

文章编号: 0253-9837(2001)02-0193-05

三维电极电助光催化降解直接湖蓝水溶液的研究

安太成, 何 春, 朱锡海, 顾浩飞, 陈卫国, 熊 亚

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 以 500 W 高压汞灯为光源, 在 TiO_2 光催化剂和电催化剂同时存在下, 联合多相三维电极技术与光催化技术, 对直接湖蓝 5B 水溶液进行了电助光催化降解的研究. 实验结果表明, 浓度为 0.5 mmol/L 的直接湖蓝 5B 水溶液经 30 min 的光电催化降解, 其大环结构可迅速破坏, 颜色可迅速褪去, 色度去除率高达 96.8%, COD 去除率可达 66.7%. 考察了空气流速、光催化剂加入量、底物的初始浓度、电解槽电压、pH 值、电导率、以及曝气量等因素对直接湖蓝 5B 脱色率及 COD 去除率的影响.

关键词: 电助光催化, 三维电极, 直接湖蓝 5B, 偶氮染料, 光催化降解

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

半导体光催化氧化法作为一种降解有机污染物的深度氧化技术已被人们所关注^[1]; 其中, 以 TiO_2 多相光催化的研究尤为热门^[2,3]. 作为绿色环保型的光催化净化剂的 TiO_2 , 具有高活性、安全、价廉、无污染等优点^[4]. 但是, TiO_2 作为光催化剂有一个致命的弱点, 即光生电子-空穴对的复合率较高, 从而导致光催化剂的活性较低. 因此, 提高 TiO_2 光催化剂的关键在于减少光生电子与空穴的复合几率^[2]. 目前, 研究提高光催化效率较为热门的方法就是电场协助光催化技术^[5~7], 即在阳极上施加一个偏电压, 使光生电子更容易离开催化剂表面, 从而达到提高光催化效率的目的. 但是, 这些研究都仅限于二维电场的场合. 最近, 吴鸣等^[8,9]用三维 TiO_2 立体电极研究了增强电场协助光催化降解有机污染物, 将其扩展到三维电极, 进一步提高了电场协助光催化反应的时空效率. 本文在多年研究三维电极的基础上^[10,11], 将多相三维电极技术与多相光催化技术相结合, 试图通过“巧妙的组合”以期达到 $1+1>2$ 的目的, 构成了一种很具特色的多相三维电极电助光催化新体系; 并试图通过外加电场来消除光生电子, 以增加净空穴的数量, 从而提高 TiO_2 粒子的光催化效率^[12], 以求取得最佳效果. 经初步的实验发现, 在 TiO_2 光催化剂和电催化剂同时存在的条件下, 以高压汞灯照射并施加 30 V 电压, 浓度为 0.5 mmol/L 的直接湖蓝 5B 水溶液在 30 min 内可完全降解, 脱色率达到满意的效果, 且有较高的

COD 去除率.

1 实验部分

1.1 仪器 500 W 高压汞灯(北京光电技术研究所产品); 直流脉冲电源(自所研制); UV-2102 PC 型紫外-可见分光光度计(UNICO); UV-2500 PC 型紫外-可见分光光度计(日立); IRIS Advantage (HR) 型全谱直读等离子体原子发射光谱仪(Thero Jarrel Ash Corporation, USA); 微波密封消解 COD 速测仪(国家环保局华南环科所研制); 自制 28 cm × 6 cm × 10 cm 双层长方体反应槽(如图 1 所示); 空气压缩机.

