doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2016.02.005

I-TiO₂负载活性炭的制备及其光催化再生

叶 景',李海利',李秋明',陈 杰',王玉萍1,2

(1.南京师范大学化学与材料科学学院,江苏南京 210097)(2.江苏省物质循环与污染控制重点实验室,江苏南京 210097)

[摘要] 利用水热-浸渍烧结法制备了负载 I-TiO₂的活性炭样品,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM) 和 N₂吸附-脱附(BET)等手段对负载活性炭进行表征.以空气为介质,对饱和吸附甲苯的负载活性炭进行光催化再生.考察了气体流量、活性炭粒径和再生次数对再生效果的影响.实验结果表明,负载 I-TiO₂后,活性炭的比表面积下降,但由于 I-TiO₂的协调作用,孔容和孔径没有明显影响.气体体积流量的增加有利于活性炭的光催化再生,但活性炭的损失率也相应增大;活性炭的粒径越小越有利于活性炭的光催化再生.在 300 W 紫外灯下,活性炭粒径为 60 目~80 目,气体体积流量为 8 L/min,饱和吸附甲苯的负载活性炭的再生率可达 88.03%.

[关键词] 活性炭再生,光催化,碘掺杂,流化床

[中图分类号]X701 [文献标志码]A [文章编号]1001-4616(2016)02-0022-06

Preparation of Activated Carbon Loaded I-TiO₂ and Its Photocatalytic Regeneration

Ye Jing¹, Li Haili¹, Li Qiuming¹, Chen Jie¹, Wang Yuping^{1,2}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)(2.Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing 210097, China)

Abstract: I-TiO₂ loaded on activated carbon composites were prepared by sol-gel, soak and sintering method. Samples were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM) and specific surface area test method (BET). The spent composites saturated with toluene were regenerated using fluidized bed photocatalysis oxidation method and air as reacting media. The influence of circulation gas flow rate, particle size and regeneration times on structure and adsorption properties of composites was studied. The results showed that a certain amount of I-TiO₂ loaded made the specific surface area of activated carbon decrease, but it has no obvious influence on the pore diameter and volume of activated carbon because of the coordinating role of I-TiO₂. The increase of gas volume flow was beneficial to increasing photocatalytic regeneration efficiency of activated carbon , nevertheless, the loss rate of activated carbon also increased accordingly. Small particle size of activated carbon is helpful to improve the efficiency of photocatalytic regenerated efficiency of the activated carbon saturated by toluene was 88.03% under 300 W UV lamp irradiation, particle size 60 mesh -80 mesh, and gas volume flow 8 L/min.

Key words: activated carbon regeneration, photocatalytic, iodine doped, fluidized bed

活性炭是一种多孔材料,具有很强的吸附性能,并且具有化学稳定性好、力学强度高、能耐酸碱,不溶 于水和有机溶剂等优点,由于自身的优异性能,被广泛应用于在石化、电力、化工、食品、黄金等众多领 域^[1,2].饱和吸附苯、甲苯的活性炭属于危险废弃物,如果不作任何处理随即废弃,不仅会造成活性炭吸附 处理成本的大幅提高,也将对大气环境产生严重的影响.由于活性炭本身价格比较高等经济环保因素,寻 求经济高效的活性炭再生方法是近些年来国内外研究的重点.

收稿日期:2015-04-16.

基金项目:江苏省环保科技专项基金(2013002)、大学生实践创新创业计划项目(181220013).

