

废水处理光催化反应器研究进展

张凌云 张东翔 黎汉生

(北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

摘要 综述近年来在废水处理过程中光催化反应器的研究现状。根据光催化反应器中的光催化剂存在形式及应用情况,将反应器分成悬浮式、负载式和耦合式三类,并系统地介绍了这三类反应器的结构、性能及其在应用中的优缺点,提出了废水处理中光催化反应器研究与设计所面临的问题及发展方向。

关键词 废水处理;光催化反应器;光催化氧化

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2006)04-0006-05

Development of photocatalytic reactor in wastewater treatment

ZHANG Ling-yun, ZHANG Dong-xiang, LI Han-sheng

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract The research of photocatalytic oxidation technique in the treatment of wastewater was reviewed. According to the types and application of photocatalyst, the reactors were divided into three categories, i. e. suspended, supported, and coupling types. The structure, characters, advantages, and disadvantages in the application of the three kinds of photocatalytic reactors were systematically discussed. At last the problems and development directions in the research and design of photocatalytic reactors were pointed out.

Key words wastewater treatment; photocatalytic reactor; photocatalytic oxidation

目前采用生物处理法和化学氧化法等方法处理废水都有很大的局限性,如成本高、处理不彻底。自报道在紫外光照射下发生光催化氧化反应降解难降解有机化合物以来,许多研究者投入到此类高级化学氧化技术的研究中,但大规模工业化应用极少,最主要的问题在于缺少合适的高效光催化反应器。

笔者综述了近年来在废水处理中光催化反应器的研究现状。根据反应器中光催化剂的存在形式及应用情况,将反应器分为悬浮式、负载式和耦合式三大类,分别对这三类反应器进行分析对比,探讨符合工业化生产要求的光催化反应器形式,为高效低廉的有机废水处理设计提供相应的发展方向。

1 悬浮式光催化反应器

悬浮式反应器是将催化剂直接加入待处理的废水中,通过搅拌,使之分散均匀,其催化剂表面积与

反应器有效体积比很高,同时反应液和催化剂之间几乎不存在质量传递的限制,因而光催化降解效率高^[1],受到研究者们广泛关注,相继开发出各类形式的悬浮式反应器,如鼓泡床式、降膜式、复合抛物线式等,用以提高光的利用率和催化效率。

1.1 悬浮式鼓泡床反应器

对于悬浮式反应器,Kamble 研究小组^[2]进行了有益的尝试。他们设计了一种新型由硅玻璃制成的鼓泡床式反应器(图 1)。底部设有空气分布器,侧面有高 3.0 m、表面积 6.0 m² 的抛物线型反光镜用于聚光。该反应器的最大特点在于气体分布器的附近设有陶瓷过滤设备。由于此处存在相当高的液体循环运动所产生的剪切力,避免了催化剂在反应器底部的沉积,可使催化剂保留在反应器中。该研究小组用这种反应器与间歇式反应器对水溶液中的苯磺酸降解进行对比试验,证实了这种反应器优良处

理效果。

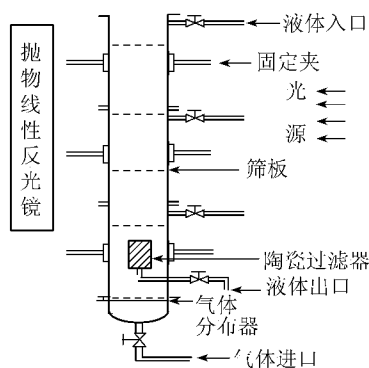


图 1 鼓泡床式反应器

1.2 降膜式反应器

降膜式反应器是一种非常有效的反应器形式。一般反应器主体为一个圆管,管内垂直放置一根带有套管的紫外灯,废水由泵输入,自上而下成膜状流过柱体,整个反应器降解废水的效果很好。但此反应器存在着膜厚度难以控制和不易利用自然光的缺点。Puma 等^[3]进行改进,在反应器的中心设置特殊喷嘴,利用它喷出液膜。光源位于喷嘴的上方,可以使用自然光或人工光。这种反应器相比普通的降膜反应器液体薄膜厚度和光源可控,提高了光效率,且不需要通入氧气。

