

活性炭的光催化再生机理*

刘守新^{1,2**} 陈广胜¹ 孙承林²

(1 东北林业大学, 哈尔滨, 150040; 2 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023)

摘要 通过研究催化剂的改性、再生温度、外加氧化剂对活性炭光催化再生反应速度的影响, 结合光催化与活性炭的吸附理论, 分析了活性炭的光催化再生机理. 研究表明, 活性炭的光催化再生由三个准一级反应组成. 再生初期, 再生反应速度由 TiO_2 光催化降解吸附质的速率决定; 反应的第二个阶段由光催化反应速度和吸附质的解吸速度共同决定; 再生后期, 再生反应速度由吸附质在活性炭上的解吸速率所决定. 活性炭表面及其大孔内负载的 TiO_2 是使苯酚降解转化分解为无机物的降解中心. 正是由于降解中心的存在及其表面苯酚浓度趋于零的状态, 使得已吸附于活性炭孔内的苯酚不断向这个中心扩散, 形成活性炭孔内苯酚的浓度差. 在浓度差的作用下, 扩散作用持续进行, 导致活性炭内吸附位的逐步空出, 从而实现活性炭的光催化再生.

关键词 活性炭, TiO_2 , 光催化再生.

传统的活性炭再生技术以热再生为主, 但该技术存在能量消耗高, 炭的损失大以及二次污染等问题. 开发新型活性炭再生技术具有重要意义^[1]. 光催化再生是一种极具潜力的新型活性炭再生技术. 研究表明, 在一定条件下, 可以分别实现吸附饱和的木质、煤质活性炭的原位光催化再生^[2,3].

本文结合活性炭吸附理论与 TiO_2 光催化反应的基本原理, 根据活性炭光催化再生反应不同阶段的动力学特征, 阐述了活性炭的光催化再生机理.

1 实验部分

1.1 实验材料

煤质活性炭的碘值为 $810 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $720 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 强度为 76%. 光催化剂为 TiO_2 (Aldrich 公司), 100% 锐钛矿相, 比表面积为 $8.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径为 $1.0 \mu\text{m}$.

Ag/TiO_2 的合成采用光化学沉积法^[4], Ag 担载量为 1 wt%, 光催化剂的负载采用浸涂-干燥法^[2], 其担载量的测定采用灰分法. 以 $2.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的苯酚为吸附质.

1.2 活性炭的光催化再生

避光静置吸附至活性炭饱和, 然后将饱和活性炭置于平板再生装置中进行再生^[3]. 以二支 30 W 主波长为 253.7 nm 的紫外杀菌灯为光源, 反应液面上方辐射强度为 $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 再生后活性炭在相同条件下进行再吸附. 根据再生前后单位质量活性炭的苯酚吸附量计算再生率.

$$R = m_0/m_R \times 100\%$$

式中, R 为再生率, m_0 为单位质量原料炭的苯酚吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 炭), m_R 为单位质量再生炭的苯酚吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 炭).

再生速度以单位时间内再生率的变化表示.

空白实验分别在避光和无催化剂条件下进行. 苯酚浓度采用 4-氨基安替比林分光光度法测定.

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的改性对再生反应速度的影响

2004 年 11 月 26 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (30400339), 黑龙江省自然科学基金资助项目 (C2004-9). ** 通讯联系人, E-mail: liushouxin@126.com

Ag 负载对 TiO_2 界面光生电子的传输与捕获效率的影响: Ag 捕获的光生电子具有较强的流动性, 可迅速向 Ag/TiO_2 表面吸附的 O_2 分子或表面的 Ti^{4+} 传递, 在 Ag 表面产生活性物种 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 或在 TiO_2 表面生成活性反应中心表相 Ti^{3+} , 减少光生电子在 TiO_2 的体内俘获生成复合中心——体相内部 Ti^{3+} 几率^[5]. 适宜尺寸纳米 Ag 团簇的负载可有效加速光生电子的传输与捕获效率, 提高活性物种数量.

