维普资讯 http://www.cqvip.com

⑦ 24-32

新能源，1999，21(8)：24～32

太阳能光催化污水处理系统的研究*

刘 滔 蒋展鹏# 李云苍 李志民
（云南师范大学太阳能研究所，昆明 650092）

X703
TK511.4

摘 要 利用太阳能激发 TiO_2（光催化剂），消除水中的有机污染物，是一种新兴的、有效的水处理技术。本文论述了太阳能光催化反应的机理、动力学模型、反应器的结构和设计、光催化剂的研究以及系统的设计和改进。

关键词 太阳能污水处理 光催化法 二氧化钛 光反应器

0 引 言

太阳能利用主要有两个方向：①利用太阳能电池将光能转换成电能；②利用集热器将光能转换成热能。太阳能光催化处理污水，作为一种新的太阳能应用技术，正越来越受到人们的关注。太阳能光催化处理地下水、工业废水、空气和土壤污染方面有广泛的应用前景。已发现用该技术可处理 300 多种化合物[1]。与传统的空气焚烧和活性炭吸附等水处理技术相比，太阳能光催化污水处理技术具有如下优点：

①可将许多化学法、生物法不能氧化的有机物完全转化为 CO_2、H_2O 及相应的无机酸和盐，而不造成二次污染。

②直接利用太阳能，降低能耗。

③反应条件温和，处理过程在常温、常压下进行。

本文将从光催化反应的机理、动力学模型、反应器的结构和设计、系统设计和改进等方面，对太阳能光催化污水处理系统进行详细、全面的论述。

1 光催化反应机理

如图 1 所示，能量大于半导体禁带宽度的光照射半导体时，价带中的电子被激发到导带中，产生了光生电子-空穴对。价带中的空穴是氧化剂、可与水反应产生氢氧自由基；导带中的电子是还原剂，与溶液中的氧分子、过氧化氢等氧化剂发生还原反应。这些反应中产生的自由基将与水中的污染物反应，达到清除水中污染物的效果[2]。在水溶液中，半导体可以为粉状悬浮物，也可固定在载体上。反应过程中半导体不消耗，是光催化剂。目前最具有活性的光催化剂是锐钛矿型 TiO_2 半导体。

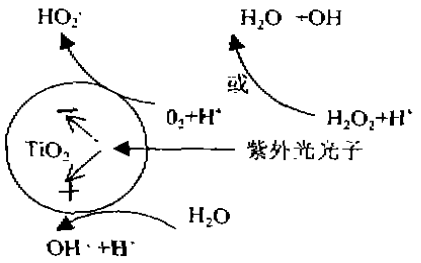

图 1 光照半导体产生的电子-空穴对形成的氧化、还原反应

在光催化反应的溶液中，存在可以给出电子的还原剂及可以接受电子的氧化剂，其氧化还原电位的高低表示该氧化还原对可接受或给出的电子的能量的相对大小。由于氧化还原电位都是相对于某一参比电极（标准氢电极）而测量的，而半导体中的能级是相对

* 国家自然科学基金资助项目、云南省科委应用基础研究基金资助项目

清华大学环境工程系，北京 100084

维普资讯 http://www.cqvip.com

于真空。要使溶液中各种反应物的氧化还原电位与半导体中的能级相比较，就必须将氧化还原电位与电子在真空中的能级联系起来。一般取 Φ_{NHE}（相对于真空）的值为 4.5V[3]。这样，在光催化反应中，半导体的导带和价带的还原电位与标准氢电极电势和水、氧等吸附物的还原电位的比较如图 2 所示。

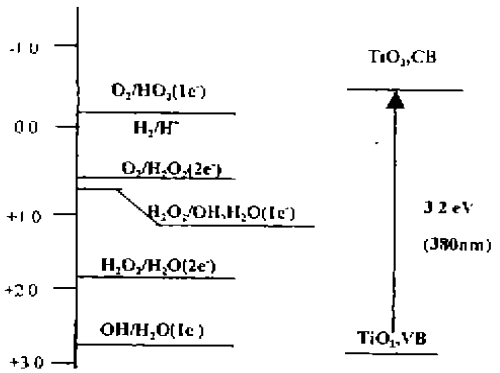

图 2　pH＝0 时 TiO_2 的导带底电位与价带顶电位和各种活性物氧化还原电位的比较

锐钛矿型 TiO_2 的禁带宽度为 3.2eV（385nm）。价带中空穴的电位与标准氢电极电势相比为 2.9V，导带中电子的电位为 −0.3V[4]。OH/H_2O 对的还原电位为 2.85V，O_2/H_2O 和 H_2O/OH、H_2O 对的还原电位分别为 −0.13V 和 0.71V[2]。因此，空穴可以氧化水，形成氢氧自由基；电子可以还原氧，形成过氧化氢自由基，还原过氧化氢则形成氢氧自由基和氢氧离子。氧化还原反应同时发生，以保持半导体表面的电中性。