1.3 复合抛物型反应器(CPCR)

PSA 公司建造了复合抛物型反应器^[4],由 6 个处理单元相互连接组成,置放在倾斜角为 37°的固定的平板上。其中,有 8 个平行的 CPC 反射部件(长和宽均为 1.22 m,材料为抛光铝箔),反应器管壁可以透过紫外光。CPCR 反应器是一种非聚光式反应器,其最大特点在于其反光镜,通常由 2 个半圆柱形抛物面并排组成,可以充分利用光源中的紫外部分。此反应器光利用率高,但需投入光捕捉设备,增加了成本。

采用悬浮式反应器处理废水后,需将催化剂与水分离。为了充分提高催化剂和光利用率,催化剂需非常细小,有时为纳米光催化剂。然而常规分离方法难以将催化剂分离,从而成为制约悬浮式反应器工程放大的关键因素之一。研究者们正致力于开发新型催化剂体系,如纳米磁性光催化剂^[5-6],其既可以满足高效光催化剂的要求,又易于利用外加磁场将催化剂分离后循环利用,大大简化了分离过程,减少了处理成本。此方案是悬浮式光催化反应器应用的重要发展方向。

2 负载式光催化反应器

针对悬浮式反应器中催化剂难以分离的缺点,研究者提出了许多改进办法,其中将光催化剂负载于反应器上是行之有效的方法之一。该型反应器亦

可称为固定床式,即通过物理和化学方法将催化剂粉末固定在较大连续表面积的载体上,反应液在表面连续流过。

2.1 管式反应器

管式反应器是目前研究最多的一种反应器。Wang 等^[7]设计了一种管内壁和四个外壁均涂有 TiO₂ 薄膜层的管式反应器。研究发现,光源不仅对包容自身的玻璃管上催化剂起作用,而且对邻近的光催化剂也起激活作用,提高了光的利用效率。Hong 等^[8]用管式反应器对染料废水进行研究,其和生物处理废水相结合时,虽然涂在管内壁的 TiO₂ 对微生物的生长特性有一定的影响,但光催化反应能有效控制蓝藻的粘附,提高光合细菌的脱色率。

2.2 旋转式光催化反应器

为了使光催化处理废水可工业化,必然需要以自然光为光源。ToYoda 等^[9]开发了一种不需通入氧气且可直接利用自然光的反应器。其表面为涂有水玻璃层的玻璃管,外表面负载有金属掺杂型催化剂。操作时玻璃管约 40% 的表面被浸渍在待处理的污水中,以一定转速沿管壁方向转动。由于黏性剪切作用,在管壁形成连续薄膜。Yatmaz 等^[10]则将光催化剂负载于旋转盘外表面,污水从旋转盘的中心流出。由于旋转盘不断旋转,在其表面形成放射线状均匀液膜,可充分利用光能。张桂兰等^[11]设计了一种独特的圆筒形旋转式反应器。此反应器用轴承固定,由皮带轮带动旋转,中间放置光源,TiO₂ 膜负载在圆筒内壁,废水由导管引入,在内壁成膜,废液受光均匀且避免污染灯管。

2.3 光纤维式反应器

光学纤维束反应器是 Peill 等^[12]研究开发的,使用了外负载有 TiO₂ 的光学纤维束。用光导纤维为介质,紫外光从光纤一端导入,在光纤内不断发生反射和折射,使催化剂激活,废液在催化剂外部流动并发生降解反应。采用光纤维可以将光引入到反应器中,但光通过光纤传播时,最大传播的距离很短(10~15 cm)。采用全反射光纤反应器时,光在催化剂层发生全反射,避免了光能的损耗,光利用率大大提高。光学纤维束反应器为远程处理污染物提供了可能,但光纤成本高且易发生断裂,催化剂负载困难。为解决这些问题,Ray 等^[13-14]研制了多管式反应器和灯管式反应器。多管式反应器是用中空石英玻璃代替光纤束(图 2),从而克服光纤束不易加工的不足,可是石英管依然不宜过长。灯管式反应器克服了此缺点,将催化剂直接负载在灯管上,流体从灯管上流过,具有光纤反应器的优点,但灯管的使用寿命短且造价太高。将新型灯管放置于中空石