分别以 TiO_2 和 Ag/TiO_2 (Ag 负载量为 1 wt%) 为催化剂, 在相同催化剂负载量及实验条件下, Ag/TiO_2 为催化剂的再生效果好于 TiO_2 ^[2,3,6].

图 1 为不同催化剂及不同催化剂负载量情况下, 再生率 (R) 的对数随时间变化的关系曲线. 由图 1 可以看出, 很难以单一的反应动力学关系式来描述活性炭的光催化再生反应, 该反应由三个分段反应组成, 每段反应均遵循准一级反应动力学模型, $\ln R-t$ 呈近似直线关系. 在光催化再生反应初期, 再生率增加较快, 随着再生时间的延长, 再生率增加缓慢, 再生速度下降; 至反应的第三段, $\ln R-t$ 几乎与横坐标平行, 再生速率逐渐趋于定值.

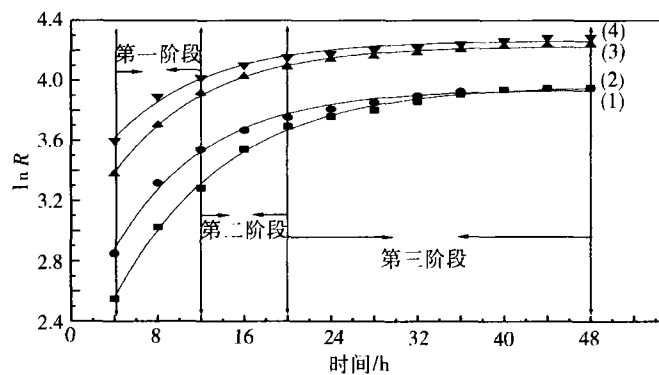


图 1 催化剂改性对活性炭光催化再生速度的影响

(1) TiO_2 0.6 wt%; (2) TiO_2 1.9 wt%; (3) Ag/TiO_2 0.6 wt%; (4) Ag/TiO_2 1.9 wt%

Fig. 1 Effect of photocatalyst modification on the photocatalytic regeneration rate of activated carbon

活性炭的光催化再生由吸附质的解吸和 TiO_2 对吸附质的光催化降解两部分组成. 对于反应的第一阶段, Ag/TiO_2 的光催化再生率明显高于 TiO_2 , 随着光催化剂负载量的增加, 光量子与催化剂粒子碰撞的几率加大, 光生活性物种数量增多, 理论上光催化再生反应速度应该增大. 图 1 中, 反应第一阶段, 再生反应速度受催化剂的改性和负载量的影响明显; 第二阶段影响逐渐减弱; 而第三阶段催化剂的改性对再生反应速度的影响已经极其微弱. 由此可以看出, 对于活性炭光催化再生反应所表现出的三个不同反应速度阶段, 第一阶段可能由吸附质的光催化降解速度所决定, 而光催化再生速度基本恒定的第三阶段可能由吸附质的解吸速度所决定.

2.2 温度对再生反应速度的影响

对于单纯的光催化反应, 其反应速度对温度的变化并不十分敏感^[7]. 但温度的变化可改变活性炭的吸附平衡, 加快吸附质的解吸速度. 分别以 TiO_2 和 Ag/TiO_2 为催化剂 (催化剂负载量为 1.9 wt%), 不同反应温度下的 $\ln R-t$ 曲线如图 2 所示. 同样, 不同反应温度下活性炭的光催化再生反应仍由速度不同的三个阶段组成. 升高温度有利于光再生的进行, 再生反应初期, 再生率加快. 随着反应的进行, 再生速度逐渐减弱, 并趋于定值. 升高温度能够加快吸附质由活性炭内部向外扩散的速度, 所以再生初期, 反应速度提高显著. 但随着反应的进行, 活性炭内外的浓度差逐渐减少, 活性炭解吸推动力下降. 当达到一定程度时, 升高温度几乎不能加快解吸速度. 因此, 在光再生反应后期, 再生速度趋于定值. 在活性炭再生反应初期, 由于 Ag/TiO_2 的催化活性较 TiO_2 要高出许多, 因此, 负载 Ag/TiO_2 的活性炭再生速度非常快, 但由于受活性炭内吸附质由内向外扩散速度的限制, 很快趋于定值. 这也从另一个侧面说明, 吸附质从活性炭中的解吸脱附是活性炭光再生速度的限制步骤.

