

多相光催化水处理技术发展过程中反应器研究的现状及发展趋势

邢核,王怡中(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京 100085, E-mail: xhello@263.net)

摘要:根据多相光催化反应器的发展历史,将多相光催化反应器分为传统的反应器、以机理研究为目的的反应器和以实用化研究为目的的反应器,着重介绍了以实用化研究为目的的多相光催化反应器近年来在国内外的研制及应用情况。阐明了新型多相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关键问题之一,论述了目前存在的问题以及今后的发展方向。

关键词:多相光催化氧化;反应器;水处理

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)04-05-0123

Development of the Heterogeneous Photocatalytic Reactor in Water Treatment

He Xing, Yizhong Wang(SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: xhello@263.net)

Abstract:Based on the history and the functions of the heterogenous photocatalytic reactors, three categories were discussed. The emphasis was put on the employment of the reactors designed for the practice in recent years. It was pointed out that the study and the design of the reactors were one of the cores in the process of the application of the photocatalytic oxidation techniques. And the trend of this technology was also predicted.

Key words:heterogeneous photocatalytic oxidation; reactor; water treatment

多相光催化氧化法是一种高级化学氧化技术(Advanced Oxidation Processes),近年来日益引起国内外的重视。它采用半导体材料(一般为锐钛矿型的 TiO_2)作为催化剂,当能量相当于半导体禁带宽度的光照射到催化剂表面时,就会激发半导体内的电子从价带(valence band)跃迁至导带(conduction band),形成具有很强活性的电子-空穴对,并进一步诱导一系列氧化还原反应的进行,从而达到去除污染物质的目的。自1976年 Carey 发表了关于 TiO_2 光催化氧化法应用于水中 PCB 化合物脱氯去毒的成果以来,有关光催化氧化法在水污染治理方面应用的研究报道很多,但涉及到光反应器应用的报道较少^[1~5]。本文主要对国内外近年来有关污水处理中多相光催化反应器的研制及应用情况进行了较全面的总结,同时对其发展趋势作了展望。

1 多相光催化反应器在水处理中的研究现状

1.1 传统的多相光催化反应器

最早出现的多相光催化反应器是为在实验室中进行研究而设计的,其结构非常简单,操作也很方便。反应器主体一般为一开口敞开的容器,并置于磁力搅拌机上,反应液在荧光或紫外灯的照射下反应,灯距液面的距离可调。直到现在仍有许多研究者用这种反应器来评价催化剂的活性或进行污染物降解规律的研究^[6,7]。

目前应用较为广泛的多相光催化反应器是一种间歇式圆柱型光反应器,其外部为一圆柱状的玻璃容器,容器上侧有采样口,底部有通气管。作为光源的紫外汞灯垂直悬挂于容器中央,汞灯外套有双层 U 型石英或玻璃管(称为冷阱),冷凝水由此通过用来保持反应在

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20007004,59578015)
作者简介:邢核(1973~),男,博士研究生,主要从事光催化氧化技术在水处理中的应用研究。
收稿日期:2000-09-15

恒温下进行.催化剂和反应溶液的悬浮液在 U 型管和玻璃容器之间进行反应.玻璃容器下面的磁力搅拌机起混合搅拌的作用.这种反应器主要用于在室内进行的多相光催化氧化有机物的研究,目前已形成产品,西班牙的应用光物理有限公司和我国的南京长宁无线电厂等都在制造生产^[8-10].

1.2 以机理研究为目的的多相光催化反应器

(1) 油水界面光反应器 Ohno 等利用光合作用的基本原理设计了一种油水界面的光反应器,来研究如何阻止多相光催化反应中电子-空穴对的复合,以提高光反应的效率^[11].它的结构非常简单,主体为一柱状的玻璃瓶.反应溶液由油水 2 种液体组成,分为上下 2 层,铂的 TiO_2 在磁力搅拌器的作用下悬浮于水相,当电子-空穴对形成时,水溶液中的 I^- 与空穴发生反应被氧化成 I_3^- , I_3^- 再在油水界面被油相中的叔丁基对苯二酚还原成 I^- ,使得空穴进入油相,从而阻止了其电子的复合.从理论上说,这种反应器是能够用于一些污水处理的,但从反应器设计的角度考虑,现在还很难设计出既能让油水两相稳定分层,又能让催化剂均匀分布于水相接受光照的大型装置.因此,它目前只适合于小型实验的机理研究.

