

V型聚光光伏-光催化水处理系统实验研究

张庆健¹, 王一平¹, 黄群武^{1*}, 崔勇², 秦连伟¹, 付海玲¹

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津大学建筑设计研究院, 天津 300073)

摘要: 设计了可同时进行光催化污水处理和光伏发电的V型聚光光伏-光催化水处理系统, 实验研究了该系统在不同催化剂质量浓度下的光催化和光伏发电特性, 并在相同条件下与非聚光系统的性能进行对比分析。结果表明: 几何聚光比为2.64的V型聚光和非聚光系统的光催化反应均符合一级反应动力学, 完全降解时间均随催化剂质量浓度的增加而缩短, 但相同条件下V型聚光系统的光催化反应速率更快, 与非聚光系统相比其完全降解时间缩短了33%~63%; V型聚光系统的最大输出功率大约是非聚光系统的2倍, 大于参比系统。

关键词: V型聚光; 光伏-光催化混合系统; 自供给; 水净化; 酸性红

中图分类号: TK519

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0073-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.017

Experimental study on V-trough photovoltaic-photocatalytic hybrid water purification system

ZHANG Qing-jian¹, WANG Yi-ping¹, HUANG Qun-wu^{1*}, CUI Yong², QIN Lian-wei¹, FU Hai-ling¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 30072, China;

2. Tianjin University Research Institute of Architectural Design, Tianjin 300073, China)

Abstract: V-trough photovoltaic-photocatalytic hybrid water purification system is designed for simultaneous water purification and electricity generation. The photovoltaic and photocatalytic performance is comparatively analyzed under different catalyst concentrations and light intensity. Experiment results show that photocatalytic reaction of the non-concentrating system and the V-trough SOLWAT system with the geometric concentrating ratio of 2.64 conforms to first-order reaction kinetics. With the increase of the catalyst concentration, the degradation time of two systems decreases and the degradation time of the V-trough system is 33%~63% less than that of the non-concentration system, respectively. The maximum output power of V-trough system is more than twice of the non-concentrating system and larger than the reference system.

Key words: V-trough; photovoltaic-photocatalytic hybrid system; self-sufficiency; water purification; acid red 26

近年来, 将光催化技术应用于处理废水中有机污染物的研究越来越受到人们的重视。由于光催化反应是利用光照产生的活性自由基对有机物的氧化分解作用, 所以能够与多种难降解的有机物反应, 如农药、染料、表面活性剂、卤代有机物和芳香化合物等有机物质^[1]。在多相光催化反应所使用的半导体催化剂中, TiO₂ 以其无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好最为常用, 但由于 TiO₂ 的带隙较宽, 能利用的太阳能仅占总太阳光强的大约5%^[2-4]。

目前, VivarMarta等^[5-8]基于光谱分割利用的方法, 将光催化技术和平板光伏发电技术相结合, 建立了一套可同时进行太阳能发电和污水处理的集成自运转系统, 但系统中由于催化剂和污染物对光的吸收, 使得电池输出功率较低, 光催化速率不高。

光强不是很大时, 光催化反应速率与光强近似成线性关系^[9], 因此通过低倍聚光可提高光催化效率, 而V型槽式聚光器是一种结构简单、容易制造

且成本较低的低倍聚光装置^[10]。将V型聚光器应用于光伏发电比同面积平板光伏发电系统输出功率增加40%以上^[11-13]。

笔者提出了一种与V型聚光器相结合的聚光光伏-光催化混合水处理系统, 实验考察了不同催化剂质量浓度对系统光催化降解性能、光伏发电性能的影响。

1 实验系统

1.1 工作原理示意图

V型聚光光伏-光催化混合水处理系统主要由V型聚光器、光伏-光催化混合水处理系统 SOLWAT (Solar water purification and renewable electricity generation system) 和双轴跟踪系统组成, 如图1所示。

由图1可以看出, 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并驱动水泵使模拟废水在系统内循环, 远红外光基本以热的形式被污

收稿日期: 2016-04-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478297); 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)

