

## 超声波耦合光催化再生酚饱和和活性炭研究

许浩, 李金成\*, 闫博引, 郭雅婧, 郑泽坤, 陈国壮, 宋双, 夏文香

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

**摘要:** 将超声波与光催化技术耦合 (US/UV), 对吸附苯酚饱和的活性炭进行再生, 对比了光催化、超声波及超声波耦合光催化 3 种工艺条件下的再生效果, 研究了  $\text{TiO}_2$  投加浓度、超声波功率和再生液初始 pH 值对活性炭再生的影响, 并分析了不同工艺再生前后活性炭结构的变化。实验结果表明, US/UV 耦合工艺的再生效果优于单独的光催化再生和超声波再生工艺。当  $\text{TiO}_2$  浓度为 100 mg/L, 超声波功率为 100 W, pH 为 7~9 时, US/UV 耦合工艺的再生率达到 74.51%; 并且对活性炭的孔隙结构破坏较小, 微孔恢复程度较高, 具有再生速率快、再生液苯酚残留浓度低、再生效果稳定的特点。

**关键词:** 光催化; 超声波; US/UV; 活性炭再生

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1673-4602(2024)04-0099-09

## Ultrasonic-coupled photocatalytic regeneration of phenol-saturated activated carbons

XU Hao, LI Jincheng\*, YAN Boyin, GUO Yajing,

ZHENG Zekun, CHEN Guozhuang, SONG Shuang, XIA Wenxiang

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

**Abstract:** The ultrasound and photocatalytic technology are coupled (US/UV) to regenerate the activated carbon saturated with adsorbed phenol. The regeneration effects under the three process conditions of photocatalysis, ultrasound and ultrasound coupling photocatalysis are compared. The effects of  $\text{TiO}_2$  addition concentration, ultrasonic power and initial pH of regeneration solution on the regeneration of activated carbon were investigated, and the changes in the structure of activated carbon before and after regeneration by different processes were analyzed. The experimental results show that the regeneration effect of the US/UV coupling process is better than that of the photocatalytic regeneration and ultrasonic regeneration alone. When the  $\text{TiO}_2$  concentration was 100 mg/L, the ultrasonic power was 100 W, and the pH was 7-9, the regeneration efficiency of the US/UV coupling process reached 74.51%; the destruction of the pore structure of the activated carbon was small, and the degree of recovery of the micropores was high. The US/UV coupling process was characterized by fast regeneration rate, low concentration of the regeneration solution phenol residue, and stable regeneration effect.

**Key words:** photocatalysis; ultrasound; US/UV; activated carbon regeneration

收稿日期: 2023-02-01

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (2020ME256; 2019MEE097)

作者简介: 许浩 (1997—), 男, 山东淄博人。硕士, 研究方向为活性炭再生。E-mail: 1154065684@qq.com。

\* 通信作者: 李金成 (1969—), 男, 山东青岛人。博士, 教授, 主要从事活性炭再生方面的研究。E-mail: lijch-l@163.com。

活性炭作为一种环境友好型吸附剂,具有孔隙结构发达、比表面积大、表面化学基团丰富等优点,被广泛应用于饮用水和污水处理中<sup>[1]</sup>。随着吸附时间的增加,活性炭表面的活性位点被吸附质占据,使其吸附性能不断下降,如何处置饱和活性炭是使用过程中的关键问题<sup>[2]</sup>。目前,对饱和活性炭进行再生是最佳的处置方式。常用的再生技术主要包括热再生法<sup>[3]</sup>、生物再生法<sup>[4]</sup>、光催化再生法<sup>[5]</sup>、电化学再生法<sup>[6]</sup>等。其中热再生法较为成熟,但存在着能耗大、炭损率高等问题;而生物再生法存在着易受水温、水质等条件影响的问题。近年来,光催化再生、电化学再生和超声波再生等新型技术因具有再生率高、炭损失少和绿色环保等优点,日益引起研究者的关注。

