

柳欢欢, 柯玉娟, 陈泉源, 等. 2009 活性炭负载纳米 TiO_2 对腐殖酸光催化降解动力学 [J]. 环境科学学报, 29(9): 1923–1931

Liu H H, Ke Y J, Chen Q Y, et al. 2009. Kinetics of photocatalytic degradation of humic acid by nano- TiO_2 loaded on granular activated carbon [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(9): 1923–1931

活性炭负载纳米 TiO_2 对腐殖酸光催化降解动力学

柳欢欢, 柯玉娟, 陈泉源*, 张立娜, 罗周, 王璐, 杜菲菲

东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620
收稿日期: 2008-11-27 修回日期: 2009-03-15 录用日期: 2009-06-26

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了以颗粒活性炭 (GAC) 为载体的纳米 TiO_2/AC 复合催化剂, 并将其用于腐殖酸的光催化降解。动力学研究表明, TiO_2/AC 光催化降解腐殖酸过程可用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学模式表示。L-H 表观反应速率常数 $K_{\text{LH}} = 0.1124 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 吸附平衡常数 $K^* = 0.3402 \text{ L mg}^{-1}$ 。活性炭负载 TiO_2 对腐殖酸的光催化降解过程, 体现了活性炭与 TiO_2 的协同作用, 活性炭的吸附作用提高了光催化反应速率。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 腐殖酸; 光催化降解; 颗粒活性炭; 动力学

文章编号: 0253-2468(2009)09-1923-09 中图分类号: X131 文献标识码: A

Kinetics of photocatalytic degradation of humic acid by nano- TiO_2 loaded on granular activated carbon

LIU Huanhuan, KE Yujian, CHEN Quanyuan*, ZHANG Lina, LUO Zhou, WANG Lu, DU Feifei

School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620

Received 27 November 2008; received in revised form 15 March 2009; accepted 26 June 2009

Abstract A nano- TiO_2 /activated carbon composite photocatalyst was prepared by loading nano- TiO_2 on the surfaces of granular activated carbon by a sol-gel method. The catalyst was then applied to the photocatalytic degradation of humic acid (HA). The kinetics of HA degradation can be expressed by the Langmuir-Hinshelwood (L-H) equation. The reaction rate constant K_{LH} was $0.1124 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, and the superficial adsorption equilibrium constant K^* was 0.3402 L mg^{-1} . The photocatalytic degradation of humic acid by the nano- TiO_2 /activated carbon composite photocatalyst exhibited a synergetic effect. The adsorption of granular activated carbon greatly enhanced the photocatalysis of humic acid.

Keywords nano- TiO_2 ; humic acid; photocatalytic degradation; granular activated carbon; kinetics

1 引言 (Introduction)

腐殖酸 (HA) 是广泛存在于天然水环境中的一种大分子有机物, 其含量愈高, 表明水质卫生状况愈差。水源中腐殖酸的含量一般在 10 mg L^{-1} 左右, 占水中总有机物的 50% ~ 90%。腐殖酸主要由 C、H、O、N 和少量 S、P 等元素组成, 是一种多酸性芳香族化合物与含氮化合物的缩合体, 含有桥键, 如 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $=\text{CH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 等及羧基、羟基、酚基、酮基、甲氧基、氨基等活性基团。这些基团有较强的离子交换、吸附、络合和螯合能力。在自来水厂氯消毒处理过程中, 腐殖酸能够导致卤

代烃和卤乙酸等消毒副产物的形成, 其危害受到广泛关注。

由于腐殖酸分子量相对较高, 分子量分布范围宽, 絮凝法、膜滤法、氧化法及活性炭吸附等常规方法对腐殖酸去除效果不好。光催化氧化是降解包括腐殖酸在内的天然有机物的有效方法, 尤其是纳米 TiO_2 光催化剂, 因其光催化性能优越、化学稳定性高、无毒、可重复使用等特点而受到广泛重视。徐洁 (2005) 在悬浮态 TiO_2 光催化氧化腐殖酸的实验研究中, 在催化剂用量为 2 g L^{-1} , 腐殖酸初始浓度为 7 mg L^{-1} , 溶液初始 pH 值为 7.27, 以功率为 15W 的紫外杀菌灯为光源条件下, 3 h HA 去除率为

基金项目: 上海市重点学科建设项目 (No B604)

Supported by the Shanghai Leading Academic Discipline Project (No B604)

作者简介: 柳欢欢 (1983—), 女, E-mail: l-huanl@hotmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: qycher@dhu.edu.cn

Biography: LIU Huanhuan (1983—), female, E-mail: l-huanl@hotmail.com; * Corresponding author, E-mail: qycher@dhu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

82.28%; 采用溶胶-凝胶法在石英玻璃管上制备 TiO_2 光催化薄膜, 反应 3 h HA 降解率为 48.33%, 在 $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$ 反应方式下, 降解率可达 85.01%。Wisniewski 等 (2002) 在氙灯光源 ($300\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$)、 $0.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 悬浮态 TiO_2 (Degussa P25) 条件下光催化降解腐殖酸, 发现光反应 6 h 后, 可去除溶液 TOC 约 70%。此外, 还有学者对 TiO_2 光催化降解腐殖酸过程的光源、反应液浓度、反应液 pH 值、无机离子的存在等影响因素及 TiO_2 改性对腐殖酸降解效果的影响进行了研究 (樊彩梅等, 2001a; 2001b; 魏宏斌等, 1998)。由于粉末状的纳米 TiO_2 光催化剂存在易失活、易团聚和难回收等缺点, 限制了其实际应用。若采用溶胶-凝胶-挂膜-干燥-烧结方法将 TiO_2 固定在硅胶、氧化铝、金属 (丝、网)、陶瓷、玻璃 (球、纤维、片、管) 等基体材料上, 须经多次涂膜、烧结, 才能达到光催化反应所需要的负载量。这又会导致 TiO_2 晶粒聚集长大, 粒度难以控制, 易脱落等问题, 还会因反应物与催化剂的接触面减少, 而降低催化反应效率。