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中的应用.E-mail:wangyuping@njnu.edu.cn

工业上最成熟的活性炭再生方法是热再生法^[3-5],但热再生法对设备腐蚀性大且常规的热再生法直接 将活性炭中的苯和甲苯类物质析出,没有将它们分解或破坏,还需要进一步的处理,也可能产生二次污 染^[6-8].为了提高活性炭再生效果和效率,开发绿色高效的方法一直是研究的核心.生物再生法^[9]、溶剂再 生法^[10]、湿式氧化再生法^[11]、电化学再生法^[12]、超临界流体再生法^[13]、超声波再生法^[3]、微波辐照再生法^[4]、 光催化再生法等活性炭再生新技术已有报道.其中以半导体材料为核心的光催化技术因其具有高效、节 能、操作简单、无污染等优点,被许多环保科学家认为是解决大气污染和能源问题的重要途径^[14].研究表 明,在紫外光照射下,以悬浮或负载纳米锐钛矿型 TiO₂为催化剂,可以实现吸附饱和活性炭的再生,再生 工艺简单,产物清洁^[15].因此,光催化再生是一种极具发展前景的新型绿色活性炭再生技术.

目前报道的光催化法再生活性炭都是以水作为解析的介质^[16-17],受到溶液颜色和浊度以及活性炭上 污染物的迁移速率等的影响,液相光催化再生的反应时间较长,效率较低.其次,由于纳米氧化钛的晶化 需要较高的温度^[18],造成载体活性炭的损失.

本文利用可低温晶化的碘掺杂 TiO₂^[19]负载于活性炭上(简称:I-TiO₂/AC),以空气为解析的介质,对饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样品进行光催化再生.考察了气体的流量、活性炭的粒径对再生效果的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要实验仪器:程序控温炉(WT-100型,东南大学四达仪器公司),电热恒温干燥箱(GZX-9146MBE), 无油真空泵(AP-9 925/50型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司),转子流量计(LZB-3WB),气相色谱(Agilent7820A).

主要实验试剂:钛酸四丁酯(CP),无水乙醇(AR),乙酰丙酮(AR),碘化钾(AR),亚甲基蓝(沪试),碳酸钠(AR),碳酸氢钠(AR),盐酸(AR),氢氧化钠(AR),酚酞(AR),活性炭(溧阳竹溪活性炭有限公司)(粒径:20目~80目),实验用水为去离子水.

1.2 I-TiO₂/AC的制备

参照文献^[19]制备 I-TiO₂溶胶,具体步骤如下:以钛酸四丁酯为钛源,乙酰丙酮作为反应的抑制剂,采用 溶胶-凝胶法制备碘掺杂 TiO₂.具体制备过程是,将 10.4 mL 乙酰丙酮、20 mL 无水乙醇以及 10 mL 钛酸四 丁酯,充分混合形成 A 溶液.将 0.64 g 的碘化钾、212 mL 蒸馏水、10.4 mL 乙酰丙酮及 10 mL 无水乙醇混 合后调节 pH 为 2~3 得到 B 溶液.将 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中.滴加完毕继续激烈磁力搅拌反应 1 h,继续超声分散 0.5 h,最后激烈磁力搅拌反应 5 h 得到悬浮态淡黄色溶液.

称取预处理过的活性炭 15g 浸入上述制备好的 TiO₂溶胶中,置于恒温摇床上进行浸渍负载,70℃烘 干,烘干后的样品于程序控温炉中 300℃下煅烧 3h,即得负载一次的 I-TiO₂/AC 样品.

1.3 I-TiO₂/AC的表征

样品的 X 射线衍射分析采用日本理学公司 D/max 2500VL/PC 仪器(辐射源为 CuKα,管电压为 45 kV,管电流为 40 mA);通过场发射扫描电子显微镜(FESEM,JEM-2100)检测样品的形态(检测电压为 20 kV).活性炭样品的表面官能团采用美国 Nieolet 公司的 NEXUS-670 型红外光谱仪来鉴别,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹.样品的比表面积在美国 Micromeritics 公司的 Micromeritics ASAP2000 型 吸附仪上测定.在 P/P₀为 0.1~0.3 范围内,测定不同相对压力下样品在液氮温度时对氮气的吸附量,根据 BET 原理,将实验数据使用最小二乘法进行线性拟合得到样品的比表面积.

