

## 光电催化转盘电极处理罗丹明 B (RhB) 模拟废水模型\*

徐鑫 李侃阳 陈王亚林 贾金平\*\*

(上海交通大学, 上海, 200240)

**摘要** 在转盘式光电液膜反应器 (RPEC) 反应动力学方程的基础上, 综合考虑外加偏压 (0—0.4 V)、转盘转速 (0—90 r·min<sup>-1</sup>)、初始浓度 (0—100 mg·L<sup>-1</sup>)、转盘半径 (37.5 mm) 等因素对反应过程的影响, 运用 MATLAB 软件对转盘转动的反应过程进行模拟计算和推测. 计算结果与实验数据能较好吻合, 数据误差在 10% 以内. 从而建立了一种不同条件下转盘式光电催化降解废水的降解模型, 对实际工业应用具有一定的预测与指导意义.

**关键词** 水处理, 光电降解, 数学模型, RhB 染料.

光电催化降解技术在处理废水时具有成本低、处理彻底、处理周期短、降解完全等技术优势<sup>[1-2]</sup>. 针对 TiO<sub>2</sub> 光催化降解中提高催化剂性能、光能利用率以及污染物的传质等问题, 提出了具有动态光阳极的转盘式光电液膜反应器 (RPEC), 其示意图见图 1<sup>[3-4]</sup>. 通过将催化剂负载在转盘上, 利用转盘的转动加强废水传质, 同时使电极的一部分暴露于空气中, 在转动时表面形成几十微米的液膜, 激发光直接透过该液膜照射到光阳极催化剂表面, 从而避免了有机污染物对激发光源的吸收而引起的光损失, 提高了激发光的利用率. 因使用的激发光源的功率较低, 热散失较小, 故不需循环冷却水装置, 从而简化了反应器结构, 降低了运行成本<sup>[5]</sup>. 同时通过外加偏压<sup>[6]</sup>来减少光生电子与空穴的简单复合, 提高了处理效率<sup>[5]</sup>.

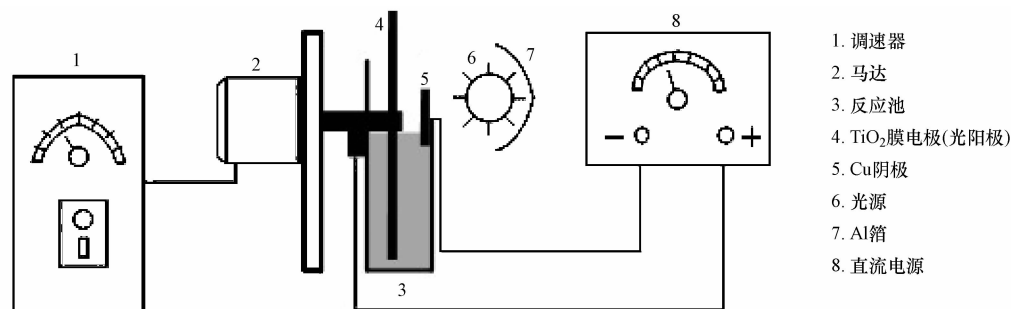


图1 转盘光电液膜反应器实验装置示意图<sup>[5]</sup>

(反应池尺寸: 半圆弧半径为 60 mm, 池宽 20 mm; TiO<sub>2</sub>膜电极尺寸: 转盘半径 37.5 mm, 46 mm, 53 mm)

Fig. 1 Schematic diagram of the rotating disk PEC reactor<sup>[5]</sup>

光电转盘反应器已经被证实较之传统的反应器具有更好的处理效果<sup>[3-5]</sup>, 本文基于光电转盘反应器的降解动力学研究, 拟建立该反应器的降解模型, 这对工程应用具有一定的指导作用, 同时对于更好地研究光电转盘反应的机理、过程也具有一定的预测与参考意义. 因此本文选定罗丹明 B (RhB) 为目标污染物, 进行 TiO<sub>2</sub> 光催化光电转盘降解 RhB 的数学模型的研究.