活性炭 (AC) 表面含有含氧官能团, 如 $-\text{OH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{C}=\text{N}$ 等, 具有较大的比表面积和孔容积, 对含氧、芳香环等的水溶性有机物有较好的吸附能力, 因而常用作纳米 TiO_2 光催化剂载体。利用活性炭颗粒等作为纳米 TiO_2 光催化剂载体, 也需要避免因活性炭微孔填充而导致吸附容量降低、 TiO_2 晶粒聚集长大、光催化活性损失等问题。本研究通过对 HA 在 TiO_2/AC 复合光催化剂的吸附及催化反应动力学进行研究, 并对不同体系反应的速率常数进行比较, 以期揭示 TiO_2/AC 复合光催化剂的优越性及活性炭吸附和 TiO_2 光催化的协同效应机理。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料与仪器

实验材料包括: 果壳破碎炭 (70~100 目, 上海申水水处理设备有限公司)、腐殖酸 (上海巨枫化学科技有限公司)、质量分数为 98% 钛酸四丁酯 (SCRC 国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇 (含量 $\geq 99\%$, 中国常熟市杨园化工有限公司)、 NaOH 、 HCl 、乙酰丙酮 (SCRC 国药集团化学试剂有限公司)、 H_2O_2 (含量 30%, 中国上海金鹿化工有限公司)。

实验仪器包括: TU-1810 型紫外可见分光光度

计 (北京普析通用仪器有限责任公司)、SX2-542 型马福炉 (上海电机 (集团) 公司实验电炉厂)、ZK-82B 型电热真空干燥箱 (上海实验仪器厂有限公司)、TOG-V_{CPH/CPN} 总有机碳分析仪 (日本 Shimadzu)、便携式 pH 计 (上海三信仪表厂)、800B 型台式离心机 (上海安亭科学仪器厂)、XPA-II 型光化学反应仪 (南京胥江机电厂) 和紫外线高压汞灯 (功率 500 W)。

2.2 实验方法

2.2.1 光催化反应系统 光催化反应采用 XPA-II 型光化学反应仪, 由光反应装置、主体箱和控制器 3 部分组成。光反应装置包括高压汞灯、固定式反应容器和搅拌装置等, 整体置于主体箱内, 并由主体箱外的控制器控制。控制器可用于光源及搅拌器电源控制、灯功率调节和时间设定等。反应容器由硬质玻璃制成, 主体呈圆柱形, 有效容积约 500 mL, 内置石英冷阱, 玻璃反应容器具有磨口, 能与石英冷阱的磨口咬合。反应容器上端有一磨口作为取样口, 亦可插入具磨口温度计使用, 另一磨口供插入通气管。反应容器底部接磁力搅拌器, 使溶液均匀搅动。光反应装置如图 1 所示, 所用光源为紫外线高压汞灯 (功率 500 W), 置于反应容器中央的石英冷阱中。反应 10 min 后, 反应液温度趋于恒定 (38°C), 并在 3 h 内温差不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

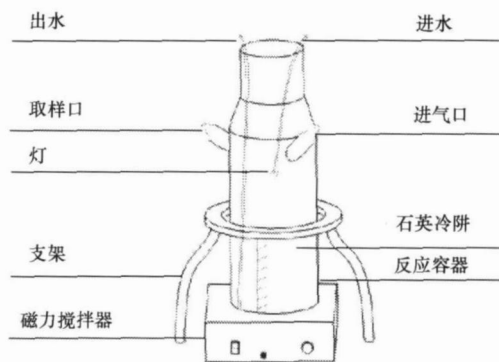


图 1 光反应装置

Fig. 1 Schematic of the UV light reactor

2.2.2 TiO_2/AC 催化剂的制备 准确量取 117.0 mL 无水乙醇于锥形瓶中, 加入 68.70 mL 钛酸四丁酯, 磁力搅拌 2 h 剧烈搅拌下缓慢逐滴加含有 3.33 mL 盐酸和 0.36 mL 水的混合溶液, 搅拌 1 h 缓慢加入 6.20 mL 乙酰丙酮作稳定剂, 搅拌 30 min 后得淡黄色透明溶胶, 密封静置陈化 1 d 以上备用。制备溶胶所使用的原料物质的量比为 $n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4): n$

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}): n(\text{HCl}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3) = 1:10:0.2:0.1:0.3$ 制得的 TiO_2 溶胶浓度约为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验以 70~100 目颗粒活性炭作为载体, 采用浸渍覆膜法进行覆膜。覆膜前先用自来水冲洗若干次, 至洗液澄清后再用蒸馏水冲洗, 并煮沸 1 h 最后用蒸馏水冲洗至洗液澄清。如此煮沸冲洗 3 次, 烘干后备用。

2.2.3 腐殖酸水样的配制及浓度的确定 称取 0.1000 g 腐殖酸 (HA) 粉末, 加入一定量 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 热溶液与蒸馏水, 搅拌使其充分溶解; 冷却后, 用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸调节 pH 值至 7.2~7.5 于 500 mL 容量瓶定容, 并采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 以保证实验水样中均为溶解性 HA。HA 贮备液保存于棕色瓶中, 实验时根据需要稀释到一定浓度使用。