1.4 饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC样品的再生实验

饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样品:取 5 g I-TiO₂/AC 浸没在适量甲苯溶液中 12 h 后,滤出 I-TiO₂/AC 后, 置于密封袋用备用.

饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样品的再生:取 5 g 饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样品置于自制的光催化反应器中(如图 1)进行光催化反应.其中光催化再生装置为圆柱状结构,直径为 10 cm,长度为 35 cm,有效反应容积为 2.5 L,灯管口经磨砂处理与灯管结合处密封良好.反应器中心设置光源(汞灯)玻璃反应管作为反应容器,以自来水冷却控制光源的温度.取不同反应时间的样品(总反应时间 120 min),取样量 0.25 g,测定其对亚甲蓝的饱和吸附量以评价光催化再生效果.

I-TiO₂/AC 及再生 I-TiO₂/AC 样品对亚甲 基蓝吸附容量测定:具体方法如下,0.2g 样品 加入 50 mL 浓度为 1 000 mg/L 的亚甲蓝溶液 中,置于 30 ℃水浴恒温振荡器中,恒温振荡 24 h,整个过程在避光条件下进行.吸附结束 离心并取上层清液,在 665 nm 下用紫外可见 分光光度计测定亚甲蓝溶液的分光度.饱和 活性炭(SAC)的亚甲基蓝吸附量按下式计算:

$$m_1 = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{m}$$
, (1)

其中: m_1 为活性炭的亚甲基蓝单位吸附量 (mg/g); C_0 为亚甲基蓝吸附液初始浓度 (mg/L); C_1 为吸附结束后亚甲基蓝溶液浓度 (mg/L);m为活性炭的质量(g);V为吸附用亚 甲基蓝溶液体积(L).

光再生效率(η)通过下式计算:



$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% , \qquad (2)$$

其中:m₁为再生后活性炭的亚甲基蓝单位吸附量(mg/g);m₀为原始活性炭的亚甲基蓝单位吸附量(mg/g).

2 结果与讨论

2.1 I-TiO₂/AC的XRD表征

X 射线衍射(XRD)是研究晶体结构的的手段,可以鉴别 I-TiO₂/AC 上 TiO₂的晶型和尺寸^[20].图 2 是活性炭样品的 XRD 谱.

从图 2 中曲线 a 可以观察到比较宽的活性炭的衍射峰.曲线 b 可见 2θ为 25.28°,48.06°,37.76°处出现的峰,它们分别对应于 TiO₂锐 钛矿相的(101),(200),(004)晶面的衍射峰.曲线 c 为 I-TiO₂/AC 的 XRD 谱,其中除了宽的活性炭的衍射峰外,在 2θ=25.4°,37.98°, 48.01°出现的锐钛型 TiO₂的(101),(004),(200)晶面的衍射峰.XRD 中没有出现碘的特征峰,可能是由于其含量比较低的缘故.图 2 表 明,I-TiO₂已载于活性炭表面,300 ℃煅烧温度下,其中的 TiO₂已经形



Fig.2 XRD patterns of the samples

成锐钛矿相的 TiO₂. 根据图谱中衍射峰的半峰宽 β 和 Scherrer 公式计算 I-TiO₂和 I-TiO₂/AC 中 TiO₂的粒径 分别为 6.7 nm 和 6.2 nm.

2.2 I-TiO₂/AC的SEM表征

为了观察 I-TiO₂/AC 的表观形貌,我们对 I-TiO₂、AC 和 I-TiO₂/AC 样品进行扫描电镜测定,实验结果见 图 3.







