

气-固流化床光催化再生活性炭的研究

任建坤 陈 乐 石 倩 王玉萍 彭盘英

(南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210097)

[摘要] 采用凝胶溶胶法制备了负载 S-TiO₂ 的改性活性炭,考察了气固流化床光催化再生饱和吸附亚甲蓝的活性炭的可行性.研究了改性条件、再生时间、催化剂活性和再生次数对再生效果的影响.结果表明,S-TiO₂ 负载量为 6.5%、煅烧温度为 450℃ 的改性活性炭经 250 W 汞灯光照 12 h 后再生率可以达到 65.8%.在紫外光照下,改性活性炭表面的亚甲蓝降解中心与活性炭内部亚甲蓝的浓度差是气固流化床光催化再生活性炭的主要驱动力.

[关键词] S-TiO₂,气固流化床,光催化再生,再生机理

[中图分类号] O643 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2012)02-0056-05

Photocatalytic Regeneration of Exhausted Activated Carbon With Gas-Solid Fluidized-Bed Reactor

Ren Jiankun ,Chen Le ,Shi Qian ,Wang Yiping ,Peng Panying

(School of Chemistry and Materials Science ,Nanjing Normal University ,Nanjing 210097 ,China)

Abstract: The modified activated carbon loaded with S-TiO₂ was synthesized by sol-gel method , and it was a kind of new activated carbon absorbent. The technical feasibility of photocatalytic regeneration for activated carbon saturated with MB with gas-solid fluidized-bed reactor was investigated by using S-TiO₂ as photocatalysts. The factors affecting the regeneration efficiency of the activated carbon were investigated , including modifying conditions , regeneration times , photocatalyst modification , and adsorption-regeneration cycles. Based on the regeneration rate of activated carbon under different conditions , the regeneration mechanism was discussed. It was possible to regenerate the activated carbon through photocatalytic oxidation with gas-solid fluidized-bed reactor. The MB adsorption capacity of activated carbon calcinated at 450℃ with 6.5% (S-TiO₂) loading could be recovered by 65.8% , when irradiated by 250 W UV lamp for 12 h. The difference of MB concentration between interior and exterior of activated carbon was the main driving force for photocatalytic regeneration.

Key words: S-TiO₂ , gas-solid fluidized-bed , photocatalytic regeneration , regeneration mechanism

活性炭是一种非常优良的吸附剂,广泛应用于水处理、溶剂回收、空气净化、脱硫、高效催化剂载体等领域.随着活性炭使用量和应用领域的不断扩大,从环保和经济角度考虑,研究活性炭经济实用的再生方法是非常迫切的.目前,人们根据不同活性炭的类型和吸附物质的不同,主要采用的再生方法有热再生法、氧化再生法和萃取再生法等^[1-6].因为热再生法对吸附质基本无选择性,再生率高和再生时间短,因此,被广泛应用于规模化工业生产.

但是活性炭热再生法的损失较大,且再生设备复杂,不易小型化.随着环境标准的不断提高,要求再生过程的无二次污染,生产规模可控.

光催化技术是近年来发展起来的一种环境友好催化技术,在紫外光的照射下,TiO₂ 表面发生电子跃迁,生成高活性的强氧化物种 h⁺ 和 ·OH 自由基等,能氧化绝大多数的有机及部分无机污染物,使其逐步

收稿日期: 2011-11-25.

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2009409)、南京师范大学“211 工程”三期、江苏高校优势学科建设工程资助项目重点学科建设项目.

通讯联系人: 王玉萍,教授,研究方向: 纳米半导体光催化材料及其在环境和能源中的应用. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

氧化降解, 生成 CO_2 和 H_2O 等无害或低毒物质^[7]. 所以将光催化技术应用到活性炭再生中去, 便产生了一种全新的活性炭再生方法——光催化再生法. 刘守新以水为介质, 在一定条件下分别实现了吸附饱和的煤质、木质活性炭的原位光催化再生^[8-10].