作者简介: 张庆健(1991-), 男, 硕士, 主要从事新能源利用方面的研究, qjzhang0202@126.com; 黄群武(1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事新能源利用方面的研究, 通讯联系人, 022-27404674, huangqw@tju.edu.cn。

水吸收并通过换热器与温度较低的水进行二次换热。

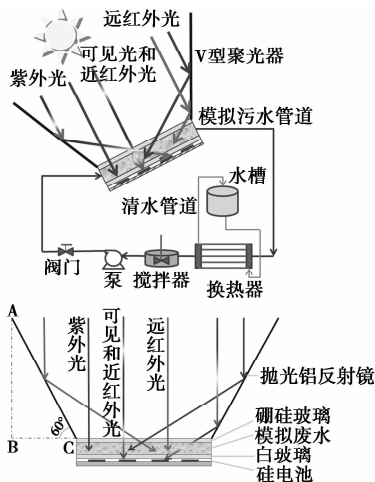


图 1 V 型聚光太阳能水处理系统

1.2 系统与模拟污染物

1.2.1 系统搭建

采用北京天柱阳光公司生产的单晶硅电池组件,尺寸为 536 mm × 477 mm,标准状况下 (AM1.5, 25℃ 和 1 000 W/m²) 最大输出功率 (P_m) 为 30 W,发电效率 (η) 为 16.5%。在 200 ~ 1 200 nm 波段具有较好的透光性高纯硼硅酸盐玻璃 (秦皇岛众和有限公司生产) 作为流道盖板,微型泵 (流量为 2.8 L/min,额定功率为 6 W) 推动污水循环流动,V 型聚光器所使用的反射镜为抛光镜面铝,对太阳光有较高的反射率。为了与非聚光 SOLWAT 系统的性能进行对比,建立了非聚光 SOLWAT 系统;同时将相同型号单晶硅电池组件作为参比系统,与 SOLWAT 系统的电性能进行对比分析。

1.2.2 模拟污染物与催化剂

选择有机染料酸性红 AR26 (Acid Red 26, TCI)

为模拟污染物。AR26 是一种具有单偶氮结构的芳香族化合物,颜色为深红色,主要用于染料和生物染色。催化剂是德固赛公司生产的 TiO₂ 纳米颗粒 P25,平均粒径为 21 nm,比表面积为 50 m²/g,锐钛矿与金红石 2 种晶型的比例为 4:1,实验中考察的催化剂质量浓度分别为 0.1、0.15 g/L 和 0.2 g/L。

2 光伏-光催化性能测试

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,其中总辐射表 (300 ~ 3 000 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;利用温度传感器 (Pt100) 监测电池板以及污水的温度;3 个分流电阻器 (型号 2A-100 mV) 用于检测 3 块电池组件的输出短路电流。以上数据均由 1 台数据记录仪 (DI-710 型,美国康泰公司生产) 实时采集,采样间隔为 10 s。3 块电池组件的 I-V 曲线由 I-V 记录仪 (DS-100c 型,美国 Daystar 公司生产) 实时采集,采样间隔为 5 min。

2.2 样品采集与检测

首先,将定量的酸性红和 TiO₂ 溶于 16 L 去离子水中,并等分成 2 份,并在避光条件下充分搅拌 40 min 使其达到吸附平衡;然后,将 2 份 8 L 的模拟废水分别通入聚光和非聚光 SOLWAT 系统的水槽中,开启水泵,在避光条件下使系统运行 10 min,稳定后开始实验。

每隔一定时间采样并避光保存,然后在 12 000 r/min 离心取上清液通过 0.45 μm 纤维素膜过滤,滤液即为待测样品。利用紫外-可见分光光度计检测样品在最大吸收波长处吸光度,测定污染物的浓度。

(上接第 72 页)