为了进一步研究 TiO_2 光催化反应的机理，可利用 TiO_2 光电化学悬浮电池的瞬态响应[5,6]。在此过程中发生了以下的化学反应：

$$(TiO_2)OH^- \xrightarrow{h\nu} TiO_2^- + OH\cdot \qquad I_0\Phi_0 \qquad (1)$$

$$TiO_2^- + OH\cdot \longrightarrow TiO_2 + OH^-$$

$$\longrightarrow (TiO_2)OH^- \qquad krc \qquad (2)$$

$$2OH\cdot \longrightarrow H_2O_2 \qquad kt \qquad (3)$$

$$TiO_2^- + H^- \longrightarrow TiO_2 + \frac{1}{2}H_2 \qquad khr \qquad (4)$$

$$TiO_2^- + H_2O_2$$

$$\longrightarrow TiO_2 + OH^- + OH\cdot \qquad ktp \qquad (5)$$

$$TiO_2^- \longrightarrow TiO_2 + e^- \qquad ket \qquad (6)$$

$$OH\cdot \longrightarrow OH^- + h^+ \qquad kht \qquad (7)$$

$$OH\cdot + P \longrightarrow OH^- + P^+ \qquad kr \qquad (8)$$

式中 $(TiO_2)OH^-$ 代表表面被羟基化的 TiO_2，TiO_2^- 代表在 TiO_2 颗粒上被捕获的光生电子，P^+ 代表污染物。在光电化学悬浮电池中，反应(6)产生了阳极光生电流，反应(7)产生了阴极光生电流。

添加 H_2O_2，对光催化反应速率的影响有不同的报道[7,8]。利用 TiO_2 光电化学悬浮电池的光生电流响应可对此进行研究。

添加少许 H_2O_2，反应(5)发生，使得反应(6)不能发生，没有光生阳极电流，仅有光生阴极电流。填加过量的 H_2O_2，将发生如下反应[9]：

$$H_2O_2 + OH\cdot \longrightarrow H_2O + HO_2 \qquad (9)$$

$$HO_2 + OH\cdot \longrightarrow H_2O + O_2 \qquad (10)$$

在以上反应中，OH·自由基被消耗掉，阴极光生电流下降。在锐钛矿型 TiO_2 光电化学悬浮电池中可观察到以上现象。但在金红石型 TiO_2 光电化学悬浮电池中，随着 H_2O_2 浓度的增加，光生阴极电流单调增加。这是由于在金红石型 TiO_2 体系中，OH·自由基较少，反应(9)、(10)不起主要作用。

因此，在锐钛矿型 TiO_2 光催化降解反应中，增加少许 H_2O_2，由于反应(5)，光催化反应速率将提高。但随着 H_2O_2 增加，反应(9)、(10)起作用，反应速率将下降。在金红石型 TiO_2 光催化降解反应中，由于 OH·自由基较多，主要是反应(5)起作用，随着 H_2O_2 的增加，反应速率将提高。

利用 TiO_2 光电化学悬浮电池，也对 O_2 在光催化反应中的作用进行了研究。O_2 的增加导致光生阳极电流、阴极电流减少，即 TiO_2^-、OH^- 减少，可以通过以下反应和反应(10)解释：

$$TiO_2^- + O_2 + H^+ \longrightarrow TiO_2 + HO_2 \qquad (11)$$

O_2 在光催化反应中是很好的光生电子

维普资讯 http://www.cqvip.com

的接受体。另外，由于反应(11)、(10)，O_2 也起到 OH·自由基清除剂的作用。

由于 pH 值对 TiO_2 的表面态和溶液中的相关反应及 TiO_2 的平带电位都有影响，pH 值对光催化反应的影响比较复杂。pH 值增加，阳极光生电流减少，只能说明反应(4)对此有一定的影响。

入射光光强对光催化反应的影响可以由反应(1)、(2)、(3)、(5)和以下反应说明：

$$OH\cdot + P \longrightarrow R_1 \qquad kp \qquad (12)$$

$$OH\cdot + R_1 \longrightarrow R_2 \qquad k_1 \qquad (13)$$

……

$$OH\cdot + R_n \longrightarrow CO_2 + H_2O + \cdots\cdots \qquad k_n \qquad (14)$$