英管内,管外表面负载催化剂,可克服灯管式反应器的缺点,但仍存在能量消耗大、制作成本高、操作过程复杂等缺点。

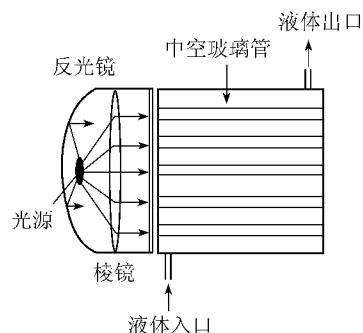


图2 多管式中空纤维石英玻璃反应器

从前述研究结果发现,在开发光催化反应器时,除需考虑常规反应器特性(如传质等因素)外,还需着重关注催化剂和光的有效利用率、反应器的制造难易和成本等。悬浮式反应器形式简单,易于建造,但催化剂的分离成为该反应器工程放大的“瓶颈”。高效且易于回收的新型光催化剂的成功开发将有利于解决此问题。负载式反应器的催化剂无需分离,但光催化剂负载量以及牢固程度直接影响光催化效率和设备的稳定性。目前,负载式反应器的催化剂负载量远低于悬浮式反应器中催化剂的负荷量,因而对废水的处理能力很低。高活性且高稳定性的负载型光催化剂的开发是目前负载式反应器设计的重要研究领域之一。另外,负载式反应器内催化剂层传递的限制是制约其大规模工业化应用的又一重要因素。

3 耦合式反应器

TiO_2 光催化反应过程中的主要问题在于量子效率太低,如何提高光催化效率一直是人们关注的重点。光激活半导体产生光生电子和光生空穴,除分别与催化剂表面吸附中心上的电子供体和电子受体进行化学反应生成 $\cdot\text{OH}$ 以及 $\text{O}_2\cdot$ 等自由基外,还会发生简单复合。提高量子效率的根本途径在于阻止光生电子和空穴发生简单复合。通常采用 O_3 或 H_2O_2 去阻止重组,但仅能阻止在半导体表面的重组,却无法阻止内部的电子-空穴对重组。近年来,研究者采用光电耦合、光超声耦合以及光催化与膜技术耦合等方式,有效地使光生电子更易离开催化剂的表面,提高处理废水的能力。因此,对相应的耦合反应器的研究也日益成为目前的前沿领域。

3.1 光电耦合式反应器

光电耦合式反应器是一种比较有效的处理污水的方式。目前这种反应器的形式可分为二维和三维。

二维光电耦合式反应器通常以 TiO_2 或 TiO_2 复

合电极为工作电极,在工作电极上施加阳极偏压,使光生电子更易离开催化剂的表面。这种反应器一般为一个透明的圆筒体,电极和废水放在筒中,光源可放在筒体的内侧、外侧或上方,采用间歇式操作^[15-16]。曹长春等^[17]设计了一种由紫外灯和负载有催化剂的铝板组成的二维反应器。铝板位于反应器的中部,在反应器上下两端施加电场。利用这种设计处理废水明显优于一般的光催化降解。

Christensen等^[18]设计了一种二维套管式反应器,在内外套管中间为套管式 TiO_2 工作电极和Ni辅助电极。实验表明,这种反应器的效率比单一光催化氧化反应要高得多。可见,二维光电耦合克服了普通光催化氧化反应易复合的缺陷,效率较高。但是,由于受催化剂膜电极单位活性面积的限制,在技术上很难大规模提高电子空穴的产率,使得实际应用受到限制。