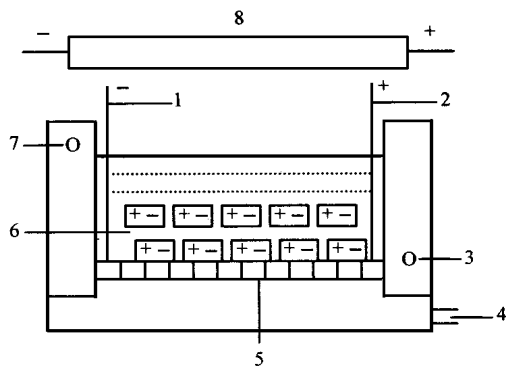


图 1 电助光催化反应装置

Fig 1 The schematic of reactor set-up

- 1—Cathode, 2—Anode, 3—Inlet of recycled water,
- 4—Inlet of compressed air, 5—Micropore titanium plate,
- 6—Particle filler electrode, 7—Outlet of recycled water,
- 8—Illuminant

收稿日期: 2000-10-09. 第一作者: 安太成, 男, 1972 年生, 博士.

联系人: 安太成, 熊 亚. Tel: (020)84110924; Fax: (020)84113630; E-mail: cedc18@zsu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29977030), 广东省自然科学基金资助项目(990274)和广东省环保局科技研究开发项目(1999-14).

1.2 试剂 TiO₂ (Degussa P25) 使用前于 350 焙烧 2 h, 自然冷却到室温备用; 直接湖蓝 5B 为分析纯试剂。

1.3 填料及电极板的制备 填料即电催化剂按照文献[13]所述的方法制备。用几种过渡金属元素的合金作基体, 均匀混以 5% ~ 10% 的催化剂, 配以适量的其他辅助剂(粘结剂、疏松剂等), 根据需要制成一定粒径的颗粒状物料作填充材料(粒子电极)。阳极和阴极板均以铁作材料, 表面作适当处理后使用。

1.4 电助光催化氧化步骤 在自制双层反应槽中加 150 g 预先清洗过的粒子复合电催化剂, 平铺在反应槽中约厚 1 cm, 然后依次加入 1 g 的 P25, 200 ml 直接湖蓝 5B 水溶液(0.5 mmol/L)。于长方形槽体长边两端施加一定的电压, 并置于预先开启 5 min 后的 500 W 高压汞灯下, 开始鼓气并计时。反应一定时间间隔, 取其悬浮液经微孔膜($\phi = 0.45 \mu\text{m}$)过滤, 得反应液进行色度及 COD 分析。

1.5 分析方法 色度分析按文献[14]方法计算。COD 分析按文献[15]方法进行。用微波密封消解 COD 速测仪消化测定溶液的 COD 值, 并计算 COD 降解率。

ICP 检测是依据 J Y/ T015-1996(国家教委“感耦等离子体原子发射光谱方法通则”)进行, 测定前检测液用高氯酸和浓硝酸处理, 以除去有机物。

2 结果与讨论

2.1 不同光电催化条件下的实验结果 探讨了在 TiO₂ 光催化剂和电催化剂同时存在时, 不同催化氧化条件下直接湖蓝 5B 水溶液的降解反应。由表 1 可以看出, 在无光照和无电压存在, 但有曝气的情况下, 直接湖蓝 5B 水溶液本身有一定的催化氧化与吸附作用, 但脱色率仅为 19.2%, COD 去除率仅为 33.3%。但是, 在同时有光照和 30 V 直流电压存在的情况下, 直接湖蓝 5B 水溶液的脱色率高达 96.8%, COD 去除率高达 66.7%。这说明光电共同作用情况下降解效果最佳, 且对脱色率的影响尤为明显。由此可见, 本文联合使用三维电极技术与光催化氧化技术, 建立起新型三维电极电助光催化体系, 降解高浓度有机模拟污水时, 该体系具有较短的反应时间(约 30 min), 反应效率较高。相对于传统的光催化反应, 这种三维电极电助光催化体系具有明显的增强效应。这可能取决于以下三个作用: (1) 通过施加阳极偏电压作用, 减少了光催化过程中光生电子与空穴的复合, 从而提高光催化反应效率; (2) 电解水副反应产生的大量高活性氧充分提供了光生电子的捕获剂, 从而降低了光生电子与空穴的复合; (3) 利用三维电极技术大大扩展了电极面积, 从而大大提高了电解效率, 并且产生更多的活性氧组分, 使有机污染物的降解反应大大加速。