光催化再生技术是指利用羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )将吸附于活性炭上的吸附质氧化降解,从而使活性炭恢复吸附性能的一种绿色环保再生技术<sup>[7-8]</sup>。KHAN等<sup>[9]</sup>的研究结果表明光催化技术可以将吸附在活性炭上的有机物降解为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等小分子物质,去除活性炭表面的吸附质,恢复活性炭的吸附性能。JO等<sup>[10]</sup>采用光催化技术实现了活性炭的原位再生。由于活性炭的多孔结构会阻碍光线的照射,使光催化再生技术只能去除吸附在活性炭表面上的吸附质,而对于微孔内的吸附质的去除效果欠佳,因此该技术的总体再生率较低<sup>[11]</sup>。

超声波在传播方向上可以周期性地拉伸和压缩介质,在液态介质中形成低压和高压交替出现,从而产生气泡成核、生长、破裂的空化现象<sup>[12]</sup>。超声波在两相界面上传播时所产生的“空化效用”<sup>[13]</sup>可以促使在局部形成高温高压的氧化微环境,进而促进两相界面杂质发生氧化分解和剥离效应。超声波技术已被广泛应用于各种设备和管道的清洗中。SUN等<sup>[14]</sup>利用高频超声波对生物活性炭进行再生,再生6 min后,活性炭碘值和生物活性分别恢复32%和68%。但相关的研究结果显示,单一超声波存在着声强较低、反应温度难以控制和超声波探头易被空化腐蚀等问题,导致再生率不稳定<sup>[15-16]</sup>。

采用超声波和光催化耦合技术再生饱和活性炭,不仅可以利用超声波的球面波传递性能,深入到活性炭的空隙内部,通过空化剥离及氧化作用,将吸附质解吸或氧化分解,还可以利用 $\cdot\text{OH}$ 将脱附后进入溶液中的杂质氧化分解,降低吸附质在溶液中的浓度,进一步促进吸附质的解吸与溶解,从而有效地提高活性炭的再生率。此外,超声波形成的“空化气泡”可以携带羟基自由基进入活性炭的微孔内,促进活性炭内部氧化再生,因此超声波耦合光催化(US/UV)技术在活性炭再生中具有较好的应用前景。

本研究采用US/UV技术再生酚饱和活性炭,通过分析不同运行条件下的活性炭再生率,从而观察再生前后活性炭结构的变化,旨在探讨超声波耦合光催化技术再生活性炭的机理,为建立一种新型绿色的活性炭再生工艺提供参考。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 试剂

实验用硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、盐酸( $\text{HCl}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、苯酚( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )等化学药剂均为分析纯;实验中所用溶液均使用超纯水配制。

光催化剂:选择粉末二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ),粒径为20~40 nm,密度为4.17,闪点为2500~3000 $^\circ\text{C}$ ,折射率为2.5837,禁带宽度为3.0 eV,脱钛矿相为3.2 eV,当溶液 $\text{pH}=7$ 时,导带价位为-0.5 V,而价带电位为+2.7 V。

煤质颗粒活性炭:粒径为10~20目,碘值 $\geq 1000$  mg/g,灰分 $\leq 5\%$ ,强度 $\geq 95\%$ ,填充密度0.45~0.55 g/mL。

### 1.2 酚饱和活性炭的制备

将新鲜活性炭用超纯水充分清洗后,加热煮沸10 min,然后置于超纯水中浸泡24 h,之后再次进行煮沸、清洗处理,最后将其放入烘箱以60 $^\circ\text{C}$ 烘干24 h,密封干燥保存备用。取10 g预处理的活性炭置于体积为400 mL、质量浓度为5 g/L的苯酚溶液中,在恒温振荡器中以160 r/min的速度常温震荡24 h。取样用分光光度计在波长270 nm处测溶液中苯酚浓度。

经计算,本研究中所使用的苯酚饱和活性炭的吸附苯酚饱和量( $Q_0$ )为103.29 mg/g。

### 1.3 实验装置

实验装置如图1所示:反应器的超声波探头(频率为40 kHz,功率为0~100 W)置于密闭的反应室上方,由控制面板控制其所发出的功率,反应室内两侧设置UV紫外灯(功率为6 W,直径为15 mm,长度为211 mm),实验前打开预热30 min,保证UV光源输出功率稳定,在反应室的石英烧杯中加入不同浓度的TiO<sub>2</sub>和一定量的苯酚饱和活性炭,通过转子和磁力搅拌器使其混合均匀,研究酚饱和和活性炭的再生效果。