对三维光电耦合式反应器的研究,主要有单槽式和双槽式之分。单槽与双槽区别在于将工作电极(WE)、参比电极(SCE)和对电极(CE)是否放在一个反应池中。吴合进等^[19]设计了一种填料式光电耦合反应器,其电极室由颗粒状 TiO_2 光催化剂填充,在催化剂的下部放置阳极电板,上部的阴极电板和催化剂间用绝缘材料隔开。实验发现,电解反应和光催化反应中苯酚的降解率分别为10%和33.6%,而光电组合催化过程中苯酚的降解率为82.8%。王海燕等^[20]设计了一种工作电极与对电极采用内外同心圆柱形的布置方式的反应器,试验结果也证明了光电存在着明显的协同作用。Selcuk等^[21]研究了三维双槽式光电催化反应器,将 TiO_2 光电极(WE)和Pt(CE)放在阳极槽和阴极槽中,中间用纳滤膜隔开,用染料处理,矿化率可达70%。Leng等^[22]以 TiO_2/Ti 作光阳极,石墨为对比电极,两槽之间用砂芯隔开,较全面地研究了双槽式反应器,在阳极槽降解污染物效果良好。同时发现,在阴极槽中通入氧气能产生一定量的 H_2O_2 ,可加速污染物光催化降解过程,因此在相同的条件下,单槽的光电催化反应速率高于双槽。

An等^[23-24]在研究三维光电催化反应器的基础上,将多相三维电极技术与多相光催化技术相结合,设计了多种新型的多相三维电极电助光电耦合反应器(图3)。所设计的反应器采用悬浮式和负载式。实验表明,在100 min光催化降解喹啉为40%,而光电式反应器能达到90%。

光电耦合式反应器的光催化降解有机污染物具有高效、处理彻底和无二次污染等优点,但也存在着一些问题,如耗能大,受电极的限制不易大规模工业

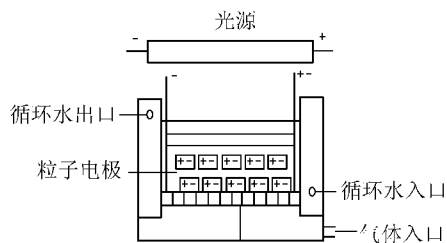


图3 三维悬浮式光电耦合反应器

化。目前的研究基本还集中在实验室阶段,光电特性研究和动力学研究还处在起步阶段。

3.2 光超声耦合式反应器

近年来,国内外一些学者研究发现^[25],超声波的空化作用对分解有机污染物具有强大的潜力,超声与光催化耦合会大大提高反应速率。目前国内外对这种反应器研究还处于起步阶段,只是在普通悬浮式光催化反应器中添加一个超声波发生器,研究在有超声波存在时光催化降解废水的效果^[26]。何兵等^[27]对光超声耦合式反应器中甲基橙废水进行处理,研究发现,2.5 h内光超声降解甲基橙可达90%以上,而用光催化氧化法和超声法仅为70%和10%左右。

3.3 光膜耦合式反应器

目前,光膜耦合式反应器有两种方式。研究较多的是光催化技术和膜分离技术联合(图4)^[28],其优点在于不需要再对催化剂进行分离,可以间歇式操作,也可以连续式操作,缺点则是,无法利用膜的特性对光催化起作用,而且不易将催化剂分离完全。另一种是将光催化剂直接负载于膜上,形成光催化固定床式膜反应器^[29-30],其优点是光催化剂可在膜孔的内外表面发生光催化降解反应。由于膜孔内外含有大量的氢氧自由基,因而大大加快了反应的进程;又可以利用膜所具有的单向渗透性,得到由氢氧根自由基形成的持久稳定的电流,因而可以大大加快降解废水的速率。