### 1 降解模型的建立

转盘反应器的降解机理和过程如下: 污染物在溶液中先吸附在转盘表面转动到液面之上, 在紫外光的照射下发生降解反应, 随着转盘的转动, 反应物及中间产物再在反应器中与转盘表面进行交换.

2011年8月7日收稿.

\* 国家自然科学基金 (20937003, 50878126); 教育部博士点基金 (20090073110033) 资助.

\*\* 通讯联系人, Tel: +8621-54742817; E-mail: jppia@sjtu.edu.cn

整体反应符合表观一级反应<sup>[4-5,7]</sup>,即可以用幂指数法的经验公式很好地表达和模拟,而对于表观一级反应这一形式,关键是表观反应速率常数  $k$  的值,它已在概念上不同于基元反应中的反应速率常数,此时的  $k$  与浓度等其它影响因素均有关,而模拟的关键在于在根据浓度的变化对此  $k$  值不断修正(浓度变化不大时近似认为  $k$  维持不变),这一点与传统的基元反应不同.而计算机迭代恰好提供了每次修正的可能.

在 RPEC 反应动力学方程的基础上<sup>[5]</sup>,综合考虑光强、外加偏压、转盘转速、初始浓度以及转盘半径等因素对反应过程的影响,借助 MATLAB 计算软件通过迭代运算对转盘转动的反应过程进行模拟计算.

### 1.1 反应动力学方程

半导体多相光催化过程中,在低浓度范围内  $\text{TiO}_2$  催化剂对污染物的吸附服从 Langmuir 吸附等温式,整体降解速率方程符合表观一级反应<sup>[7,8]</sup>,其不同时刻的浓度有以下关系:

$$C_t/C_0 = e^{-kt} \quad (1)$$

$$\text{即:} \quad \ln(C_0/C_t) = kt \quad (2)$$

这里  $k$  是多项因素的函数,且很好地符合幂指数关系<sup>[7]</sup>,即:

$$k = f(I, E, R, C_0) = A I^a E^b R^c C_0^d \quad (3)$$

其中,  $A$  为常数,  $I$  为光强,  $E$  为外加偏压,  $R$  为转盘转速,  $C_t$  为  $t$  时刻溶液浓度,  $C_0$  为溶液初始浓度.

将式(3)代入式(1)可得,

$$C_t/C_0 = e^{-A I^a E^b R^c C_0^d t} \quad (4)$$

### 1.2 迭代法降解模型的建立

#### (1) $k$ 值的确定

反应动力学方程仅仅是对某一时间段的催化降解反应的描述.在实际的连续降解过程中,染料废水的浓度不断下降,受污染物浓度影响的表观反应速率常数  $k$  会随之增大,而每一次迭代,除了浓度在不断变小外,光强、偏压、转盘转速等条件都不变化.因此在迭代计算中必须考虑浓度的变化,这是对  $k$  值计算的一个重要修正,也是保证模拟准确性的关键.

对光电转盘反应器,依据之前实验数据<sup>[5]</sup>,利用幂指数法重新拟合并进行即时的浓度修正,可得修正后适合迭代的表观反应速率常数  $k_n$  为<sup>[5,7]</sup>:

$$k_n = 0.005241 I^{0.5383} E^{0.8766} R^{0.4666} C_n^{-0.6173} \quad (5)$$

将其带入式(1)——(4),同时考虑并修正了浓度变化的影响,可得<sup>[7]</sup>

$$C_n = C_{n-1} \exp(-0.005241 I^{0.5383} E^{0.8766} R^{0.4666} C_{n-1}^{-0.6173} t) \quad (6)$$

反应条件:光强  $I$ : 0—15  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 偏压  $E$ : 0—0.44 V; 转速  $R$ : 0—90  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 溶液初始浓度  $C_0$ : 0—100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 2.5$ <sup>[5]</sup>; 转盘半径 37.5 mm; 反应器容积 90 mL.

#### (2) 迭代模型的建立

光电催化降解反应属于非均相光催化体系,其数学模型的建立通常涉及动量、质量、热量、辐射能和电场能的衡算微分方程,同时还必须考虑热力学和反应动力学的关系式.由于非均相光电催化反应涉及的内容很多,反应速率与浓度、温度、电势和光强的本征关系呈现强非线性,因此要想得到描述相应的数学模型的解析解十分困难<sup>[9]</sup>.