### 1.4 实验方法

再生实验:在烧杯中投加10 g饱和活性炭,加入400 mL超纯水,按照光催化剂(TiO<sub>2</sub>)的用量,配置不同浓度的TiO<sub>2</sub>悬浊液,加入反应室石英烧杯中,用NaOH和稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节再生液初始pH值,使用磁力搅拌器及转子搅拌5 min使其混合均匀。30 min后置于UV紫外灯下开启超声波探头进行再生实验。实验的取样时间为0.5、1、3、5、7、12、24 h;取2 mL的溶液用0.22 μm的针管滤膜过滤后,用移液枪取1 mL过滤后的溶液于50 mL的比色管中,用去离子水稀释溶液50倍,将过滤稀释后得到的溶液用分光光度计在270 nm波长下进行苯酚浓度测量。

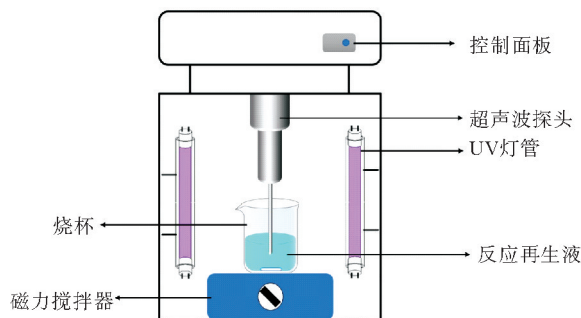


图1 US/UV再生实验装置示意

再生吸附实验:将再生得到的活性炭进行苯酚吸附实验,实验条件与苯酚饱和活性炭吸附制备相同。

### 1.5 分析方法

通过式(1)计算活性炭苯酚吸附量;用式(2)计算活性炭的再生率。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{CG}} \quad (1)$$

式中: $Q_t$ 为时间 $t$ 时活性炭吸附的苯酚质量,mg/g; $C_0$ 为苯酚初始浓度,mg/L; $C_t$ 为 $t$ 时间时溶液中苯酚的浓度,mg/L; $t$ 为吸附时间,h; $V$ 为溶液的体积,L; $m_{CG}$ 为投加活性炭的质量,g。

$$R_E = \frac{Q_R}{Q_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $R_E$ 为活性炭再生率,%; $Q_R$ 为活性炭再生后的吸附饱和量,mg/g; $Q_0$ 为新鲜活性炭的吸附饱和量,mg/g。

使用扫描电子显微镜(SEM,蔡司Sigma300)对样品的微观形貌进行分析;使用SSA-4000型比表面积分析仪测定样品的比表面积及孔径分布。

采用L5S型紫外-可见光分光光度计测定苯酚质量浓度<sup>[17]</sup>。

## 2 结果和讨论

### 2.1 光催化、超声波和US/UV耦合工艺的再生效果

为了考察单独光催化、单独超声波和US/UV耦合工艺对吸附苯酚饱和和活性炭的再生效果,在活性炭投加量为25 g/L,TiO<sub>2</sub>投加量为100 mg/L,超声波功率为100 W,再生液pH为7的条件下分别采用单独光催化处理60 min、单独超声波处理60 min以及US/UV处理30 min对饱和和活性炭进行再生,并计算再生率,结果见图2。

由图2(a)可知,US/UV工艺对酚饱和和活性炭的再生效果优于单独超声波与单独光催化。从图2(b)可以看出,单独光催化工艺时活性炭的再生率仅有45.75%,原因是单独的光催化再生技术存在着光子空穴-电子对的复合率高、无法直接作用于孔隙内部的问题<sup>[14]</sup>。而在相同时间下单独超声波处理时活性炭再生率明显比单独光催化处理要高,达到67.85%,这主要是因为超声波的“空化效用”可以作用于活性炭的微孔。相比之下,使用US/UV工艺再生30 min后活性炭再生率可以达到70.31%。由此可知,US/UV技术再生效果优于单独超声波和单独光催化效果。US/UV工艺的耦合效应能增强活性炭再生率的

原因可能来自于超声波产生的空化气泡能携带光催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 等自由基进入到活性炭孔隙内部<sup>[18]</sup>,从而使超声波的空穴剥离作用和光催化作用实现耦合。

