

## 超声协同纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化降解活性染料的初步研究\*

安太成<sup>1</sup>, 顾浩飞<sup>1</sup>, 陈卫国<sup>1</sup>, 熊 亚<sup>1</sup>, 朱锡海<sup>1</sup>, 刘国光<sup>2</sup>

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 河南省环境科学与工程重点学科开放实验室, 河南 新乡 453002)

**摘 要:** 将超声氧化与多相光催化技术相结合并且用于活性染料的降解, 实验发现超声增强光催化技术可以有效降解该活性染料, 而且在超声增强光催化体系中存在较强的协同催化降解作用。

**关键词:** 光催化氧化; 超声氧化; 超声协助光催化; 协同作用; 活性染料

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0131-02

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经被人们广泛所关注, 其中以  $\text{TiO}_2$  的多相光催化作用的研究尤为热门<sup>[1]</sup>. 作为绿色环保型的光催化净化剂的  $\text{TiO}_2$ , 且具有高活性、安全、价廉、无污染等优点<sup>[2]</sup>. 但是光催化剂在溶液中容易产生团聚效应, 从而使光催化剂失活<sup>[3]</sup>. 因此, 本文将超声氧化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超声协助光催化的新体系. 并且试图通过超声波对光催化剂进行有效地活化, 从而提高  $\text{TiO}_2$  粒子的光催化效率, 以求取得良好的协同催化氧化效果.

### 1 实验部分

仪器与试剂: 500 W 高压汞灯 (上海亚明灯泡厂); 自制声光催化反应装置; UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计 (UNICO, 上海); 空气压缩机; 光催化剂为 P-25  $\text{TiO}_2$ ; 微波密封消解 COD 速测仪 (国家环保局华南环科所研制).

超声波协助光催化氧化的实验步骤: 在自制声光催化反应装置中加入 700 mL 含均匀分散的 1 g  $\text{TiO}_2$  的  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的活性艳橙水溶液, 同时开启超声和 500 W 高压汞灯进行反应, 开始鼓气并计时, 反应一定时间间隔, 取其悬浮液经  $0.45 \mu\text{m}$  的微孔膜过滤, 所得反应液进行色度及 COD 分析.

### 2 结果与讨论

不同催化条件下的脱色反应研究: 探讨了在有无超声存在条件下, 光催化氧化降解活性艳橙

水溶液的脱色反应, 其各自反应 60 min 时的色度及其脱色率数据均列于表 1. 由表 1 数据可知, 在无光照但有超声存在且曝气的情况下, 活性艳橙水溶液具有较弱的超声氧化效果, 且其脱色率仅为 1.1%. 而在高压汞灯照射但无超声存在的条件下, 其脱色率为 66.1%. 但是当同时有高压汞灯照射和超声存在的条件下, 活性艳橙水溶液在反应 60 min 时的脱色率即可达到 97.8%. 由此可以看出, 超声协同光催化条件下的催化氧化效果最佳, 而且该体系的脱色率明显大于其他两个体系之和 67.2%. 因此可以说明超声协同光催化氧化体系中存在较好的协同催化作用.

表 1 不同催化情况下的色度及脱色率

Tab.1 The color and decolorization ratio in various systems

| 项目      | 有光有声  | 有光无声   | 无光有声  |
|---------|-------|--------|-------|
| 降解前色度   | 11465 | 11465  | 11465 |
| 降解后色度   | 252.1 | 3891.0 | 11339 |
| 色度去除率/% | 97.8  | 66.1   | 1.1   |

此外, 进一步研究了在 500 W 高压汞灯照射及超声同时存在情况下, 用 P-25  $\text{TiO}_2$  作光催化剂, 用空气中的  $\text{O}_2$  为氧源, 对活性艳橙水溶液催化氧化的动力学行为. 由图 1 可知, 在该催化条件下, 随着反应时间的增加, 活性艳橙水溶液的吸收峰急剧降低, 且在反应 60 min 时其降解率即可接近 100%. 而且其色度去除率也达到 97.8%, 溶液完全变为无色.

不同催化条件下的矿化研究: 由前面的数据

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29977030); 河南省环境科学与工程重点学科开放实验室资助项目; 广东省自然科学基金资助项目 (990274); 广东省环保局科技研究开发项目 (1999-14)

收稿日期: 2001-06-26; 作者简介: 安太成 (1972-), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 安太成, 熊亚.