本文根据上述分析,在已得到表观反应动力学方程的基础上<sup>[6]</sup>根据已有的系列实验数据,对随光强、外加偏压、转盘转速以及浓度变化的指数进行模拟确定,得到含有各个参数的转盘反应体系的表观一级反应的指数方程,使得复杂体系变得简单.

对转盘转动过程进行微分,  $dt = \frac{d\theta}{R}$ , 溶液浓度的变化有

$$dC_t = e^{-kt} C_0 dt = e^{-k\theta/R} C_0 / R d\theta \quad (7)$$

然后对式(1)——(7)积分得:

$$C_t = \int_0^t e^{-kt} C_0 dt = \int_0^\theta e^{-k\theta/R} C_0 / R d\theta \quad (8)$$

其计算机迭代的具体流程图如图 2 所示:

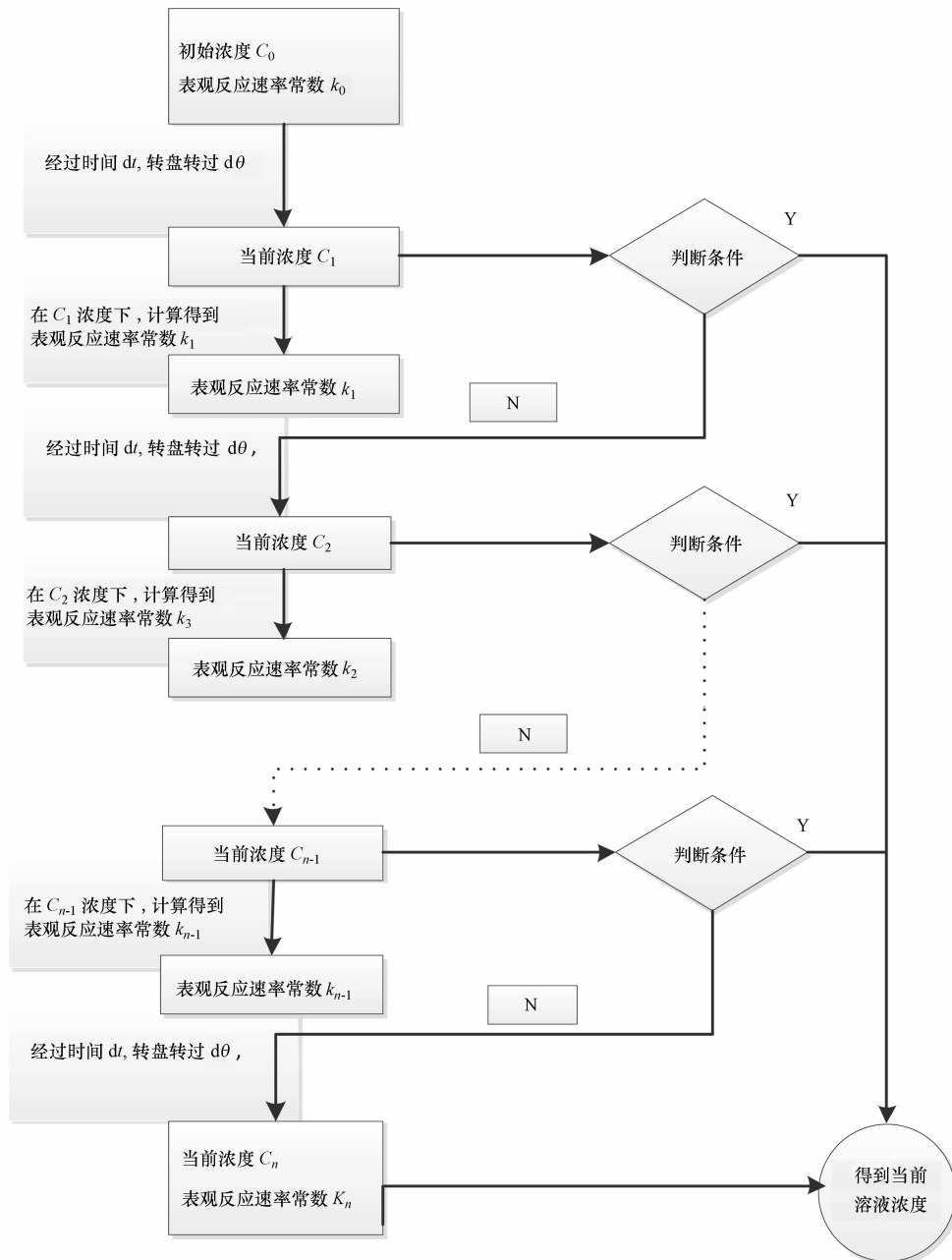


图2 迭代流程图

Fig. 2 Iterative flow

依据图 1 的迭代流程,对于不同初始浓度的模拟废水,通过设定不同的处理时间即可得到出水浓度,以判断出水浓度是否达标;同样,通过设定出水要求即可得到所需处理时间,从而为实际工程应用预测基础数据和并提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 二氧化钛膜电极的制备

二氧化钛膜电极的制备采用溶胶-凝胶法,具体操作同徐云兰的光电液膜反应器处理染料废水的研究中所述<sup>[5]</sup>。

### 2.2 实验方法

分别将 90 mL 一定浓度的模拟染料废水罗丹明 B 溶液装入光电转盘反应器中,设定不同反应条件

进行降解处理. 处理时间为 1 h, 每隔 10 min 取样 3 mL, 利用 METASH UV5800 型 紫外可见分光光度计测定吸光度, 测量后溶液倒回反应器, 对不同反应条件均进行 3 次平行实验并取平均值, 计算色度去除率.

