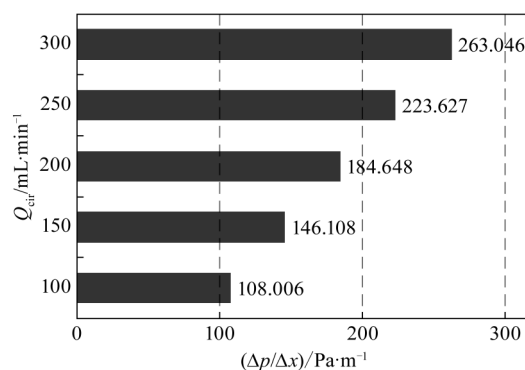
水量能增大传质系数, 增强向催化剂内部传质的过程, 在催化剂处理负荷足够的情况下, 较高的循环水量能充分利用催化剂能力, 从而在一定程度上提升处理效果。但是水溶液中物质的扩散系数较低, 单纯增强对流传质不能取得十分显著的效果, 且在循环水量过高时还会造成压力损失急剧上升, 消耗更多的能量。结合处理效果和能量消耗来考虑, 可以适当提升循环水量以保证反应器有较好的处理效果。

2.3.4 催化剂层高度对处理效果的影响

图12(a)所示为不同催化剂层高度下苯酚的去除效果比较。较高的催化剂层处理负荷大, 处理效

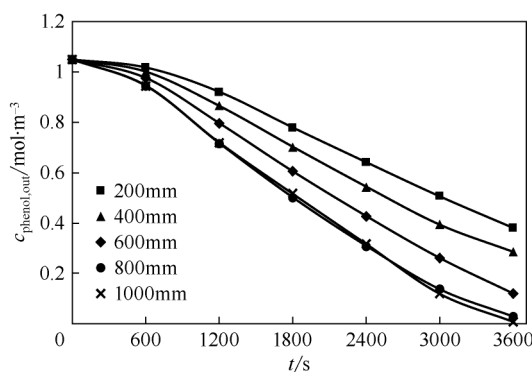


(a) 苯酚降解程度

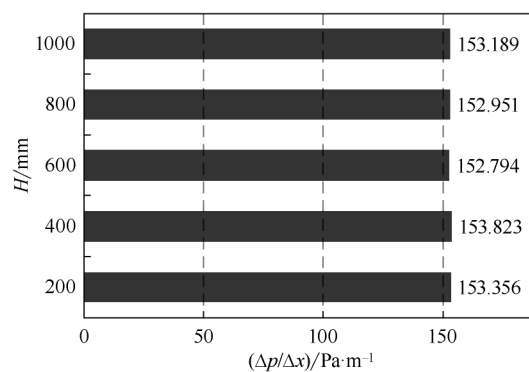


(b) 压力损失

图11 不同循环水流量的影响



(a) 苯酚降解程度



(b) 压力损失

图12 不同催化剂层高度的影响

果好。图12(b)为反应器内的压力损失比较, 由于

催化剂属性没有发生改变,随着催化剂层高度的增加,反应器内总压降会成比例增加。综合考虑处理效果和压力损失,选用600~800mm的催化剂层高度较为合适。催化剂层高于800mm后,处理效果不再有显著的增强,原因是此时反应器最上部臭氧浓度很低,增加的催化剂层无法有效处理废水。

2.3.5 催化剂颗粒半径对处理效果的影响

催化剂颗粒的半径会影响固定床的结构,进而影响整个床层的孔隙率、渗透率和传递属性。图13(a)为不同催化剂颗粒半径下的苯酚去除效果比较。较小的催化剂颗粒能增强处理效果,这是因为较小的催化剂颗粒堆积的床层比表面积大,单位床层体积内催化剂与本体溶液接触面积大,单位体积床层的传质效果更好,导致反应效率更高。图13(b)为不同催化剂颗粒半径下,固定床的压力损失。较小的催化剂颗粒堆积的床层渗透率较小,床层填充更为致密,在通过床层的体积流量一定的情况下,其压力损失更大。实验宜选用粒径为 $r_{pe}=2\text{mm}$ 左右的催化剂颗粒,压力损失和处理效果均适中。

