

文章编号:0254-0096(2016)01-0069-07

基于光伏-光催化混合水处理系统的实验研究

王臻¹, 王一平^{1,2}, 秦连伟¹, 朱丽²

(1. 天津大学化工学院, 天津 30072; 2. 天津大学建筑学院, 天津 30072)

摘要: 提出并建立具有光伏发电和污水处理双重功能的光伏-光催化混合水处理(SOLWAT)系统, 实验考察太阳辐照度约 950 W/m²、环境温度约 33 °C 及风速约 3 m/s 条件下温度和模拟废水的光谱吸收对光伏组件发电效率的影响, 研究该系统对 3 种模拟机污染物: 亚甲基蓝(MB)、酸性红 26(AR26)和对氯苯酚(4-Cp)的降解性能。结果表明: SOLWAT 系统的电池组件工作温度低于仅具有单一光伏发电功能的参比系统, 但其发电效率因模拟废水的光谱吸收作用而低于参比系统。SOLWAT 系统对上述 3 种模拟有机污染物的降解率均达 99%, 模拟污染物光催化降解反应动力学的反应级数均为一级, 矿化率达 80% 以上。

关键词: 光伏-光催化混合水处理系统; 电能自供给; 水净化; 光伏组件温度; 有机污染物

中图分类号: TK519

文献标识码: A

0 引言

目前有害有机污染物已经在地表水、地下水、污水和饮用水中被检测到。由于有机污染物难以被降解的特征, 传统的污水处理方法无法完全去除这些污染物。如何处理含有有机污染物的废水已成为亟待解决的严峻问题^[1,2]。近年来光催化氧化技术已经普遍被认为是未来处理废水、废气行之有效的方法之一, 将被广泛地应用于降解各种难降解有机化合物^[3,4]。光催化剂 TiO₂ 由于其高催化效率、无毒性、高耐光性和高耐化学腐蚀性等特点, 具有很好的应用前景^[5,6]。

研究人员尝试利用太阳光中的紫外光进行光催化反应, 但紫外光谱仅占太阳光谱总能量的 5% 左右^[7], 因此单位面积上利用效率极低。针对这个问题, 很多学者从提高光催化反应的催化剂 TiO₂ 的催化效率或使其在可见光谱下工作两方面进行了研究^[8-10]。目前提高 TiO₂ 光催化活性的方法主要有光敏化、贵金属沉积、表面还原处理、半导体复合及离子掺杂等方法。虽然催化剂催化效率的提高提升了紫外光利用效率, 但由于紫外光只占太阳总能量的约 5%, 因此这 5% 是单一功能的太阳光催化技

术中光能利用极限, 长期以来这一极限制约了太阳光催化技术的推广应用。本文从光谱分割利用的思路出发, 对太阳光谱进行分波段综合利用: 紫外光用于光催化, 而可见光谱和红外光用于光伏发电, 解决了光催化技术在单一功能条件下阳光利用效率低的问题。

目前, Vivar 等^[11-13] 基于光谱分割利用的方法, 建立了集成光催化技术和光伏发电技术的实验系统, 进行了系统电性能与光催化性能的研究, 验证了光催化和光伏发电技术相结合的可行性。基于上述研究成果, 本文搭建光伏-光催化混合水处理系统, 对系统电能自供给性能进行验证, 深入研究亚甲基蓝、酸性红 26、对氯苯酚 3 种不同模拟污染物对系统光伏发电性能和光催化降解性能的影响。

1 实验系统与工作原理

1.1 工作原理示意图

光伏-光催化混合水处理 SOLWAT(Solar Water Purification And Renewable Electricity Generation System) 系统是基于光伏发电与光催化氧化技术, 及光谱分波段利用原理, 充分使用太阳能来处理污水的多功能系统。图 1a 为 SOLWAT 系统原理图, 太