实验以配制的腐殖酸贮备液为标准液, 测定其总有机碳 (TOC) 含量, 并认为 TOC 全部由腐殖酸所提供, 然后分别稀释不同倍数。采用紫外分光光度法测定各液样 UV_{254} 值, 得到线性回归方程 $y = 0.0694x$, 用溶液 TOC 含量或 UV_{254} 值代表腐殖酸浓度。对于 UV_{254} 过高的溶液 (大于 1) 经稀释后测定, 以减少误差。在光反应过程中, 若以 TiO_2/AC 为催化剂, 需进行初沉淀, 取上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后测定滤液中腐殖酸浓度; 若以粉末 TiO_2 为催化剂, 则需将水样离心, 再经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后, 测定滤液中腐殖酸的浓度。

2.2.4 腐殖酸光催化降解实验 在催化剂存在及紫外光照射条件下, 腐殖酸发生降解是催化剂吸附、腐殖酸自身光解和 TiO_2 光催化氧化 3 方面共同作用的结果。腐殖酸自身光解是光反应的一部分, TiO_2/AC 复合催化剂对腐殖酸的吸附作用也影响着整个光反应过程, 本实验对这 3 方面动力学特性进行研究。

① 暗吸附: 催化剂的吸附性能通过暗反应实验测定。其步骤为: 在反应容器中加入 TiO_2 催化剂及 HA 溶液 500 mL, 开启搅拌器并计时, 每隔 30 min 取反应器中溶液, 测定溶液的 TOC。② 均相光反应: 在无催化剂存在时, 测定 HA 的自身光解。其步骤为: 开启冷却水及汞灯, 5 min 待汞灯发光稳定后, 迅速向反应容器内注入 HA 溶液 500 mL, 开启搅拌器, 每隔 30 min 取反应器中溶液, 测定溶液的 TOC。③ 异相光催化: 在汞灯开启及催化剂存在条件下, 催化剂吸附、自身光解和催化剂光催化共同作用下

降解 HA。其步骤为: 开启冷却水及汞灯, 5 min 待汞灯发光稳定后, 迅速向反应容器内加入催化剂及 HA 溶液, 开启搅拌器, 每隔 30 min 取反应器中溶液, 测定溶液的 TOC。

3 结果 (Results)

3.1 TiO_2/AC 对腐殖酸的暗吸附

3.1.1 吸附等温线 在吸附平衡研究中, 描述吸附等温线常用的表达式是 Langmuir 公式和 Freundlich 公式。Langmuir 吸附表达式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (1)$$

Freundlich 公式是描述吸附平衡的经验公式, 表达式为:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_m 为饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), n , K_F 为 Freundlich 经验常数。

25 °C 下, 考察 TiO_2/AC 复合催化剂对腐殖酸吸附作用的平衡吸附量与平衡浓度之间的变化, 结果如图 2 所示。Langmuir 吸附等温式、Freundlich 经验吸附式拟合结果见表 1。由表 1 可知, 两者均能很好地描述 TiO_2/AC 对腐殖酸的吸附过程。其中, Langmuir 吸附等温式可决系数为 0.9892, 这说明腐殖酸分子主要是以单分子层形式吸附在 TiO_2/AC 复合催化剂的表面。

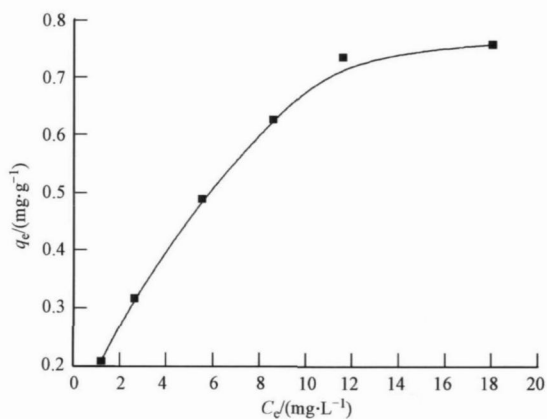


图 2 TiO_2/AC 对腐殖酸的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of humic acid on the surface of TiO_2/AC

表 1 Langmuir吸附等温式和 Freundlich经验式拟合得到的参数

Table 1 Adsorption parameters fit by Langmuir and Freundlich isotherms

Langmuir			Freundlich		
R^2	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$
0.9892	0.1992	0.9877	0.9785	0.1963	0.5104

3.1.2 吸附动力学特性 Lagergren准二级动力学方程是在吸附平衡的基础上建立的,其表达式如下:

$$\frac{dq}{dt}=K_2(q_e-q)^2 \tag{3}$$

积分后得到如下表达式:

$$\frac{t}{q}=\frac{1}{K_2q_e}+\frac{1}{q_e}t \tag{4}$$

式中, q_e 为平衡吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$), q 为 t 时刻吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$), K_2 为 Lagergren 准二级动力学方程吸附速率常数 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

不同 HA 初始浓度和 TiO_2/AC 投加量条件下,

HA 在 TiO_2/AC 复合催化剂上的吸附量随时间的变化如图 3所示. 将实验数据进行 Lagergren准二级动力学方程拟合,结果见图 4和表 2从图 4和表 2可以看出,方程的拟合效果较好,具有较高的可决系数. 值得注意的是, TiO_2/AC 复合催化剂投加量一定时,随着 HA 浓度的增大,吸附速率常数减小;在特定 HA 浓度下,增加 TiO_2/AC 投加量,吸附速率常数随之增加. 随着 TiO_2/AC 加入量的增大,单位质量的 TiO_2/AC 复合催化剂吸附量减少,所以,在实际应用时要综合考虑 TiO_2/AC 投加量.