图 3 I-TiO₂(A)、AC(B)和I-TiO₂/AC(C)的SEM图谱 Fig.3 SEM images of I-TiO₂(A)、AC(B) and I-TiO₂/AC(C)

由图 3 可见,KI 修饰并煅烧后的 TiO₂样品表面为均匀的球状粒子,有轻微的团聚现象(图 3A);纯活 性炭表面较为光洁,具有多孔结构(图 3B);I-TiO₂修饰的活性炭,经过 300℃的热处理,I-TiO₂颗粒均匀覆 盖于活性炭表面上,分散性较好,团聚现象不明显,I-TiO₂主要集中在大孔及表面凹陷处,有些粒子进入到 孔道内(图 3C).负载后 I-TiO₂颗粒尺寸小于未负载的 I-TiO₂颗粒,这与 XRD 的结果一致.这主要是由于 活性炭的比表面积大,对 I-TiO₂纳米颗粒的吸附作用,可提高 I-TiO₂颗粒的分散性能,使颗粒间彼此分离、 不易发生粘结、生长缓慢^[21],从而降低 TiO₂颗粒的团聚尺寸^[22].

2.3 I-TiO₂/AC的BET表征

测定 I-TiO₂、AC 和 I-TiO₂/AC 样品吸脱附曲线和 孔径分布曲线,根据 BET 方程和 BJH 方法计算样品 的比表面积、孔径和孔容等孔结构参数,结果见表 1.

由表 1 可见,原活性炭和 I-TiO₂/AC 的比表面积、平均孔径和孔体积变化不大.活性炭负载 I-TiO₂ 后,I-TiO₂在活性炭表面分布均匀,主要分布在活性炭的中孔和大孔内及表面凹陷处,只有少部分进入

表1 样品的比表面积、孔径和孔容 Table 1 Specific surface area, pore diameter and volume of the samples

样品*	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	孔径/nm	孔容/(cm³/g)
I-TiO ₂	208.98	0.16	4.4
AC	546.36	0.29	21.31
I-TiO ₂ /AC	452.66	0.28	25.24

*活性炭的粒径为20目~40目

微孔,而 I-TiO₂本身结构也富孔隙、呈松散的团聚体,所以 I-TiO₂/AC 比表面积等下降得并不十分明显. 以上的实验均表明,I-TiO₂负载后对活性炭的结构和吸附性能影响不大.

2.4 饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 的再生

2.4.1 不同方法对再生效果的影响

取 40 目~60 目饱和吸附 I-TiO₂/AC 的样品,按照实验方法 1.4 节所述进行光催化再生实验,反应时间 120 min,计算再生率,调节气体流量分别为 1 L/min、2 L/min、4 L/min、8 L/min、12 L/min,分别在开灯和不 开灯的情况下实验,比较气体吹脱和光催化再生活性炭的效果,结果见图 4(a).分别取 40 目~60 目饱和 吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 和 AC 样品进行 1.4 节所述光催化氧化反应实验,控制气体流量为 4 L/min,比较光 催化再生活性炭的效果,结果见图 4(b).



由图 4(a)可见,随着流量的变化,不同方法的光催化再生率变化趋势基本相同,但在相同流量下光催化活性炭再生率明显高于气体吹脱活性炭再生率.由图 4(b)可见,对饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样品和 AC 样品的最大再生率分别为 76.44%和 61.94%,I-TiO₂/AC 样品效果明显.这是由于当入射光波长小于或 等于 387.5 nm 的紫外光照射锐钛矿型的 TiO₂时发生一系列基元反应生成·OH,·OH 自由基具有很强的 氧化能力,可破坏有机物中 C—C 键、C—H 键、C—O 键、C—N 键、O—H 键和 N—H 键,能氧化绝大多数 的有机污染物,将其最终分解为 CO₂和 H₂O 等无害物质^[23].

2.4.2 气体体积流量对活性炭再生效果的的影响

取 40 目~60 目饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样品,按照实验方法 1.4 节所述进行光催化再生实验,调节 气体流量分别为 4 L/min、8 L/min、12 L/min、16 L/min,考察气体流量对样品再生效率的影响,结果见图 5.

由图 5 可见,气体流量分别为 4 L/min、8 L/min、12 L/min、16 L/min 时,对饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样 品的最大再生率分别为 84.41%、87.43%、88.65%、93.11%. 这是因为增大气体流量,有利于扩散作用,使被 活性炭吸附的污染物向 TiO₂表面迁移,从而加强光催化反应效果.