$$\text{色度去除率} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (9)$$

色度的测定采用分光光度法, 当废水浓度超过线性范围时需先稀释再测定. 式(9)中:  $A_0$  为溶液催化降解前的吸光度,  $A_t$  为溶液催化降解  $t$  时刻的吸光度.

### 3 结果与讨论

对于不同的模拟废水初始浓度、外加偏压以及转盘转速 3 个影响因素, 依据之前的实验数据<sup>[5]</sup> 对使用通过迭代法建立的模型的准确度进行验证.

#### 3.1 初始浓度对模型的影响

光电催化反应中, 溶液的初始浓度是一个重要的因素. 不同初始浓度 RB 的去除率如图 3 所示. 从图 3 可知, 随着初始浓度从  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  逐渐上升到  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , RB 的去除率逐渐下降. 同时从图 3 中可知模拟值与实验值能够很好地吻合.

#### 3.2 电极偏压对模型的影响

通过外加偏压可以减少光催化反应中光生电子与空穴的简单复合, 即形成光电催化协同反应, 光电催化的降解率随着偏压的增大而增大. 不同外加偏压下光电催化降解的去除率曲线如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 随着外加偏压的上升, 反应的去除效率也随之上升. 随着电压的上升和反应时间的增大, 模拟值和实验值之间产生一定的误差. 这是由于当外加电压达到一定值后, 随电压的升高和反应的继续, 会引起一定的副反应, 从而降低了降解效率.

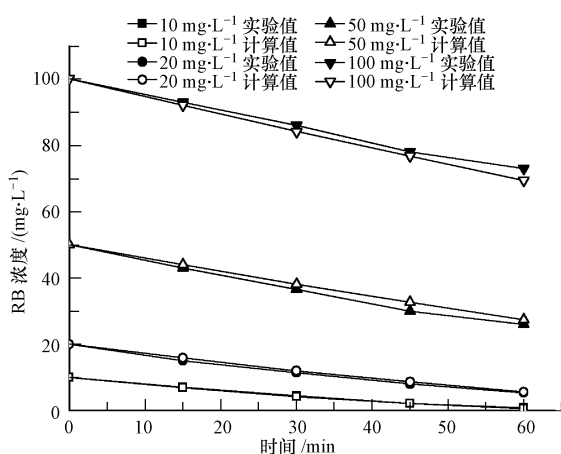


图 3 不同初始浓度条件对迭代模型的影响

反应条件: 光强  $I = 15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;