2.3 外加氧化剂对再生反应速度的影响

氧化剂是有效的导带电子俘获剂, 已证明 O_2 , H_2O_2 , 过硫酸盐或高碘酸盐可有效降低光催化剂

表面的光生电子、空穴复合几率, 其加入可使光催化反应速率显著提高. 图 3 为 $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 H_2O_2 对 Ag/TiO_2 为催化剂时活性炭光催化再生反应速度的影响. H_2O_2 的加入使活性炭光催化再生初期的再生率略有提高. 但在光催化再生反应后期, 活性炭光催化再生速度由吸附质的解吸速度所决定, 由于吸附质解吸速度有限, 当反应进行到 12 h 后, H_2O_2 的促进作用就不再体现.

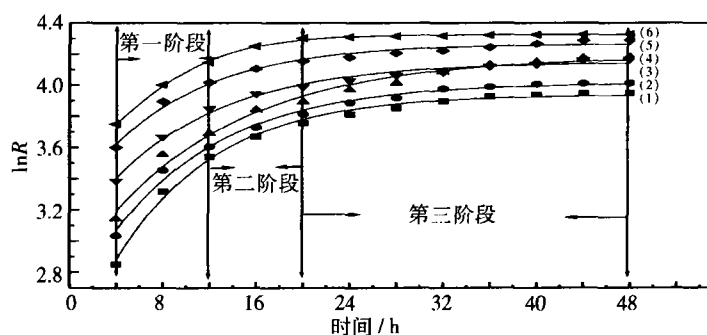


图 2 温度对活性炭光催化再生速度的影响

TiO_2 : (1) 室温, (2) 50°C , (3) 70°C ; Ag/TiO_2 : (5) 50°C , (6) 70°C

Fig. 2 Effect of temperature on the photocatalytic regeneration rate of activated carbon

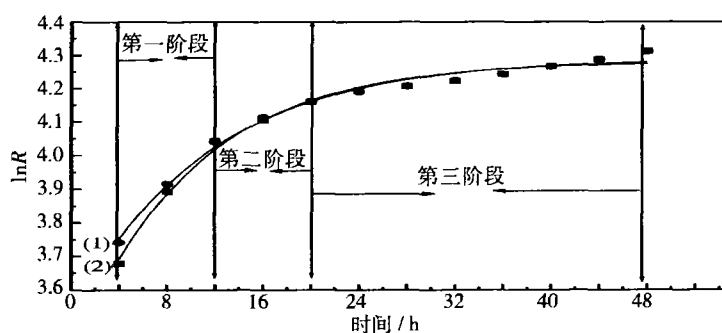


图 3 H_2O_2 对活性炭光催化再生速度的影响

(1) 添加 H_2O_2 ; (2) 无 H_2O_2

Fig. 3 Effect of H_2O_2 addition on the photocatalytic regeneration rate of activated carbon

2.4 活性炭的光催化再生机理

对于 TiO_2 -活性炭负载体系, 由于活性炭的吸附性能使其成为有机物的浓集中心, 液相中苯酚在活性炭上吸附得到浓缩. 活性炭表面及其大孔内负载的 TiO_2 , 在光照情况下产生活性基团, 则是使苯酚降解转化分解为无机物的降解中心. 正是由于降解中心的存在及其表面苯酚浓度趋于零的状态, 使得已吸附于活性炭孔内的苯酚不断向这个中心扩散, 形成活性炭孔内外苯酚的浓度差. 在浓度差的作用下, 扩散作用持续进行, 导致活性炭内吸附位的逐步空出, 从而实现活性炭的光催化再生. 因此, 其光再生步骤可分为:

(1) 负载于活性炭表面的 TiO_2 在光的作用下, TiO_2 导带上的电子发生跃迁, 生成空穴-电子对, 并向 TiO_2 表面扩散.