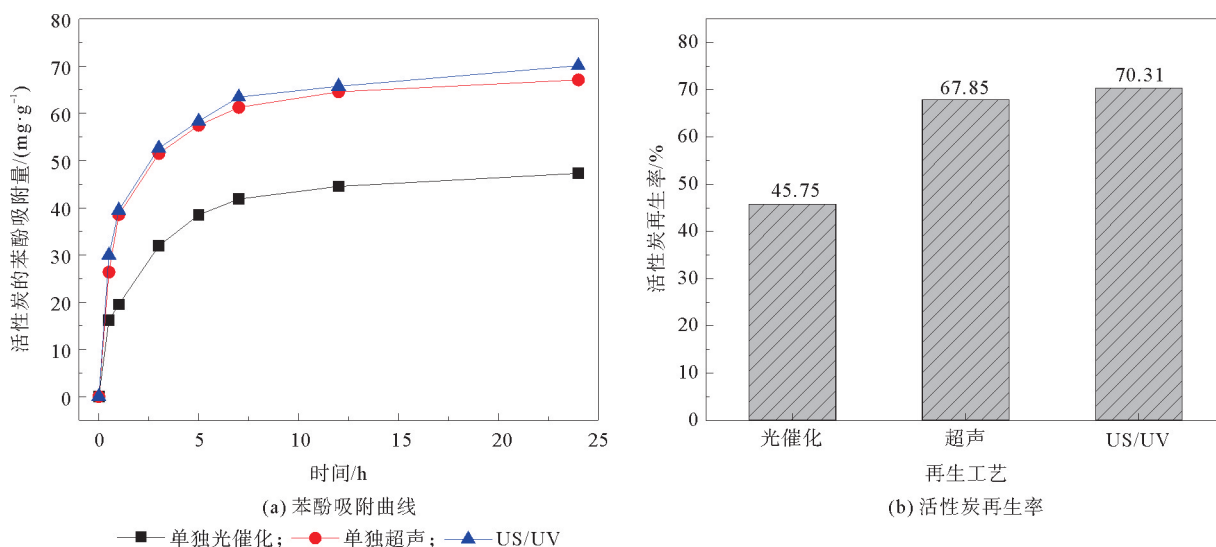


图2 单独光催化、超声波和两者耦合工艺对苯酚饱和和活性炭的再生效果

## 2.2 US/UV 工艺的影响因素

### 2.2.1 TiO<sub>2</sub> 浓度的影响

TiO<sub>2</sub> 光催化是采用 TiO<sub>2</sub> 为催化剂,当所用的光子能量大于 TiO<sub>2</sub> 的带隙能的光波( $\lambda \leq 387.5 \text{ nm}$ )照射时,处于 TiO<sub>2</sub> 价带上的电子被激发到导带,导带上的电子可以与吸附到 TiO<sub>2</sub> 表面的 OH<sup>-</sup> 或 H<sub>2</sub>O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(3)~(5))<sup>[19]</sup>。TiO<sub>2</sub> 浓度可以影响溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,进而影响污染物的降解速率,因此是影响 UV 工艺活性炭再生率的主要因素之一。为了考察 TiO<sub>2</sub> 浓度对活性炭再生效果的影响,实验采用不同浓度 TiO<sub>2</sub> (5、25、50、100 和 250 mg/L),在工艺运行为 UV 光照 90 min+US/UV 耦合 30 min,活性炭投加量为 25 g/L,超声波功率为 100 W,再生液 pH 为 7 的条件下进行活性炭再生,实验结果见图 3。