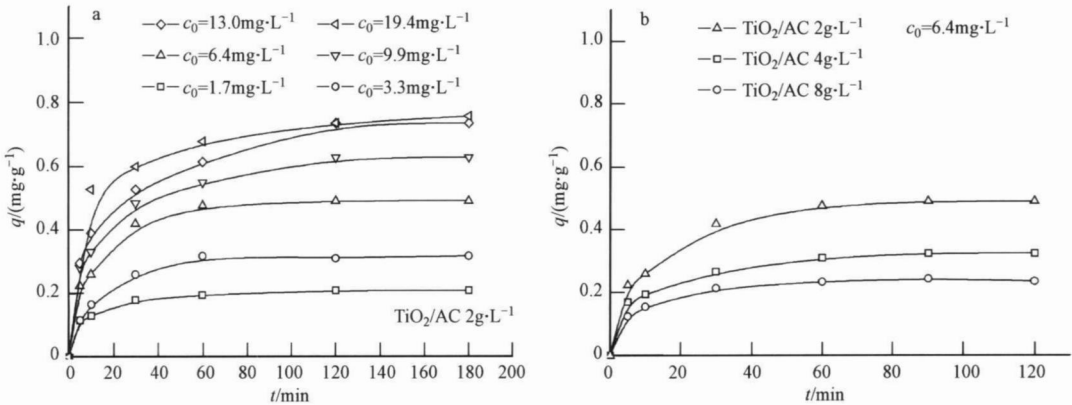


图 3 HA 吸附动力学(a. HA 初始浓度的影响;b. TiO_2/AC 投加量的影响)

Fig. 3 Kinetics of HA adsorption (a: effect of HA initial concentrations; b: effect of TiO_2/AC dosage)

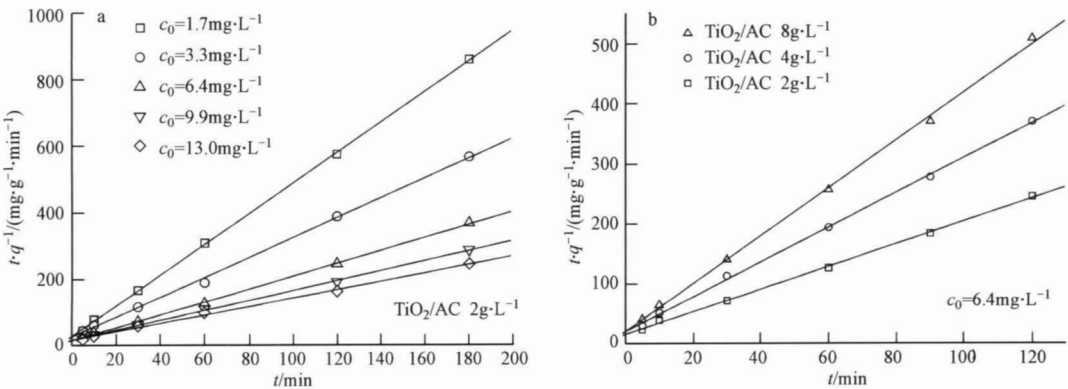


图 4 HA 吸附拟合曲线(a. 初始浓度的影响;b. TiO_2/AC 投加量的影响)

Fig. 4 Fitted kinetic curves of HA adsorption (a. effect of HA initial concentrations; b. effect of TiO_2/AC dosage)

表 2 Lagergren 二级动力学参数

Table 2 Lagergren kinetic parameters of HA adsorption					
HA 初始浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2	K_2	TiO_2/AC 投加量 $/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2	K_2
1.7	0.9996	0.8076	2	0.9990	0.2365
3.3	0.9986	0.3636	4	0.9992	0.4187
6.4	0.9992	0.2777	8	0.9988	0.7965
9.9	0.9988	0.1571			
13.0	0.9974	0.1092			

3.2 腐殖酸自身光解

在光照 (500 W)、不加催化剂条件下, 实验测得不同 HA 初始浓度 (c_0) 在各光照时间的光解情况和初始光解速率 (以光解反应初始 30 min 内, 平均每

分钟浓度变化量表示, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 随初始浓度的变化情况 (图 5)。由图 5b 可知, 初始光解速率随初始浓度的增加而增加, 腐殖酸初始浓度超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 曲线趋于平缓, 这主要归因于腐殖酸分子对光子的争夺。由 n 级反应速率方程微分式 (5) 两边取对数得到式 (6), 根据初始浓度法 (式 (7)) 进行计算, 并以 $\lg c_0$ 为横坐标, $\lg (-dc_0/dt)$ 为纵坐标作图 (见图 6)。