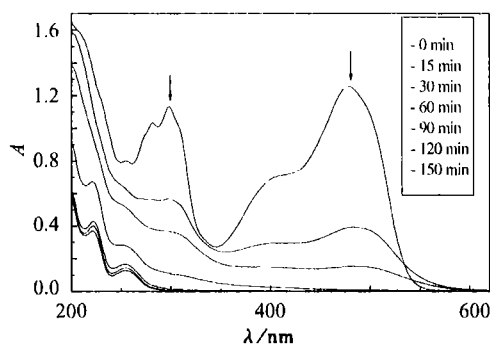


图 1 超声协同光催化降解活性染料的动力学

Fig.1 Kinetics of ultrasonically enhanced photocatalytic degradation of reactive dye

可知, 尽管活性艳橙水溶液在不同催化体系中的降解和色度均有很好的去除率, 但是活性艳橙水溶液并非一步直接氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 而实际上是通过一系列复杂的中间产物进行的, 所以仅仅从活性艳橙水溶液最大吸收峰的降解率来看, 并不能真实反映污染物的完全矿化效率. 而且仅从色度的去除率来看, 也不能完全体现其矿化效率, 这是因为色度去除率及降解率仅是从可见区来定性表征有机污染物的浓度. 因此, 为了更直观地展示催化氧化的矿化效果, 我们对 3 种不同催化条件下降解过程中的 COD 进行了跟踪检测, 由实验可知 COD 随降解时间增加逐渐减少, 也就是说 COD 的去除率随着时间的增加而不断增加. 3 种不同催化条件下 150 min 时的 COD 及其 COD 的去除率列于表 2. 由表 2 可知: 当无光照而有超声存在且曝气的情况下, 活性艳橙水溶液 COD 的去除率仅为 12.8%. 在高压汞灯照射但无超声存在的条件下, 其 150 min 时的 COD 的去

除率也仅为 50.1%. 而同时有高压汞灯照射和超声存在的条件下, 其 COD 的去除率高达 87.1%. 由以上数据可以看出, 超声协同光催化体系的 COD 的去除率明显高于有声无光和有光无声两种催化体系的 COD 去除率之和(62.9%). 由此可以看出, 超声对光催化氧化去除 COD 也具有较强的增强作用, 特别是具有良好的协同作用.

表 2 不同催化情况下的 COD 及 COD 去除率

Tab.2 COD and COD removal rate in various systems

| 项目                                        | 有光有声  | 有光无声  | 无光有声  |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 降解前 COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 133.1 | 133.1 | 134.2 |
| 降解后 COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 16.6  | 66.4  | 117.0 |
| COD 去除率/%                                 | 87.5  | 50.1  | 12.8  |

### 3 结 论

经初步的实验发现, 以纳米  $\text{TiO}_2$  为光催化剂, 在超声和高压汞灯照射同时存在的条件下, 活性艳橙水溶液在 150 min 内可完全降解, 其脱色率在 90 min 时即可高达 100%, 而且其 150 min 时的 COD 的去除率高达 87.5%. 由此可以看出超声协同光催化氧化技术是一种比多相光催化氧化更为有效的和更有应用前景的深度氧化新技术.

### 参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W. Environmental application of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69.
- [2] IEGRINI O, OLIVEROS E, BRAUN A M. Photochemical processes for water treatment[J]. Chem Rev, 1993, 93: 671.
- [3] LEE W, GAO Y M, DWIGHT K, et al. Preparation and characterization of titanium(IV) oxide photocatalyst[J]. Mat Res Bull, 1992, 27(6): 685.

## Primary Study of Ultrasonically Enhanced Photocatalytic Degradation of Reactive Dye with Nano $\text{TiO}_2$

AN Tai-cheng<sup>1</sup>, GU Hao-fei<sup>1</sup>, CHEN Wei-guo<sup>1</sup>, XIONG Ya<sup>1</sup>, ZHU Xi-hai<sup>1</sup>, LIU Guo-guang<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. The Key Lab of Environmental and Science for High Education of Hennan Province, Xinxiang 453002, China)

**Abstract:** The ultrasonically enhanced photocatalytic degradation of reactive dye with nano  $\text{TiO}_2$  was investigated. It was found that the sono photocatalytic reactor could effectively destroy the reactive dye. A high decolorization ratio of 100% with a COD concentration reduction of about 87.5% was obtained during 150 min in the presence of both nano photocatalyst and ultrasonic. The results also show that the ultrasonically enhanced photocatalytic process is more efficient than the single application of ultrasonic oxidation or photocatalytic degradation, and an apparent synergic effect in the COD removal efficiency as well as decolorization efficiency was observed by combining the ultrasonic oxidation with photocatalytic process in the new-designed reactor.

**Keywords:** photocatalytic oxidation; ultrasonic oxidation; ultrasonic enhanced photocatalytic; synergistic effect; reactive dye