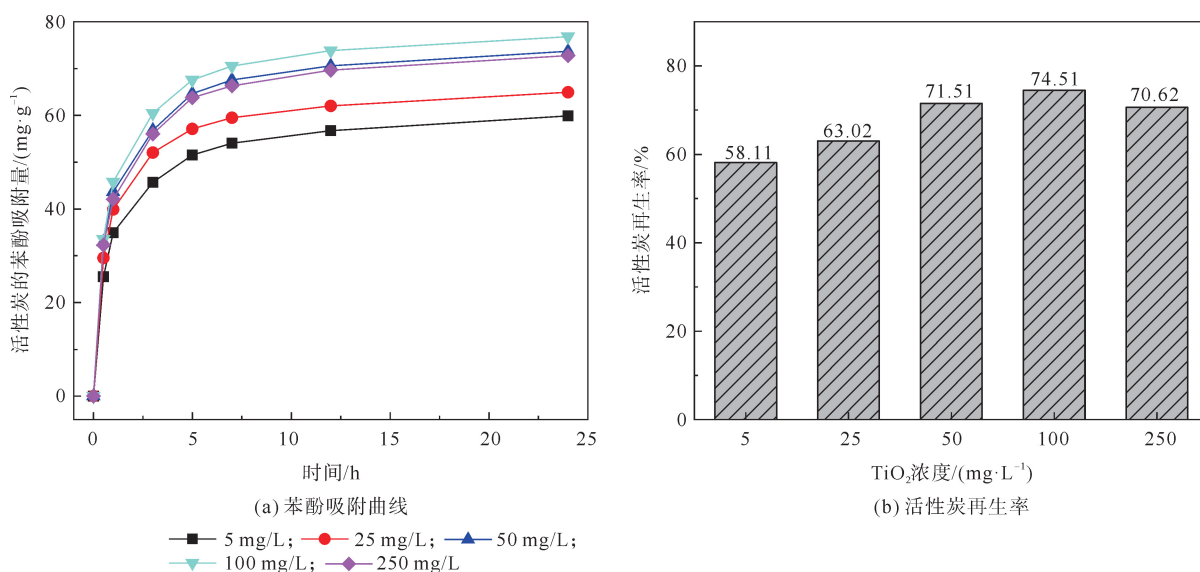
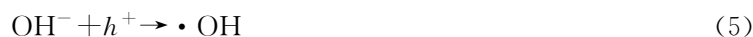


图3 TiO<sub>2</sub> 浓度对活性炭再生效果的影响

由图3(a)可以看出,在研究的  $\text{TiO}_2$  浓度范围内,  $\text{TiO}_2$  浓度为 100 mg/L 时,活性炭吸附效果最好。由图3(b)可知,当  $\text{TiO}_2$  浓度低于 100 mg/L 时,活性炭的再生率( $R_E$ )均随着  $\text{TiO}_2$  浓度增加而升高;当  $\text{TiO}_2$  浓度高于 100 mg/L 后,再生效果开始随浓度的增加而下降。当  $\text{TiO}_2$  为 100 mg/L 时,活性炭再生率最高。

当  $\text{TiO}_2$  浓度小于 100 mg/L 时,光子能量在催化剂表面转化成化学能的比率随着  $\text{TiO}_2$  浓度的增加而提高<sup>[20]</sup>,导致再生液中  $\cdot\text{OH}$  的稳态浓度升高,脱附的有机物降解速率加快,进而可以促进吸附剂从活性炭表面向再生液中转移,因此活性炭的再生率随着  $\text{TiO}_2$  浓度的增加而提高。而当  $\text{TiO}_2$  浓度大于 100 mg/L 时,由于溶液中过多的  $\text{TiO}_2$  颗粒会加强光的散射效果,减弱有效光强度,从而降低光的吸收,削减再生液中  $\cdot\text{OH}$  的浓度,从而引发活性炭的再生率下降。

### 2.2.2 超声波功率的影响

在工艺运行为 UV 光照 90 min + US/UV 耦合 30 min,活性炭投加量为 25 g/L,  $\text{TiO}_2$  浓度为 100 mg/L,再生液 pH 为 7 的条件下,分别在不同超声波功率下(20、50、80、100 W)使用 US/UV 技术再生苯酚活性炭。