收稿日期: 2013-12-23

基金项目: 国家自然科学基金外国学者研究基金(51250110076); 国家教育部与国家外国专家局高等学校学科创新引智计划(B13011); 国家自然科学基金面上项目(51478297)

通信作者: 朱丽(1977—), 女, 博士、教授, 主要从事太阳能利用技术与太阳能建筑一体化方面的研究。zly_tj@163.com

阳光谱中的紫外光用于光催化处理污水,可见光和近红外光用于光伏发电以驱动水泵,使模拟废水在系统内循环,远红外光基本以热形式被模拟废水带走,从而使电池组件保持较低的工作温度。图 1b 为 SOLWAT 系统的结构图。以 C 型铝为支撑,在光伏组件的正面安装厚度为 4 mm 透紫外硅硼玻璃,构成高度为 25 mm 的模拟废水流道。

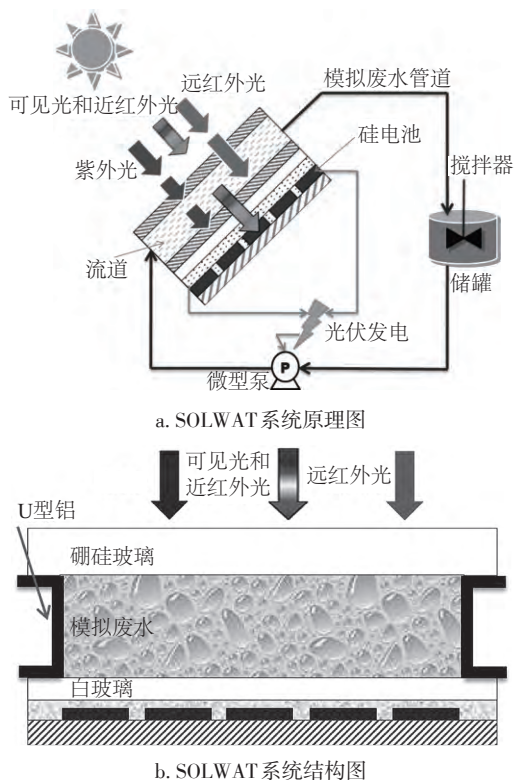


图 1 光伏-光催化混合水处理系统

Fig. 1 Solar water purification and renewable electricity generation system

1.2 系统与模拟污染物

1.2.1 系统搭建

如图 1b 所示,系统电池板为北京天柱阳光公司的普通单晶硅电池,尺寸为 536 mm×477 mm,标准状况下(AM1.5, 25 °C 和 1000 W/m²)最大输出功率(P_m)30 W,发电效率(η)16.5%。U 型铝在电池组件上围成矩形流道,供模拟废水微型泵以流量 2.8 L/min,额定功率为 6 W 的作用下在催化反应器内循环流动,矩形流道上方的盖板玻璃选择秦皇岛众和有限公司的高纯硼硅酸盐玻璃,使反应器在 200~400 nm 的紫外光波段有较好的透光性,利于光催化反应的进行。

1.2.2 模拟污染物与催化剂

选择两种有机染料亚甲基蓝(Methylene Blue, 后文简称 MB, Aladdin 公司生产)和酸性红 26 (Acid Red 26, 后文简称 AR26, TCI 公司生产),两种有机染料可以使光催化降解的结果更加直观的反映出来。MB 是一种芳香杂环化合物,被用作化学指示剂、染料、生物染色剂和药物使用;AR26 是一种具有单偶氮结构芳香族化合物,用于染料和生物染色,有致癌可能性;为对比考察有机物对 SOLWAT 系统光学性能的影响,又选择一种无色有机物对氯苯酚(4-Chlorophenol, 后文简称 4-Cp, TCI 公司生产),4-Cp 常被用作植物生长促进剂。

