

研究论文

太阳能固定膜光催化反应器的效率评价

林少华, 李 田

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以结构简单、光能利用率高的复合抛物面采光板为采光元件, 以采用溶胶-凝胶法负载在比表面积大、化学性质稳定的玻璃纤维网上制得的高活性 TiO_2 固定催化剂制作催化组件, 自主设计了一种新型的太阳能光催化反应器。以草酸铁钾化学光量计曝光试验对其光学性能进行了评价, 光子采集效率约为 0.759。由于固定化催化剂活性良好、装填结构合理, 本装置降解苯酚表观量子产率可以达到相同结构悬浆催化体系反应器的 1/2, 因而具有良好的实用性。

关键词: 太阳能光催化; 固定膜; 光子采集效率; 草酸铁钾光量计; 表观量子产率

中图分类号: X 382; X 505

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 01-0090-06

Efficiency evaluation of solar photocatalytic reactor with immobilized catalyst

LIN Shaohua, LI Tian

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A novel solar photocatalytic reactor was developed, in which compound parabolic concentrator was used as solar collecting component, and TiO_2 catalyst supported on glass fiber mesh by the sol-gel method was used as catalyst. The photonic collection efficiency factor was estimated to be about 0.759 by potassium ferrioxalate actinometry. As the result of reasonable fixation configuration and appropriate catalytic activity of immobilized catalyst, the apparent quantum yield of phenol degradation in the reactor could reach up to 1/2 of that of the reactor with slurry catalyst system, which suggests that the reactor is of good practicability.

Key words: solar photocatalysis; immobilized catalyst; photonic collection efficiency factor; potassium ferrioxalate actinometer; apparent quantum yield

引 言

实用、高效反应器的研究开发是太阳能光催化氧化技术走向应用的关键步骤。当前的研究中, 太阳能反应器多采用传统的悬浮型催化剂, 如抛物槽反应器 (PTCR)^[1]、复合抛物面反应器 (CPCR)^[2-3] 等, 这些反应器存在催化剂的分离回

收困难问题。尽管近年来可磁分离催化剂的研究取得了一些进展, 但该类催化剂仍存在磁核容易失去磁性等问题^[4-6]; 而催化剂固定化体系通常又存在传质限制以及有效催化面积太低的缺陷, 如薄膜固定式反应器 (TFFBR)^[7-8]。本文以根据非成像光学理想聚光器原理设计的结构简单、光能利用率高的复合抛物面采光板 (ritter solar, 聚光比 1.0)

2007-02-11 收到初稿, 2007-05-10 收到修改稿。

联系人: 李田。第一作者: 林少华 (1975—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2002AA601250)。

Received date: 2007-02-11.

Corresponding author: Prof. LI Tian. E-mail: tianli@mail.tongji.edu.cn

Foundation item: supported by the Hi-tech Research and Development Program of China (2002AA601250).

为采光元件^[9]，采用溶胶-凝胶法在比表面积大、化学性质稳定的玻璃纤维网上制得 TiO_2 固定催化剂作为催化组件^[10-11]，自主设计了一种新型的太阳能光催化反应器。前期研究表明，该装置克服了悬浮型催化剂分离回收困难问题，同时，光催化反应组件采用双层同心圆结构，反应器的水层很薄，只有约 12 mm，催化膜载体对水流的扰动较大，还具有良好的传质效果^[12]。

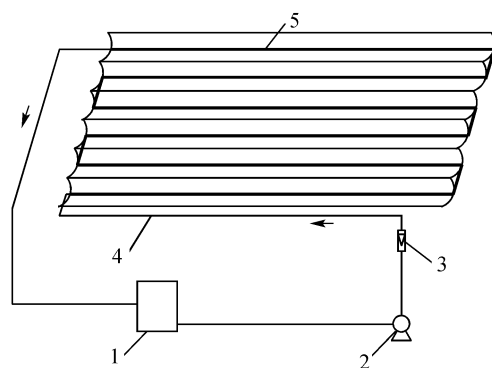
本研究旨在利用操作简单、反应灵敏的草酸铁钾化学光量计试验，对新型太阳能固定膜 CPC 反应器光学性能进行评价；并在此基础上，通过与不同催化体系降解苯酚表观量子产率的比较，对反应器的光能利用效率进行评估。

