

# 光伏耦合太阳能水处理系统降解 对氯苯酚和亚甲基蓝

胡润芝, 金延超, 黄群武, 王一平

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘 要:** 设计并建立可实现光伏发电和有机污水处理的耦合水处理系统,在户外条件下考察系统的光伏发电性能和模拟污染物降解对氯苯酚和亚甲基蓝的情况。结果表明,模拟污水对太阳电池有一定的降温作用,同时因其对光的吸收也降低了太阳电池的输出功率。与相同条件下的暗芬顿相比,耦合系统对对氯苯酚的降解率从51.4%提高到80.8%,虽然未能显著提高亚甲基蓝的脱色率,但其化学需氧量(COD)去除率从29.1%升至67.9%。

**关键词:** 太阳能; 环境; 光化学; 光伏; 对氯苯酚; 亚甲基蓝

**中图分类号:** TK519

**文献标识码:** A

## 0 引 言

随着工业化和城市化的发展,人类面临的工业污水和地下水受污染的问题越来越严峻。石油、纺织、造纸、制药、皮革等行业产生了大量有毒有机污染废水,由于这些污染物结构稳定,难于生物降解,亟需新型高效经济的污水处理技术<sup>[1-3]</sup>。近年来高级氧化技术(AOPs)在污水处理中的应用受到广泛关注,高级氧化技术通过在水中产生羟基自由基等氧化降解水中的有机污染物<sup>[4-6]</sup>。由于羟基自由基具有较高的氧化还原电位,同时无选择性,可广泛降解各种难降解污染物。光芬顿反应是高级氧化技术中的一种,光芬顿反应以 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作为芬顿试剂,同时吸收光子促进 $\text{Fe}^{2+}$ 还原,降低氧化剂的使用量,具有非常好的应用前景<sup>[7,8]</sup>。

使用高压汞灯作为光芬顿反应的光源会极大增加水处理的成本,很多学者研究以太阳光作为光芬顿反应的光源进行水处理,已取得了较好的效果<sup>[9-11]</sup>。但太阳光中只有紫外光和近紫外光可被利用,紫外光约占太阳光光谱总能量的5%,太阳光未得到充分利用<sup>[12]</sup>。与此同时,单晶硅太阳能电池是目前最常用的太阳电池,其主要利用太阳光中的可见和近红外光发电,对太阳光中远红外

光谱的吸收不仅不能提高发电效率,还因为吸收远红外光导致太阳电池温度升高降低了发电效率。基于光芬顿和太阳电池响应光谱范围的不同,对太阳光光谱进行分割利用,可实现对太阳光的高效利用。

目前,王 臻等<sup>[13-15]</sup>基于光谱分割利用的方法,将 $\text{TiO}_2$ 光催化和太阳电池相结合,同时实现了光催化水处理和光伏发电,验证了分割利用太阳能光谱的可行性,但悬浮的 $\text{TiO}_2$ 对太阳电池的性能有较大影响。与 $\text{TiO}_2$ 光催化相比,光芬顿反应属于均相反应,具有很高的光透过率。基于上述研究成果,搭建光芬顿反应和太阳电池集成系统,深入研究系统的发电量以及污染物对氯苯酚和亚甲基蓝的降解情况。

## 1 实验系统搭建及材料与方法

### 1.1 实验系统搭建

光伏耦合太阳能水处理系统是基于光伏发电与光芬顿高级氧化还原技术以及光谱分波段利用原理,实现太阳能的综合利用的系统。图 1a 是耦合系统的原理图,太阳光中的紫外光和近紫外光被污水吸收,用于光芬顿处理污水;可见光和近红外光被太阳电池用来发电,供给系统的电

量需求;远红外光被污水吸收,降低了电池的工作温度。

图 1b 是耦合系统的实物图,系统使用北京天柱阳光公司生产的单晶硅太阳能电池,标准状况下(AM1.5, 25 °C 和 1000 W/m<sup>2</sup>)最大输出功率( $P_m$ ) 30 W,电池的发电效率( $\eta$ )16.5%。U 型铝框在电池组件上方围成矩形流道,流道尺寸为 515 mm×459 mm×16 mm,模拟污水的流速为 2.5 L/min,所使用的微型泵额定功率为 6 W。由于高硼硅玻璃具有较高的紫外透过率,选择秦皇岛众和有限公司生产的高纯硼硅酸盐玻璃作为流道上方的盖板玻璃。为研究流道对太阳能电池性能的影响,同时使用一块性能相同的太阳能电池作为参比。为研究光对芬顿反应的强化作用,在实验过程中其中一个流道用不透光的盖板盖住作为对照。