1.3 实验内容

实验时配制的模拟废水的初始浓度为 5~20 mg/L。催化剂是 TiO₂ 纳米颗粒(德国赛公司生产,型号:P25,平均粒径 21 nm,比表面积 50 m²/g)。P25 型属于混晶型二氧化钛,其中颗粒锐钛矿和金红石重量比为 4:1,混晶型 TiO₂ 增大了其晶格内缺陷密度,从而增大了载流子浓度和电子、空穴数量,增强了 TiO₂ 表面对有机物的捕获能力。实验中固定催化剂浓度为 0.2 g/L。

本实验通过连接太阳能控制器和蓄电池完成系统的自运转实验,并对比了系统负载功耗及电池蓄能总量;考察了实验过程中系统的电性能及系统对三种模拟污染物的催化降解效果。

2 光伏-光催化性能测试实验

2.1 数据采集与记录系统

为了考察 SOLWAT 系统的电性能,建立了数据采集和记录系统,如图 2 所示。其中包括两个辐射表(保持与系统同样倾斜角度),总辐射表(300~3000 nm)和紫外辐射表(280~400 nm)用于测量实验中太阳总辐照度和紫外辐照度;贴片式温度传感器(Pt100)贴于电池组件背板上用于测量系统的组件温度;一个插入式温度传感器(Pt100)置于储槽内液体中部用于测量储槽内平均水温;两个分流电阻器(型号:2A-100mV)用以检测两块电池组件的输出短路电流;美国康泰公司的数据记录仪用于采集实验数据,采样间隔为 10 s;利用实验室的气象站记录实验期间的环境温度和风速,数据采样间隔为 5 min;实验过程中,用 I-V 曲线仪记录系统的输出 I-V 曲

线,采样间隔为 10 min。

为了对比光催化降解模拟废水对光伏组件工作温度和电性能的影响,采用相同的另一块光伏组件作为参比系统,参比系统只进行光伏发电,不进行光催化。

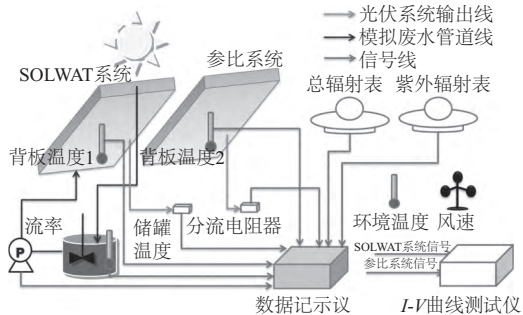


图2 数据记录与采集系统

Fig. 2 Data acquisition and recording system

2.2 样品采集与检测

将定量的模拟污染物和催化剂 P25 型混晶 TiO_2 (后文简称 P25) 粉末置于 8 L 去离子水中,在避光条件下充分搅拌 40 min 达到吸附平衡备实验使用;将 8 L 模拟废水灌入系统的水槽中,开启水泵且在避光条件下使系统运行 10 min,待系统运行稳定后,去掉遮光,开始光伏-光催化降解实验;每隔 20 分钟采样避光保存。实验结束后,对模拟废水样品进行离心分离 (12000 r/min),分离后取上清液,然后采用 $0.45 \mu\text{m}$ 纤维素膜过滤掉 TiO_2 颗粒,备测。

分别用紫外-可见分光光度计和总有机碳分析仪检测样品在最大吸收波长处的吸光度和总有机碳(TOC)含量。

3 结果与讨论

3.1 系统综合性能

3.1.1 系统工作温度

图 3 为记录的实验的天气条件:太阳辐照度约 950 W/m^2 、环境温度约 $33 \text{ }^\circ\text{C}$ 、风速约 3 m/s 。图 4 为同一条件下 SOLWAT 系统和参比系统中电池组件的工作温度对比及两个电池组件的工作温差,从图中可明显看出与参比系统相比,模拟污水的存在可显著降低 SOLWAT 系统电池组件的工作温度。但由于模拟废水一直在系统内循环并未进行二次换热,随实验进行温度会有上升,因此 SOLWAT 系统与参比系统的电池组件工作温度的差别逐渐减小。

