

恒定 COD 去除现象及其机理探讨^{*}

何 春, 熊 亚, 朱锡海

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 在含 Cu^{2+} 甲酸溶液的连续光催化氧化实验中, 意外地观察到一个恒定的 COD 去除现象, 归因于铜离子的光沉积和沉积铜的氧化溶解的循环过程。这一机理通过扫描电镜测试及 pH 值、铜离子浓度和光电流在反应过程中的涨落现象得到初步的证实。

关键词: 光催化; 废水; TiO_2 ; 铜; 甲酸

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2002) 04-0123-02

实际废水中的重金属离子常会导致 TiO_2 光催化剂的失活, 它是困扰光催化技术产业化的关键问题之一。在这些重金属离子中, 铜离子引起了较多的关注, 这不仅是因为它存在于多种工业废水中, 且常与有机污染物共存^[1,2]。目前虽然铜离子对光催化的影响还存在一些争议, 但众所周知的是在光催化降解有机物的同时铜沉积在 TiO_2 颗粒表面。由于这些金属铜能够屏蔽紫外光, 因而可能引起催化剂活性的降低, 如果反复使用该催化剂处理含铜有机废水将导致其光催化活性的完全丧失^[3,4]。然而, 近来我们在应用 TiO_2 光催化膜反复处理 pH 为 2.73 含 Cu^{2+} 甲酸溶液时意外地观察到其 COD 去除率开始随铜的沉积而下降, 但随后却保持一个恒定值, 不再随使用次数的增加而下降。本文将报道此意外的实验现象并探讨其可能的机理。

1 实验部分

试剂与仪器: Degussa P25 TiO_2 ; $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸溶液 (COD 为 $157 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 2.73)。膜载体为 ITO (氧化锡铟) 导电玻璃; 500 W 高压汞灯 (上海亚明); UV-PC3101PC 分光光度计; JSM-6330F 场发射扫描电镜。X 射线衍射仪 (XRD) (D_{Max}-III A, Rigaku)。光反应器见文献 [3]。 TiO_2 /ITO 光催化膜的制备方法参见文献 [5], 膜厚度约为 $3 \mu\text{m}$ 。

实验步骤: 取 35.0 mL 含 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜离子的甲酸溶液注入光反应器中, 将 TiO_2 /ITO 玻璃片浸没在该溶液中。空气流量控制在 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 每次反应时间为 60 min 。每片 TiO_2 /ITO 玻璃连续使用

5 次。处理后的溶液用来作 COD_{Cr} 分析。

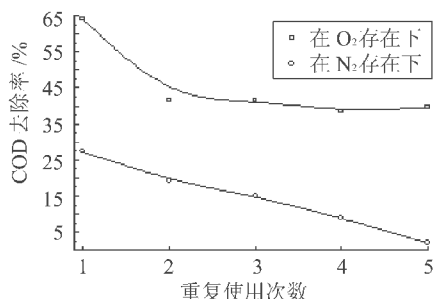


图 1 COD 去除率随反应次数的变化

Fig. 1 Dependence of COD removal efficiency on repeated batch run numbers

2 结果与讨论

在处理含 Cu^{2+} 甲酸溶液的光催化过程中观察到 TiO_2 /ITO 表面有一层红色的沉积物, 通过 XRD 测试证实该沉积物为单质铜。为探讨 TiO_2 /ITO 反复使用过程中沉积铜对甲酸光催化氧化的影响, 每片 TiO_2 /ITO 都在同一实验条件下重复使用 5 次。实验表明第 2 次使用时甲酸的 COD 去除率比第 1 次下降了 22.5%, 此后的 COD 去除率不再随使用次数的增多而下降, 而是保持在一个恒定值 (约为 40%) (见图 1), 这似乎与先前预计的情形并不一致, 本文称此意外实验现象为“恒定 COD 去除现象”。

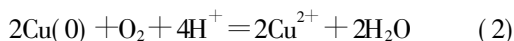
此“恒定 COD 去除现象”可能是如下两个反应动态竞争的结果



^{*} 收稿日期: 2002-04-19

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); 广东省环保署 R. & D. 资助项目 (1999-14); 教育部归国学者基金资助项目; 广东省科学技术计划项目资助项目 (A3030502); 河南省环境科学与工程重点学科开放实验室资助项目