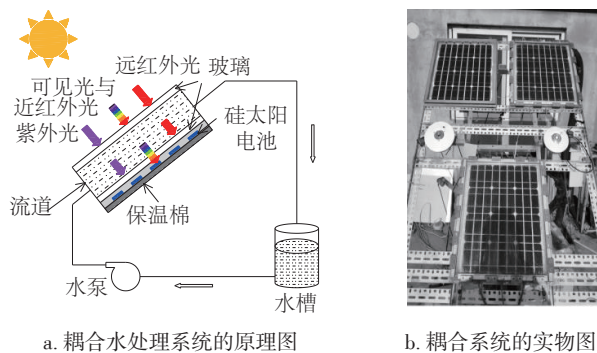


图 1 光伏-太阳光芬顿系统

Fig. 1 Photovoltaic-solar light Fenton system

## 1.2 数据采集系统

为考察系统的电性能,建立数据采集和记录系统。紫外和总辐照度的采集采用检测波段为 300~3000 nm 的总辐照表和相应波段为 280~400 nm 的紫外辐照表,辐照表的安装角度和集成实验装置的倾斜角度相同。温度对电池以及水处理都有影响,本文采用贴片式热电阻(PT100)检测电池背板的温度,采用插入式热电阻(PT100)检测水槽内的水温。辐照表以及温度传感器等的输出信号使用美国康泰公司的数据记录仪 DI-710 转化和记录,数据采集的时间间隔为 10 s。系统电性能的监测使用美国 Raydec 公司的  $I$ - $V$  曲线测试仪 DS-100,监测的时间间隔为 5 min。

## 1.3 模拟污染物和样品检测

染料亚甲基蓝(methylene blue, 后文简称 MB,

阿拉丁公司)和无色的对氯苯酚(4-chlorophenol, 后文简称 4-CP, TCI 公司)被用作模拟污染物来考察耦合系统降解有机污水的情况。MB 是一种芳香杂环化合物,常被用作化学指示剂、染料、生物染色剂和药物使用;4-CP 常被用作植物生长促进剂,苯环是 4-CP 的主要结构,通过 4-CP 的降解情况可考察系统对含苯芳香化合物的降解能力。

使用紫外-可见分光光度计检测 4-CP 在吸收峰 225 nm 处的吸光度来检测 4-CP 的降解情况,MB 的脱色情况也使用分光光度计在 MB 的吸收峰 665 nm 检测。使用哈希公司生产的 COD 测试仪和检测试剂盒来检测 MB 的降解情况。实验过程中实时测量污染物在最大吸收峰的吸光度确定不同时间点污染物的浓度。此外,取足够量的样品使用氢氧化钠调 pH 值大于 10,然后在 50 °C 水中水浴 30 min,之后使用 0.45 μm 滤膜消除残留双氧水和铁对 COD 检测的影响,检测 COD<sup>[16]</sup>。

## 1.4 实验过程

实验基本都在晴天的 10:20~12:20 进行,日照稳定,耦合系统每次处理 8 L 模拟污水,污染物浓度为 100 mg/L,为避免芬顿反应的除铁过程,实验过程中采用 5 mg/L 的 Fe<sup>2+</sup>(由 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 配制),使用浓硫酸调节污水的 pH 值为 3.0。模拟污水加入铁离子调节 pH 值在被不透光的盖板遮住的流道中循环 10 min,之后揭开盖板,同时加入 200 mg/L 的双氧水,开始进行实验。作为对比的暗芬顿反应的污水一直在被盖板遮住光照的流道中循环。间隔一定的时间取样,同时每隔 30 分钟向污水中补加和初次同等量的双氧水。