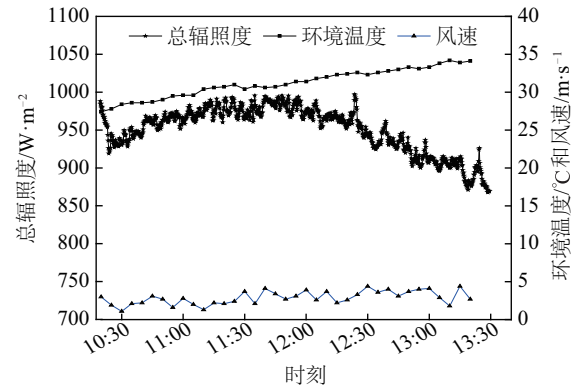


图3 实验天气条件

Fig. 3 Weather conditions during the experiment

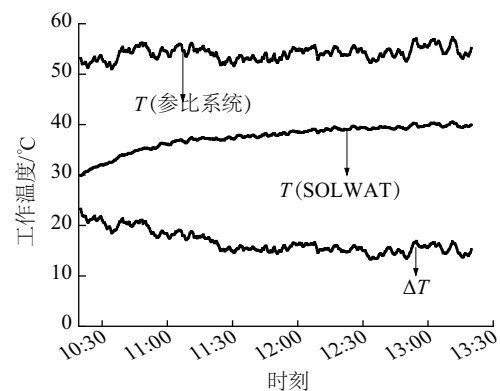


图4 SOLWAT系统与参比系统的工作温度对比

Fig. 4 The working temperature comparison of SOLWAT system and reference system

图 5 中可知,流道中去离子水(DI water)可以很大程度上吸收太阳光谱中远红外光谱,从源头上带走了热量,从而显著降低电池组件的工作温度;且单晶硅太阳能电池对这部分远红外光谱利用

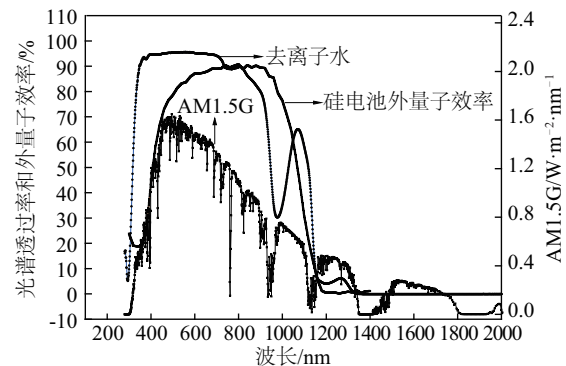


图5 去离子水的光谱透过率曲线、AM1.5 太阳直射光谱图和单晶硅太阳能电池的外量子效率图

Fig. 5 Spectral transmittance curves of DI water, AM1.5 direct spectral irradiance & EQE of silicon solar cell

效率低,故流道中去离子的光谱吸收作用对 SOLWAT 系统的电学性影响很小。

3.1.2 系统电能自供给运转

根据实验记录的负载电流和负载电压依据式(1)积分计算出 SOLWAT 系统的寄生能耗并与该系统的光伏总发电量作出对比,结果如表 1 所示。对比寄生能耗与光伏发电量可知,在无需外接电源的条件下系统发电量足以负载水泵的运转。

对比流道内去离子水与 P25 废水的单位寄生能耗可知,存在颗粒的流体单位时间的寄生能耗略有增加。

$$\text{寄生能耗} = \int_{t_1}^{t_2} \text{负载电流} \times \text{负载电压} dt \quad (1)$$

表 1 电能自供给实验结果

| Table 1 The power self-sufficiency experimental results | | | |
|---|-------------|--------------|----------------|
| 项目 | 寄生 能耗/Wh | 系统 发电量/Wh | 单位时间 寄生能耗/W |
| 去离子水 | 10.82 | 47.75 | 5.43 |
| P25 废水 | 8.71 | 19.40 | 5.81 |