- [9] Mendes A A, Freitas L, DE Carvalho A K, *et al.* Immobilization of a Commercial Lipase from *Penicillium camembertii* (Lipase G) by Different Strategies [J]. *Enzyme Research*, 2010, 2011: 967239 - 967239.
- [10] 钱俊青, 蒋盛蓝, 秦德怀, 等. 214 型离子交换树脂固定化假丝酵母脂肪酶的研究 [J]. *浙江工业大学学报*, 2013, 41 (3): 244 - 249.
- [11] 崔培梧, 黎继烈, 肖作为, 等. 环氧树脂树脂固定化青霉菌柚苷酶的工艺条件 [J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40 (5): 87 - 92.
- [12] 李全文, 严东, 侯杰, 等. 纳米 Fe₃O₄ 协同海藻酸钠固定化桑叶多酚氧化酶 [J]. *现代化工*, 2012, 32 (10): 58 - 61.
- [13] Torres P, Batista-viera F. Immobilization of β-galactosidase from Ba-

cillus circulans onto epoxy-activated acrylic supports [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2012, 74 (3/4): 230 - 235.

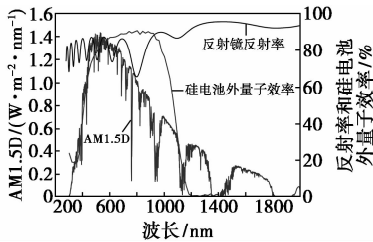
- [14] Liu H, Liu J, Tan B, *et al.* Covalent immobilization of *Kluyveromyces fragilis* beta-galactosidase on magnetic nanosized epoxy support for synthesis of galacto-oligosaccharide [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2012, 35 (8): 1287 - 1295.
- [15] Blanco R M, Calvete J J, Guisan J M. Immobilization-stabilization of enzymes. Variables that control the intensity of the trypsin (amine)-agarose (aldehyde) multipoint attachment [J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 1989, 11 (6): 353 - 359.
- [16] Fessner W D, Turner N J, Wang M X. Biocatalysis-A Gateway to Industrial Biotechnology [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353 (13): 2189 - 2190. ■

3 结果与讨论

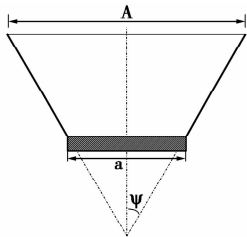
3.1 系统光学性能

3.1.1 理论聚光比

利用美国安捷伦公司生产的 Cary 5000 分光光度计测得抛光镜面铝的反射率曲线如图 2(a) 所示。



(a) 抛光镜面铝的反射率曲线



(b) V型聚光器几何结构

图2 V型聚光器的特性参数图

抛光镜面铝平均反射率 R 为:

$$R = \left[\sum_{\lambda=280}^{1200} R(\lambda)E(\lambda)\lambda \right] / \left[\sum_{\lambda=280}^{1200} E(\lambda)\lambda \right] \quad (1)$$

式中: λ 为波长, nm; $R(\lambda)$ 为不同波长下抛光镜面铝的反射率, nm^{-1} ; $E(\lambda)$ 为 AM1.5 不同波长下的光谱辐照度, $\text{W}/(\text{m}^{-2} \cdot \text{nm})$ 。

经计算得 R 为 82.1%。

V型聚光器采用双轴跟踪, 保证其表面光强分布均匀, 太阳光线在反射镜表面只反射 1 次, 聚光器的几何聚光比 C 为:

$$C = A/a = 1 + 2R\cos\psi \quad (2)$$

式中: A 为槽开口的宽度, m; a 为接收器的宽度, m; ψ 为槽角, 角度为 30° 。

V型聚光器的几何结构如图 2(b) 所示, 经计算得 C 等于 2.64。

3.1.2 不同催化质量浓度下系统光学损失计算

在低倍光强条件下, 短路电流与光照强度成正比, 为了对比不同辐照条件下的系统短路电流, 需要将短路电流折算成辐照度为 $1000 \text{ W}/\text{m}^2$ 下的标准化短路电流。

在 SOLAWT 系统的流道中充满去离子水, 并加入不同质量浓度的催化剂, 通过比较不同催化剂质量浓度 (c_T) 下电池组件与参比系统的标准化短路电流, 即得光在电池响应波段的透过率, 结果如图 3 所