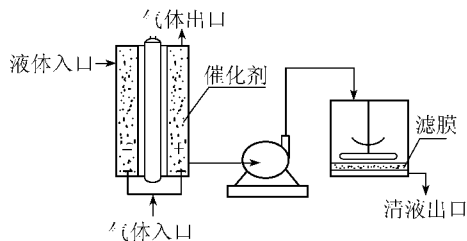


图4 光膜悬浮耦合式反应器

4 结 语

光催化反应器的研究与设计是光催化氧化法实用化过程中需要解决的焦点问题之一,已日益引起人们的重视。但从以上介绍的研究结果可知,光催

化反应器的研究目前还基本局限于实验室,进入工业化应用还存在大量问题需要解决。从本质上说,反应器的设计就是要使光催化反应不仅在技术上同时也在经济上也具有可行性,这还需要大量系统的试验研究和经济可行性分析,以促进光催化反应器的模拟和设计方法的建立和完善。另外,光能与电能、超声波等能源以及膜技术等过程耦合开发新型的耦合式光催化反应器将是未来发展方向。可以预见,随着科学技术的发展,各种研究的深入,经济成本必然会下降,光催化反应器的系统研究和工业化正指日可待。

参考文献:

- [1] DIJKSTRA M F J, MICHORIUS A, BUWALDA H, et al. Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation [J]. *Catalysis Today*, 2001, 66: 487-494.
- [2] KAMBLE S P, SAWANT S B, PANGARKAR V G. Novel solar-based photocatalytic reactor for degradation of refractory pollutants [J]. *AIChE Journal*, 2004, 50: 1647-1650.
- [3] PUMA G L, YUE P L. The modeling of a fountain photocatalytic reactor with a parabolic profile [J]. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 721-726.
- [4] MALATO S, BLANCO J, VIDAL A, et al. Photocatalysis with solar at a pilot-plant scale: an overview [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, 37: 1-15.
- [5] 陈金媛, 彭图治. 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化复合材料的制备及性能 [J]. *化学学报*, 2004, 62(20): 2093-2097.
- [6] SHCHUKIN D G, USTINOVICH E A, SVIRIDOV D V, et al. Titanium and iron oxide-based magnetic photocatalysts for oxidation of organic compounds and sulfur dioxide [J]. *High Energy Chemistry*, 2004, 38(3): 167-173.
- [7] WANG S, SHIRAISHI F, NAKANO K. Decomposition of formic acid in a photocatalytic reaction with a parallel array of four light sources [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2002, 77: 805-810.
- [8] HONG J, OTAKI M. Effects of photocatalysis on biological decolorization reactor and biological activity of isolated photosynthetic bacteria [J]. *J of Bioscience and Bioengineering*, 2003, 96(3): 298-303.
- [9] TOYODA A, ZHANG L, KANKI T, et al. Degradation of phenol in aqueous solution by TiO_2 photocatalyst coated rotating-drum reactor [J]. *J Chem Eng Japan*, 2000, 33(1): 188-191.
- [10] YATMAZ H C, WALLIS C, HOWARTH C R. The Spinning disreactor studies on a novel TiO_2 photocatalytic reactor [J]. *Chemosphere*, 2002, 42: 397-403.
- [11] 张桂兰, 全雯, 杨凤林, 等. 染料废水在旋转式光催化反应器中的降解研究 [J]. *环境科学*, 1999, 20(3): 79-81.
- [12] PEILL N J. TiO_2 -coated fiber optic cable reactor: 美国, 5875384 [P]. 1999-02-23.