(2) 泰勒涡旋光反应器 (Taylor vortex reactor) 一些研究者认为,通过可控的周期性的照射,光催化反应的光效率是可以提高的.正是基于这一思想,Sczechowski 等设计制造了泰勒涡旋光反应器^[12].它由内外 2 个同轴的圆柱体构成,荧光灯泡置于小圆柱体内作为光源,反应在两圆柱体之间进行.该反应器的最大特色在于小圆柱体能够旋转,使溶液内形成了泰勒涡旋,从而带动催化剂不断经历光反应和暗反应阶段,提高了反应的效率.从实验结果来看,这种反应器的应用前景是诱人的,但它目前只是一个小型的模型,由于其复杂的运行机理使得它的放大设计还存在很多困难,还有很多工作要做.

(3) 涡流反应器 (swirl-flow reactor) Ray 等为了研究半导体光催化降解印染废水的反应动力学而专门设计了涡流反应器^[13].该反应器形状为一扁圆柱,圆柱的上下面由玻璃板构成,催化剂分别沉积于上下玻璃板的下表面和上表面,污水沿柱体的切线方向进入,出水口在上玻璃板的中心.实验表明,涡流反应器对于研究不同污染物的动力学参数以及各参数间的相互关系具有很好的效果.

1.3 以实用化研究为目的的多相光催化反应器

(1) 双薄层反应器 (double skin sheet reactor) 据报道, Goslich 和 van Well 的研究小组分别用由特殊材料

制成的形状如扁平箱子的透明反应器进行了降解二氯乙酸盐和净化地下水的实验,取得了满意的结果^[14].由于该反应器内溶液流速为 0.57 m/s ,使得雷诺数达到了 9000 左右,因此污水以湍流形式循环流动,从而改善了反应的水力条件,使催化剂分布均匀,不宜沉淀.另外,这种反应器还能同时利用太阳光的直射和散射部分,因而具有较高的光效率,但反应完成后还需将催化剂粉末从水中分离出来,这就增加了操作步骤,提高了处理费用.

(2) 管式反应器 这是类型最多的一种反应器,其反应都是在透光性能较好的材料制成的玻璃管或塑料管中进行.催化剂在管中有 2 种存在形式,一种为固定床 (fixed bed) 式,即将 TiO_2 负载于硅胶、玻璃珠、砂石、玻璃纤维等载体上,然后填充于管中,或直接将催化剂负载于管壁上;另一种为悬浆 (slurry) 式,即 TiO_2 以悬浮状态存在于管中.

Puma 等用一种管式的试验性下流光反应器 (pilot falling film photoreactor) 进行了污水处理的研究^[15].该反应器的主体为一长 1600 mm,内径 108 mm 的圆管,管内垂直放置一根带有套管的紫外灯,悬浆体系的反应液经由泵进入圆管,由上往下呈膜状通过柱体,并在紫外灯的照射下发生反应.此外,还有配套的循环、混合、搅拌、曝气装置. Chester 等也用类似的装置进行了降解甲酸和阿特拉津的研究^[16],不同之处在于催化剂是固定于反应器内壁的一层 TiO_2 膜.

Burns, Angelidis 及 Koichi Kobayakawa 等人所用的管式反应器分别采用管周围放置数量不等的黑光灯或荧光灯的办法,使用起来简单方便^[17-19]. Vidal 等实验用的是一种叫做模拟太阳光的管式反应器.其光源设备较复杂,是由 1000 W 的高压氙灯、抛物形反射器、光过滤装置及其它一些设备组成的模拟太阳光装置^[20].

Crittenden 等选用太阳光作为光源来处理地下水污染,取得了较好的效果^[21,22].其管式反应器由一系列平行的直径为 0.25 ~ 0.5 英寸的塑料管及一块反光板组成.反光板的作用是使反应管的背光面也能发生反应,以提高反应效率.