3.2 SOLWAT 系统光伏发电性能

3.2.1 标准化短路电流

为对比不同太阳辐照度条件下的系统短路电流,文中依据实验时记录的辐照度对短路电流进行归一化处理,折算成辐照度为 1000 W/m^2 下的标准化短路电流。由图 6 可看出工作介质对标准化短路电流有不同程度的影响,参比系统具有最大短路电流,其次流道通去离子水的 SOLWAT 系统其短路电流略低于参比系统的电池组件,主要因为是流道液体对于光谱的吸收占据主导作用,从而降低电池组件的短路电流。图 6 中 AR26 和 MB 的实验结果显示:随染料颜色的褪去,短路电流的电流随之上

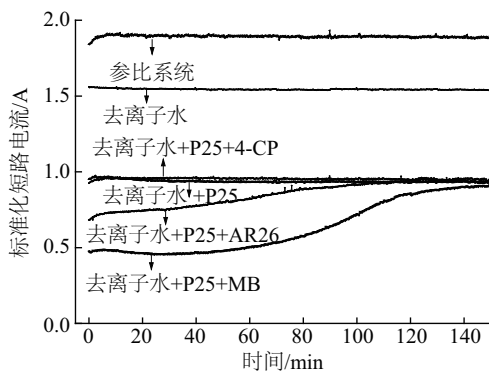


图 6 标准化短路电流

Fig. 6 The normalized short circuit current

升,最后平稳到纯 P25 的短路电流值处。

图 7 所示为对比 MB、AR26 和 4-CP 3 种不同模拟污染物的实验结果,可看出相同初始浓度不同的有机物对电流的影响作用不同。而对比 P25 溶液和 P25+4-CP 的实验结果显示,无色污染物的存在对短路电流的影响可忽略不计。而 MB、AR26 和 4-CP 这 3 种模拟污染物对太阳光谱具有不同的吸收特性,因此对电池组件短路电流产生的影响程度不同,MB 对短路电流的影响最大,其次是 AR26。

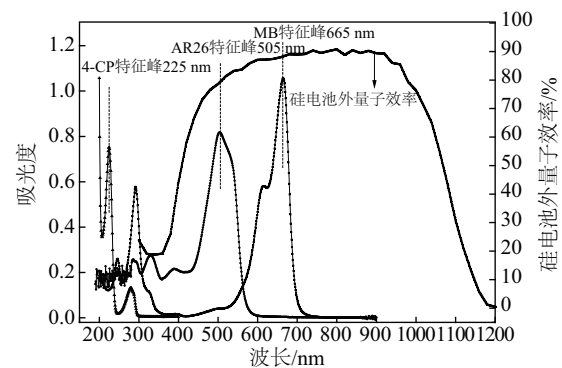


图 7 模拟污染物的特征吸收峰

Fig. 7 Characteristic absorption peak of simulated pollutants

3.2.2 SOLWAT 系统最大输出功率与短路电流

图 8 为亚甲基蓝实验的标准化输出 $P-V$ 曲线,可看出参比系统标准化输出功率最大。模拟废水的存在使 SOLWAT 系统温度下降,导致最大输出电压 V_m 有提高。

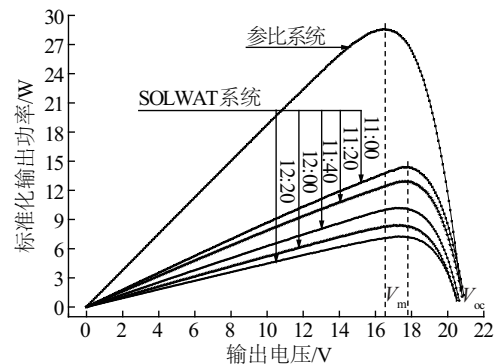


图 8 系统标准化输出 $P-V$ 曲线

Fig. 8 The normalized output $P-V$ curves of system

实验对比了 SOLWAT 系统与参比系统的标准化最大输出功率(同上标准化短路电流)和短路电流,如表 2 所示。3 次结果均显示流道流体的存在对于输出功率的影响相比于短路电流较小。