可认为$[OH\cdot]^2kt \sim [OH\cdot][TiO_2^-]krc \gg [TiO_2^-][H_2O_2]ktp$，并假设$[OH\cdot]$的浓度不变，则有

$$d[OH\cdot]/dt = 0 = I_0\Phi_0 - [OH\cdot]^2kt - [OH\cdot][TiO_2^-]krc$$

因此，

$$[OH\cdot] = (((TiO_2^-]krc)^2 + 4ktI_0\Phi_0)^{1/2} - [TiO_2^-]krc)/2kt$$

$$dp/dt = [OH\cdot]kp\,P = (((TiO_2^-]krc)^2 + 4ktI_0\Phi_0)^{1/2} - [TiO_2^-]krc)kp\,P/2kt$$

所以，伪一次反应速率$[OH\cdot]kp$ 是光强相对$([TiO_2^-]krc)^2$ 大小的函数。在光强较大时，降解速率与光强的变化关系为$(I_0)^{1/2}$；而光强较小时，变化关系为线性关系。Kormann 等人在实验室观察到以上关系[13,11]。Blake[4] 等人进一步指出，在光通量为 10～160 个太阳时，I 的指数为 1/2；在 1～10 个太阳时，指数为 0.8；而在 1 个太阳时，指数为 1。

总之，由于在 TiO_2 光催化反应系统中产生了强氧化性的 OH·自由基，可将难降解的卤化有机物、表面活性剂、除草剂、农药等有机物氧化成 CO_2、水和矿物质。反应(3)、(9)、(10)限制了 OH·自由基的浓度。

2 动力学模型

在 TiO_2 光催化反应中，影响降解速率的因素很多，包括入射光强、催化剂、氧的浓度、pH 值、溶液中的无机离子和有机污染物浓度等。在光化学反应中，温度的影响较小[12]。

用 Langmuir-Hinshelwood(L-H)动力学模型描述 TiO_2 光催化降解速率，与实验结果比较符合[13,14]。表示式如下：

$$-dC/dt = k_1k_2C/(1+k_2C) \qquad (15)$$

从理想状态下推导出 L-H 表达式，C 为溶液浓度，k_1 为反应速率常数，k_2 为平衡吸附常数，t 表示时间。在光催化反应中，由于活性物质的影响，以上定义不十分清楚。

由于一般溶液中污染物浓度为 10^{-6} 量级，上式可简化成伪一次反应表示式：

$$-dC/dt = k_1k_2C = kC \qquad (16)$$

上式已应用于许多光催化反应，反应速率满足伪一次反应动力学[15~19]。

图 3 为间歇式太阳能光催化污水处理系统的简易图。贮水箱中的污水通过水泵流经反应器，通过反应器光催化降解，有污水又流回贮水箱，与贮水箱中的污水混合。这一过程直到贮水箱中的污染物浓度达到降解要求为止。

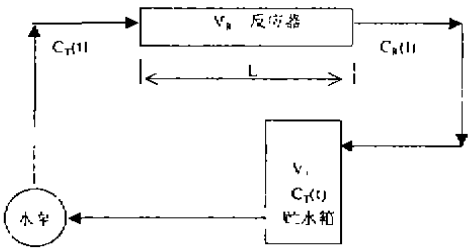

图 3 间歇式太阳能光催化污水处理系统简易图

如果用贮水箱中溶液浓度通过(15)或(16)式计算反应速率常数，会导致错误的结果，除非反应器容积(V_R)与贮水箱容积(V_T)相比可忽略不计，但实际情况需考虑(V_R)。Wulfrum 和 Turchi[20] 建议表观速率常数 K_{app} 可用(16)式和贮水箱中的溶液浓度计算，而实际的反应速率常数可由下式近似得到：

$$k = K_{app}(1+\gamma)/\gamma, \gamma = V_R/V_T \qquad (17)$$

维普资讯 http://www.cqvip.com

Klausner[21]提出了一种计算反应速率常数的精确方法，并确定了(17)式的适用范围。

以固定流速 U 的一维流量通过图中反应器的质量守恒方程可由下式表示：

$$\partial C/\partial t+U\partial C/\partial x=\Gamma \qquad (18)$$

对于一次反应动力学，$\Gamma=-kC$。在以上方程中，U 是轴向速率，x 是反应器的轴向距离。通过引入以下无量纲参数：

$$C^{+}=C/C_{0},t^{+}=Qt/V,$$
$$x^{+}=x/L,\alpha=V_{R}k/Q$$

（式中 C_0 为起始浓度，Q 为反应器中单位体积流速，V 为体积，L 为反应器长度）等式(18)可改写成无量纲形式：

$$\partial C^{+}/\partial t^{+}+\partial C^{+}/\partial x^{+}=\alpha C^{+}$$

$t^{+}=1$ 代表通过反应器的一次驻留时间。起始条件 $C(x,0)=C_0$，即 $C^{+}(x^{+},0)=1$。方程(19)是双曲线一次偏微分方程。