表 1 不同实验条件下直接湖蓝 5B 的光催化降解反应

Table 1 Photocatalytic degradation of direct sky blue 5B in various experimental conditions

Experimental condition	Before degradation		After degradation			
	Color	COD(10^{-6})	Color	r_D / %	COD(10^{-6})	R(COD)/ %
Light (500 W), voltage(30 V)	19848	201.6	635	96.8	67.1	66.7
No light, voltage(30 V)	19848	201.6	2262	88.6	76.0	62.3
Light (500 W), no voltage	19848	201.6	4505	77.3	99.5	50.6
No light, no voltage	19848	201.6	16037	19.2	134.4	33.3

COD—Chemical oxygen demand, r_D —Decolorization ratio, R(COD)—Removal ratio of COD

2.2 影响处理效果的物理化学因素

2.2.1 溶液电导率的影响 选取浓度为 0.5 mmol/L 的直接湖蓝 5B 溶液, TiO₂ 质量为 1 g, 其他条件不变, 通过加入无水硫酸钠改变溶液的电导率, 观察其对反应的影响, 实验结果列于表 2。电导率对溶液 COD 降解率影响较大。通过实验观测到, 当电导率较大时, 电流较强, 而降解后溶液的电导率有大幅度降低, 说明溶液中电解质(硫酸钠)基本承担了正负电荷的迁移, 从而降低了电流降解有机物的效

表 2 电导率对脱色率及 COD 去除率的影响

Table 2 Effect of conductivity on r_D and R(COD)

Conductivity (mS/cm)		I/ mA	r_D / %	R(COD)/ %
b	a			
548	467	16	96.6	69.1
788	517	18	96.2	65.2
1006	677	22	95.4	63.6
1210	883	34	95.2	61.9
1497	1060	36	95.0	61.2
1880	1290	40	94.5	54.0

Subscript: b—before degradation, a—after degradation

率。所以, COD 降解率随着溶液电导率的升高而降低, 色度去除率也有所降低。

2.2.2 溶液 pH 值的影响 溶液酸度是非常重要的影响因素, 溶液 pH 值对有机物的去除率有着明显的影响。在其他条件不变的情况下, 采用盐酸和氢氧化钠溶液调节直接湖蓝 5B 溶液的 pH 值, 考察了酸度对反应的影响。由表 3 可知, 当体系的 pH 值升高时, 有机物的去除率逐渐升高。这与文献[12]报道的结果一致。但是, 当溶液 pH 值过高时, 溶液的电导率则成为主导因素, 因而有机物的 COD 去除率与色度降解率略有下降。

表 3 溶液 pH 值对脱色率及 COD 去除率的影响
Table 3 Effect of pH on r_D and $R(\text{COD})$

pH	r_D / %	$R(\text{COD})$ / %
2.93	92.0	45.1
3.68	96.1	58.3
6.43	96.6	57.1
9.78	96.6	66.0
11.90	97.2	67.4
12.87	76.6	59.1

2.2.3 槽电压的影响 电催化法去除水中有机物的必备条件是电压, 槽电压的大小直接影响着电催化的效率。通过改变所通电压的大小来研究电压对脱色率及 COD 去除率的影响。由图 2 可知, 在电压低于 30 V 时, 电解效率随着电压的升高而增大, 当电压高于 30 V 时, 有机物的去除率又有所下降。故本文选择 30 V 为实验电压。

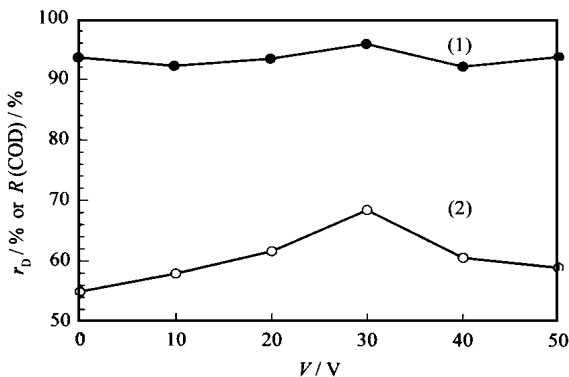


图 2 槽电压对脱色率及 COD 去除率的影响
Fig 2 Effect of cell voltage on r_D and $R(\text{COD})$
(1) r_D , (2) $R(\text{COD})$