表2 SOLWAT系统与参比系统的标准化(1000 W/m²)最大输出功率和标准化短路电流

| 项目 | 最大输出功率/W | | | 标准化短路电流/A | | |
|--------|----------|------|------|-----------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| SOLWAT | 15.4 | 16.5 | 16.2 | 0.933 | 0.958 | 0.941 |
| 参比 | 28.4 | 28.9 | 29.1 | 1.882 | 1.856 | 1.886 |
| 百分比/% | 54.2 | 57.1 | 55.7 | 49.600 | 51.600 | 49.900 |

分析式(2)可得:其主要原因是 SOLWAT 系统工作温度的降低,对电池组件的开路电压有所提高,从而使得最大输出功率有所提高。

$$P_m = V_m \times I_m = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \quad (2)$$

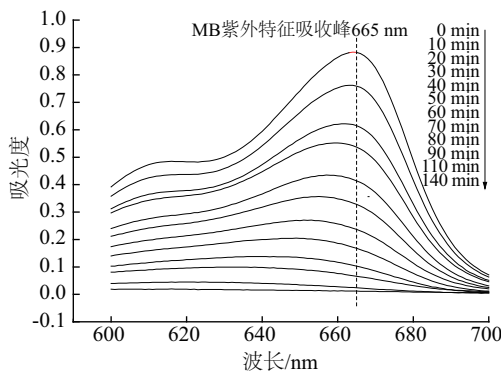
式中, P_m ——最大输出功率, W; V_m ——最大输出电压, V; I_m ——最大输出电流, A; V_{oc} ——开路电压, V; I_{sc} ——短路电流, A; FF ——填充因子。

3.3 SOLWAT系统光催化性能

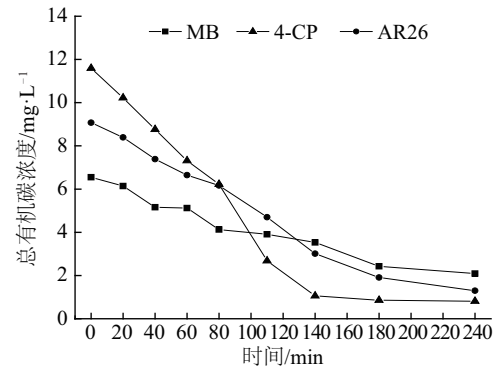
3.3.1 有机物的降解速率

有机染料的实验结果显示,模拟废水在系统内反应一定时间后颜色完全褪去。如图 9a 所示,紫外-可见分光光度计的检测结果显示,随着催化反应的进行,模拟污染物特征峰强度逐渐降低,最后几乎消失。图 9b 给出了不同初始浓度条件下 MB 的降解曲线,结果显示实验结束时均降解完全。

为了进一步研究光催化的反应进程,文中对其反应动力学进行研究,并考察了不同模拟污染物的降解速率。常规反应动力学拟合方法是时间与浓度的线性拟合如式(3)所示。但由于真实天气条件下太阳辐照度并非恒定不变的,但常规的动力学拟合在这里并不适用,故对式(3)变形可得公式(6)。