# 2 结果与讨论

## 2.1 耦合系统对 100 mg/L 4-CP 的降解

为考察太阳光对芬顿反应降解 4-CP 的强化作用,在被不透光的盖板盖住的流道中进行暗芬顿反应作为对比。如图 2 所示,紫外辐照强度从初始的 25 W/m<sup>2</sup> 到实验结束时增至 32 W/m<sup>2</sup>,2 h 平均辐照度为 30 W/m<sup>2</sup>。暗芬顿反应的污水温度一直维持在 14 °C,由于污水对光的吸收,太阳光芬顿反应的平均水温为 20 °C。初始阶段太阳光芬顿反应并未能特别明显地增强 4-CP 的降解,但随着实验的进行太阳光的强化效果越来越显著。暗芬顿反应对初

始浓度为 100 mg/L 的 4-CP 的降解率为 51.4%, 同样条件下太阳光芬顿反应的降解率增加到 80.8%。

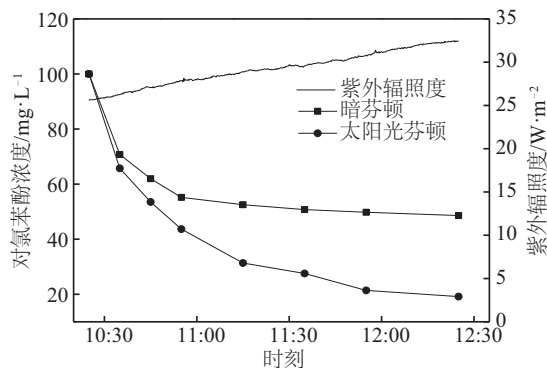


图2 户外条件下对氯苯酚在耦合系统和被遮盖的流道中的降解曲线

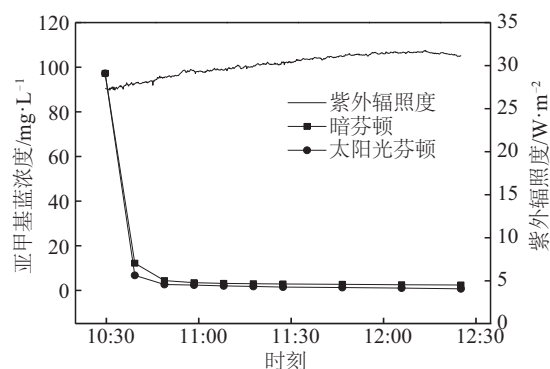
Fig. 2 Degradation curves of 4-CP in hybrid system and covered channel outdoors

对氯苯酚在 225 nm 处的吸收峰是分子中苯环对光的吸收, 其在 225 nm 处的吸收可表征苯环的开环情况。从实验结果可看出虽然苯环结构稳定, 在太阳光芬顿条件下苯环的开环率依然达到 80.8%。为降低水处理的成本, 避免实验过后的除铁过程, 研究中使用 5 mg/L 的  $\text{Fe}^{2+}$  进行实验。随着实验的进行  $\text{Fe}^{2+}$  变成  $\text{Fe}^{3+}$ , 铁离子的还原成为关键的因素。和暗芬顿相关, 太阳光芬顿反应可吸收光子, 促进  $\text{Fe}^{3+}$  复合物还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 同时产生羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ ), 有效促进了对氯苯酚的降解。此外, 由于污水对太阳光的吸收, 水温升高了 6 °C, 温度升高可强化光芬顿反应。

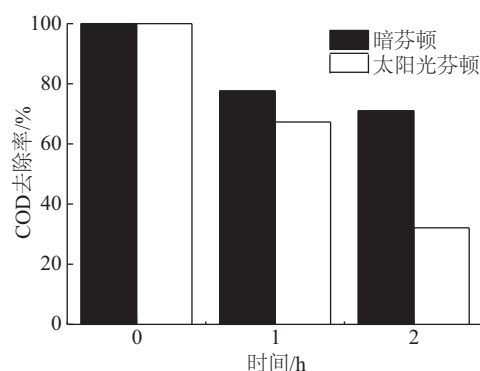
## 2.2 耦合系统对 100 mg/L MB 的脱色和降解

如图 3a 所示, 虽然暗芬顿反应对 MB 的脱色效率较快, 在 10 min 内脱色率达到 87.2%, 和暗芬顿反应相比, 光芬顿反应在同样的时间内脱色率达到了 93.2%, 依然有明显的强化效果。经过 2 h 处理时间, 暗芬顿反应对 MB 的脱色率增加到 97.6%, 光芬顿反应的脱色率达到 99.3%。实验过程中, 平均辐照度为 30.1 W/m<sup>2</sup>。MB 分子中的共轭结构构成的发色团对光的吸收导致染料显色, 分子中的共轭结构相对容易被破坏, 所以 MB 的脱色较快。此外, 研究中也检测了污水的 COD (见图 3b), 虽然暗芬顿反应对 MB 具有良好的脱色效果, 但 COD 的去除率只有 29.1%, 同样条件下光芬顿反应的去除率达到了 67.9%。与脱色相比, 太阳光芬顿反应对 MB 降