2.2.4 曝气量的影响 在本实验中, 曝气的作用有两个。首先, 曝气起到搅拌溶液的作用, 使催化剂与溶液能充分接触, 达到更高的反应效率; 其次, 曝气提供反应所需的氧气^[16]。根据半导体粒子光催化氧化反应机理, 在半导体粒子表面光激发产生电子

与空穴的复合; 氧化反应继续进行的关键在于抑制电子与空穴的复合, 氧气在其中是有效的光致电子俘获剂。所以, 氧气是光催化氧化反应中不可缺少的重要因素。为了起到以上两个作用, 选择合适的曝气量是非常必要的。通过控制曝气量, 考察曝气量对溶液降解的影响, 实验结果如图 3 所示。可以看出, 曝气量对反应有较大的影响。随着曝气量的增加, 溶液的脱色率和 COD 去除率升高; 当曝气量达到一定值时, 脱色率和 COD 去除率逐渐达到饱和值。

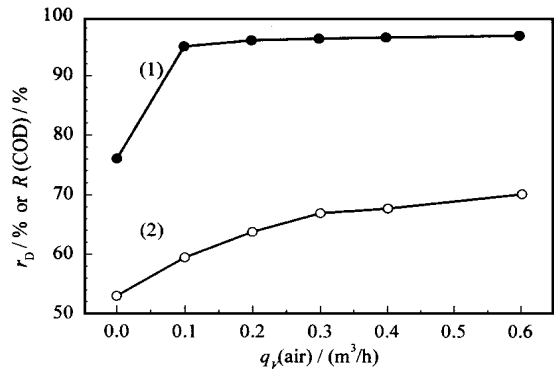


图 3 曝气量对脱色率及 COD 去除率的影响
Fig 3 Effect of air flow on r_D and $R(\text{COD})$
(1) r_D , (2) $R(\text{COD})$

2.2.5 光催化剂剂量的影响 通过改变溶液中 TiO_2 光催化剂的投入量, 来考察光催化剂对反应的影响。由图 4 可见, 随着光催化剂投入量的增加, 有机物的去除率提高。当催化剂投入量大于 6 g/L 时, COD 去除率基本达到饱和。这与文献[17]所得结果一致。在光催化过程中, 由于半导体受光激发后会产生电子和空穴, 电子具有还原性, 空穴具有氧化性, 从而形成一个强的氧化-还原体系, 使物质发生

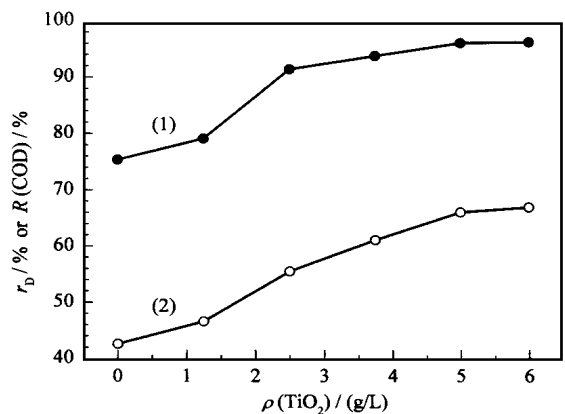


图 4 TiO_2 量对脱色率及 COD 去除率的影响
Fig 4 Effect of TiO_2 amount on r_D and $R(\text{COD})$
(1) r_D , (2) $R(\text{COD})$

氧化还原而降解;物质降解的速度及效率与电子及空穴的浓度有关。所以,当 TiO_2 投入量过少时,有效光子不能完全转化为化学能;当 TiO_2 投入量过多时,会造成光散射,降解效率提高不大。因此,合适的催化剂投入量是影响光催化反应的一个重要因素^[18]。