目前使用光催化法再生活性炭都是以水作为吸附剂解析的介质, 为了使污染物在再生过程中同时降解, 本文提出使用空气作为吸附质解析的介质, 探讨了利用气固流化床光催化再生活性炭的可行性, 考察了改性催化剂的制备方法、光催化剂的负载量, 改性活性炭的煅烧温度等条件对于改性活性炭的单位吸附容量以及光催化再生效率的影响.

1 实验部分

1.1 实验仪器及药品

钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) (化学纯, 上海凌峰试剂有限公司); 粒状活性炭 (AC, 活性炭联合化工厂); 聚乙二醇 (分子量 20 000, AR, 德国进口分装); 亚甲基蓝 (上海化学试剂有限公司); 浓硝酸、冰醋酸和硫脲等均为分析纯, 所有溶液都用去离子水配制. 程序控温炉: WT-100 型 (东南大学四达仪器公司); 紫外-可见分光光度计: TU-1901 (北京普析通用仪器有限责任公司).

1.2 溶胶凝胶法制备改性活性炭的方法

实验采用掺杂了质量分数 15% 硫元素的二氧化钛, 下文用 S-TiO₂ 表示, 其具有良好的可见光和紫外光催化活性. 其溶胶按文献^[11]的方法制备, 在形成的溶胶中添加 PEG, 搅拌 20 min 后, 加入一定量 AC, 继续搅拌 1 h, 并超声 0.5 h, 得到 AC 与溶胶的混合物在 70℃ 烘干, 最后在程序控温炉中一定温度下煅烧 3 h, 便得到改性活性炭.

1.3 改性活性炭的性能测定

1.3.1 光催化剂流失率的测量

改性活性炭上 S-TiO₂ 的负载量采用 UV-Vis 吸收光谱法测定^[12]. 将改性活性炭放在图 1 所示的再生反应装置中流化 24 h, 将流化后的活性炭放入盛有蒸馏水的锥形瓶中, 置于摇床中震荡 48 h, 控制温度在 30℃, 过滤后于 40℃ 的烘箱中烘干, 再测量 TiO₂ 负载率 t , 光催化剂流失率 $W = \frac{t_0 - t}{t_0} \times 100\%$, 其中 t_0 为光催化剂原始负载率, t 为经过实验处理后的负载率.

1.3.2 活性炭吸附容量的测定

在 120 mL 浓度为 1 800 mg/L 的亚甲基蓝溶液中加入 1.0 g 活性炭样品, 置于水浴恒温振荡器中, 调节温度在 30℃, 调整转速为 100 r/min, 恒温振荡 24 h, 整个吸附过程都在避光条件下进行. 静止并取上层清液用紫外可见分光光度计在 665 nm 处测定亚甲基蓝的浓度. 活性炭单位吸附容量 q_e 用下式计算:

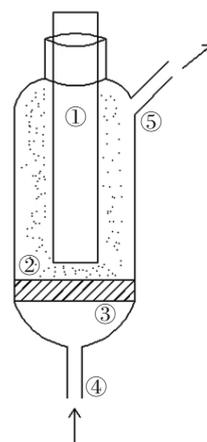
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m}$$

其中 C_0 、 C_t 分别为亚甲基蓝的初始浓度和不同反应时间的亚甲基蓝溶液的浓度, V 为亚甲基蓝溶液体积, m 为活性炭质量.

另外, 改性活性炭样品的低温 N_2 吸附-脱附数据在 Micromeritics ASAP 2020 M 型吸附仪上获得.