(2) 空穴-电子对在催化剂外表面产生诱导吸附, 分别与液相中的 OH^- 和 O_2 作用, 产生氧化性极强的活性羟基 $\cdot\text{OH}$ 和超氧离子 $\text{O}_2^{\cdot-}$.

(3) 由于活性羟基 $\cdot\text{OH}$ 和超氧离子 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的强氧化作用, 吸附在活性炭外表面位于光催化剂周围的吸附质首先发生降解, 经过若干中间步骤, 被逐步降解为小分子物质, 最终分解为 H_2O , CO_2 及无害盐类.

(4) 降解最终产物从活性炭的表面脱附, 近入液相.

(5) 由于活性炭外部的吸附质首先发生降解, 从而形成了活性炭内部与外部吸附质之间的浓度

差, 在这种浓度差的作用下, 使活性炭内部和外部吸附质分子受力不均. 活性炭对于绝大多数有机质的吸附以物理吸附为主, 吸附质依靠色散力的作用吸附在活性炭的微孔表面或微孔内部, 在不对称色散力的作用下, 首先吸附质分子在活性炭的吸附位上被解吸, 然后向活性炭粒子表面扩散.

(6) 吸附质从活性炭的内部扩散到活性炭的外表面, 并逐渐吸附在光催化剂周围, 产生诱导吸附.

(7) 重复发生步骤 (3) 和 (4) 反应.

TiO₂光催化剂在活性炭的光再生中有两个作用: 维持再生液中污染质的低浓度, 使活性炭的解吸过程得以不断进行; 以有机污染质为基质, 进行光催化氧化降解. 在活性炭光再生的初期, 再生速率主要由 TiO₂降解有机物的速率所控制; 在再生后期, 再生速率主要由有机污染质解吸速率所控制.

参 考 文 献

- [1] 刘守新, 王岩, 张世润, 活性炭再生技术研究 [J]. 东北林业大学学报, 2001, 29 (3): 54—57
- [2] 刘守新, 孙承林, 张世润, 煤质活性炭的光催化再生 [J]. 催化学报, 2003, 24 (5): 355—358
- [3] 刘守新, 张世润, 孙承林, 质活性炭的光催化再生 [J]. 林产化学与工业, 2003, 23 (2): 12—16
- [4] 刘守新, 张世润, 孙承林, Ag 担载对 TiO₂光催化活性的影响 [J]. 催化学报, 2004, 25 (2): 353—356
- [5] Liu S X, Sun C L, Mechanism for Enhanced Photocatalytic Activity of Silver Loaded Titanium Dioxide [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93—95: 877—884
- [6] Crittenden J C, Suri R P, Perram D L et al., Decontamination of Water Using Adsorption and Photocatalysis [J]. *Water Research*, 1997, 31 (3): 411—418
- [7] Liu S X, Zhang S R, Sun C L, Photocatalytic Regeneration of Exhausted Activated Carbon Saturated with Phenol [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 73: 1017—1024

MECHANISM FOR THE PHOTOCATALYTIC REGENERATION OF EXHAUSTED ACTIVATED CARBON

LIU Shou-xin^{1,2} CHEN Guang-sheng¹ SUN Cheng-lin²

(1 Northeast Forestry University, Harbin, 150040;

2 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023)

ABSTRACT

The effects of catalyst modification, regeneration temperature and oxidation additive on the rate of activated carbon photocatalytic regeneration were investigated. Combined with the theory of adsorption with photocatalysis mechanism, the mechanism for the photocatalytic regeneration of exhausted saturated with phenol was elucidated. Photocatalytic regeneration process consist of three first - order reactions. During the early stage of regeneration, photocatalytic oxidation of organic adsorbate was the controlling step. Afterwards, desorption of organic adsorbate from inner to exterior surface of activated carbon was the controlling step. For TiO₂ - activated carbon composite system, loaded TiO₂ photocatalyst was the degradation center, where adsorbate was degraded. The concentration difference of TiO₂ center and activated carbon make the adsorbed phenol desorpted and moved to TiO₂. Photocatalytic regeneration of the exhausted activated carbon can be achieved because of the successive desorption - degradation process.

Keywords: activated carbon, titanium dioxide, photocatalytic regeneration.