1 试验

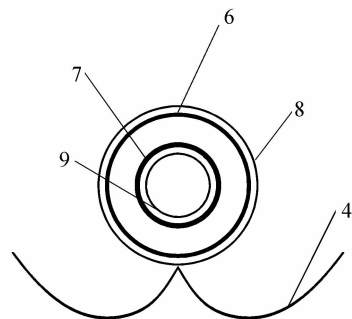
1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。低聚光度复合抛物面采光板向南按当地纬度与水平面呈 31° 放置。每个复合抛物面槽（面积 0.16 m^2 ）采集的太阳紫外辐射照射到双层同心圆结构的光催化膜组件上，反应器的外管采用高硅氧玻璃材料（透射率见表 1），外径 48 mm、壁厚 2 mm，内管采用石英材料（内置冷阴极低压汞灯实现全天候运转，对短波紫外的透射率大于 90%），外径 23 mm、壁厚 1.5 mm。在进行降解水中有机物试验时，在内外管之间的光催化剂为以溶胶-凝胶法负载在高比表面积玻璃纤维网上的 TiO_2 催化膜，分内外两层设置；催化剂的制备以无水乙醇：钛酸四正丁酯：硝酸（1：4）：水 = 720：80：2.5：8 的配比（体积比）制得溶胶。采用浸润-提拉法涂膜、风干，将挂膜后玻璃纤维网在马弗炉中以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 500°C ，并保持 60 min，自然冷却。以上程序重复 3 次，所制备 TiO_2 晶型为锐钛矿，晶粒尺寸小于 100 nm。在进行悬浆催化体系试验时，仅以 Degussa P25 TiO_2 替换固定化催化剂，反应器基本结构不变。反应器采用间歇操作，循环流量控制在 $16 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

进行草酸铁钾化学光量计曝光试验时，反应管内不装填催化剂，也不安装作为内层催化剂骨架的石英内管。水流通过循环泵的作用在反应管和水箱之间循环，循环流速控制在 $16 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。所有试验均选在正午前后光强稳定的时间段进行。



(a) flow chart of CPC solar reactor



(b) schematic diagram of photoreactor transect

图 1 太阳能固定膜光催化反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of solar photocatalytic reactor with immobilized catalyst

- 1—tank; 2—pump; 3—flow rate controller;
4—compound parabolic collector; 5—reactor tube;
6—outer photocatalyst; 7—inner photocatalyst;
8—borosilicate tube; 9—quartz tube

1.2 试验材料与分析方法

草酸铁钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 的制备在暗室中，在红色保护光下进行。 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 以 3：1（体积比）混合搅拌、结晶、抽滤得到粗产品，并从温水中重结晶 3 次，最后在 45°C 下风干^[13-15]，终产品杂质含量低于 0.1%（以 Fe^{2+} 占总铁的质量分数计）。

$0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的吸收系数采用 UV2550 紫外可见分光光度计（Shimadzu）通过扫描求得； Fe^{2+} 浓度和苯酚浓度的测定分别采用邻菲罗林分光光度法和 4-氨基安替比林分光光度法，吸光度采用 UV755B 型紫外可见分光光度计测定（上海精密科学仪器有限公司）。试验所用试剂均为分析纯。