解的促进作用更显著。



a. 亚甲基蓝在暗芬顿和太阳光芬顿条件下的脱色情况



b. 亚甲基蓝在暗芬顿和太阳光芬顿条件下的 COD 去除率

图3 户外条件下亚甲基蓝在耦合系统和被遮盖的流道中的降解

Fig. 3 Degradation of 4-CP in hybrid system and covered channel outdoors

## 2.3 耦合系统的光伏性能

由于每次实验都进行 2 h, 流道对太阳电池的效果相似。以其中 1 次的实验为例, 如图 4 所示, 由于受环境温度以及风速的影响, 参比电池的温度

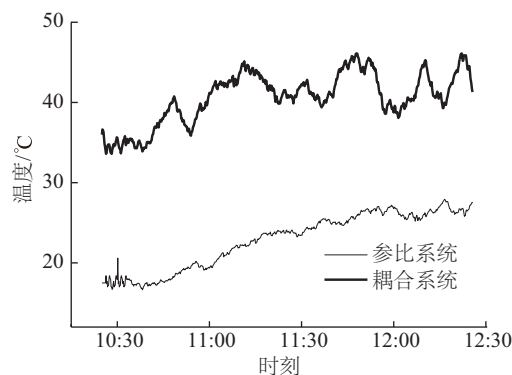
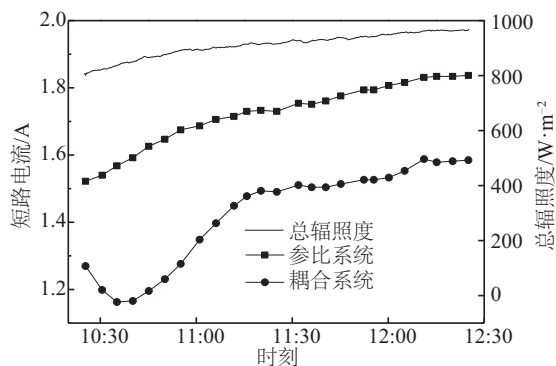


图4 参比太阳电池和耦合系统中太阳电池的温度

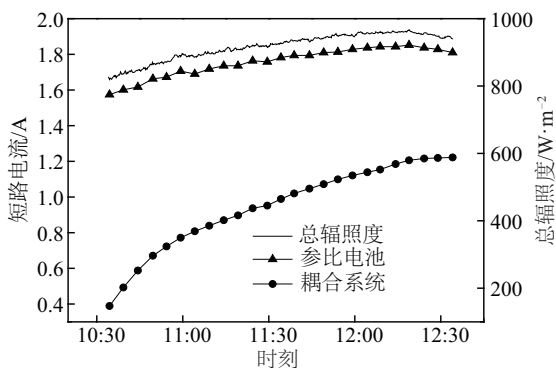
Fig. 4 Temperature of PV panes in reference and hybrid systems

在 35~45 ℃ 之间波动。由于流道的降温作用,耦合系统中太阳电池的温度升高缓慢,和参比电池相比,有 10~15 ℃ 的温差。文献报道<sup>[17,18]</sup>降低温度有利于提高太阳电池的发电量,增加太阳电池的寿命。