这些管式反应器都是非聚焦式光反应器,它们的差异主要在光源的种类、光源与反应器的相对位置及其它一些附属设备上.这种管式反应器的优点是结构简单,操作方便;缺点是用光光源的反应器运行费用过高,而用太阳光的反应器则反应速率较慢.为了克服这些缺点,人们又设计了聚焦式光反应器.它是一种以太阳光作为光源的管式反应器,一般采用抛物槽或抛物面收集器来聚焦太阳光并辐射在能透过紫外光的中心

管上.这种反应器 90 年代初开始用于实际污水处理,美国的 Sandia 国家实验室和 Lawrence Livermore 实验室已分别在 Albuquerque 和加利福尼亚建立了抛物槽反应器的示范工程,同一时期欧盟资助的一些研究团体也在西班牙的 Almeria(Plataforma Solar de Almeria, PSA)建立了类似的反应器并进行了相关的研究^[14].许多研究者认为,这种聚焦式光反应器只能利用太阳光的直射部分,然而太阳光的漫射部分对催化作用也相当重要.因此, Herrmann 等设计了一种称为 CPC(compound parabolic collector)光反应器的装置来研究降解有机废水^[23].这种反应器由一系列的复合抛物面捕集器组成,每个 CPC 是由 8 个平行的、能透过紫外光的含氟聚合物管构成,每根管都带有 2 个特殊的抛物状的反射装置.由于这种反应器能同时利用直射和散射 2 种紫外光,因而,与前面介绍的聚焦型的光反应器相比,有更高的光效率.

实验结果表明,聚焦型光反应器有很好的降解污染物的效果,但由于其聚焦设备造价昂贵,使得反应器的投资费用过高,难以承受.

(3) 平板型反应器 这是 Wyness 的研究小组开发的一种太阳光反应器^[24].该反应器主体为上面铺有一层负载了 TiO_2 的玻璃纤维网的平板,它与水箱、泵、淋滤装置等辅助设备连接.研究表明,这种反应器无论是在阴天还是晴天,都有相当好的处理效果.但是,由于其水力负荷较低,因而很难用于实际污水的处理.

(4) 浅池型光反应器 浅池型光反应器分为室内、室外 2 种.室内的反应器是将 TiO_2 负载于容器底部形成一层 TiO_2 膜或在容器底部铺一层负载型催化剂,反应溶液从催化剂上循环流过,并在电光源的照射下发生反应. Matthews 和 Sunada 等分别用这种类型的反应器进行了多种污染物质的实验研究^[25-27].室外的浅池反应器是 Wyness 等研制开发的^[28],其规模要比室内反应器大得多,它由一系列高度不同的浅池组成,以太阳光作为光源,负载了 TiO_2 的玻璃纤维网刚好浸没在水面下.与平板型反应器相比,浅池型光反应器的水力负荷要大的多,因而更有可能应用于工业污水的处理.但由于光的透射能力有限,使得反应溶液的深度不能太大,因此,要想提高反应器的处理能力,只有通过扩大光照面积的途径,这就导致了反应器占地面积过大.

(5) 光学纤维束光化学反应器(fiber optic cable photochemical reactor) 这是 Peill 等研制开发的一种光化学反应器,它基本上是由氙灯、过滤器、聚焦透镜、圆柱形的玻璃反应容器组成^[29].在反应容器内有 1.2 m 长的光学纤维束,它包含 72 根直径 1 mm 的石英

光学纤维,每根光学纤维表面都负载了一层 TiO_2 膜,反应在膜水表面进行.从其结构可以看出,这种反应器的光、水、催化剂三相接触面积是很大的,因而反应效率很高,这在实验中也已得到了证实.此外,根据实际需要,能通过增加光学纤维的数量来进一步提高反应器的三相接触面积,同时避免了其它反应器所具有的诸如占地面积大、有效反应体积小等缺点.但是光学纤维及其辅助设备的造价太高限制了该反应器的推广应用,如果能够降低反应器的投资成本,进一步提高反应效率,光学纤维束光化学反应器在水处理中是有很较好的应用前景的.