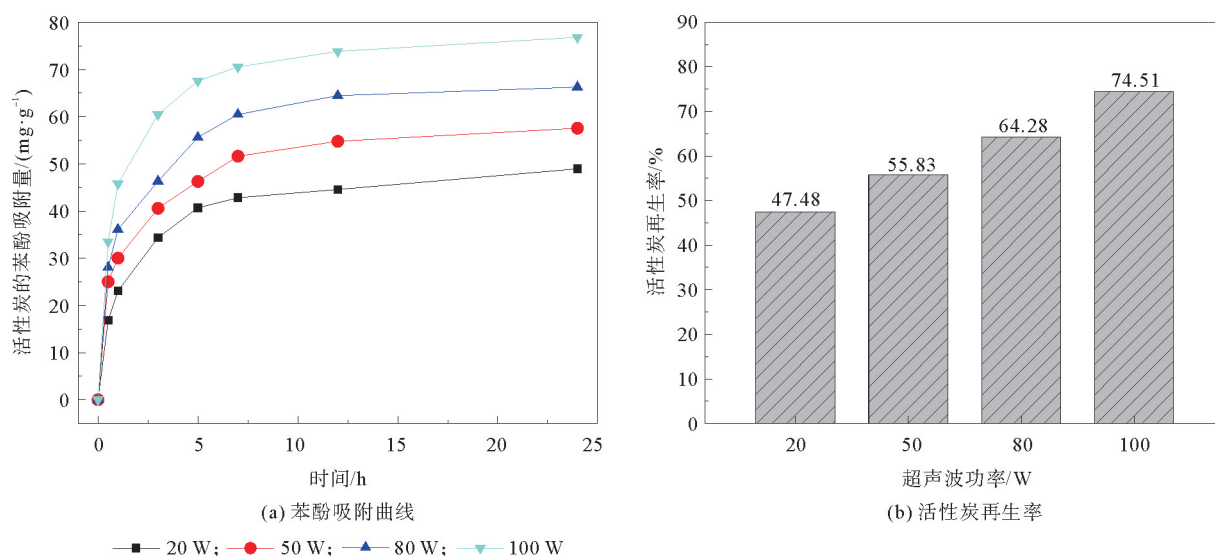


图4 超声波功率对活性炭再生效果的影响

从图4(a)的结果可以看出,在研究的超声波功率范围内,活性炭的吸附效果随着超声波功率的增加而提高。由图4(b)可知,当超声波功率从 20 W 提高到 100 W 时,活性炭的再生率从 47.48% 提高到 74.51%。这是由于随着超声波功率的增强,声场强度提高,空化气泡的半径变大,气泡破碎时所产生的空化强度增加。此外,随着超声波功率的增加空化作用的周期会缓慢地缩短,气泡破碎时间变短,在局部产生的压力和温度随之升高<sup>[21]</sup>。因此,随着超声波功率的提高,活性炭表面的吸附质脱附速率加快,相同时间内使用高功率超声波时的再生率高。然而孔敏仪<sup>[22]</sup>的研究表明,当超声波功率为 500 W 时,过大的空化气泡半径将会影响超声波能量的传递,从而减弱空化作用。但在本研究中由于超声波功率较小,未达到减弱空化作用数值,所以未观察到活性炭再生率随着超声波功率增加而减小的现象。

### 2.2.3 再生液初始 pH 值的影响

固定  $\text{TiO}_2$  的投加量和超声波功率分别为 100 mg/L 和 100 W,在工艺运行为 UV 光照 90 min + US/UV 耦合 30 min,活性炭投加量为 25 g/L 的条件下,调节再生液的 pH 值分别为 3、5、7、9 和 11,考察不同再生液 pH 对于活性炭再生效果的影响,结果如图 5 所示。

从图5(a)中可以看出 pH 在 7~9 的弱碱性条件下时,活性炭对苯酚的吸附效果最好。由图5(b)可知,pH 在 7 和 9 时,活性炭再生率分别达到了 74.51% 和 75.12%。原因是因为催化剂  $\text{TiO}_2$  是两性氧化物:在酸性条件下,  $\text{TiO}_2$  表面带正电荷,有机物电离产生的有机阴离子与催化剂表面的静电斥力增强,减