示。从图 3 中可以看出, 随着催化剂质量浓度的增加, 光透过率逐渐变小, 这主要是由于催化剂质量浓度的增加, 增强了其对光的散射和吸收作用。当催化剂质量浓度为 $0.2 \text{ g}/\text{L}$ 时, 光的透过率只有 65%。

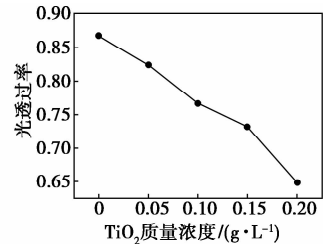
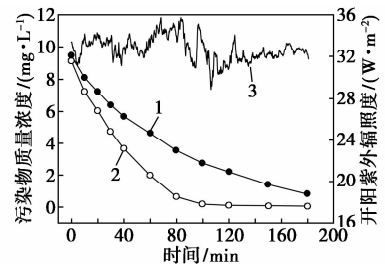


图3 不同催化剂质量浓度下系统光透过率

3.2 系统光催化性能对比分析

3.2.1 不同催化剂质量浓度下系统降解速率

催化剂质量浓度为 $0.15 \text{ g}/\text{L}$ 时, 非聚光和聚光 SOLWAT 系统中酸性红的降解速率对比如图 4 所示。由图 4 可以看出, 聚光条件下污染物降解速率比非聚光条件下要快。



1—聚光; 2—非聚光; 3—太阳紫外辐照度

图4 催化剂质量浓度为 $0.15 \text{ g}/\text{L}$ 时模拟污染物的降解曲线

不同催化剂质量浓度下非聚光和聚光 SOLWAT 系统的污染物完全降解时间和时间减少百分比如表 1 所示。由表 1 可以看出, 随着催化剂质量浓度的增加, 非聚光和聚光系统的完全降解时间均缩短了。

表1 非聚光和聚光系统污染物完全降解时间对比

催化剂质量浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	非聚光降解 时间/min	聚光降解 时间/min	相对非聚光 减少百分比/%
0.10	190	100	47.4
0.15	160	60	62.5
0.20	60	40	33.3

3.2.2 光催化反应动力学分析

光催化反应速率主要是由催化剂质量浓度、初始污染物质量浓度、光强、pH 和温度决定的。当光强不是很大时, 反应速率与光强近似呈线性关系及常规反应动力学拟合方法的公式分别为:

$$r = k'W_{UV} \quad (3)$$

$$r = -(dc_A/dt) = kc_A^n \quad (4)$$

式中： r 为反应速率； c_A 为样品质量浓度，mg/L； c_0 为模拟污染物的初始质量浓度，mg/L； k' 为反应速率与光强的关系常数； k 为反应速率常数； W_{UV} 为紫外辐照度， W/m^2 。