1.4 改性活性炭的光催化再生

图 1 为自制的气固流化床活性炭再生反应装置图. 其中装置为圆柱状结构, 直径为 80 mm, 长度为 260 mm, 进、出气口的直径均为 6 mm, 灯管口经磨砂处理与灯管结合后密封良好. 将 1.3.2 中获得的 1 g 饱和活性炭加入反应器, 从进气口通入一定流量的空气, 使反应器内的活性炭呈流化状态并充满反应器. 在 250 W 紫外照射下, 反应一定时间后停止, 取出活性炭, 用 1.3.2 的方法测定其吸附量, 与未吸附的活性炭比较计算再生效率, 同时进行空白实验.



① 紫外灯; ② 活性炭; ③ 布风器;
④ 进气口; ⑤ 出气口

图 1 气固流化床光催化再生反应装置
Fig.1 Regenerative response device

$$\text{再生率 } \eta = \frac{Q_t}{Q_0} \times 100\%$$

其中: Q_0 为原始改性活性炭的单位吸附容量, Q_t 为再生后活性炭的单位吸附容量.

2 结果与讨论

2.1 改性工艺条件对活性炭性能的影响

光催化降解再生效率与活性炭上 S-TiO₂ 的含量及牢固程度密切相关,而活性炭上的 S-TiO₂ 在流化床反应器中随着气流的大小及与反应器壁的碰撞产生损失影响再生效率,因此,我们考察了 S-TiO₂ 的负载量和 PEG 添加与否对改性活性炭在再生过程中 S-TiO₂ 的流失率的影响,结果见表 1. 其中 I, II, III 分别代表负载量为 3.5%、6.5% 和 10%, P 表示样品中添加了 PEG.

表 1 改性活性炭上的光催化剂流失率

Table 1 The loss rate of photocatalyst on activated carbon

样品	IC	IPC	IIC	IIPC	IIIC	IIIPC
处理前/%	3.5	3.5	6.5	6.5	10	10
处理后/%	3.314	3.479	6.03	6.49	9.13	9.892
流失率/%	5.3	0.61	7.2	0.89	8.7	1.08

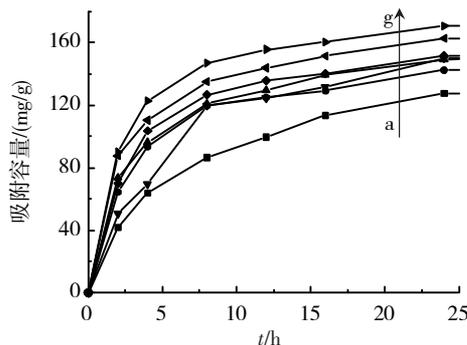
从表 1 中可以看出,随着 S-TiO₂ 负载量的逐渐升高,其流失率也随着上升,与未添加 PEG 样品相比,添加 PEG 的样品的 S-TiO₂ 流失率仅为前者的 10% 左右. 这可能是由于当负载量较低时 S-TiO₂ 主要依靠表面羟基与活性炭相连^[13], 负载比较牢固; 当活性炭上 S-TiO₂ 增加到一定程度时,它们在活性炭表面团聚挤压在一起,它们间的结合力较小则容易流失. 由于 PEG 的添加,使活性炭表面增添了大量的羟基,给 S-TiO₂ 的负载提供了更多的吸附位点,另外 PEG 使胶体处于均匀分散状态^[14],使制成的改性活性炭表面的 S-TiO₂ 更加均匀分散,所以 S-TiO₂ 负载牢固度增强.

按照 1.3.2 的方法测定了活性炭样品的平衡吸附容量. 实验结果见图 2.

从图 2 中可知,IPC450、IIPC450 和 IIIPC450 的平衡吸附容量分别为 170.9 mg/g、162.8 mg/g 和 149.5 mg/g, 即相同条件下负载量增加,平衡吸附量在下降; 比较 IIPC450 与 IIC450, 添加 PEG 后,平衡吸附容量增加了近 10%; IIPC450 和 IIPC400 比 IIPC350 的平衡吸附容量分别增加了 27.7% 和 11.9%.