由图 6 可见,随着气体流量的增加,活性炭的损失率也相应增加,尤其是气体流量超过 8 L/min 时,损 失量加速增加.因此,综合考虑,选择气体流量为 8 L/min 进行样品的反应.

2.4.3 活性炭的粒径对活性炭再生效果的影响

分别选取 40 目~60 目和 60 目~80 目两类 I-TiO₂/AC 进行 1.4 节所述光催化氧化反应实验,控制气体流 量为 8 L/min. 实验结果见图 7.

由图 7 可以看出,对饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC,40 目 ~ 60 和 60 目 ~ 80 目时,平衡再生率分别为 84.9%和 88.03%.由此可见,小粒度活性炭有利于提高光催化再生.这是因为一方面吸附质由吸附剂的内 部向外扩散的过程是光再生的关键步骤,对于同种类型的活性炭,粒径大的活性炭内的吸附质由内向外 扩散的过程所经历的路程要大于粒径小的活性炭,因此活性炭的粒度越小越有利于甲苯向活性炭外部扩散,从而越有利于活性炭的光催化再生.另一方面,活性炭粒径越小,比表面积越大,有利于活性组分 TiO₂ 的负载和分散,有利于提高再生效率^[24].

2.4.4 再生次数对活性炭再生效果的影响

为考察 I-TiO₂/AC 样品的重复使用效果,分别选取 20 目~40 目和 40 目~60 目两类 I-TiO₂/AC,控制相同 条件多次进行 1.4 节所述光催化氧化反应实验,反应时间 120 min 计算再生率,控制气体流量为 8 L/min. 实验 结果见图 8.



由图 8 可以看出,两种不同目数的 I-TiO₂/AC 样品在反 复使用 3 次时,光催化再生率变化趋势相同,略有下降(由 于反复使用,催化剂的数量上有所减少,故多次使用后,再 生率略有下降),说明所制备的催化剂可以反复使用.

2.5 I-TiO₂/AC再生过程中间产物的红外分析

为了排除气体带走了被 I-TiO₂活性炭吸附的甲苯的可能性,我们对吸附前、吸附后、再生后的 I-TiO₂/AC 样品进行 原位红外测定,实验结果见图 9.

从图 9 比较吸附前后的 I-TiO₂/AC 样品,吸附后位于 1 667 cm⁻¹ 和 3 040 cm⁻¹ 处的吸收峰为甲苯的特征峰^[80],表



图8 再生次数对活性炭再生效果的的影响

Fig.8 The effect of regeneration frequencies on activated carbon regeneration



regeneration I-TiO₂/AC

明 I-TiO₂/AC 已经成功吸附了甲苯.而再生后的 I-TiO₂/AC 并未发现甲苯的特征峰;在 1715 cm⁻¹处的弱的 吸收峰为 C=O 振动的羰基吸收峰,说明甲苯光降解后,很可能生成了少量的酮类或醛类中间产物;而波 数为 2325 cm⁻¹处归结于 CO₂中的 C=O 伸缩振动峰,说明甲苯被最终降解为 CO₂.最终说明确实是光催化 降解产生作用.

3 结论

利用水热法-浸渍烧结法制备了负载 I-TiO₂的改性活性炭,以空气为解析的介质,对饱和吸附甲苯的 I-TiO₂/AC 样品进行光催化再生.实验结果表明,I-TiO₂负载后对活性炭的结构和吸附性能影响不大;气体 体积流量的增加有利于活性炭的光催化再生,但随之活性炭的损失率也相应增大;活性炭的粒径越小越 有利于活性炭的光催化再生.在 300 W 紫外灯下,活性炭粒径为 60 目~80 目,气体体积流量为 8 L/min, 样品的再生率可达 88%,反复再生 3 次,再生率基本不变.