户外实验条件下，太阳光时刻在变化，故对式(4)进行变形得式(5)，通过累积紫外辐照量与污染物质量浓度得到反应动力学的反应速率常数 k_{app} ：

$$-(dc_A/dQ_{UV}) = kc_A/W_{UV} = k_{app}c_A^n \quad (5)$$

式中： k_{app} 为表观反应速率常数； Q_{UV} 为累积紫外辐照量， J/m^2 。

由式(3)~式(5)可得，在太阳下光催化反应速率和反应速率常数的表达式为：

$$r_1 = k'W_{UV} = k_1c_A^n \quad (6)$$

$$-(dc_A/dQ_{UV}) = k_1c_A^n/W_{UV} = K_1c_A^n \quad (7)$$

式中： k_1 为一个太阳下的反应速率常数； K_1 为一个太阳下的表观反应速率常数。

在 V 型聚光下，光催化反应速率和反应速率常数的表达式为：

$$r_2 = k' \times CW_{UV} = k_2c_A^n \quad (8)$$

$$-(dc_A/CdQ_{UV}) = k_2c_A^n/CW_{UV} = K_2c_A^n \quad (9)$$

式中： k_2 为 V 型聚光下的反应速率常数； K_2 为 V 型聚光下的表观反应速率常数。

由式(6)和式(8)可得：

$$C = k_2/k_1 \quad (10)$$

则式(10)变形得：

$$-(dc_A/dQ_{UV}) = C(Ck_1c_A^n/CW_{UV}) = CK_1c_A^n \quad (11)$$

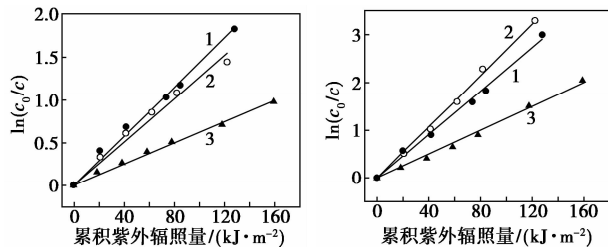
最后根据式(7)和式(11)可推出不同光强下反应速率常数的关系式为：

$$K_2 = CK_1 \quad (12)$$

由此可得，当光强不高时，不同光强下的反应速率常数之比等于光强之比。

聚光和非聚光条件下反应动力学拟合结果如图 5 所示。结果表明均符合一级反应动力学。不同催化剂质量浓度和光强下反应动力学常数对比如表 2 所示。由表 2 可以看出，在非聚光条件下，反应动力学常数随着催化剂质量浓度的增加而增加，但增加的幅度随着催化剂质量浓度的增加而减小；而在聚光条件下，反应动力学常数随着催化剂质量浓度的增加先增加后减小。这是因为随着催化剂质量浓度的增加，其对光的吸收和散射也会增加，所以，当催化剂增加到一定量时继续增加反而会降低反应速率。由于在聚光条件下，光的损失更大，所以在催

剂质量浓度为 0.2 g/L 时，光催化反应速率开始减小。



(a) 非聚光条件下反应动力学拟合 (b) 聚光条件下反应动力学拟合

1—0.2 g/L; 2—0.15 g/L; 3—0.1 g/L

图 5 不同催化剂质量浓度下反应动力学拟合

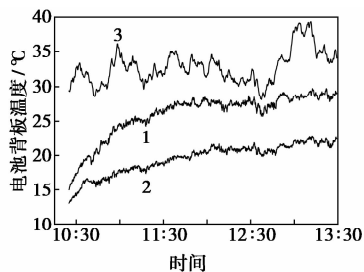
表 2 不同催化剂质量浓度下反应动力学常数对比

催化剂质量浓度/ (g·L ⁻¹)	非聚光 k_{app}	聚光 k_{app}	聚光与非聚光 k_{app} 之比
0.10	0.00622	0.01248	2.01
0.15	0.01265	0.02673	2.11
0.20	0.01433	0.02268	1.58

3.3 系统光伏发电性能对比分析

3.3.1 电池组件工作温度

户外实验条件下不同系统中电池组件的工作温度对比如图 6 所示。由图 6 可以看出，SOLWAT 系统中电池组件的温度都比参比系统低。由于污水本身的温度会升高继而使电池温度升高，特别是在聚光条件下电池温升会更明显，所以，在聚光 SOLWAT 系统中增加了进行二次换热的换热器。



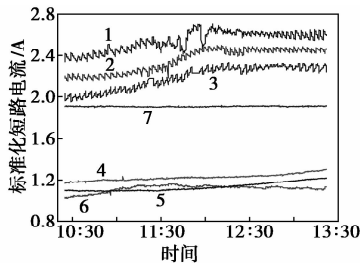
1—非聚光电池; 2—聚光电池; 3—参比电池

图 6 电池组件的工作温度对比图

3.3.2 不同催化剂质量浓度下短路电流对比

不同催化剂质量浓度和光强下 SOLWAT 系统中的电池标准化短路电流如图 7 所示。从图 7 中可以看出，随着酸性红的不断降解，聚光 SOLWAT 系统的短路电流迅速增加，而非聚光短路电流增加缓慢，这是因为在聚光条件下酸性红降解速率比非聚光的大，使得流道中流体的透过率增大的也快。在