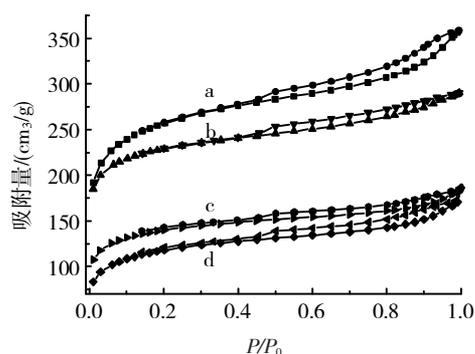
随着活性炭上 S-TiO₂ 负载量的增加,活性炭部分孔隙的堵塞,降低了改性活性炭的吸附容量. 因此,相同条件下负载量增加,平衡吸附量下降. 添加 PEG 后,样品平衡吸附容量增加,可能与 PEG 的造孔的作用有关^[15-17],在一定温度下煅烧时,连接活性炭和 S-TiO₂ 的 PEG 被脱除后,产生了许多孔状结构,增大了活性炭的比表面积,并且随着煅烧温度升高活性炭气孔数量也在增加,样品平衡吸附容量随之增大. 根据温度过高会使活性炭炭化以及图 2 的结果,选择 450℃ 煅烧改性活性炭,不仅可以防止活性炭载体被炭化,而且可获得锐钛矿型的 S-TiO₂^[13].

图 3 中显示了 IIPC450 和 AC 基体的 N₂ 吸附-脱附等温线,利用 BET 法计算活性炭的比表面积,用 t 值法计算微孔体积,用 GFB 密度法计算孔径分布. 结果为 IIPC450 和 AC 基体的孔容 0.543 mL/g 和 0.483 mL/g, 孔径 2.45 nm 和 2.28 nm, BET 比表面积分别为 776.6 m²/g 和 825.7 m²/g, IIPC450 的比表面积小于



a. IIPC350; b. IIPC400; c. IIIPC450; d. IIC450; e. AC 基体; f. IIPC450; g. IPC450; * 后缀数字代表煅烧温度

图 2 不同活性炭样品的平衡吸附容量
Fig.2 Adsorption capacity of different samples



a AC; b IIPC450; c IIPC450 再生一次; d IIPC450 再生二次

图 3 AC 和不同再生次数的 IIPC450 的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherm of AC and IIPC450 regenerated for different cycles

AC 基体,但从图 2 可知 IIPC450 对亚甲蓝的平衡吸附量比 AC 基体的要大,这是因为 IIPC450 中除了活性炭基体还有其表面的 S - TiO₂ 的吸附作用^[13],即 IIPC450 对亚甲蓝的吸附性能是活性炭基体和纳米 S - TiO₂ 协同作用的结果。

由以上实验结果分析可得, IIPC450 具有优于活性炭基体的吸附性能,是一种新型的吸附剂。

2.2 改性活性炭的再生

2.2.1 煅烧温度和催化剂负载量对活性炭再生效果的影响

为了探究不同的煅烧温度和 S - TiO₂ 负载量对于活性炭再生效果的影响,我们根据 1.4 的方法对不同改性活性炭进行气固流化床光催化再生测试,结果示于图 4。

由于空白 AC 因直接光解和吸附质解吸对活性炭再生率的影响均在 2% 以内,基体活性炭不可能实现光催化再生。从图 4 中 IIPC450 的光再生曲线看出,随着光再生时间的延长其再生率逐渐升高且趋于定值,在光催化再生开始阶段快速上升,在再生 2 h 至 8 h 之间再生率增长 34.6%,但随着光再生时间的延长,单位时间段内再生率的增加幅度在下降,8 h 至 15 h 之间再生率仅增长 15.5%。