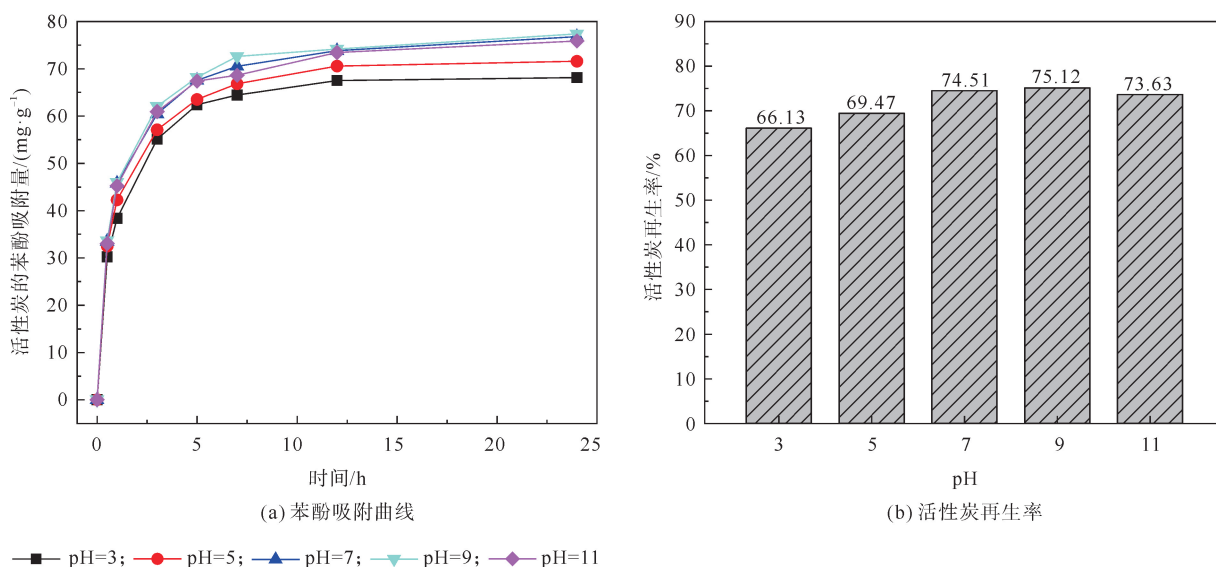


图5 pH对活性炭再生效果的影响

少了有机物在催化剂表面的吸附从而降低了有机物的降解能力<sup>[23]</sup>。在强酸条件下,光催化反应只有 $H_2O$ 可当空穴捕获剂, $OH^-$ 与空穴反应生成的 $\cdot OH$ 数量较少<sup>[24]</sup>,所以不利于光催化再生反应。而在碱性条件下对于 $TiO_2$ 光催化苯酚的悬浮液体系,由于 $H_2O$ 与 $OH^-$ 都可充当空穴的俘获剂(反应式(4)、式(5)),因此,弱碱性条件下对光催化再生反应有利。

由于苯酚是极性化合物,在碱性条件下能发生离子化反应成为酚钠盐,使活性炭对其的吸附能力下降。苯酚的电离平衡常数 $pK_a=9.89$ ,当再生液 $pH \leq 8.98$ 时,苯酚主要以正离子形式存在;而当再生液 $pH > 8.98$ 时,苯酚主要以负离子态存在。根据TAJIK等<sup>[25]</sup>的研究,pH对光催化反应的影响表现为通过改变光催化剂的表面电荷与目标污染物的表面电荷,从而改变两者之间的吸附力。在弱碱性条件下, $TiO_2$ 带负电荷,而苯酚以正离子态存在,被吸附在 $TiO_2$ 表面的可能性增高。这正是所研究pH条件下,当pH从7升到9时,活性炭再生率升高的原因。当 $pH > 9$ 时,苯酚开始以负离子态存在,被吸附在 $TiO_2$ 表面的可能性逐渐降低。

### 2.3 再生次数对活性炭再生率的影响

在活性炭投加量、超声波功率、 $TiO_2$ 浓度和再生液pH值分别为10 g、100 W、100 mg/L和7条件下,考察单独超声波、单独光催化和US/UV耦合3种方式下再生次数对活性炭再生率的影响,结果见图6。对不同循环再生次数下活性炭的再生率进行了拟合分析,结果见表1。

由图6可以看出,随再生次数的增加,再生率都显著下降,由表1中的斜率可以看出,光催化再生和US/UV耦合再生的下降趋势相近,但US/UV的再生率始终维持在60%以上。而单独超声波再生时,活性炭的再生率下降较快,这可能是由于单独超声波的“机械作用”<sup>[26-27]</sup>强度较强,对活性炭孔隙结构损伤较大,而超声波与光催化耦