1.3 光强的计算方法

太阳辐射强度测定采用 SUV-2 型紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂),辐照计探头面向赤道,与水平面呈 31° 。辐照计的 UV-365 探测器光谱响应曲线为

$$a = 0.5 \sin[(\lambda - 365)\pi/40 + \pi/2] + 0.5 \quad (1)$$

式中 a 为相应波长下探测器响应值为真实辐射能量的倍数。响应范围 325~405 nm。本研究中采用 ASTM G173-03 Global tilt 太阳参考光谱作为标准光谱,并认为在试验时间段内波谱能量相对分布不变。由此可以求得太阳标准光谱辐射强度下 ($50.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 325~405 nm),辐照计的标准示值 I_{std} 为 $23.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。当实际测定光强值为 I_{sensor} 时,该波段实际辐射强度为

$$I_{325 \sim 405} = \frac{50.1}{I_{\text{std}}} I_{\text{sensor}} = 2.1 I_{\text{sensor}} \quad (2)$$

在此基础上,根据太阳标准光谱中各波段的能量相对分布就可以求得实际能够为 TiO_2 所利用的紫外辐射强度 ($35.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 300~385 nm) 与草酸铁钾响应波段辐射强度 ($303.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 300~577 nm) 分别为辐照计响应值 I_{sensor} 的 1.5 倍和 12.7 倍。

2 结果与讨论

2.1 光学性能评价

到达反应器表面的太阳辐射 F_a ($\text{eins} \cdot \text{s}^{-1}$) 可以表示为

$$F_a = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F_{\lambda}(t) \quad (3)$$

式中 $F_{\lambda}(t)$ 为特定波长下的光子流量, $\text{eins} \cdot \text{s}^{-1}$; $\lambda_{\min}$ 、 $\lambda_{\max}$ 分别为可引起草酸铁钾反应的辐射最小波长 (300 nm) 和最大波长 (577 nm)。事实上由于受到复合抛物面采光板的光学因子 (ϕ_{ef} 称为光子采集效率因子,与反应器几何形状及其与太阳之间位置相关) 和反应管透射效率 (ϕ_{Ta} 为波长 λ 时的透射率,由厂家提供,数值见表 1) 的影响,只有部分辐射 F_e ($\text{eins} \cdot \text{s}^{-1}$) 可进入反应管内^[15],表示为

$$F_e = \phi_{\text{ef}} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F_{\lambda}(t) \phi_{\text{Ta}} \quad (4)$$

试验时,太阳辐射 $I(t)$ 由辐照计测得,将其代入式 (4),并利用普朗克定律转化为光子单位,可得

$$F_e = \frac{\phi_{\text{ef}} S}{N_a h c v} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda f_{\lambda} I(t) \phi_{\text{Ta}} \quad (5)$$

式中 S 为采光面积, m^2 ; N_a 为阿伏加德罗常数, 6.023×10^{23} ; h 为普朗克常数, $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; c_v 为光速, $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; f_{λ} 为波长 λ (m) 的光占该波段辐射能量的归一化因子。

根据 Beer-Lambert 定律,化学光量计溶液对进入反应管内特定波长的吸收可以表示为

$$F_{\text{abs},\lambda} = F_{e,\lambda} (1 - 10^{-\mu_{\lambda} D}) \quad (6)$$

式中 $F_{e,\lambda}$ 、 $F_{\text{abs},\lambda}$ 分别为进入反应管和被吸收的波长 λ 的光强; D 为反应管内径, cm; μ_{λ} 为 $0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中在波长 λ 下的吸收系数, cm^{-1} ; 这里通过在光程 1 cm 的石英比色皿中利用紫外可见分光光度计扫描求得,结果见表 1。则被曝光液吸收的辐射为

$$F_{\text{abs}} = \frac{\phi_{\text{ef}} S}{N_a h c v} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda f_{\lambda} I(t) (1 - 10^{-\mu_{\lambda} D}) \quad (7)$$

由于在一定浓度范围内,草酸铁钾反应生成 Fe^{2+} 属零级反应,反应速率为吸收光子数的函数,则 Fe^{2+} 的生成速率可以表示为

$$r_a = \frac{\text{d}C}{\text{d}t} = \frac{\phi_{\text{ef}} S}{V_s N_a h c v} \sum_{\lambda=300}^{577} \lambda f_{\lambda} I(t) \phi_{\text{Ta}} (1 - 10^{-\mu_{\lambda} D}) \phi_{\lambda} \quad (8)$$