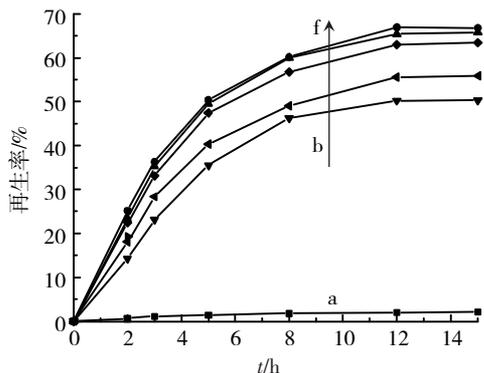
不同时间段的再生速率差异很大,这与气固流化床光催化再生活性炭的机理相关:改性活性炭表面吸附的亚甲蓝被快速降解后,就形成了孔内吸附亚甲蓝与活性炭表面亚甲蓝的浓度差,在浓度差的作用下,孔内的亚甲蓝以空气为介质不断向活性炭表面扩散,导致孔内的吸附位的空出,实现活性炭吸附能力的再生。S - TiO₂ 降解活性炭表面亚甲蓝的速率很快,而吸附质从活性炭内部的解吸速率较慢成为限制再生速率的主要因素,这是造成光催化再生中后期再生速率下降的根本原因。

从图 4 中可以看出,相同的条件下, IIPC450, IIPC450 和 IIPC450 样品,随着 S - TiO₂ 负载量的增加,活性炭的再生效率依次为 50.4%、65.8% 和 66.2%, IIPC450 与 IIPC450 的再生率相差幅度很大,而 IIPC450 与 IIPC450 相差幅度较小;比较 IIPC350, IIPC400 和 IIPC450,在相同的条件下,随着煅烧温度的增加,改性活性炭的再生率逐渐增大,分别为 55.9%、63.4% 和 65.8%。随着 S - TiO₂ 负载量的增加,光子与 S - TiO₂ 的碰撞几率增大,光子电子与空穴数量增多,产生可以降解吸附质的基团增加,所以再生率增加;但当负载量达到某一限值,尽管负载量增加,再生率也变化不大,且过高的 S - TiO₂ 负载量势必会造成活性炭部分孔隙的堵塞,影响改性活性炭的吸附容量。随着煅烧温度升高, S - TiO₂ 的结晶度也越来越好,当煅烧温度为 450℃ 时 S - TiO₂ 已经由无定型矿转变为锐钛矿^[13],所以相同条件下 450℃ 煅烧的样品再生率最高。

综合以上实验结果, IIPC450 具有最大的吸附容量和最高的光催化再生率,为本实验最佳改性活性炭。

2.2.2 再生工艺条件对于活性炭再生效果的影响

气固流化床光催化再生活性炭过程中,由于空气作为吸附质解析的介质,空气流速大小势必会对活性炭的再生率有较大影响,因此我们测试了不同空气流速对于 IIPC450 再生率的影响,结果如图 5 所示。



a. AC; b. IPC450; c. IIPC350; d. IIPC400; e. IIPC450; f. IIPC450

图 4 不同活性炭样品的再生

Fig.4 Regeneration rate of different activated carbon samples

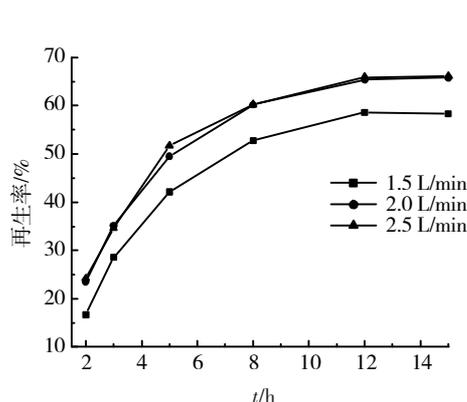


图 5 不同空气流速对 IIPC450 再生效果的影响

Fig.5 Regeneration efficiency at different air velocity of IIPC450

从图 5 可看到,相同条件下,空气流速从 1.5 L/min 增到 2.0 L/min 再到 2.5 L/min,活性炭再生率依

次增加为 58.3%、65.8% 和 66.1% ,表明空气流速达到某个程度再生率不随其增大而升高,因为吸附质的解吸速度因流速的继续增大而达到某一恒定值。另外气流速度过大,会使活性炭之间、活性炭与反应器壁的碰撞更激烈,导致活性炭粉碎为粉末容易流失,还会使 S-TiO₂ 更容易脱落,所以 2.0 L/min 的空气流速使活性炭获得最佳的再生效果。