(6) tube light 光反应器 这是根据 Philips 公司新开发的一种直径非常小的荧光管式灯而设计的反应器^[30].由于灯的形状和长度可以改变,因而反应器的形状和大小可根据需要来设计,非常方便.可以说, tube light 光反应器几乎具有光学纤维束光化学反应器的所有优点,虽然其造价也不低,但与光学纤维束光化学反应器相比还是要便宜得多.就目前而言,限制其用于大规模水处理的主要障碍是耗电量较大.

2 存在的问题

研究表明,多种结构的光催化反应器已经被用于光降解研究和实际废水处理中,并且取得了一些成功,但同时也遇到了一些问题需要解决.这些问题涉及多相光催化反应器的各个方面,情况非常复杂,其中,催化剂的存在状态、反应器的几何形状及尺寸和光系统 3 方面的问题是需要重点加以考虑的.

(1) 催化剂的存在状态 在悬浆体系中,反应不但需要大量的催化剂来支持连续的运转,而且处理后必须将催化剂粉末颗粒从流动相中分离出来,一般用过滤、离心、混凝、絮凝等方法,这就使得处理过程过于复杂,同时还增加了经济成本.因此,将催化剂粉末颗粒固定在载体上是需要的.但这也产生了一些问题,这就是催化剂单位体积的表面积比较低,从而阻碍了质量传递的进行;催化剂易于钝化以及由于反应介质对光的吸收和散射导致光能量的不足.

(2) 反应器的几何形状 反应器的几何形状在前面已经得到了论述,由于多相光催化反应本身所具有的特点,反应器的光照面积与溶液体积的比率(A/V)是影响处理效果的重要参数.实验表明, A/V 值越大,反应速率越快.但 A/V 值增大一般意味着占地面积的增加,因而在实际应用中是很难通过提高 A/V 值来实现处理要求的.而且,大多数反应器都不能按比例放大到工业化的处理规模,这对于多相光催化反应器的实

用化是很大的阻碍.有些反应器即使能够放大,也存在着反应速率慢、运转费用昂贵、操作复杂等缺点.

(3)光系统 光系统包括光源及其辅助设备.对于采用电光源的反应器来说,消耗电能在经济上是一个负担.此外,由于可被反应利用的紫外及近紫外光在反应溶液中衰减的非常的快,因而必须尽可能的提高光液的直接接触面积,这就使反应器的放大设计变的很困难.对于采用太阳光及其他一些光学设备的反应器,聚光系统是否能提高光效率还存在争论^[31],即使不考虑这点,其昂贵的制造、维修、使用费用也限制了它的推广应用.近年来,随着理论和实验研究的不断深入,直接用太阳光作为光源得到了人们的重视,它被认为是最有应用前景的研究方向,但如何提高利用太阳光的光效率仍是一个尚待解决的问题.

3 展望

新型多相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,有关这方面的报道也逐渐增加.但总体来说,多相光催化反应器的研究还比较少,目前基本局限于实验室研究.

从本质上说,反应器的设计就是要使光催化反应的光、固、液三相的配比达到最优化,这不仅是指技术上的优化,同时也包括经济上的优化.也就是说要达到最佳的技术经济比,使之技术上可行,经济上便宜,这对于包括我国在内的广大发展中国家是很有实际意义的.要达到这个目的,首先就需要大量的描述反应器行为的动力学数据和反应器模型.从理论角度来看,建立和求解多相光催化反应器行为的方程是十分困难的.而由于目前的试验研究均落后于理论分析,因而从试验上对这些模型进行验证和考察也是十分困难的.这就阻碍了多相光催化反应器的研究进展.因此迫切需要对多相光催化反应器进行更深入和系统的试验研究,以促进多相光催化反应器的模拟和设计方法的建立和完善.

可以预见,随着各种技术水平的不断提高和研究的不断深入,多相光催化反应器的研制一定能够从实验室走向实用化.