外加偏压  $U = 0.4 \text{ V}$ ; 转速  $R = 90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

转盘半径  $r = 37.5 \text{ mm}$

Fig. 3 The influence of initial concentration on the iterative model

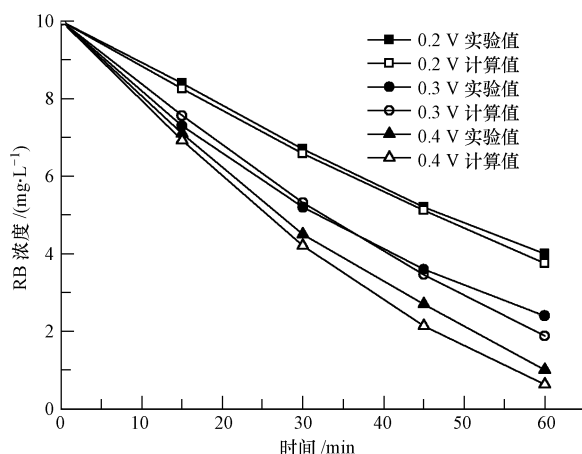


图 4 不同偏压条件对迭代模型的影响

反应条件: 初始浓度  $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

光强  $I = 15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 转速  $R = 90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

转盘半径  $r = 37.5 \text{ mm}$

Fig. 4 The influence of bias voltage on the iterative model

#### 3.3 转盘转速对模型的影响

转盘的转动加速了转盘表面液膜与反应器中溶液的传质, 因此随着转盘转速的上升, 降解速率也随着转速的提高而提高. 不同转速对反应的影响如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 随着转速从  $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  上升至  $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 溶液中 RhB 去除率随着转速的增大而增大. 增大转速可以加快表面液膜与溶液本体的传质, 但是当转速足够高时, 通过影响传质速率而影响降解速率的作用就可以忽略. 同时过高的转速会引起溶液的飞溅, 从而使得模拟值和实验值之间产生误差.

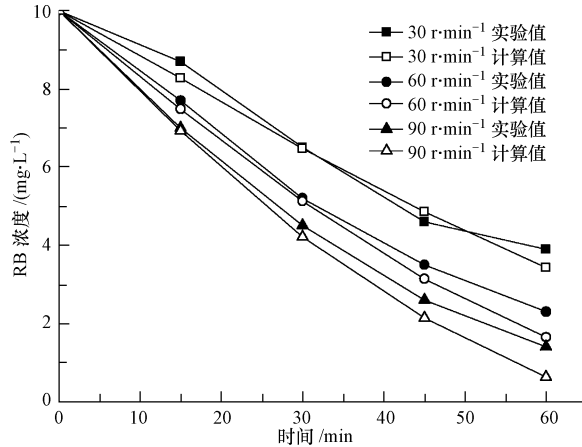


图 5 不同转速条件对迭代模型的影响

反应条件:初始浓度  $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 光强  $I = 15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 偏压  $U = 0.4 \text{ V}$ ; 转盘半径  $r = 37.5 \text{ mm}$

Fig. 5 The influence of rotating speed of the rotating disc on the iterative model

### 3.4 转盘半径对模型的影响

实验室使用的光电液膜反应器往往尺寸较小<sup>[5]</sup>, 实验室中反应器尺寸仅为半径 60 mm, 池宽 20 mm, 容积 90 mL. 而实际应用时其半径往往很大, 所以需对半径的影响进行模拟预测.

假设  $\text{TiO}_2$  在转盘上的涂布是均匀的, 则半径的变化主要体现在催化面积和液膜厚度这两个方面:

- 催化面积 保持其它条件不变的情况下, 半径增大  $n$  倍, 转盘的面积增大  $n^2$  倍.
- 液膜厚度的变化 半径的增大会引起液膜厚度的增加.