根据进出贮水箱溶液的质量守恒定律，边界条件为：

$$-V_{T}dC_{T}/dt=Q(C_{T}-C_{R})$$

上式为普遍的一次微分方程，也可改写成无量纲形式：

$$-dC_{T}^{+}/dt^{+}=\gamma(C_{T}^{+}-C_{R}^{+}) \qquad (20)$$

上式中 $\gamma=V_{R}/V_{T}$，$C_{T}^{+}=C^{+}(0,t^{+})$，$C_{R}^{+}=(1,t^{+})$。由于 dx^{+}/dt^{+} 是无量纲流速，$dx^{+}/dt^{+}=1$，方程(19)可以简化为：

$$dC^{+}/dt^{+}=\alpha C^{+} \qquad (21)$$

Klausner 叙述了由方程(20)、(21)求解 C_{T}^{+} 的分析和数值方法。利用实验数据，可通过该方法求解反应速率常数。

通过严密的数学分析，Klausner 确定了等式(17)的适用范围：当 $(\gamma+0.79)/\alpha^{0.25}>3.30$ 时，等式(17)的误差在5%之内；当 $\alpha<0.1$ 时，无论 γ 为何值，等式(17)的误差均小于5%。

这里确定的反应速率常数与传统的反应速率常数不一样。由于光催化反应和特性，反应速率常数是系统外部参数（如 UV 入射强度、pH 值、催化剂浓度、液体的混和程度等）的函数。这些函数中，UV 入射强度受天气影响、不能控制。因此，实验得到的反应速率常数 k_0 必须根据实际 UV 入射强度修正。对于聚光型反应器，修正方程如下[22]：

$$k/k_{0}=a(I/I_{0})^{b} \qquad (22)$$

式中 a 是由 A/V 确定的常数（A 为反应器的横截面、V 为体积）；b 由 UV 入射强度确定，范围在 0.5 到 1 之间。对于聚光型反应器，b 的值为 0.5[15]。

对于非聚光管道型反应器、修正方程如下[23]：

$$k/k_{0}=a(I/I_{0}) \qquad (23)$$

在这种反应器中，催化剂为悬浮型，浓度为 0.1% TiO_2 时，a 值为 0.88；浓度为 0.01% TiO_2 时，a 值为 1.14[24]。

对于滴流薄膜平板型反应器[24]，k 和 I 的关系为：

$$k/k_{0}=a(I/I_{0})(\delta_{0}/\delta) \qquad (24)$$

式中 δ 为水膜厚度，a 值为 0.47。

对于浅池型反应器[25]，k 和 I 的关系式如下：

$$k/k_{0}=m[I(A/V)/I_{0}(A/V)_{0}]^{n} \qquad (25)$$

式中 m、n 由实验数据确定。

3 太阳光谱中的紫外辐射

在 TiO_2 光催化反应中，激发光生空穴/电子对的光谱波长范围为 295～395nm 的紫外光。大气层外太阳总辐射量中，紫外光部分占 5%～10%。一般，在倾角为所在地纬度、面向南的斜面上，最高的紫外光辐射强度为 $50W/m^2$。Riordan[26]等给出了一个根据所测太阳总辐射值估算紫外光部分的辐射强度的式子。根据他们的研究，水平面的紫外光总辐射和垂直方向的紫外光直接辐射可由下式计算：

$$I_{uv,h}/I_{t}=0.14315k_{t}^{2}-0.20445k_{t}+0.135544 \qquad (26)$$

$$I_{uv,b}/I_{t,b}=0.0668e^{-0.575M} \qquad (27)$$

式中 k_t 是云层指数，M 是大气质量，I_t 为太阳辐射强度，$I_{t,b}$ 为直接辐射强度，$I_{uv,h}$ 为水平

维普资讯 http://www.cqvip.com

面上 UV 辐射强度，$I_{uv,b}$ 为 UV 直接辐射强度。

根据反应器的不同类型，入射光光强有不同的函数形式。Saltiel[27]对 Rabl[26] 给出的总辐射光强的函数式进行了修正，得到了平板型紫外光强度的计算式：

$$I_{uv}=I_{uv,b}k(\theta)\max[\cos\theta,0]+0.5k(\theta)[I_{uv,d}(1+\cos\lambda)+\rho_{uv,gr}I_{uv,b}(1-\cos\lambda)] \quad (28)$$