式中 ϕ_{λ} 为 Fe^{2+} 在波长 λ 下的量子产率, $\text{mol} \cdot \text{eins}^{-1}$; V_s 为曝光液体积, L。对式 (8) 进行积分得到

$$C(t) = C_0 + \frac{\phi_{\text{ef}} S}{V_s N_a h c v} W \sum_{\lambda=300}^{577} \lambda f_{\lambda} \phi_{\text{Ta}} (1 - 10^{-\mu_{\lambda} D}) \phi_{\lambda} \quad (9)$$

其中 $W = \sum_{t=0}^t I(t) \Delta t$, 表示单位试验面积上的累计辐射量, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$; Δt 为试验取样间隔, s。对 Fe^{2+} 浓度随 W 的变化作图,并进行线性拟合得到斜率

$$K_L = \frac{\phi_{\text{ef}} S}{V_s N_a h c v} \sum_{\lambda=300}^{577} \lambda f_{\lambda} \phi_{\text{Ta}} (1 - 10^{-\mu_{\lambda} D}) \phi_{\lambda} \quad (10)$$

式 (10) 的右边只有 ϕ_{ef} 为待求数值,其他参数均为已知,这样就可以求得装置的光子采集效率。草酸铁钾化学光量计特征值见表 1。

曝光试验条件及结果分别见表 2 及图 2。在较低反应转化率情况下 ($\leq 15\%$), Fe^{2+} 的浓度变化和累积辐射量呈良好的线性关系,将 K_L 及表 1 中相关参数代入式 (10),可求得 ϕ_{ef} 分别为 0.735、0.747、0.796,其平均值为 0.759。该值和文献 [16] 中所用 CPC 装置的采光效率相当。

表 1 各参数随波长变化值

Table 1 Variation of different parameters with wavelength

λ/nm	f_λ	$\mu_\lambda/\text{cm}^{-1}$	$\phi_\lambda/\text{mol} \cdot \text{eins}^{-1}$	$\phi_{T\lambda}$
300	0.0002081	$\geq 5^\text{①}$	1.24	0.45
313	0.0068965	$\geq 5^\text{①}$	1.24	0.67
334	0.031476	$\geq 5^\text{①}$	1.23	0.86
366	0.069397	4.516	1.21	0.91
405	0.12405	1.095	1.14	0.92
436	0.13691	0.268	1.11	0.92
468	0.11223	0.050	0.93	0.92
480	0.081901	0.026	0.94	0.92
509	0.18626	0.006	0.86	0.92
546	0.16679	0.002	0.15	0.92
577	0.08389	0.003	0.013	0.92

① Actinometric solution ($0.006\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) was not diluted to acquire absolute value between 300—334 nm because incident light would be completely absorbed when light path was more than 1 cm.

表 2 曝光试验概况

Table 2 Chemical actinometries summary

Actinometry	V_s/L	S/m^2	Experimental period	Conversion/%	$K_L/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kJ}^{-1}$	R^2
1	10	0.16	11 : 17—11 : 19	7	0.0180	0.9909
2	10	0.16	11 : 28—11 : 32	15	0.0183	0.9965
3	10	0.16	11 : 21—11 : 24	12	0.0195	0.9935

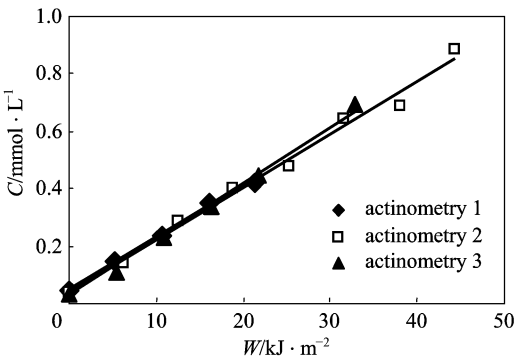


图 2 Fe^{2+} 浓度对累积辐射量的线性拟合
Fig. 2 Linear fitting of Fe^{2+} concentration to accumulated radiation