转盘表面的任意点液膜厚度可以通过以下公式估算<sup>[10]</sup>:

$$\delta_s = \left( \frac{2\nu V_s \sin\theta}{g} \right)^{1/2} \quad (10)$$

转盘表面总液膜厚度<sup>[10]</sup>:

$$\delta = \frac{\int_0^L \frac{\omega z}{3} \left( \frac{2\nu\omega z}{g} \right)^{1/2} dz}{\frac{1}{2}\omega(r^2 - H^2)} = \frac{4}{15} \left( \frac{2\nu\omega}{g} \right)^{1/2} (r^2 - H^2)^{1/4} \quad (11)$$

当室温 = 20 °C 时, 取  $\nu = 1.00 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ , 则公式简化为:

$$\delta = 1.20 (V_c)^{1/2} = 1.20 (\omega r \sin\varphi)^{1/2} (\times 10^{-4}) \quad (12)$$

式中,  $\delta_s$ : 转盘上任意点液膜厚度;  $\delta$ : 平均液膜厚度 (m);  $\nu$ : 运动粘度;  $V_s$ : 转盘上任意点线速度;  $V_c$ : 转盘线速度;  $g$ : 重力常数;  $r$ : 转盘半径;  $H$ : 转盘轴孔径;  $\theta$ :  $\arccos(H/z)$ ;  $\varphi$ :  $\arccos(H/r)$ ;  $\omega$ : 角速度;  $z$ : 转盘上任意点到圆心的距离.

半径增大  $n$  倍, 单位时间内废水的处理量增加  $\sin(\arccos H/r) n^{2.5}$  倍. 以半径为 37.5 mm 的转盘为基准, 代入式(1)—(4)则有:

$$k' = \sin\left(\arccos \frac{H}{r}\right) (r/37.5)^{2.5} 0.00524 I^{0.5383} E^{0.8766} R^{0.4666} C^{-0.6173} \quad (13)$$

由于转盘轴孔径  $H$  相对于转盘半径  $r$  一般很小, 则  $\sin\left(\arccos \frac{H}{r}\right) \approx 1$ , 即得到不同半径下的反应速率常数  $k'' = 6.97875 \times 10^{-7} r^{2.5} I^{0.5383} E^{0.8766} R^{0.4666} C^{-0.6173}$

$$C_n = C_{n-1} \exp(-6.97875 \times 10^{-7} r^{2.5} I^{0.5383} E^{0.8766} R^{0.4666} C_{n-1}^{-0.6173} t) \quad (14)$$

转盘半径的增大使得处理面积增大的同时增大了液膜厚度, 提高了单位时间内废水交换量, 从而提高了处理效率. 不同转盘半径对反应的影响见图 6. 从图 6 可以看出, 在初始浓度  $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 光强  $I = 15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 外加偏压  $U = 0.4 \text{ V}$ ; 转速  $R = 60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 在反应器容积不变情况下, 当转盘半径从 37.5 mm 提升到 53 mm, RhB 废水 1 h 处理效率从 80% 上升到了接近 100%. 当初始浓度进一步上升至

$20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 半径的增大对于去除率的提高仍然十分明显. 半径为 46 mm 的转盘 1 h 去除率为 80%, 而 53 mm 的转盘去除率仍然可达 95% 以上. 由此可见, 增大转盘半径可以显著提高降解去除率.