式中，θ 是光在反应器上的入射角；$k(\theta)$是入射角修正系数，与制备反应器的材料有关；λ 是反应器倾角；$\rho_{uv,gr}$是地面的紫外光反射系数，一般取 4%[29]。

4 太阳能光催化污水处理系统的性能改进

Blake[2]在三氯乙烯的起始浓度为 20×10^{-6}的光催化降解实验中，得到波长范围在 300～400nm 的紫外光有效量子产额的数量级为 10^{-4}，即 1 万个紫外光子上仅有一个氧化了一个有机污染物分子。再考虑到紫外光在太阳光谱中所占份额，效率的数量级仅为 10^{-6}，即需一百万个太阳光子氧化一个污染物分子。光催化降解效率低的原因主要有三个：①太阳光谱中仅有一小部分能激发光生空穴/电子对；②光激发活性物更容易复合，而不是与有机污染物发生氧化反应；③污染物浓度较低。

可以从以下三个方面改进光催化反应的效率：

①扩展太阳光谱中激发光生电子/空穴对的波段。只有波长小于 385nm 的光才能激发锐钛矿型 TiO_2，而这个波段的光强仅占太阳总辐射的 4%～6%。为了吸收更多的太阳光，需减小半导体的禁带宽度。但是，如前面所述，受产生与污染物反应的活性物所需氧化还原电位的限制，半导体催化剂的禁带宽度需大于 3.0eV。因此，考虑到导带底和价带顶的还原电位，禁带宽度为 3.2eV 的锐钛矿型 TiO_2 是较理想的光催化剂[2]。不过，用比氧容易还原的电子受体，就可使用禁带较窄的半导体催化剂。金红石型 TiO_2 和锐钛矿型 TiO_2 的价带顶电位一样，而金红石型 TiO_2 的导带底电位较低，可利用过氧化氢作为电子受体，激发金红石型 TiO_2 的波段可扩展到 413nm，如只考虑直接辐射，可利用的太阳光子将增加一倍。而直接辐射和散射辐射都考虑时，将多利用 10%的太阳光子。

另一种改进方法是利用 TiO_2 半导体表面吸附的光敏剂（染料）。在敏化作用中，可见光可激发染料分子与 TiO_2 分子、水和氧作用，产生氢氧自由基[31]。

利用禁带宽度小于 TiO_2 的半导体与 TiO_2 组成复合半导体，也可扩展太阳光谱中可利用波段。

②减小光激发活性物的复合速率。光生电子/空穴处于不稳定的激发态，若不发生反应，将衰退回原来的基态。半导体体内的复合率较高，若光激发电子/空穴靠近表面，可迁移到表面。与氢氧离子、水分子和氧发生反应，也可能复合。空穴与氢氧离子或水反应产生的氢氧自由基，也可以认为是光激发活性物。氢氧自由基更容易与光生电子反应，而不是与有机分子发生氧化反应。总之，光激发活性物的复合速率极大地影响光催化反应系统的效率。通过以下两种途径可以减小复合速率，提高系统的效率：

· 分开氧化反应和还原反应。通过导电的半导体金属载体，使氧化反应和还原反应分开进行，从而减小复合速率。光生电子/空穴对产生后，电子被引向铂等金属电极，在这些电极上，电子更能有效地还原氧。在这种光催化反应体系中，光生电子和空穴被分离，还原反应可在远离氧化反应和氢氧自由基生成的区域进行，从而消除了半导体内的复合反应，可提高催化反应有近 10～100 倍的效率[5]。但这种光催化反应系统比较复杂，还有待完善。

· 减少半导体催化剂表面态。由晶体缺陷等形成的半导体表面态，加快了复合反应，影响了光催化反应的效率，但其真正的机理

维普资讯 http://www.cqvip.com

还不清楚。Sealafani 等人通过对 TiO_2 催化剂在 550℃ 进行退火处理，减小半导体上的表面态，而提高了光催化反应效率[32]。另外，通过掺杂金属铂等，修饰半导体 TiO_2 的表面，可减小表面态、增快电子转移速率，提高光催化反应的效率[33]。