$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n \tag{5}$$

$$\lg(-dc/dt) = \lg k_n + n \lg c \tag{6}$$

$$\lg(-dc_0/dt) = \lg k_n + n \lg c_0 \tag{7}$$

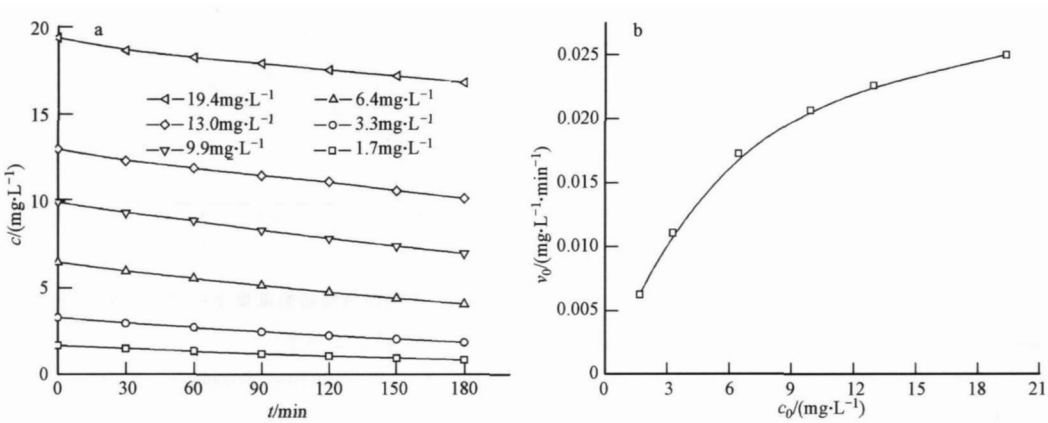


图 5 HA 自身光解动力学 (a) 和初始光解速率 (b)

Fig 5 Kinetics (a) and initial photolysis rates (b) of HA photolysis

图 6 中拟合方程的可决系数 $R^2 = 0.9600$ 由直线斜率及截距求得 $n = 0.57$, $k = 5.26 \times 10^{-3} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{0.43} \cdot \text{min}^{-1}$, 故腐殖酸光解动力学方程用反应速率方程表示为:

$$c^{0.43} = c_0^{0.43} - 2.26 \times 10^{-3} t \tag{8}$$

式 (5) ~ 式 (8) 中, c_0 为溶液初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), t 为反应时间 (min), c 为 t 时刻溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k_n 为 n 级反应速率常数 [$(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{min}^{-1}$].

初始浓度法确定的速率方程很大程度上排除了产物的干扰。实际上, 由于产物的影响, 随着反应时间的增加, 在光解反应后期 (30 min 后), 单位时间内 UV_{254} 的变化量减小。某一特定浓度下的光解, 腐殖酸浓度随时间的变化可用一级反应动力学方程表示, 拟合结果见图 7 和表 3 随着初始浓度增加, 一级反应速率常数减小。因此, 初始浓度增加时, 光解对腐殖酸的去除率降低。

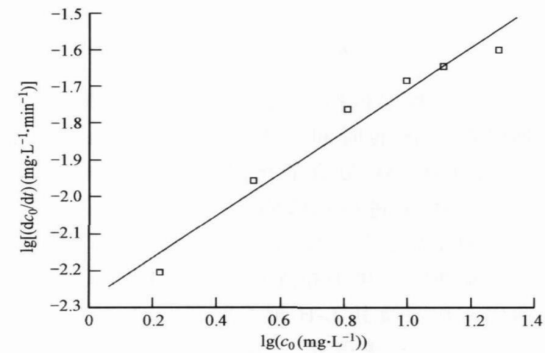


图 6 HA 自身光解反应初始速率拟合曲线

Fig 6 Initial HA photolysis rates at different concentrations

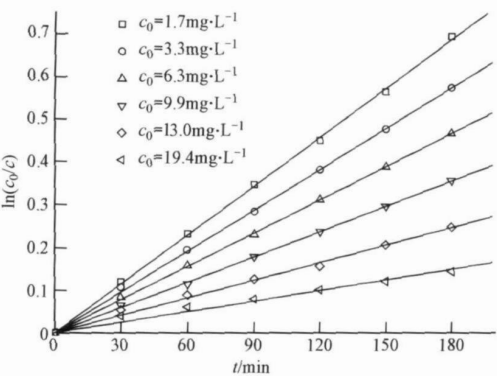


图 7 HA自身光解反应一级动力学拟合曲线

Fig 7 First order kinetics plots ofHA photolysis

表 3 腐殖酸自身光解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters ofHA photolysis

腐殖酸初始浓度 (mg L^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2
1.7	3.81×10^{-3}	0.9994
3.3	3.18×10^{-3}	0.9996
6.4	2.59×10^{-3}	0.9996
9.9	1.97×10^{-3}	0.9996
13.0	1.37×10^{-3}	0.9956
19.4	8.27×10^{-4}	0.9866

3.3 TiO_2/AC 对腐殖酸的光催化氧化

不同腐殖酸浓度 (TOC 分别为 1.66、3.27、6.48、9.90、12.97、19.45 mg L^{-1}) 下的光催化降解结果如图 8 所示,随着腐殖酸初始浓度的增大,其降解量增加,而去除率逐渐降低.这是因为光生电子和空穴的寿命极短,在小于 10^{-9} s 的时间内即可完成复合,因此,反应物必须预先吸附在催化剂表面才能发生降解反应.当腐殖酸浓度增大,而催化剂表面积一定时,界面吸附的竞争性增强.另外,腐殖酸浓度越大,吸收的有效光子数越多,从而减少了光催化剂 TiO_2 对有效光子能量的利用,使反应速率常数降低.因此,当要处理的污染物浓度较大时,需要延长反应时间来达到一定的去除率.