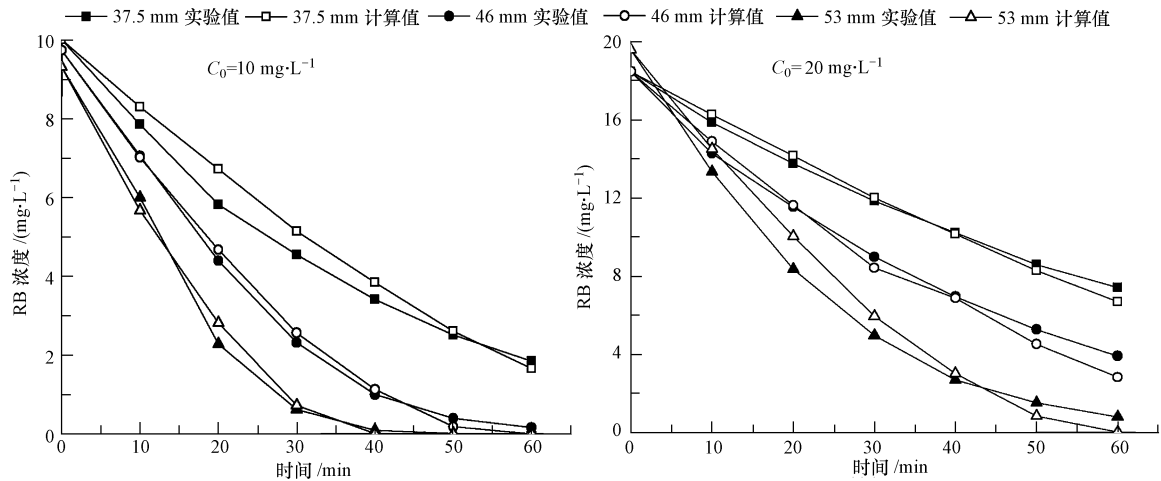


图 6  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  初始浓度下不同半径条件对迭代模型的影响

Fig. 6 The influence of rotating disc radius on the iterative model with  $10$  and  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  initial concentration

由图 6 可以看出, 不同初始浓度下 ( $10$  和  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 降解模型对于半径的变化有着很好的吻合. 因此在其它条件不变的情况下, 进一步考察增加半径对处理效果的影响, 其结果如图 7 所示.

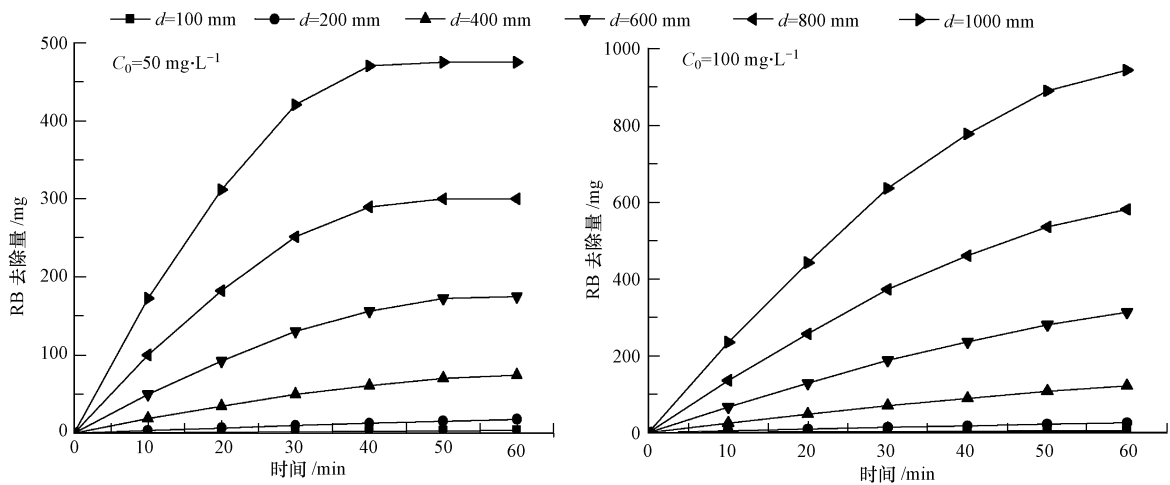


图 7  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  初始浓度下不同半径的 RB 去除量

反应条件: 光强  $I = 15 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 外加偏压  $U = 0.4 \text{ V}$ ; 转速  $R = 60 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

Fig. 7 The removal of RB with different rotating disc radius with  $50$  and  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  initial concentration

从图 7 可以看出, 对于  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的废水, 1000 mm 直径的转盘在 40 min 即可处理完毕. 而在其它条件相同的情况下, 将转盘直径从 100 mm 提高一个数量级至 1000 mm. 相对于 100 mm 直径的转盘, 1000 mm 直径的转盘式反应器 1 h 内对  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  RB 去除量分别提高了 149 倍和 212 倍, 反应器的处理能力有了两个数量级以上的提高, 与其它因素相比明显提高了处理废水的能力.

### 3.5 误差分析

通过图 3 至图 6 可以看出, 模型的模拟计算值与实验值进行对比可以发现与预期结果基本吻合, 误差较小. 因此证明了迭代模型对于符合表观一级反应动力学方程形式的反应体系, 具有较好的准确性. 另外每一次迭代都对  $k$  值以新浓度进行即时修正, 这是减小误差的重要举措.