- [13] RAY A K. Design ,modeling and experimentation of a new larger-scale photocatalytic reactor for water treatment[J]. Chem Eng Sci ,1999 ,54 3113-3125.
- [14] PERIYATHAMBY U ,RAY A K. Computer simulation of a novel photocatalytic reactor using distributive computing environmen[J]. Chem Eng Technol ,1999 22 881-886.
- [15] 刘惠岭 ,周定 ,李湘中 ,等 . 网状 TiO_2/Ti 电极的制备及染料的光电催化降解[J]. 哈尔滨工业大学学报 ,2002 ,34 (6) 789-793.
- [16] CARNEIRO P A ,MARLY E ,OSUGI M E ,et al. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes[J]. Electrochimica Acta , 2004 49 3807-3820.
- [17] 曹长春 ,蒋展鹏 ,余刚 ,等 . TiO_2 薄膜光电协同催化氧化降解活性艳红[J]. 环境科学 ,2002 23(6) :108-110.
- [18] CHRISTENSEN P A ,CURTIS T P ,EGERTON T A ,et al. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B : Environmental 2003 41 371-386.
- [19] 吴合进 ,吴鸣 ,谢茂松 ,等 . 增强型电场协助光催化降解永久污染物[J]. 催化学报 ,2000 21(5) 399-403.
- [20] 王海燕 ,蒋展鹏 ,余刚 ,等 . 光电协同催化氧化苯甲酸的实验研究 . 环境科学 ,2004 25(1) 25-29.
- [21] SELCUK H ,SENE J J ,ZANONI M V B ,et al. Behavior of bromide in the photoelectrocatalytic process and bromine generation using nanoporous titanium dioxide thin-film electrodes[J]. Chemosphere 2004 54 969-974.
- [22] LENG W H ,ZHANG Z ,ZHANG J Q. Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO_2/Ti electrode thermally formed at 6 000 $^{\circ}\text{C}$ [J]. J. of Molecular Catalysis A :Chem , 2003 206 239-252.
- [23] AN T C ,LI Y ,ZHU X. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor[J]. J Photochem Photobiol A :Chem 2002 ,152 :155-165.
- [24] AN T C ,ZHANG W B ,XIAO X ,et al. Photoelectrocatalytic degradation of quinoline with a novel three-dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry 2004 ,161 :233 -242.
- [25] 王桂华 ,尹平河 ,赵冷 ,等 . 超声波辅助光催化降解印染废水的研究[J]. 工业水处理 ,2004 24(4) 42-45.
- [26] NAKAJIMA A ,TANAKA M ,KAMESHIMA Y ,et al. Sonophotocatalytic destruction of 1 ,4 - dioxane in aqueous systems by HF-treated TiO_2 powder [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry ,2004 ,167 :75-79.
- [27] 何兵 ,范益群 ,徐南平 . 超声 - 光催化氧化联合降解甲基橙的研究[J]. 合肥工业大学学报 ,2003 ,26(4) :585-587.
- [28] DRIOLI E ,PALMISANO L ,SCHIAVELLO M. Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water[J]. Catalysis Today 2001 67 273-279.
- [29] MOLINARI R ,BORGESSE M ,DRIOLI E ,et al. Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water[J]. Catalysis Today , 2001 75 :77-85.
- [30] TSURU T ,KANNO T ,YOSHIOKA T ,et al. A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes[J]. Catalysis Today 2003 82 41-48.

(收稿日期 2005-05-11 编辑 傅伟群)

全国中文核心期刊 中国科技核心期刊

2007 年《水资源保护》征订启事

双月刊 8 元/期 全年 48 元

邮发代码 28 - 298 每逢单月 30 日出版

《水资源保护》是由环境水利研究会与河海大学共同主办的以技术性为主 , 兼顾学术性和管理性的技术性期刊。本刊 1985 年创刊 , 是全国唯一的水资源保护方面的专业性期刊 , 国内外公开发行人。本刊主要刊登与水资源保护有关的科技政策、综述述评、研究探讨、工程技术及措施、成果推广及经验交流 , 专题讲座、国外动态、书刊评介、科技简讯 , 水资源管理、评价、监测、优化配置 , 节水技术 , 水环境污染控制以及水环境监测仪器研制等方面的文章。近几年 , 本刊重点关注与水有关的生态环境和生态城市建设领域中的研究方向 , 新增水处理技术、清洁生产、防治技术、环境工程、生态环境、城市水环境治理等内容。

主要读者对象 : 全国从事水资源保护工作的水利界、环保界相关科研、设计单位的工程技术人员、科研人员、管理人员及大专院校师生。

本刊热忱欢迎新、老订户订阅。订阅方式 : 邮局订购 , 亦可直接与编辑部联系邮汇或信汇 , 款到后即开具正式发票。

编辑部地址 : 210098 南京市西康路 1 号 联系电话 (025) 83786642 传真 (025) 83786642
电子信箱 : bh@hhu.edu.cn 网络地址 : http://kbb.hhu.edu.cn 开户行 : 南京工行宁海路分理处
银行账号 : 4301011409001024513 收款单位 : 河海大学 (请注明订阅《水资源保护》)