a. 亚甲基蓝紫外-可见分光光度计检测



b. 不同初始浓度 MB 降解曲线

图9 模拟污染物的降解

Fig. 9 Degradation of simulated pollutants

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n \quad (3)$$

$$-\frac{W_{UV} \times dc_A}{W_{UV} \times dt} = kc_A^n \quad (4)$$

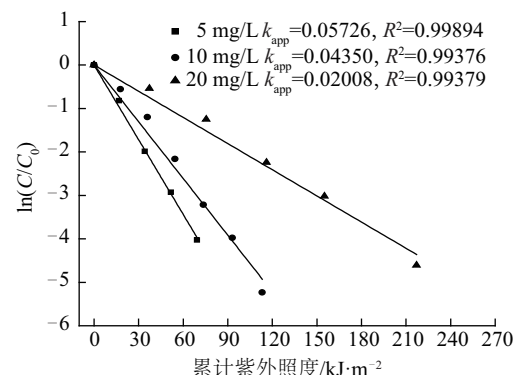
$$Q_{UV} = W_{UV} \times t \quad (5)$$

通过累积紫外辐照量与污染物浓度得到反应动力学的反应速率常数 k_{app} 。

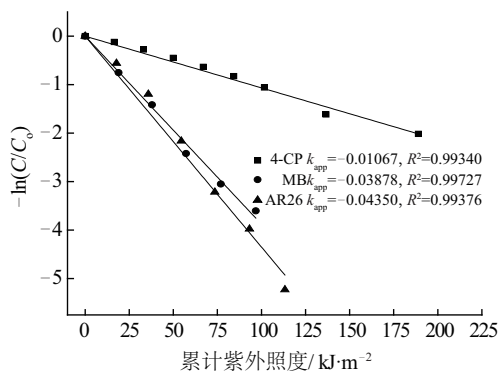
$$-\frac{dc_A}{dQ_{UV}} = \frac{kc_A}{W_{UV}} = k_{app} c_A^n \quad (6)$$

式中, C ——样品浓度, mg/L; W_{UV} ——紫外辐照度, W/m²; Q_{UV} ——累积紫外辐照量, J/m²; k_{app} ——反应速率常数。上标: n ——反应级数; 下标: A ——模拟污染物。

对 3 种模拟污染物的动力学拟合结果,显示均符合一级反应动力学。图 10a 中表明同种污染物,初始浓度越高反应速率常数 k_{app} 越小。图 10b 中表明相同初始浓度下不同的模拟污染物有着不同的反应速率常数,MB 和 AR26 的降解速率明显比 4-CP 快,这是由于颜料的光敏化作用,促进了光催化反应的进行,提高了模拟污染物的降解速率。



a. AR26 反应动力学拟合



b. 同初始浓度条件下降解速率常数对比

图 10 光催化反应动力学拟合

Fig. 10 Photocatalytic reaction kinetics fitting

3.3.2 有机物的矿化速率

为了进一步研究光催化反应的降解效果,通过总有机碳分析仪检测了模拟污染物的总有机碳含量(TOC),结果如图 11 所示,80%以上的有机物已被完全矿化,充分说明光催化反应不但破坏有机物的功能基团,而且将其彻底分解成 CO_2 和 H_2O 。对比亚甲基蓝(MB)、酸性红 26(AR26)和对氯苯酚(4-Cp)3 种模拟污染物的矿化速率,可以看出分子结构式简单的 4-CP 的更易被矿化。

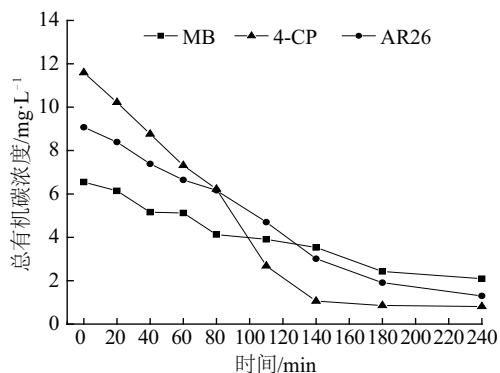


图 11 模拟污染物的矿化曲线

Fig. 11 Mineralization curves of simulated pollutants

4 结 论

利用太阳能光谱的分割技术,可实现光伏发电技术与光催化氧化技术的有效结合。SOLWAT 系统实现电能自供给运转,并最终净化了 8 L 的模拟废水。对于 MB 和 AR26 两种有机染料,颜色完全褪去。对模拟污染物的紫外-可见分光光度计检测结果显示模拟污染物降解 99% 以上;反应动力学的拟合结果显示光催化降解反应均符合一级动力学;