式(5)中  $k = 0.005241 I^{0.5383} E^{0.8766} R^{0.4666} C^{-0.6173}$  中的  $k$  与化学反应 (尤其是基元反应) 中反应速率常数  $k$  仅仅是形式上相同, 其物理意义已经不同, 只是不同幂指数单调下降的指数方程形式. 形如式(5)的  $k$  符合表观一级反应, 而且在数学上各个影响因素, 浓度、偏压、转速等是相似的, 只是指数的数值不同.

对于这一指数形式的表观反应速率常数,已经证明能够较好地运用基于实验参数的表观一级反应方程模拟此类反应<sup>[7]</sup>.

## 4 结论

(1) 运用 MATLAB 计算软件应用浓度修正迭代法,基于表观一级反应方程,建立了光电转盘反应器的降解模型. 在不同初始浓度、外加偏压、转盘转速以及转盘半径的条件下进行实验,证明计算结果与实验数据能够较好吻合,误差基本控制在 10% 以内.

(2) 半径的增大对于光电转盘反应器的处理效率有着很大的提高. 转盘半径这一放大效应对于实际应用有着重要参考价值.

(3) 通过普适的经验公式可以使复杂的物理模型简化,浓度即时修正恰能适合迭代计算,对于同一类反应器(如光电催化转盘反应器)能够较准确地进行计算机数值模拟和预测.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238:37-38
- [ 2 ] David F Ollis, Ezio Pelizzetti, Nick Serpone. Photocatalyzed destruction of water contaminants [J]. Environ Sci Technol, 2009, 25: 1522-1529
- [ 3 ] Xu Y L, He Y, Cao X D, et al. TiO<sub>2</sub>/Ti rotating disk photoelectrocatalytic (PEC) reactor: A combination of highly effective thin-film PEC and conventional PEC processes on a single electrode [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42: 2612-2617
- [ 4 ] Xu Y L, He Y, Jia J P, et al. Cu-TiO<sub>2</sub>/Ti Dual rotating disk photocatalytic (PC) reactor: Dual electrode degradation facilitated by spontaneous electron transfer[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 6289-6294
- [ 5 ] 徐云兰. 光电液膜反应器处理染料废水的研究[D]. 上海:上海交通大学博士学位论文,2009: 47-57
- [ 6 ] Ward M D, Bard A J. Photocurrent enhancement via trapping of photogenerated electrons of titanium dioxide particles[J]. Phys Chem, 1982, 86:3599-3805
- [ 7 ] 颜晓莉,史惠祥,雷乐成. 负载型二氧化钛光电催化降解苯酚废水的反应动力学[J]. 化工学报,2004, 55: 425-433
- [ 8 ] Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, et al. Masakazu Anpo. Preparation of Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity [J]. Colloid Interf Sci, 2007, 315: 382-388
- [ 9 ] 郝晓刚,李一兵,樊彩梅,等. TiO<sub>2</sub>光电催化水处理技术研究进展[J]. 化学通报,2003, 5: 306-311
- [ 10 ] Zeevalkink J A, Kelderman P, Bouelhouwer C. Liquid film thickness in a rotating disc gas-liquid contactor[J] Water Res, 1978, 12: 577-581

## Mathematical model in dye wastewater treatment using rotating photoelectrocatalytic reactor

XU Xin    LI Kan    YANG Chen    WANG Yalin    JIA Jinping\*  
(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

### ABSTRACT

In this article, based on the rotating photoelectrocatalytic reactor kinetic equation and considering the influence factors including, bias voltage (0—0.4 V), wheel speed (0—90 r·min<sup>-1</sup>), initial concentration (10—100 mg·L<sup>-1</sup>) and wheel radius (37.5 mm), the aim of this work is to set up the degradation model by using iterative calculation in MATLAB software to simulate the rotating process. It proved that the degradation curves match the experiments coincidentally with the data error in 10% and provide the guidance for the practical industry applications.

**Keywords:** water treatment, photoelectrocatalytic, mathematical model, RhB.