IIPC450 在相同的条件下对亚甲蓝进行多次吸附再生实验,结果如图 6 所示;经过不同次数再生后 IIPC450 的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 3 所示。

图 6 中显示,再生一次后的 IIPC450 样品的吸附容量是原始 IIPC450 样品的 65.8% ,再生二次后的样品吸附容量再生率为 57.4% ,即经过再生后活性炭的大部分吸附能力得到恢复,但随着再生次数的增加,活性炭再生率逐渐下降。从图 3 中不同再生次数的 IIPC450 的 N₂ 吸附-脱附等温线及相关数据可以计算出,原始 IIPC450 样品的 BET 比表面积为 776.6 m²/g,平均孔径为 2.28nm,再生一次和再生二次的 IIPC450 活性炭的比表面积分别为 468.3 m²/g 和 412.6 m²/g,平均孔径分别为 2.36 nm 和 2.52 nm,即随着再生次数的增加,比表面积在逐渐减小,而平均孔径在逐渐增大,这可能因为在再生过程中生成了与活性炭结合牢固的中间产物部分驻留在活性炭孔内,进而堵塞了活性炭的微小孔道所致^[8,10],具体原因有待进一步分析。

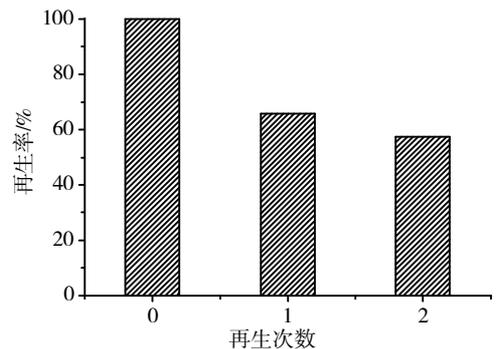


图 6 再生次数对 IIPC450 再生率的影响
Fig.6 Effect of regeneration cycle on regeneration rate of IIPC450

3 结论

(1) 采用凝胶溶胶法并添加 PEG 而制得的改性活性炭 IIPC450,具有比基体活性炭更大的吸附容量和较高的光催化再生率,说明 IIPC450 是一种新型的吸附剂。

(2) 使用气固流化床光催化再生活性炭,可以恢复活性炭大部分吸附能力,IIPC450 经 250 W 汞灯光照 12 h 再生率达到 65.8%。另外, N₂ 吸附-脱附测试表明,光催化再生后的活性炭具有与基体活性炭相似的孔道结构。

(3) 随着再生次数的增加,活性炭再生率逐渐下降,可能因为中间产物在活性炭孔内驻留,进而堵塞了活性炭的较小孔道所致。

气固流化床光催化法再生活性炭的优点是设备简单,规模可大可小,且再生过程中以空气为介质,不会产生任何的再生液,不存在二次污染的问题。所以,气固流化床光催化法是一种新的可行的活性炭再生方法。

[参考文献]

- [1] Rajesh B, MmJose P. Improving the performance of active carbon-nitrogen adsorption on cryocooler by thermal regeneration [J]. Carbon, 2005, 43(11): 2338-2343.
- [2] Shende R V, Mahajani V V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye [J]. Waste Management, 2002, 22(1): 73-83.
- [3] Furuya E, Sato K, Kataoka T, et al. Amount of aromatic compounds adsorbed inorganic adsorbents [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 39(1/2): 73-78.
- [4] Claudia C, Ana S O, Manuel F, et al. The influence of activated carbon surface properties on the adsorption of the herbicide molinate and the bio-regeneration of the adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(2): 343-349.
- [5] Wu Z C, Zhou M H. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(13): 2698-2700.
- [6] Ho T C, Chu H W, Lin C J, et al. Modeling of mercury desorption from activated carbon at elevated temperatures under fluidized/fixed bed operations [J]. Powder Technology, 2005, 151(1/3): 54-60.