总有机碳分析仪结果显示 TOC 下降 80% 以上。

流体流体的存在使 SOLWAT 系统在较低的工作温度下工作,从而对其最大输出功率有所提高,降温作用对于聚光系统效果会更加显著。但模拟废水对于硅电池可利用的太阳光谱也有较强的吸收,纳米 P25 颗粒对入射光谱影响最大,未来研究将考虑结合透明 TiO_2 光催化薄膜来增强系统的光谱分割效果或通过低倍聚光系统来强化光催化降解和光谱发电。

[参考文献]

- [1] Zhang Jinlong, Wu Yongmei, Xing Mingyang, et al. Development of modified N doped TiO_2 photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(6): 715—726.
- [2] Daghrir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(10): 3581—3599.
- [3] Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2008, 9(1): 1—12.
- [4] Nakata K, Fujishima Akira. TiO_2 photocatalysis: Design and applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(3): 169—189.
- [5] Fujishima Akira, Zhang Xintong, Tryk D A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515—582.
- [6] Alessandri I. Enhancing raman scattering without plasmons: Unprecedented sensitivity achieved by TiO_2 shell-based resonators[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(15): 5541—5544.
- [7] Han Xinyue, Wang Yiping, Zhu Li. Electrical and thermal performance of silicon concentrator solar cells immersed in dielectric liquids[J]. Applied Energy, 2011, 88(12): 4481—4489.
- [8] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269—271.
- [9] Zhang Geshan, Zhang Yongcai, Nadagouda M, et al. Visible light-sensitized S, N and C co-doped

- polymorphic TiO₂ for photocatalytic destruction of microcystin-LR[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 614—621.
- [10] Ohtani Bunsho. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2010, 11(4): 157—178.
- [11] Vivar M, Skryabin I, Everett V A, et al. A concept for a hybrid solar water purification and photovoltaic system [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94 (10): 1772—1782.
- [12] Vivar M, Fuentes M, Dodd N, et al. First lab-scale experimental results from a hybrid solar water purification and photovoltaic system [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98: 260—266.
- [13] Fuentes M, Vivar M, Scott J, et al. Results from a first autonomous optically adapted photocatalytic-photovoltaic module for water purification [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 100: 216—225.

EXPERIMENTAL STUDY BASED ON A PHOTOVOLTAIC-PHOTOCATALYTIC HYBRID WATER PURIFICATION SYSTEM

Wang Zhen¹, Wang Yiping^{1,2}, Qin Lianwei¹, Zhu Li²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Architecture, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A photovoltaic-photocatalytic hybrid water purification (SOLWAT) system, which could realize photovoltaic power generation and water purification simultaneously, was proposed and established in the present paper. Influences of temperature and liquid absorption on the generating efficiency were investigated experimentally under about 950 W/m² solar irradiance, ambient temperature 33 °C and 3 m/s wind speed. Degradation efficiency of three kinds of simulated organic pollutants, including methylene blue (MB), acid red 26 (AR26) and 4-chlorophenol (4-Cp), was studied using the SOLWAT system. The results showed that the photovoltaic module of SOLWAT system can be kept at a low temperature, but due to the strong spectral absorption of the simulated organic pollutants, the comprehensive generating efficiency of the SOLWAT system was lower than that of the reference system with single photovoltaic power generation function. The degradation rates of the SOLWAT system for all the three different organic pollutants were above 99%, the reaction kinetics of photocatalytic degradation reaction was first order kinetics, and the mineralization rates were above 80%.

Keywords: photovoltaic-photocatalytic hybrid water purification system; power self-sufficiency; water purification; photovoltaic modules temperature; organic pollutants