3.2.6 染料初始浓度的影响 改变直接湖蓝 5B 的初始浓度,考察其对脱色率及 COD 处理效果的影响,实验结果列于表 4。由表中数据可知,直接湖蓝 5B 的初始浓度越大,COD 降解率越高,而色度去除率越低。这可能是因为直接湖蓝 5B 的浓度过高时,溶液的颜色过深,其透光性变差,故光催化作用效果逐渐减弱。但是,对电催化而言,在一定范围内,反应物的初始浓度越大,则反应速率越高。因此,这种现象可能是光催化和电催化反应随着初始浓度的升高而具有相反作用得到的折中效果所致。因此,本文选用 0.5 mmol/L 作为直接湖蓝 5B 的初始浓度,以求取得较高的脱色率和 COD 去除率。

表 4 初始浓度对脱色率及 COD 去除率的影响
Table 4 Effect of initial dye 5B concentration on r_D and $R(\text{COD})$

$c_0(5\text{B}) / (\text{mmol/L})$	$r_D / \%$	$R(\text{COD}) / \%$
5	61.2	76.7
2	64.6	73.2
1	80.9	67.5
0.5	96.2	65.7
0.25	97.0	44.2

3 可能的反应机理

应用光化学与电化学法降解水中有机污染物的反应机理,已经分别在文献[2,3]和文献[10,11]中被详细研究了。本文对电助光催化氧化反应的机理进行讨论。众所周知,电解池中可溶性阳极在电解过程中有一定的损耗作用。但是,据文献[19]可知,在三维电极技术中,可溶性阳极电解液中产生的金属离子浓度很小,阳极上的可溶性反应完全可以忽

表 5 电助光催化体系反应 30 min 后各种金属离子的浓度
Table 5 Concentration of various metal ions after reaction for 30 min

Metal	$/ (\text{mg/L})$
Cr	0.425
Cu	0.021
Fe	0.478
Mn	4.984
Ni	5.382
Zn	1.188
Al	0.240

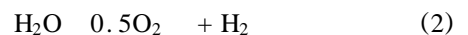
略。为了解阳极的溶解作用,用 ICP 技术对经 30 min 电助光催化电解后的反应液进行了检测,测得的各种金属离子的浓度如表 5 所列。由表中数据可知,电解后金属离子的浓度均很小。此结果与文献[19]的结果相同,表明主电极上的溶解反应,即方程(1)可完全忽略。

电助光催化氧化反应机理可总结为如下反应过程。

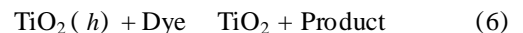
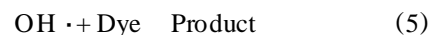
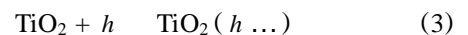
阳极反应(主电极):



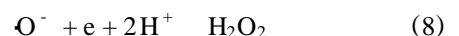
副反应:



阳极反应:



阴极反应:



本文中,电极不仅指主电极,而且指三维电极技术中的诱导复极电极。这是因为,在通电的情况下,填入电解池中的电催化剂被诱导成为复极性粒子电极。也就是说,阴阳极反应不但在主电极上进行,而且还分别在粒子电极的两端进行。整个粒子构成一个立体的电极,粒子之间构成一个微电解池;整个电解槽就由这样一些微电解池所构成。因而,电极的有效面积增大,同时缩短了反应物的迁移距离,电解速率大大加速,电解效率大大提高^[20]。

参 考 文 献

- Ollis D F. *Environ Sci Technol*, 1985, **19**(6): 480
- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W *et al.* *Chem Rev*, 1995, **95**(1): 69
- 胡春,王怡中,汤鸿霄. 环境科学进展 (Hu Ch, Wang Y Zh, Tang H X. *Adv Environ Sci*), 1995, **3**(1): 54
- Matthews R W. *Pure Appl Chem*, 1992, **64**(9): 1285
- Pelegri R, Peralta-Zamora P, Du Andrade A R *et al.* *Appl Catal B*, 1999, **22**(2): 83
- 刘鸿,冷文华,吴合进等. 催化学报 (Liu H, Leng W H, Wu H J *et al.* *Chin J Catal*), 2000, **21**(3): 209
- 戴清,郭妍,袁春伟等. 催化学报 (Dai Q, Guo Y, Yuan