③增加催化剂表面上吸附的污染物浓度。光催化反应能顺利进行的一个主要条件是污染物和氧必须在催化剂表面附近，以便与激发活性物反应。催化剂表面吸附的污染物分子越多，氢氧自由基越可能与污染物反应而不是发生无效反应。光生电子和氧也是一样。因此，当污染物和氧的浓度较高，催化剂在水中分布均匀，所需扩散迅速发生，光催化反应效率由前面讨论的因素决定。然而，当被降解的水中污染物在 10^{-9} 量级时，催化剂表面附近反应物的缺乏限制了整个系统的效率。在这种条件下，扩展激发光波段和减小催化剂表面态对降解速率的提高影响较小。

解决这个问题的方法是在催化剂表面附近建立一个捕捉污染物的体系，提高催化剂表面附近的污染物浓度。在催化剂表面覆盖一层薄的、透明的、疏水性材料涂层，由于许多有机污染物具有疏水性，较容易溶于疏水性浮层内，使得半导体表面附近污染物浓度大于溶液内污染物浓度[4]。

5 反应器设计

太阳能光催化反应器设计与太阳能集热器设计一样，分为聚焦型和非聚焦型。根据使用的催化剂不同，反应器又分为悬浮型和固定型。

5.1 聚焦型反应器和非聚焦型反应器比较

聚焦型反应器不能利用太阳光谱中散射辐射部分。对于聚焦型太阳能集热器，由于散射辐射的影响较小，但光催化反应器利用的紫外辐射，其中 50% 以上是散射辐射，因此聚焦型反应器将不能利用一半以上的紫外辐射资源。另外一个影响聚光型光催化反应器的因素是量子效率较低，因速率常数与紫外光强度的关系为 $(I_0)^{1/2}$。在聚光型光催化反应器的实际应用中，由于缺乏详细的直接辐射数据和较高的天气要求，不利于太阳能光催化反应系统的控制设计和连续使用。

聚光型反应器的优点是面积较小、可用较好的紫外光透明材料而对整个光催化处理系统的成本影响较小。Mehos[21]、Prairie[22]等已成功运行聚焦型光催化反应器水处理系统。

非聚光型反应器可利用散射辐射，量子效率比聚光型反应器高，结构简单，成本较低。在实际应用中，有较详细的总辐射数据和较低的天气要求，有利于非聚光型太阳能光催化反应系统的控制设计和连续使用。

非聚光型反应器的缺点是面积较大、所用材料受系统成本限制。已研制出多种非聚光型反应器，其中有平板型、管道型、垂直薄膜型、浅池型。管道型反应器已成功地用于地下水处理[23]。

5.2 固定型与悬浮型催化剂反应器比较

太阳能光催化反应系统中，最早使用的催化剂都是粉末状 TiO_2。在悬浮型光催化反应系统中，催化剂颗粒与溶液充分接触，有利于传质交换，并且通过反应器的溶液流速较低，所用水泵的功率较小。悬浮型光催化处理系统的缺点主要是水处理后需将催化剂分离和回收，而大部分 TiO_2 催化剂都是亚微米级颗粒，目前还没有低成本的分离技术。Turchi 和 Heller 等人[36,37]对催化剂分离技术进行了研究，取得了较满意的结果。

固定型光反应器半导体催化剂的载体主要有硅胶、玻璃纤维、玻璃或石英砂珠、活性炭、网状纤维等。固定型催化剂不利于吸收紫外光辐射和与污染物较好地接触。为了保证光催化剂反应的效率，通过催化剂的溶液必须有较高的流速，这就需要功率较大的水泵，影响太阳能光催化处理系统运行成本。

6 系统设计和控制

根据所需处理的废水的具体情况，可设

维普资讯 http://www.cqvip.com

计不同的处理系统和控制系统。图 4 给出了三种形式的处理系统。

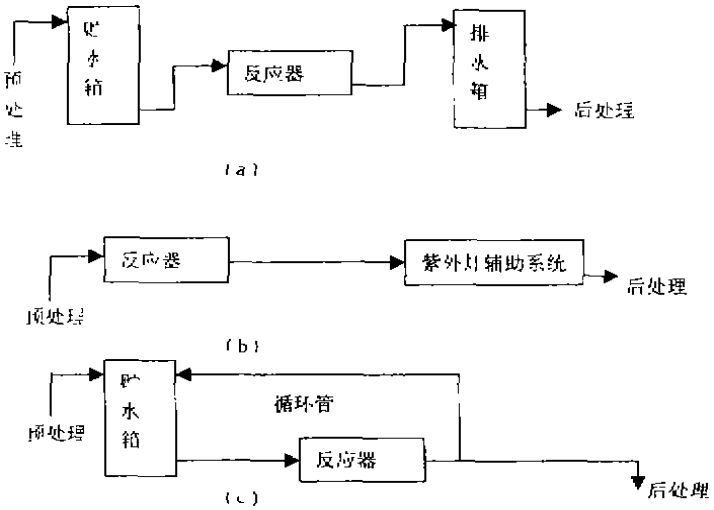

图 4 太阳能光催化处理系统

(a)连续流通式处理系统;(b)紫外灯辅助连续流通式系统;(c)间歇式系统。

6.1 连续流通式处理系统

如图 4a 所示,在太阳辐射量较低时,贮水箱存水,而辐射量较高时排放水。处理的水量和流速由紫外辐射量决定。较理想的控制系统是根据排放的水中污染物浓度反馈控制流速。但在实际处理中,快速测定污染物浓度比较困难,可通过测定紫外辐射量控制流速。