光催化属于非均相反应,其反应机理为“吸附-表面反应-解吸”,这种反应模式可用 Langmuir-Hinshelwood (L-H)动力学模式表示.对于单种反应物, L-H 方程式形式为:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{K_{\text{LH}}K^*c}{1+K^*c} \tag{9}$$

式中, K_{LH} 为 L-H 表观反应速率常数 ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), K^* 为 Langmuir 吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).按初始浓

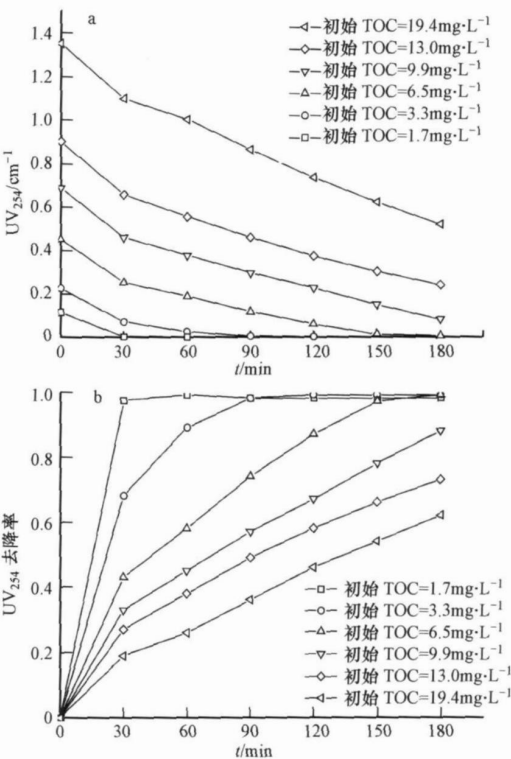


图 8 不同腐殖酸初始浓度下的 HA 光催化动力学 (a UV_{254} ; b UV_{254} 去除率)

Fig 8 Photocatalytic degradation of HA at different initial concentrations (a absorbance at 254 nm; b removal ratio at 254 nm)

度法计算时,式 (9)可用式 (10)表示:

$$v_0 = \frac{K_{\text{LH}}K^*c_0}{1+K^*c_0} \tag{10}$$

式中, v_0 为初始反应速率 ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$),以反应前 30 min 平均每分钟浓度变化量计,其线性形式为:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{K_{\text{LH}}} + \frac{1}{K_{\text{LH}}K^*c_0} \tag{11}$$

光反应过程中包括了腐殖酸的自身光解,且载体达到吸附平衡的时间主要集中在反应初期.因此,在研究 TiO_2/AC 复合催化剂对腐殖酸的光催化氧化动力学时,先进行暗吸附 30 min,以减少催化剂吸附作用的干扰,然后开始计时进行光催化反应.图 9 是实验测定结果中扣除相应的光解部分的初始反应速率变化图及其 L-H 拟合结果. L-H 拟合可决系数 $R^2 = 0.9813$ 求得 $K_{\text{LH}} = 0.1124 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $K^* = 0.3402 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$. $K_{\text{LH}} < K^*$ 意味着吸附是光催化反应的控制步骤,可见 AC 吸附作用对 HA 光催

化氧化的重要性.

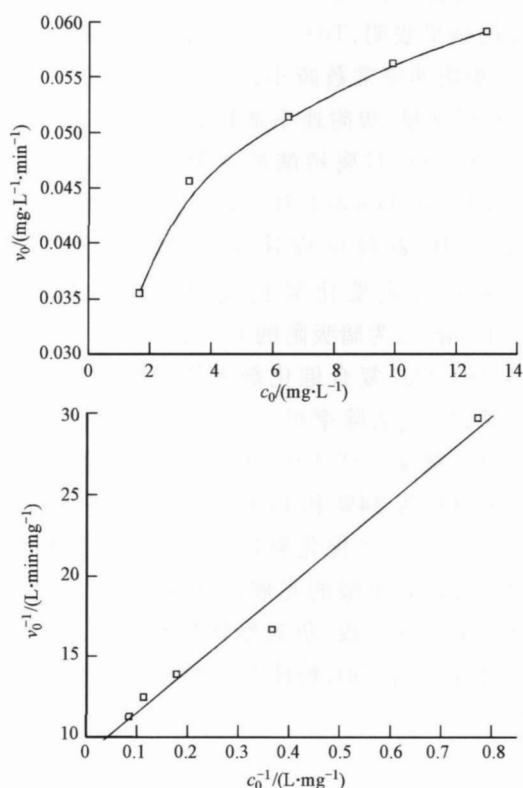


图 9 初始浓度对 HA 初始光催化反应速率的影响 (a) 及其 L-H 拟合曲线 (b)

Fig 9 Influence of HA initial concentrations on initial photocatalysis rates (a) and L-H plot for the photocatalysis of HA (b)

对 L-H 模式下吸附与光催化活性的关系, 普遍认为是反应物主要通过吸附在催化剂表面而后发生降解, 即反应物在催化剂表面的预吸附, 其吸附份额与反应速率成正比. 理论上讲, Langmuir 吸附等温式中 K 值应该是一个常数, 它主要取决于反应物种类和催化剂特性, 本实验得知, 光反应情况下, 从 L-H 方程导出的吸附常数略高于根据吸附等温线求出暗吸附条件下的结果, 约为暗吸附的 1.7 倍. 很多研究者由类似实验导出的 L-H 吸附常数也高于暗吸附的结果 (Parra *et al*, 2004; Arslan *et al*, 2000; Mills, 1993), 徐甦等 (2006) 在 TiO_2 /活性炭催化剂对 4-CP 的吸附和光催化活性研究中得到的结果为 1.8 倍, 与本实验得到的结果相近.