(下转第 65 页)

二酚质量的 10% ,反应温度 40℃ ,反应时间 6 h. 在上述条件下 ,产物得率为 92.9% .

[参考文献]

- [1] 曹亮,周建军. 蒽醌类化合物的研究进展[J]. 西北药学杂志, 2009, 24(3): 237-238.
- [2] Castro M A, Miguel del Corral J M, Gordaliza M, et al. A novel synthetic route to cytotoxic 1,4-anthraquinones from 1,4-benzoquinones[J]. 2005, 19: 3 202-3 209.
- [3] Molinari A, Oliva A, Aguilera N, et al. New antineoplastic prenylhydroquinones synthesis and evaluation[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2000, 8: 1 027-1 032.
- [4] Fonteneau N, Martin P, Mondon M, et al. Synthesis of quinone and xanthone analogs of rhein[J]. Tetrahedron, 2001, 44(57): 9 131-9 135.
- [5] Molinari A, Oliva A, Miguel del Corral J M, et al. Cytotoxic-antineoplastic activity of acetyl derivatives of prenylnaphthohydroquinone[J]. Farmaco, 2004, 8(59): 651-656.
- [6] Ling T T, Xing A X, Theodorakis E A. Enantioselective total synthesis of avarol and avarone[J]. Angew Chem, 1999, 38(20): 3 089-3 091.
- [7] 王增涛,金光洙. 天然来源萘醌类化合物抗肿瘤活性研究进展[J]. 中草药, 2008, 39(9): 2-5.
- [8] Molinari A, Oliva A, Ojeda C, et al. Synthesis and cytotoxic evaluation of 6-(3-pyrazolylpropyl) derivatives of 1,4-naphthohydroquinone-1,4-diacetate[J]. Arch Pharm Chem Life Sci, 2009, 342: 591-599.
- [9] Molinari A, Oliva A, Ojeda C, et al. New cytotoxic-antineoplastic prenyl-1,2-naphthohydroquinone derivatives[J]. Bioorg Med Chem, 2005, 13(24): 6 645-6 650.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 60 页)

- [7] Hoffman M N, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-76.
- [8] 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.
- [9] 刘守新,孙承林,张世润. 木质活性炭的光催化再生[J]. 林产化学与工程, 2003, 23(2): 12-16.
- [10] 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(6): 1 017-1 024.
- [11] Wang Y P, Li J, Peng P Y, et al. Preparation of S-TiO₂ photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(16): 5 276-5 280.
- [12] 马秀燕,尹琴. 钒钛磁矿中二氧化钛的测定[J]. 南方钢铁, 2000, 116: 20-22.
- [13] 王玉萍,彭盘英,丁海燕,等. TiO₂/活性炭负载光催化剂的制备与光催化性能[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 611-617.
- [14] 杨静漪,李理,藺玉胜,等. 纳米 ZrO₂ 水悬浮液稳定性的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(5): 665-670.
- [15] 赵建宏,宋成盈,王流域. 催化剂结构和分子设计[M]. 北京: 中国工人出版社, 1998: 25-34.
- [16] 陈庆春,邓慧宇,马燕明. 聚乙二醇在新材料制备中的作用和机理[J]. 日用化学工业, 2002, 32(5): 35-38.
- [17] 樊金串,黄伟,吴世建. 聚乙二醇辅助溶胶-凝胶法制备 Cu-Zn-Al 双功能催化剂的结构和催化性能[J]. 催化学报, 2011, 32(1): 139-143.

[责任编辑: 顾晓天]