作者简介: 何春 (1969-), 女, 博士研究生, 现在广东省肇庆学院化学系工作; 通讯联系人: 熊亚; E-mail: cesyax@



第 1 次使用 TiO_2/ITO 时, 光催化反应的速度较快, 即以反应(1)为主, COD 去除率较高。随着反应(1)的进行, 溶液的 pH 值随之下降, TiO_2/ITO 被 $\text{Cu}(0)$ 覆盖地越来越多。连续使用此 TiO_2/ITO 膜处理含铜离子的甲酸溶液, 由于裸露的 TiO_2 面积越来越少, 反应(1)因此变慢, COD 去除效率随之下降, 反应(2)则越来越快, 沉积的 $\text{Cu}(0)$ 会逐渐溶解, 反应(1)和(2)最后达成平衡, 出现一恒定的 TiO_2 裸露面积。此推测结果通过 SEM 测定得到证明。如图 2 所示, 第 1 次使用后, TiO_2 膜大部分被沉积的铜覆盖, 但是, 第 5 次使用后, 其覆盖度并没有明显的增加, 而是保持着相似的裸露面积。用氮气代替空气, 其第五次处理甲酸的 COD 去除率几乎为零, SEM 表明 TiO_2/ITO 表面全部被 $\text{Cu}(0)$ 覆盖, 无裸露 TiO_2 面积(见图 3), 即无反应(2)发生。因此上述的事实可认为是所研究体系中存在着反应(1)和(2)竞争的有力证据。

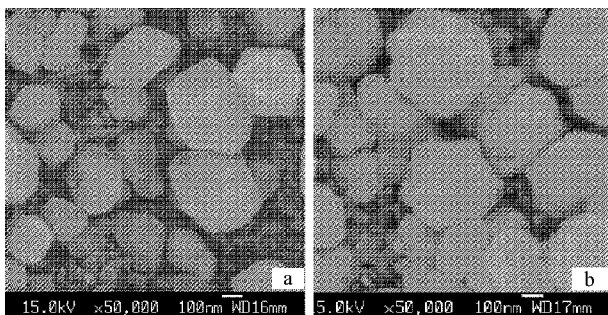


图 2 空气存在下沉积了铜后
 TiO_2/ITO 膜表面的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of $\text{Cu}(0)$ -deposited
 TiO_2 film in the presence of air
(a) 第 1 次使用后; (b) 第 5 次使用后

此外, 光催化反应过程中还观察到溶液中 Cu^{2+} , pH 值和光电流随反应时间的振荡现象。这些振荡现象进一步证明此光催化体系中存在反应(1)和(2)的动态竞争或者说 $\text{Cu}(0)$ 沉积和溶解这一循环。

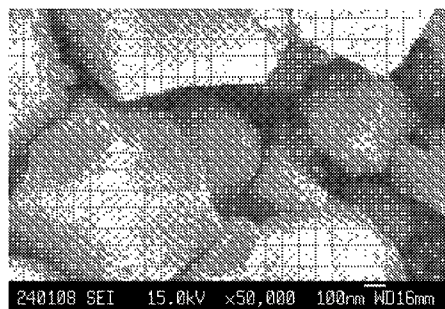


图 3 氮气存在下沉积 5 次铜后的
 TiO_2/ITO 膜表面的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of $\text{Cu}(0)$ -deposited TiO_2
film in the presence of N_2 after the fifth run

参考文献:

- [1] FUJIIHARA M, SATOH Y, OSA T. Effect of Cu^{2+} ions on photo-fenton type reactor[J]. Bull Chem Soc Japan, 1981, 55: 666.
- [2] PAVLIK J W, TANTAYANON S. Photocatalytic oxidation of lactams and N-acylamines[J]. J Am Chem Soc, 1981, 103: 6755.
- [3] HE C, XIONG Y, ZHU X. Strategies for regeneration of metal(0)-fouled TiO_2 photoelectrocatalytic film[J]. J Environ Sci Health, 2002, 37(A): 8.
- [4] HERRMANN J M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutant[J]. Catalysis Today 1999, 53: 115.
- [5] VINODGOPAL K, HOTCHANDANI S, KAMAT P V. Electrochemically assisted Photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. J Phys Chem, 1993, 97(35): 9040.

A Constant COD Removal Efficiency and Its Mechanism Approach

HE Chun, XIONG Ya, ZHU Xi hai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The performance of TiO_2 film was investigated in the process of simultaneous photocatalytic $\text{Cu}(\text{II})$ reduction and COD removal from $\text{Cu}(\text{II})$ -containing formic acid solution during successive batch runs. It was found that during the first batch run the $\text{Cu}(\text{II})$ ions could increase the COD removal efficiency with the deposition of $\text{Cu}(0)$. However, it decreased the efficiency by a factor of 22.5% with the continuative proceeding of the deposition for the second batch run. Unexpectedly, after the second run the COD removal efficiency remained a constant, ca. 40%. The unexpected observation was confirmed to be the cycle of $\text{Cu}(\text{II})$ deposition and $\text{Cu}(0)$ redissolution.

Key words: Photocatalysis; wastewater; TiO_2 ; copper; formic acid