3.4 TiO_2 /AC 对腐殖酸的去除机制

在腐殖酸溶液初始 TOC 为 $7.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应液初始 $\text{pH} = 7.2 \sim 7.5$, 光源功率 500 W, 反应过程温度 $(38 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下,

进行了 TiO_2 /AC 暗吸附和腐殖酸自身光解实验, 并与 TiO_2 /AC 复合催化剂光催化降解腐殖酸的效果对比 (图 10). 图 10 中“光解”代表无催化剂的腐殖酸自身光解, 由图 10 可知, 随着反应时间的增加, 腐殖酸自身光解量增加, 反应 3 h 后 UV_{254} 去除率约为 34%. “暗吸附”为无光照时催化剂 TiO_2 /AC 的吸附作用, 从图 10 可以看出, TiO_2 /AC 达到吸附平衡之后, 吸附量不再增加, 此实验条件下吸附平衡时 UV_{254} 去除率为 14%. 由此可知, TiO_2 /AC 复合催化剂对腐殖酸的吸附作用并没有达到像去除有机小分子那样的效果, 这主要是因为载体活性炭以微孔为主, 而腐殖酸分子又较大 (几十到一百个纳米) 的缘故. 图 10 中的“光催化降解”曲线即为三者共同作用的光反应过程, 由此曲线可知, TiO_2 /AC 光催化对腐殖酸溶液 UV_{254} 有较好的去除效果, 反应 3 h 后 UV_{254} 去除率可达 95% 以上.

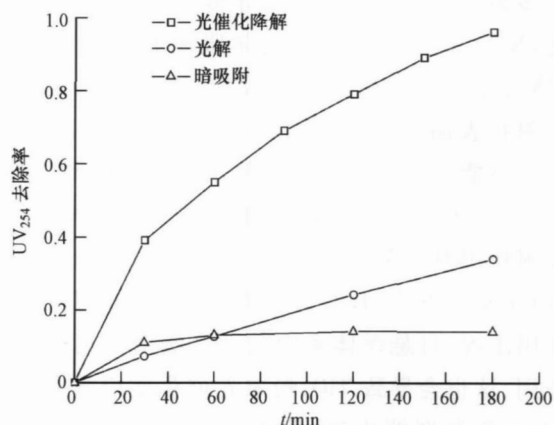


图 10 光催化降解与暗吸附及光解实验的对比

Fig 10 Comparison of photocatalytic degradation, dark absorption and photolysis

为了弄清 TiO_2 /AC 对腐殖酸的去除机制, 将 TiO_2 /AC 复合催化剂和按照负载量计算的单独活性炭和 TiO_2 粉末分别进行对腐殖酸的光催化降解实验作对比, 以考察悬浮体系与负载催化剂降解效果. 测得 TiO_2 /AC 的 TiO_2 负载量为 19.2%, 因此, 在 500 mL 反应液中加入 0.19 g TiO_2 和 0.81 g 活性炭与 1.00 g TiO_2 /AC 复合催化剂进行对比, 实验结果如图 11 所示. 从图 11 可以看出, 在反应初期 (30 min 内), 悬浮体系对腐殖酸的去除效果优于负载型催化剂, 这主要是因为悬浮状态的 TiO_2 较负载型 TiO_2 具有更大的与腐殖酸接触面积, 同时, 未负载的活性炭比表面积较大, 其体系的吸附能力也有所增加; 但随着反应的进行, 悬浮体系的反应速率趋于

平缓,负载体系反应速率高于悬浮体系,反应进行3h后,负载体系的去除率已超过悬浮体系约30%.

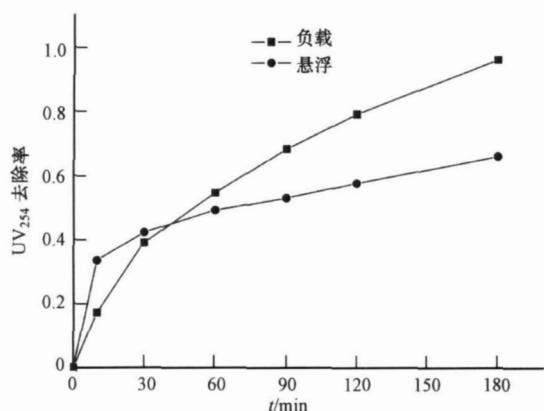


图 11 负载与悬浮体系光催化降解效果

Fig. 11 Comparison of supported and suspended TiO_2 photocatalysts for HA removal

多相光催化反应是在固体催化剂表面进行的,因此,反应物分子必须能化学吸附在催化剂表面上,然后才能在表面上发生反应.而反应后的产物是吸附在表面上的,要使反应继续在表面上发生,产物必须能从表面上不断地解吸下来.对于悬浮体系,当活性炭在反应初期迅速达到吸附饱和之后,其吸附作用对后期的去除率已不再有大的贡献.同时,由于活性炭与 TiO_2 为分离状态,没有明显的协同作用出现,且悬浮体系中的活性炭对照射光有吸收作用,这也会导致 TiO_2 粉末光催化反应效率的降低.对于负载型催化剂,载体活性炭对腐殖酸分子的富集作用,使得 TiO_2 活性点位周围的腐殖酸浓度增大,可加快腐殖酸分子向 TiO_2 的传质速率.同时,由于载体活性炭大量存在的微孔又可强烈吸附小分子中间产物,亦可加快光催化产生的中间产物从 TiO_2 表面脱附,这都有利于腐殖酸光催化降解反应的进行.活性炭负载 TiO_2 对腐殖酸的光催化降解过程,并不是简单悬浮体系的叠加,这不仅体现了活性炭与 TiO_2 的协同作用,而且活性炭的吸附作用也提高了整个光催化过程的反应速率.