6.2 紫外灯辅助连续流通式系统

如图 4b 所示,当天气较差、紫外辐射量较低时,开通紫外灯辅助系统,保证整个系统连续运行。这套系统不需要贮水箱,但紫外灯辅助系统增加了系统成本和运行费用。

6.3 间歇式系统

如图 4c 所示,贮水箱充满待处理的水,水通过反应器循环处理,直到水中污染物浓度降解到排放标准。排放标准可以通过直接测定水中有机物浓度确定,也可通过测定紫外辐射量间接确定。

6.4 预处理和后处理

在实际水处理中,一些化学物质和悬浮物会降低光催化反应速率。例如,地下水中常常含有碳酸氢盐,会与 OH·自由基反应,降低光催化反应速率,而悬浮物会影响 TiO_2 催化剂对紫外辐射的吸收。另外,添加氧化剂,如氧和过氧化氢等,会提高光催化反应速率。因此,进行光催化反应前,需进行一些预处理。例如:添加盐酸,消除碳酸氢盐;通过沉淀池或过滤装置清除悬浮物;通过离子交换消除一些化学物质;添加氧和过氧化氢,提高光催化反应速率等。

后处理包括添加氯化铁,消除残留的过氧化氢;通过阴离子交换树脂消除碳酸氢钙和悬浮物等。

7 结束语

大量的研究已经证实,太阳能光催化污水处理系统是一种有效的水处理技术,其发展水平已可与传统的水处理技术竞争。在美国和西班牙,太阳能光催化污水处理系统作为一种实用性技术,已成功地应用于地下水和工业废水处理。但该技术的商业化还需进一步提高光催化反应速率和降低系统成本。

目前,国内对太阳能光催化的实用化研究较少,只有清华大学环境工程系做了一些实用化研究。为了加强我国的太阳能光催化的实用性研究,可在紫外辐射丰富地区,针对

维普资讯 http://www.cqvip.com

常规技术无法处理的水样，进行工业化应用研究。

参考文献

1 Blake D M. Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. NREL Report, NREL/TP-430-6084, 1994

2 Blake D M. Kinetic and mechanistic overview of TiO_2 photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. Solar Energy Materials, 1991, 24: 584～593

3 Gomes W P. The absolute electrode potential. Prog Sur Sci, 1982, 12: 155

4 Blake D M. Solar photocatalytic detoxification of water. Advances in Solar Energy, 1992, 7: 167～210

5 Peterson M W. Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of TiO_2 particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions. J Phys Chem 95, 1991(1): 221～225

6 Dunn W W. Semiconductor electodes XXV slurry electrodes based on semiconductor powder suspensions. J Electrochem Soc, 1981, 128: 222～224

7 Tanaka. Photocatalytic degradation of organohalide compounds in semiconductor suspension with added hydrogen peroxide. New J Chem, 1989, 13: 5～9

8 Brown G T. Methyl orange as a probe for photoxidation reactions of colloidal TiO_2. J Phys Chem, 1984, 88: 4955～4959

9 Hong A P. Cobalt(II) tetrasulfophthalocyanine on titanium dioxide: A new efficient electron relay for the photocatalytic formation and depletion of hydrogen peroxide in aqueous suspensions. J Phys Chem 91, 1987(8): 2109～2117

10 Kormann C. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO_2 suspensions. Envir Sci Tech, 1991, 25(3): 494～500

11 Egerton T A. The influence of light intensity on photoactivity in TiO_2 pigmented system. J Oil Colloid Chem Assoc, 1979, 62: 386～389

12 Yurchi C S. Application of heterogeneous photocatalysis for the destruction of organic contaminants from a paper mill alkali extraction process. TAPPI 5th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Raleigh, 1989

13 Anderson M. Photodegradation of trichlorethylene in the gas phase using TiO_2 porous ceramic membrane. Photocatalytic Purification of Water and Air, 1993(1): 405～420