太阳电池的短路电流主要受辐照度影响,从图 5 中可看出,参比电池的波动和辐照度的波动相一致。由于流道对光的吸收,和参比电池相比,耦合系统的短路电流( $I_{sc}$ )均有所降低。如图 5a 所示,在 4-CP 降解的初始阶段,随着污染物的降解, $I_{sc}$  并未升高反而降低,随后逐渐升高。这是由于 4-CP 的酚羟基被氧化,污水的颜色由无色变成淡红色,随着污染物继续降解,污水又由淡红色变成无色。如表 1 所示,在整个实验过程中参比电池的平均短路电流为 1.722 A,耦合系统的短路电流为 1.426 A,降低了 17.2%。与 4-CP 不同,MB 对可见光有较强的吸收作用,如图 5b 所示,随着 MB 的降解,耦合系统的  $I_{sc}$  逐渐增大,与其参比电池相比, $I_{sc}$  降低了 46.2%。



a. 对氯苯酚降解过程中参比电池和耦合系统的短路电流



b. 亚甲基蓝降解过程中参比电池和耦合系统的短路电流

图 5 水处理过程中参比电池和耦合系统的短路电流

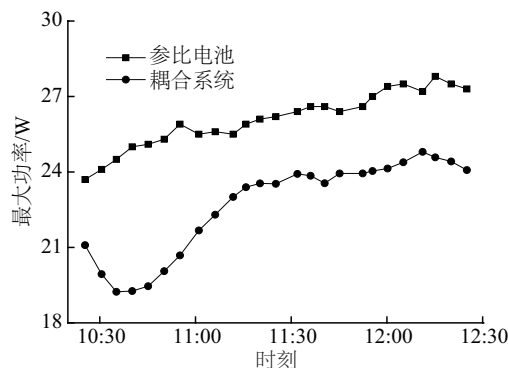
Fig. 5 Short-circuit current of reference PV cell and hybrid system during the water treatment processes

表 1 不同污染物处理过程中的参比电池和耦合系统的平均短路电流和最大输出功率

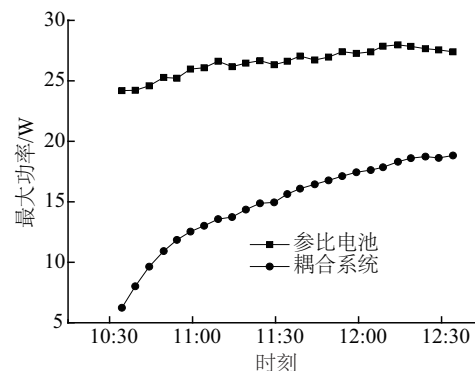
Table 1 Average of  $I_{sc}$  and  $P_m$  of reference and hybrid systems during degradation of different pollutants

系统	短路电流 $I_{sc}/A$	最大功率 $P_m/W$
4-CP	参比电池	1.722
	耦合系统	1.426
MB	参比电池	1.756
	耦合系统	0.945

电池的最大输出功率( $P_m$ )主要由太阳电池的短路电流( $I_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )和填充因子( $FF$ )决定<sup>[19,20]</sup>。由于电池的温度变化不大,太阳电池的开路电压和填充因子变化很小,最大输出功率主要受短路电流的影响。对比图 5 和图 6 可知,最大输出功率波动趋势和短路电流的波动趋势基本一致。和参比电池相比,降解 4-CP 过程中耦合系统的平均  $P_m$  为 22.7 W,与参比电池相比降低了 13.2%;降解 MB



a. 对氯苯酚降解过程中参比电池和耦合系统的最大功率



b. 亚甲基蓝降解过程中参比电池和耦合系统的最大功率

图 6 水处理过程中参比电池和耦合系统的最大功率

Fig. 6 Maximum output power of reference PV cell and hybrid system during water treatment processes

的过程中耦合系统的平均  $P_m$  为 15.2 W, 与参比电池相比降低了 42.6%。在 4-CP 和 MB 的降解过程中, 耦合系统的  $P_m$  损失都低于  $I_{sc}$  的损失, 这是因为流道的降温作用部分降低了太阳电池的功率损失。光伏-光芬顿耦合系统的运行过程中只有微型泵需要消耗电能, 其额定功率为 6 W。如图 6 所示在 2 种污染物的降解过程中, 耦合系统的发电量都远大于系统的能量消耗。

由于太阳电池在流道的下方对太阳光无影响, 与单体太阳光芬顿反应系统相比, 耦合系统的污水处理能力相近, 但耦合系统在处理污水的同时进行发电, 提高了太阳能的利用效率。与单体的太阳电池相比, 流道降低了电池的发电量, 但发电量可满足系统的电量消耗, 实现系统自运转, 降低了污水处理的运行成本。