2.2 不同催化体系的效率比较

选择苯酚为目标反应物，在处理体积为 25 L，采光面积 0.96 m^2 情况下，对固定膜催化剂体系（催化剂的稳定性评价见文献 [11]，经最初几次使用后已处于活性稳定期）和同一装置条件下悬浆催化剂体系进行了比较。空白试验表明，太阳光对苯酚的降解作用不明显，故后续试验均忽略不计。通过试验确定悬浆体系的最佳催化剂投加量为 $0.15 \sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，结果如图 3 所示，其中单位体积累积吸收光子数计为

$$Q = \frac{\phi_{\text{ef}} S}{V_s N_A h c \nu} W \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda f_\lambda \phi_{T\lambda} \tag{11}$$

式中 $\lambda_{\min}$ 、 $\lambda_{\max}$ 分别为可引起 TiO_2 光催化反应的辐射最小波长（300 nm）和最大波长（385 nm）； f_λ 为波长 $\lambda(\text{m})$ 的光占 300~385 nm 波段辐射能量的归一化因子；其他符号意义同前。

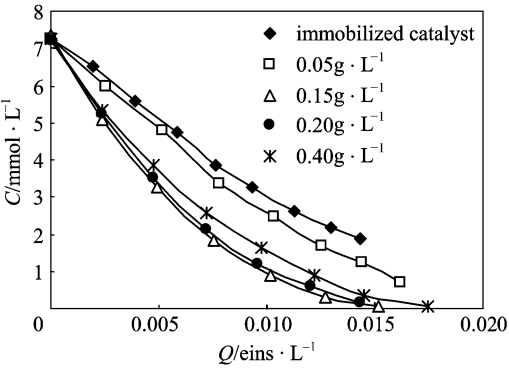


图 3 不同光催化体系的去除效果比较
Fig. 3 Comparison of different photocatalysts systems

固定膜催化剂与最佳催化剂投加量下的悬浆催化剂的处理结果对比见表 3。这里采用表观量子产率 ϕ_{app} 来表征光催化反应效率

$$\phi_{\text{app}} = \frac{\Delta C}{Q} \tag{12}$$

表 3 催化剂固定化体系同悬浆体系的比较

Table 3 Comparison between system with immobilized catalyst and slurry system

Reactor system	$C_0/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Delta C/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$Q/\text{eins} \cdot \text{L}^{-1}\text{①}$	$\phi_{\text{app}}/\text{mol} \cdot \text{eins}^{-1}$
suspended photocatalyst(0.2 g · L ⁻¹)	0.078	0.058	0.0075	0.0077
immobilized photocatalyst	0.077	0.057	0.0144	0.0040

① Absorbed photons when ΔC was almost the same.

式中 ΔC 为浓度变化值, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在初始浓度相同、处理效果大体相当的情况下, 固定膜催化体系表观量子产率可以达到悬浆体系的 1/2 左右。以上结果表明, 本装置采用固定化催化剂虽然光能利用效率有所降低, 但仍然具有令人满意的处理效果。这说明本装置固定膜催化剂具有较高活性且装填结构合理。

在苯酚初始浓度 $0.077 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 降解 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 本装置表观量子产率约为 0.0045。Blazkova 等^[17] 采用负载在玻璃纤维网上 Pt/TiO₂ 催化剂, 在主波长为 350 nm 电光源下降解苯酚 (初始浓度 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 降解 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 所得表观量子产率为 0.0075。尽管两者有较大差别, 但本装置采用太阳能作为激发光源, 装置结构便于放大, 且催化剂未载 Pt, 价格便宜, 不存在 Pt 溶失问题, 因而具有更强的实用性。