4 结论 (Conclusions)

1) 微分法得到腐殖酸光解速率方程为 $c^{0.43} = c_0^{0.43} - 2.26 \times 10^{-3} t$, 其光解过程一级反应动力学拟合结果表明,随初始浓度增加,一级反应速率常数减小,光解对腐殖酸的去除率降低.

2) Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附经验

式都能很好地描述 TiO_2/AC 复合催化剂对腐殖酸的暗吸附过程.对其进行 Lagergren 准二级动力学方程拟合的结果表明, TiO_2/AC 投加量一定时, HA 浓度增大,吸附速率常数减小;特定 HA 浓度下,增加 TiO_2/AC 投加量,吸附速率常数随之增加.

3) TiO_2/AC 对腐殖酸的光催化氧化过程可用 Langmuir-Hinshe wood (L-H) 动力学模式描述,经拟合求得, L-H 表观反应速率常数 $K_{\text{LH}} = 0.1124 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 光催化氧化吸附平衡常数 $K^* = 0.3402 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$, 为暗吸附的 1.7 倍.

4) TiO_2/AC 复合催化剂光催化降解腐殖酸的效果显著, UV_{254} 去除率可达 96%, 而同等条件下腐殖酸自身光解反应和 TiO_2/AC 暗吸附作用对 UV_{254} 的去除率分别为 34% 和 14%. TiO_2/AC 复合催化剂可通过发生 TiO_2 光催化氧化与活性炭吸附作用的协同效应提高腐殖酸的光催化降解效率.在光催化降解反应中后期阶段,负载型催化剂 TiO_2/AC 的去除效果优于相应 TiO_2 粉体与活性炭颗粒组成的悬浮体系.

责任作者简介:陈泉源 (1962—), 男, 教授 (博士). 主要从事废水处理、工业废渣资源化、污染土壤修复、环境功能材料等方面的研究. E-mail: qychen@dhuedu.cn

参考文献 (References):

- Arana J, Dona-Rodriguez J M, Rendon E T. 2003. TiO_2 activation by using activated carbon as a support. Part I: surface characterisation and decantability study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2): 161—172
- Arsan I, Bakioglu I A, Bahnenann D W. 2000. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO_2 -photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 26: 193—206
- Carp O, Huismann C L, Reller A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J]. *Progress in Solid State Chemistry* 32: 33—177
- Cabrera M J, Negro A C, Alfano O M. 1997. Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack [J]. *J Catal* 172: 380—390
- 樊彩梅, 孙彦平. 2001a. 二氧化钛光催化自然水脱色的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 15 (6): 591—594
- Fan C M, Su Y P. 2001a. Study on photocatalytic decolorization of humic acid in natural waters over TiO_2 [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* 15 (6): 591—594 (in Chinese)
- 樊彩梅, 孙彦平. 2001b. 纳米 TiO_2 对水中腐殖酸的吸附及光催化降解 [J]. *应用化学*, 18 (11): 912—913
- Fan C M, Sun Y P. 2001b. Adsorption and photocatalytic degradation of humic acid catalyzed by nano- TiO_2 [J]. *Applied Chemistry* 18

- (11): 912—913(in Chinese)
- Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. 2000. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1(1): 1—21
- 李乃稳, 曾抗美, 肖芳, 等. 2002 活性炭多维电极法去除水中腐殖酸的探讨 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 34(3): 57—61
- Li N W, Zeng K M, Xiao F, *et al*. 2002 Removal of dissolved humic acids in the drinking water by multi-electrodes of granular activated carbon [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 34(3): 57—61(in Chinese)
- 刘旭东. 2008 TiO_2 光催化降解微污染水中腐殖酸的研究 [J]. 气象与环境学报, 24(2): 38—41
- Liu X D. 2008 Photocatalytic oxidation of humic acid in micro pollution water with catalyzer TiO_2 [J]. Journal of Meteorology and Environment 24(2): 38—41(in Chinese)
- Mills A, Morris S. 1993. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: A study of the effect of annealing the photocatalyst at different temperatures [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 71: 285—289
- Parra S, Stanca S E, Guasaquilb I, *et al*. 2004 Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental 51: 107—116
- Wisniewski J, Robert D, Sumacz-Gorska J, *et al*. 2002 Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO_2 . Part I: Discussion of adsorption and mechanism [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 152: 267—273
- 魏宏斌, 徐迪民, 徐建伟. 1998 水溶液中腐殖酸的二氧化钛膜光催化氧化研究 [J]. 环境科学学报, 18(2): 161—166
- Wei H B, Xu D M, Xu J W. 1998 Photo oxidation of humic acid in aqueous solution catalyzed by TiO_2 film [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 18(2): 161—166
- 徐甦, 雷乐成, 周明华. 2006 TiO_2 /活性炭催化剂对 4-CP 的吸附和光催化活性 [J]. 环境化学, 25(5): 562—566
- Xu S, Lei L C, Zhou M H. 2006 Photocatalytic performance of TiO_2 loaded on active carbon (AC) on degradation of 4-CP [J]. Environmental Chemistry, 25(5): 562—566(in Chinese)
- 徐洁. 2005 二氧化钛光催化氧化腐殖酸的实验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 21—29; 45—46
- Xu J. 2005. Study on photocatalytic oxidation of non-humic acid in water with TiO_2 [D]. Xi'an Xi'an University of architecture and technology 21—29; 45—46
- Xu Y M, Langford C H. 2000 Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO_2 -photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 133: 67—71