几何聚光比为 2.64 时,聚光系统短路电流略大于参比电池系统,是参比系统的 2 倍多。



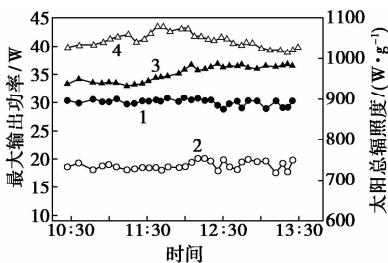
1—聚光 0.1;2—聚光 0.15;3—聚光 0.2;4—非聚光 0.1;
5—非聚光 0.15;6—非聚光 0.2;7—参比系统

图 7 不同催化剂质量浓度下系统短路电流对比

3.3.3 不同催化剂质量浓度下最大输出功率对比

各系统电池在催化剂质量浓度为 0.2 g/L 时最大输出功率对比图如图 8 所示。由图 8 可以看出,最大输出功率随时间变化的趋势与系统标准化短路电流的变化相同。由式(13)分析可知,开路电压主要受温度影响较大,光强对其影响较小,而 SOLWAT 系统降解污染物过程中,到达电池组件的光强会有增加,但电池工作温度变化不大,所以最大输出功率主要受短路电流的影响。虽然流道中的流体吸收和散射了一部分太阳光,但是 V 型聚光系统的最大输出功率大于参比系统,大约是非聚光的 2 倍。

$$P_m = V_m \times I_m = V_{OC} \times I_{SC} \times FF \quad (13)$$



1—参比;2—非聚光;3—聚光;4—太阳光辐照度

图 8 催化剂质量浓度为 0.2 g/L 时最大输出功率对比

4 结论

V 型聚光 SOLWAT 系统具有较高的光催化反应速率和光伏发电量,能够实现自供给运转。随着催化剂质量浓度的增加,SOLWAT 系统的完全降解时间均随催化剂质量浓度的增加而缩短,相同条件下与非聚光系统相比,V 型聚光系统完全降解时间缩短了 33%~63%。反应动力学拟合结果显示均符合一级反应,随着催化剂质量浓度的增加,非聚光系统的反应动力学常数逐渐增加,而聚光的反应动

力学常数是先增加后减小,并且是非聚光的 2 倍左右。

流道中流体的存在使非聚光和聚光 SOLWAT 系统能在较低的温度下工作,虽然流道中的流体吸收和散射了一部分太阳光,但是 V 型聚光系统的最大输出功率大约是非聚光的 2 倍,输出电量不仅能满足系统的自运转,过量的电还能储存起来。

参考文献

- [1] 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: 1-12.
- [2] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visiblelight photocatalysis in nitrogendoped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [3] 张爱勇, 肖羽堂, 吕晓龙, 等. 光催化膜反应器在污水处理中的应用研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26(10): 25-30.
- [4] Alessandri I. Enhancing raman scattering without plasmons; unprecedented sensitivity achieved by TiO₂ shell-based resonators[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 5541-5544.
- [5] Vivar M, Skryabin I, Everett V, et al. A concept for a hybrid solar water purification and photovoltaic system[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94: 1772-1782.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Wang Z, Wang Y, Vivar M, et al. Photovoltaic and photocatalytic performance study of SOLWAT system for the degradation of Methylene Blue, Acid Red 26 and 4-Chlorophenol[J]. Applied Energy, 2014, 120: 1-10.
- [9] Minero C, Pelizzetti E, Malato S, et al. Large solar plant photocatalytic water decontamination; Degradation of pentachlorophenol[J]. Chemosphere, 1993, 26: 2103-2119.
- [10] Fraidenraich N. Design procedure of V-trough cavities for photovoltaic systems[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 1998, 6: 43-54.
- [11] Solanki C S, Sangani C S, Gunashekar D, et al. Enhanced heat dissipation of V-trough PV modules for better performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92: 1634-1638.
- [12] 朱健, 杨祝红, 李伟, 等. 非均相光催化水处理管式反应器的放大设计[J]. 现代化工, 2005, 25(5): 55-58.
- [13] Sangani C S, Solanki C S. Experimental evaluation of V-trough (2 suns) PV concentrator system using commercial PV modules[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91: 453-459. ■