14 Mathens R W. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. Anal Chem Acta, 1990, 23: 3171～3179

15 Tunesi S. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO_2 ceramic membranes. J of Phys Chem, 1991, 95: 3399～3405

16 Goswam D Y. Solar photocatalytic treatment of groundwater at Tyndall AFB: field test results. University of Florida, Reports, UFME SEECL-9302, 1993

17 Muir J F. Solar reforming of methane in a direct absorption catalytic reactor on a parabolic dish, Part 1: test and analysis. Solar Engineering 1991. In: Proc of the ASME/JSME/JSES International Solar Energy Conference, 1991: 295～302

18 Bahnemann D. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO_2 suspensions. Solar Energy Materials, 1991, 24: 564～583

19 Magrini. Improving catalyst performance for the solar-based photocatalytic oxidation of organics. Solar Engineering 1994. In: Proc of the 1994 ASME International Solar Engineering Conference, 1994: 163～170

20 Wulfrum E J. Comments on "Reactor dynamics in the evaluation of photocatalytic oxidation kinetics". J Catal, 1992, 136: 626～628

21 Klausner J F. On the accurate determination of reaction rate constants in batch-type solar photocatalytic oxidation facilities. J of Solar Energy Engineering, ASME, 1994, 116(1): 19～24

22 Link H. Cost and performance projections for solar water detoxification system. Solar Engineering 1991. In: Proc of the ASME International Solar Energy Conference, 1991: 289～294

23 Gosami D Y. Solar photocatalytic treatment of groundwater at Tyndall AFB: field test re-

维普资讯 http://www.cqvip.com

sults. Solar 1993. In: Proc of the American Solar Energy Society Annual Conference, 1993. 235～239

24 Wyness P. Performance of non-concentrating solar photocatalytic oxidation reactors, Part I: flat plate configuration. J of Solar Energy Engineering. ASME. 1994, 116(1): 2～7

25 Bedford J. Performance of non-concentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Part II: shallow pond configuration. J of Solar Energy Engineering. ASME. 1994, 116(1): 8～13

26 Riordan C J. Influences of atmospheric conditions and air mass on the ration of ultraviolet to total solar radiation. SERI Report. SERI/TP-215-3895. 1990

27 Saltiel C. Performance analysis of solar water detoxification systems by detailed simulation. Solar Engineering 1992. In: Proc of the ASME International Solar Energy Conference, 1992. 21～28

28 Rabl A. Yearly average performance of the principal solar collector types. Solar Energy, 1981, 27: 215～219

29 Green A E S. The penetration of ultraviolet radiation to the ground. Physil Plant, 1983, 58: 351～360

30 Mehos M S. Measurement and analysis of near ultraviolet solar radiation. ASME International Solar Energy Conference. 1991

31 Ross H. Sensitized photocatalytical oxidation of terbutylazine. Solar Energy Material and Solar Cells, 1994. 33(4): 475～481

32 Scalafani A. Photochem Photobiol, A: Chem, 1991, 59: 181～189

33 Magrini K A. Photocatalyst evaluation for solar based aqueous organic oxidation. Solar Engineering 1995. In: Proc of the 1995 ASME International Solar Engineering Conference, 1995. 415～420

34 Mehos M S. Field testing solar photocatalytic detoxification of TCE contaminated groundwater. Environmental Progress. In: Proc of the American Solar Energy Society Annual Conference, 1993. 12(3): 194～198

35 Prairie M R. Solar detoxification of water containing chlorinated solvents and heavy metal via TiO_2 photocatalysis. Solar Engineering 1992. In: Proc of the 1992 ASME International Solar Energy Conference, 1992. 1～8

36 Turchi C S. Field test results for the solar photocatalytic detoxification of fuel contaminated ground-water. In: The Third International Symposium on Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, 1993. 17～19

37 Heller A. Materials and methods for photocatalyzing oxidation of organic compounds in water. US Patent 4997576. 1991-03-05

(原稿 1999 年 1 月 21 日收到)

Study on Solar Photocatalytic Detoxification of Wastewater

Liu Tao[1] Jiang Zhanpeng[2] Li Yuncang[1] Li Zhiming[1]

(1 *Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University, Kunming* 650092)

(2 *Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing* 100082)

Abstract

The process that uses solar energy to power a photocatalyst TiO_2 is a new and efficient technique for purifying water. In this paper, the mechanism and kinetic model of photocatalytic reaction, the design and structure of photoreactor, the research on photocatalyst and the improvement and design of system are introduced.

Key words: Solar purification of wastewater; Photocatalysis; Titanium dioxide; Photoreactor

Received Jan. 21, 1999