3 结 论

通过草酸铁钾化学光量计试验, 对本文研制的太阳能固定膜 CPC 光催化反应器的光能采集与利用效率进行了评价, 其光子采集效率因子 ϕ_{ef} 可达 0.759。以苯酚降解的表观量子产率表征光催化反应效率, 同悬浆催化体系相比, 尽管采用固定化催化剂损失了部分光能利用效率, 但由于催化剂的活性与装填结构合理, 该装置降解苯酚的光能利用效率仍可以达到悬浆体系的 1/2 左右。鉴于解决了催化剂分离回收问题, 利用太阳能可大大降低运行能耗, 以上结果对推动光催化氧化技术的应用有重要意义。针对催化剂长期使用存在的催化剂活性下降问题, 可通过增加预处理装置及开发中毒催化剂的在线清洗技术解决, 这些是今后商品化进程中需要解决的重要问题。

References

[1] Minero C, Pelizzetti E, Malato S, Blanco J. Large solar plant photocatalytic water decontamination; degradation of

pentachorophenol. *Chemosphere*, 1993, **26** (12): 2103-2119

[2] Malato S, Blanco J, Richter C, Curco D, Gimenez J. Low-concentration CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentration solar collector. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, **35** (4): 157-164

[3] Blanco J, Malato S, Fernandez P, Vidal A, Morales A, Trincado P, Oliveira J C, Minero C, Musci M, Casalle C, Brunotte M, Tratzky S, Dischinger N, Funken K H, Sattler C, Vincent M, Collares-pereira M, Mendes J F, Rangel C M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Sol. En.*, 1999, **67** (4/5/6): 317-330

[4] Beydoun D, Amal R. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst. *Mater. Sci. Eng. B*, 2002, **94** (1): 71-81

[5] Chen Feng, Xie Yinde, Zhao Jincai, Lu Gongxuan. Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation. *Chemosphere*, 2001, **44** (5): 1159-1168

[6] Gao Yuan, Chen Baohua, Li Hulin, Ma Yongxiang. Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **80** (1): 348-355

[7] Goslich R, Dillert R, Bahnemann D W. Solar water treatment: principles and reactors. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, **35**: 137-148

[8] Bekbolet M, Lindner M, Weichgrebe D, Bahnemann D W. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFBFR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. *Sol. En.*, 1996, **56** (5): 455-469

[9] Welford W T, Winston R. The Optics of Nonimaging Concentrators (Light and Solar Energy)(非成像聚光器光学 (光和太阳能)). Wang Guoqiang (王国强), trans. Beijing: Science Press, 1987: 47-65

[10] Li Tian (李田), Qiu Yanling (仇雁翎), Lü Yan (吕妍). Preparation method of TiO₂ film supported on fiberglass net; CN, 1721059. 2006-01-18

[11] Qiu Yanling (仇雁翎). Study on preparation of TiO₂ film on fiberglass net and photocatalytic degradation of organic

- pollutants [D]. Shanghai: Tongji University, 2005
- [12] Lin Shaohua (林少华), Li Tian (李田). Pilot-scale study on all-weather solar photocatalytic reactor with immobilized film for phenol degradation. *China Water Wastewater* (中国给水排水), 2006, **22** (9): 14-17
- [13] Rabek J F. Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics (Part 2). New York: John Wiley & Sons Inc. , 1982: 944-946
- [14] Steven L M. Handbook of Photochemistry. New York: Marcel Dekker Inc. , 1973: 119-123
- [15] Kang Xihui (康锡惠), Liu Meiqing (刘梅清). Photochemistry Theory and Application (光化学原理与应用). Tianjin: Tianjin University Press, 1995: 151-153
- [16] Curco D, Malato S, Blanco J, Gimenez J, Marco P. Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot-plant-scale and laboratory results. *Sol. En.* , 1996, **56** (5): 387-400
- [17] Blazkova A, Csolleova I, Brezova V. Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO₂ photocatalysts immobilized on glass fibres. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* , 1998, **113**: 251-256