### 3 结 论

光伏-光芬顿耦合系统可综合利用太阳能, 同时实现光伏发电和污水处理。其发电量可满足系统的能量需求, 同时可处理 100 mg/L 的废水 8 L。实验结果表明, 和暗芬顿相比, 太阳光芬顿反应实现了更加高效彻底的污水处理。80.8% 的 4-CP 的苯环结构开环, 实现降解; MB 基本完全脱色, 同时其 COD 的去除率达到 67.9%。

由于污水对太阳的吸收, 降低了太阳电池的发电量。同时, 模拟污水对耦合系统的降温作用部分降低了太阳电池的功率损失。相对于蓝色的 MB, 无色的 4-CP 对太阳电池的发电量影响更小。

#### [参考文献]

- [1] Soares P A, Batalha M, Souza S M, et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 152: 120—131
- [2] Epolito W J, Yang H, Bottomley L A, et al. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye reactive blue 4[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(23): 594—600.
- [3] Amor C, De Torres-Socias E, Peres J A, et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 261—268.
- [4] Thiam A, Sirés I, Centellas F, et al. Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: Identification of intermediates[J]. *Chemosphere*, 2015, 136: 1—8.
- [5] Idel-aouada R, Valiente M, Yaacoubi A, et al. Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 745—750.
- [6] Kusic H, Koprivanac N, Bozic A L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV-and ozone-based technologies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 123(3): 127—137.
- [7] Hsueh C L, Huang Y H, Wang C C, et al. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(10): 1409—1414.
- [8] Chacón J M, Leal T M, Sánchez M, et al. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process[J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 69(3): 144—150.
- [9] Velegraki T, Mantzavinos D. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor[J]. *Catalysis Today*, 2015, 240: 153—159.
- [10] Gernjak W, Fuerhacker M, Fernández-Ibañez P, et al. Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 64(1-2): 121—130.
- [11] Perez-Estrada L A, Agüera A, Hernando M D, et al. Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: Kinetic and toxicity of the transformation products[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(11): 2068—2075
- [12] Han Xinyue, Wang Yiping, Zhu Li. Electrical and thermal performance of silicon concentrator solar cells immersed in dielectric liquids[J]. *Applied Energy*, 2011, 889(12): 4481—4489.
- [13] 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.
- [14] 王 臻, 王一平, 秦连伟, 等. 基于光伏-光催化混合水处理系统的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(1): 69—75.

- [14] Wang Zhen, Wang Yiping, Qin Lianwei, et al. Experimental study based on a photovoltaic-photocatalytic hybrid water purification system[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2016, 37(1): 69—75
- [15] Wang Zhen, Wang Yiping, 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.
- [16] Zhang Hui, Wu Xiaogang, Li Xianwang. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 188—94.
- [17] Rahman M M, Hasanuzzaman M, Rahim N A. Effects of various parameters on PV-module power and efficiency [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 103: 348—358.
- [18] Zhao Jiafei, Song Yongchen, Lam Wei-Haur, et al. Solar radiation transfer and performance analysis of an optimum photovoltaic/thermal system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(2): 1343—1353.
- [19] Barukčić M, Čorluka V, Miklošević K. The irradiance and temperature dependent mathematical model for estimation of photovoltaic panel performances[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 101: 229—238.
- [20] Charalambous P G, Maidment G G, Kalogirou S A, et al. Photovoltaic thermal (PV/T) collectors: A review[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27(2-3): 275—286.

## A HYBRID PHOTOVOLTAIC-SOLAR WATER TREATMENT SYSTEM FOR DEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL AND METHYLENE BLUE

Hu Runzhi, Jin Yanchao, Huang Qunwu, Wang Yiping

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A hybrid water treatment system that integrated photovoltaic generation with wastewater treatment was constructed. The performances of the electricity generation and the degradation of 4-chlorophenol and methylene blue were studied outdoors. The results show that the wastewater cooled the PV cell and decreased the electricity efficiency of the PV cell simultaneously. Compared with the dark Fenton at the same condition, the degradation rate of the 4-chlorophenol increased from 51.4% to 80.8% with the hybrid system. Although the hybrid system did not significantly improved the decolourization rate of the methylene blue, its COD removal rate increased from 29.1% to 67.9%.

**Keywords:** solar energy; environment; photochemistry; photovoltaic; 4-chlorophenol; methylene blue