[参考文献]

- [1] KIENLE H, BADER E, 魏同成.活性炭材料及其工业应用[M].北京:中国环境科学出版社, 1990: 276-279.
- [2] 高廷耀.水污染控制工程:下册[M].北京:高等教育出版社,2000:234-237.
- [3] LIM J L, OKADA M. Regeneration of granular activated carbon using ultrasound [J]. Ultrasonics sonochemistry, 2005, 12 (4):277-282.
- [4] 陈茂生,王剑虹,宁平,等.微波辐照载甲苯活性炭再生研究[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(6):77-79.
- [5] 龚艳伟,李晓秀,樊颜波.不同材料负载 Ani/TiO2光降解印染废水[J].环境工程学报,2013,7(7):2641-2647.
- [6] 杨信媛,罗洁,李德良.TiO2光催化剂掺杂改性的研究新进展[J].应用化工,2010,39(9):1397-1400.
- [7] 李佑稷,李效东,李君文,等.TiOy/活性炭复合体的制备及其表征[J].材料科学与工艺,2006,13(5):537-539.
- [8] HAICK H, PAZ Y. Long-range effects of noble metals on the photocatalytic properties of titanium dioxide [J]. The journal of physical chemistry B, 2003, 107(10): 2 319-2 326.
- [9] 安部郁夫.活性炭的应用技术:其维持管理及存在问题[M].南京:东南大学出版社,2002:98-101.
- [10] FURUYA E, SATOK, KATAOKA T, et al. Amount of aromatic compounds adsorbed on inorganic adsorbents [J]. Separation and purification technology, 2004, 39(1/2):73-78.
- [11] 陈岳松,陈玲,赵建夫.湿式氧化再生活性炭研究进展[J].上海环境科学,1998,17(9):5-7.
- [12] BAN A, SCHAFER A, WENDT H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluent[J]. Journal of applied electrochemistry, 1998, 28(3):227-236.
- [13] 陈皓,刘勇弟. 超临界二氧化碳萃取再生吸苯活性炭的研究[J]. 化工环保,2001,21(2):66-69.
- [14] CHEN C C, MA W H, ZHAO J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. Chemical society reviews, 2010, 39:4 206–4 219.
- [15] LIU S X, SUN C L, ZHANG S R. Photocatalytic regeneration of coal-based activated carbon[J]. Chinese journal of catalysis, 2003, 24:355–358.
- [16] YAO P S, LIN T T. Solar regeneration of powdered activated carbon impregnated with visible-light responsive photocatalyst: factors affecting performances and predictive model[J]. Water research, 2012, 46:3 054–3 064.
- [17] KUMAR S G, DEVI L G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics [J]. The journal of physical chemistry A, 2011, 115:1 3211-1 3241.
- [18] WU W X, WEN J. Effect of heat decomposition process and thermal treatment for TiO₂ xerogel powder on surface organic functional groups crystallization of titanium oxide[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2011, 27:659–665.
- [19] WANG Y P, REN J K, LIU G Q, et al. Synthesis and characterization of iodine ion doped mesoporous TiO₂ by sol-gel method [J]. Material chemical physics, 2011, 130:493–499.
- [20] 李佑稷,李效东,李君文,等.TiOy活性炭复合体的制备及其表征[J].材料科学与工艺,2006,13(5):537-539.
- [21] HAICK H, PAZ Y. Long-range effects of noble metals on the photocatalytic properties of titanium dioxide [J]. The journal of physical chemistry B, 2003, 107(10):2 319-2 326.
- [22] 李佑稷,李效东,李君文,等.活性炭载体对 TiOy活性炭中二氧化钛晶粒生长及相变的影响[J].无机材料学报,2005, 20(2):291-298.
- [23] ATESJRJ T. Photochemistry on TiO₂: mechanisms behind the surface chemistry [J]. Surface science, 2009, 6(3): 1 605–1 612.
- [24] 刘守新.活性炭光再生技术与TiO2活性炭协同作用机制研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2002.