3 结论

建立臭氧催化氧化处理废水的机理模型,利用多物理场耦合模拟,研究了污染物的时空分布,并

系统分析了不同操作条件对反应器处理效果的影响,得出以下结论。

(1) 增加臭氧进口流量能同时增加臭氧进量和改善反应器内流动状态,增强向催化剂内部的传质效果,增大反应器处理效率,最优的臭氧浓度为30~40mg/L,臭氧进口流量为40~60mL/min。

(2) 提升循环水量对反应器处理效果有一定影响。但由于水溶液中物质扩散系数较低,提升循环水量不能显著增强向催化剂内部的传质,总体收益不大,最优的循环水流量应该控制在200~250mL/min。

(3) 催化剂层是反应器的主要压力损失区域。结合考虑压力损失和催化剂用量,过高的催化剂层压力损失过大,催化剂用量过多,经济上对反应器的运行不利,最优的催化剂层高度为600~800mm。

(4) 催化剂颗粒半径对反应器的处理效果有较为明显的影响,较小的催化剂颗粒比表面积大,整个床层可反应的面积大,反应效率更高。但是小颗粒渗透率低,压力损失大,最优的催化剂颗粒半径控制在2mm左右。

参考文献

- [1] ZAZO J, CASAS J, MOHEDANO A, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 65(3): 261-268.
- [2] PRATARN W, PORNSIRI T, THANIT S, et al. Adsorption and ozonation kinetic model for phenolic wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(1): 76-82.
- [3] POLAT D, BALCI İ, ÖZBELGE T A. Catalytic ozonation of an industrial textile wastewater in a heterogeneous continuous reactor[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 1860-1871.
- [4] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 1743-1756.
SUN Yi, YU Liliang, HUANG Haobin, et al. Research trend and practical development of advanced oxidation process on degradation of recalcitrant organic wastewater[J]. CIESC Journal, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [5] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(10): 676-681.
- [6] TOMIYASU H, FUKUTOMI H, GORDON G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution[J]. Inorganic Chemistry, 1985, 24(19): 2962-2966.
- [7] WOLS B A, HOFMAN J A M H, UIJTTEWAAL W S J, et al. Evaluation of different disinfection calculation methods using CFD[J]. Environmental Modelling & Software, 2010, 25(4): 573-582.
- [8] ZHANG J, TEJADA-MARTÍNEZ A E, LEI H X, et al. Indicators for technological, environmental and economic sustainability of ozone contactors[J]. Water Research, 2016, 101: 606-616.
- [9] ZHANG J, TEJADA-MARTÍNEZ A E, ZHANG Q, et al. Evaluating hydraulic and disinfection efficiencies of a full-scale ozone contactor using a rans-based modeling framework[J]. Water Research, 2014, 52:

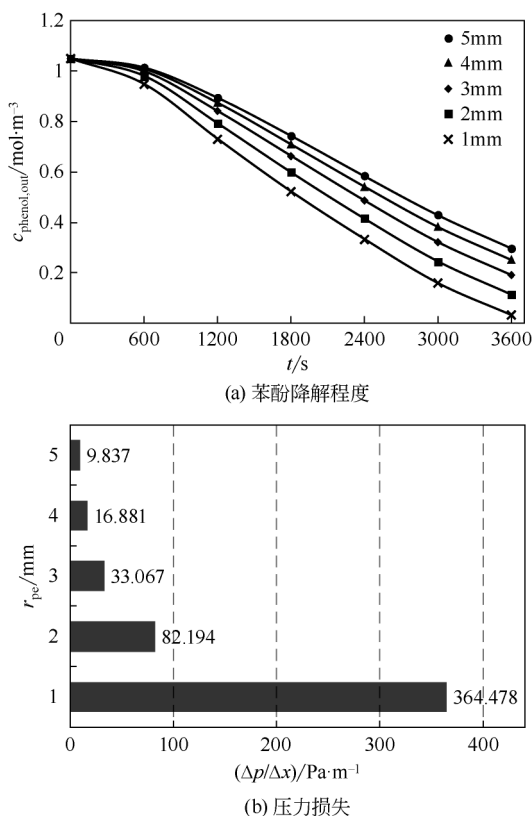


图13 不同催化剂颗粒半径的影响

- 155–167.
- [10] LI J L, ZHANG J, MIAO J, et al. Application of computational fluid dynamics (CFD) to ozone contactor optimization[J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2006, 6(4): 9–16.
- [11] ZHANG J P, HUCK P M, ANDERSON W B, et al. A computational fluid dynamics based integrated disinfection design approach for improvement of full-scale ozone contactor performance[J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2007, 29(6): 451–460.
- [12] ZHANG J, TEJADA-MARTÍNEZ A E, ZHANG Q. Developments in computational fluid dynamics-based modeling for disinfection technologies over the last two decades: a review[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2014, 58: 71–85.
- [13] QUIÑONES-BOLAÑOS E, OCAMPO J T, RODRÍGUEZ L C. Applicability of computational fluid dynamics to simulate ozonation processes[J]. *Ingeniería y Desarrollo*, 2008(24): 97–116.
- [14] NIELD D A, BEJAN A. *Convection in porous media*[M]. 5 ed. Berlin: Springer, 2017.
- [15] ALKAM M, AL-NIMR M. Transient non-darcian forced convection flow in a pipe partially filled with a porous material[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1998, 41(2): 347–356.
- [16] LE BARS M, WORSTER M G. Interfacial conditions between a pure fluid and a porous medium: implications for binary alloy solidification [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 550: 149–173.
- [17] AMIRI A, VAFAI K. Transient analysis of incompressible flow through a packed bed[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1998, 41(24): 4259–4279.
- [18] XU Peng, YU Boming. Developing a new form of permeability and Kozeny-Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry[J]. *Advances in Water Resources*, 2008, 31(1): 74–81.
- [19] COSTA A. Permeability-porosity relationship: a reexamination of the kozeny-carman equation based on a fractal pore-space geometry assumption[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(2): L02318.
- [20] MUELLER G E. Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers [J]. *Chemical Engineering Science*, 1991, 46(2): 706–708.
- [21] MUELLER G E. Radial void fraction distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers[J]. *Powder Technology*, 1992, 72(3): 269–275.
- [22] JESCHAR R. Druckverlust in mehrkornschüttungen aus kugeln[J]. *Steel Research International*, 1964, 35(2): 91–108.
- [23] DE KLERK A. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio[J]. *AIChE Journal*, 2003, 49(8): 2022–2029.
- [24] DIXON A G. Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1988, 66(5): 705–708.
- [25] POLING B E, PRAUSNITZ J M, JOHN PAUL O C, et al. *The properties of gases and liquids*[M]. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [26] SCHOTTE W. Prediction of the molar volume at the normal boiling point[J]. *Chemical Engineering Journal*, 1992, 48(3): 167–172.
- [27] LIDE D R, HAYNES W. *CRC handbook of chemistry and physics 2016–2017: a ready-reference book of chemical and physical data* [M]. Chemical Rubber Publishing Company, 2016.
- [28] JOHNSON R W. *Handbook of fluid dynamics*[M]. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [29] VAFAI K. *Handbook of porous media*[M]. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.
- [30] MILLINGTON R, QUIRK J. Permeability of porous solids[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1961, 57: 1200–1207.
- [31] WAKAO N, KAGEI S. *Heat and mass transfer in packed beds*[M]. London: Taylor & Francis, 1982.
- [32] EISFELD B, SCHNITZLEIN K. The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(14): 4321–4329.