- Ch W *et al.* *Chin J Catal*), 1999, **20**(3): 317
- 8 吴合进, 吴鸣, 谢茂松 等. 催化学报 (Wu H J, Wu M, Xie M S *et al.* *Chin J Catal*), 2000, **21**(5): 399
- 9 吴合进, 吴鸣, 谢茂松 等. 分子催化, (Wu H J, Wu M, Xie M S *et al.* *J Mol Catal (China)*), 2000, **14**(4): 241
- 10 陈卫国, 朱锡海. 中国环境科学 (Chen W G, Zhu X H, *China Environ Sci*), 1998, **18**(2): 148
- 11 朱锡海, 陈卫国, 范鹃 等. 中山大学学报 (自然科学版) (Zhu X H, Chen W G, Fan J *et al.* *Acta Sci Natur Univ Sunyatsen*), 1998, **37**(4): 80
- 12 Vinodgopal K, Kamat P V. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**(3): 841
- 13 何伟光, 关耀楚, 朱锡海 等. 中国专利 (He W G, Guan Y Ch, Zhu X H *et al.* *China Patent*) CN 93/ 100 832. 8. 1993
- 14 周家骏. 电镀与环保 (Zhou J J. *Electroplat Pollut Control*), 1988, **8**(2): 39
- 15 华南环境保护局华南科学研究所. 微波密封消解快速测定仪使用说明书 (Huanan Eng Comp Shantou. *Instruction Manual of WMX Type Quick COD Microwave Sealed Digestion Measuring System*). CN 92/ 243 434. 4. 1992
- 16 Tatapudi P, Fenton J M. *J Electrochem Soc*, 1993, **140**(4): L55
- 17 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 环境科学, (Hu Ch, Wang Y Zh, Tang H X. *Environ Sci*. 1997, **18**(4): 1
- 18 陈梅兰, 陈金媛, 蒋传庆 等. 环境污染与防治 (Chen M L, Chen J Y, Jiang Ch Q *et al.* *Environ Pollut Control*), 2000, **22**(1): 13
- 19 范鹃. [硕士学位论文]. 广州: 中山大学 (Fan J. [MS Dissertation]. *Guangzhou: Zhongshan Univ*), 1996
- 20 周抗寒, 周定. 环境化学 (Zhou K H, Zhou D. *Environ Chem*), 1994, **13**(4): 318

Electrically Assisted Photocatalytic Degradation of Direct Sky Blue Aqueous Solution with Three-Dimensional Electrodes

AN Taicheng^{*}, HE Chun, ZHU Xihai, GU Haofei, CHEN Weiguo, XIONG Ya^{*}
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Present study was to report electrically assisted photocatalytic degradation of direct sky blue aqueous solution by three-phase three-dimensional electrodes. By illuminating with 500 W high pressure mercury lamp and initiating with 30 voltage direct current, a decolorization ratio of higher than 96.8% and COD concentration reduction of about 66.7% were observed during a period of 30 min in the presence of both photocatalyst and filler electrodes. Compared with these values, the lower decolorization ratios and COD removal obtained by a single application of photochemical (77.3% and 50.6%) and electrochemical process (88.6% and 62.3%), respectively. Variety of operating conditions, such as conductivity, cell voltage, pH value, initial concentration of substrate, air-flow and concentration of photocatalyst, was discussed in detail to ascertain their respective effect on the treatment efficiency. The reaction mechanism also was discussed in the system of electrically assisted photocatalytic degradation with three-dimensional electrodes.

Key words: electrically assisted photocatalysis, three-dimensional electrode, direct sky blue 5B, azo-dye, photocatalytic degradation

(Ed WGZh)