参考文献:

- 1 Hoffmann R M et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69 ~ 96.
- 2 Halmann M M. Photodegradation of Water Pollutants. CRC: Boca Raton, 1996, 21 ~ 27.
- 3 Legrini O et al. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 671 ~ 698.
- 4 Ollis F D, Ar Ekabi H et al. (eds). Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam: Elsevier, 1993, 121 ~ 138.
- 5 胡春,王怡中. TiO₂ 陶瓷光催化剂制备与催化活性. *环境科学*, 2000, **21**(3): 71 ~ 73.
- 6 Li Z X, Zhang M. Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process. *Wat. Sci. Tech.*, 1996, **34**(9): 49 ~ 55.
- 7 Thornton M H et al. Investigation of TiO₂-based photocatalysts for inactivation of E. Coli in water. (In): Hazardous and Industrial Waters- Proceeding of the Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, 1997, Jul., 13 ~ 16.
- 8 Navio A J et al. Photoconductive and photocatalytic properties of ZrTiO₄. Comparison with the parent oxides TiO₂ and ZrO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **108**: 179 ~ 185.
- 9 Lea J et al. The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **118**: 111 ~ 122.
- 10 王怡中,胡春,汤鸿霄. 在 TiO₂ 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究 I. 降解产物分布及反应途径. *环境科学学报*, 1995, **15**(4): 472 ~ 479.
- 11 Ohno T et al. Relay of positive holes from photoirradiated Pt-loaded TiO₂ particles in an aqueous phase to t-butylhydroquinone in an oil phase. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **117**: 143 ~ 147.
- 12 Szechowski G J et al. A taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis. *Noble Chemical Engineering Science*, 1995, **50**(20): 3136 ~ 3173.
- 13 Ray K A et al. Novel swirl-flow reactor for kinetic studies of semiconductor photocatalysis. *Environmental and Energy Engineering*, 1997, **43**(10): 2571 ~ 2578.
- 14 Goslich R et al. Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(4): 137 ~ 148.
- 15 Puma L G et al. Comparison of the effectiveness of photon-based oxidation processes in a pilot falling film photoreactor. *Enciron. Sci. Technol.*, 1999, **33**: 3210 ~ 3216.
- 16 Chester G et al. A jacketed annular membrane photocatalytic reactor for waste water treatment: degradation of formic acid and atrazine. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, **71**: 291 ~ 297.
- 17 Angelidis T M N et al. Kinetic study of the photocatalytic recovery of Pt from aqueous solution by TiO₂, in a closed-

- loop reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **16**: 347 ~ 357.
- 18 Kobayakawa K et al. Continuous-flow photoreactor packed with titanium dioxide immobilized on large silica gel beads to decompose oxalic acid in excess water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **118**: 65 ~ 69.
- 19 Burns A R et al. Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE. *J. Environmental Engineering*, 1999, Jan., 77 ~ 85.
- 20 Vidal A et al. Mogyorodi. Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **21**: 259 ~ 267.
- 21 Crittenden C J et al. Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environment Research*, 1996, **68**(3): 270 ~ 278.
- 22 Zhang Y et al. Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of water. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**(3): 435 ~ 442.
- 23 Herrmann J-M et al. TiO_2 -based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **17**: 15 ~ 23.
- 24 Wyness P et al. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors, Part I: Flat-plate configuration. *J. Solar Energy Engineering*, 1994, **116**: 2 ~ 7.
- 25 Sunada K et al. Bactericidal and detoxification effects of TiO_2 thin film photocatalysts. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(5): 726 ~ 728.
- 26 Matthews W R. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO_2 on sand. *Water Res.*, 1991, **25**(10): 1169 ~ 1176.
- 27 Matthews W R et al. Destruction of phenol in water with sun, sand, and photocatalysis. *Solar Energy*, 1992, **49**(6): 507 ~ 513.
- 28 Wyness P et al. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors, Part II: shallow pond configuration. *J. Solar Energy Engineering*, 1994, **116**: 8 ~ 13.
- 29 Peill J N et al. Iron(III)-doped Q -sized TiO_2 coatings in a fiber-optic cable photochemical reactor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **108**: 221 ~ 228.
- 30 Ray K A et al. Novel photocatalytic reactor for water purification. *Environmental and Energy Engineering*, 1998, **44**(2): 477 ~ 483.
- 31 Saltiel C et al. Performance analysis of solar water detoxification systems by detailed simulation. (In): ASME-JSES-KSES International Solar Energy Conference. New York: ASME, 1992. 21 ~ 28.