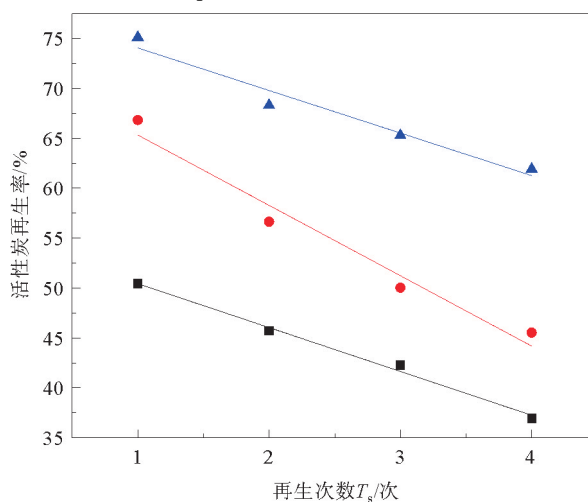


图6 再生次数对活性炭再生率的影响

■光催化再生; ●超声波再生; ▲US/UV耦合再生

表1 不同工艺下活性炭再生次数动力学参数

再生工艺	动力学曲线	K	$R^2$
光催化	$R_E = -4.397T_s + 54.83$	4.397	0.99
超声波	$R_E = -7.052T_s + 72.39$	7.052	0.97
US/UV	$R_E = -4.265T_s + 78.32$	4.265	0.97

注: $K$ 、 $R^2$ 为动力学拟合相关参数。

合后,光催化剂( $\text{TiO}_2$ )一定程度上减缓了超声波的机械作用强度。

## 2.4 机理分析

### 2.4.1 活性炭孔隙结构

为了观察不同再生工艺对活性炭结构的损伤程度,采用扫描电镜对活性炭再生前后的表面结构进行了表征,结果如图7所示。

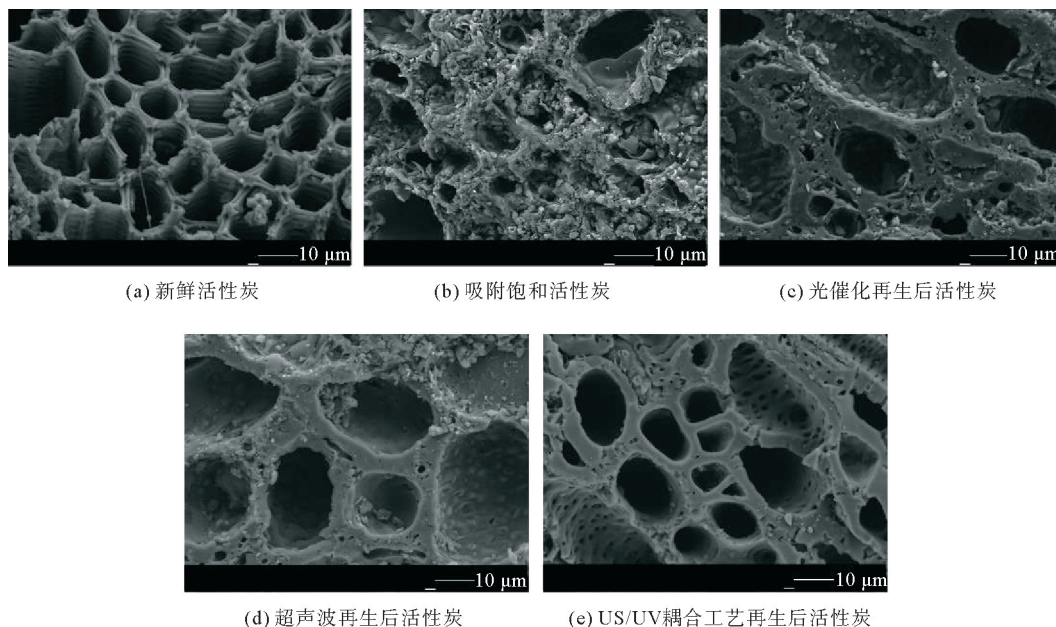


图7 活性炭的SEM

由图7(a)可见,新鲜活性炭孔洞清晰可见,孔洞内未被杂质堵塞且孔径分布均匀。而由图7(b)可见,吸附苯酚饱和的活性炭微孔和中孔基本被堵塞,表面粗糙,可以观察到在活性炭表面附着一些吸附质聚集形成的“大颗粒”。经光催化再生后的活性炭(图7(c))表面的附着物明显减少,大部分孔洞“暴露”出来,但暴露出的孔洞较浅且在大孔的纵深方向看到的微孔依然堵塞,验证了单一光催化实验时所得的结论:光催化无法直接作用于孔隙内部。经超声波再生后活性炭(图7(d))表面的附着物明显减少,同时可以明显看出活性炭的孔隙(直径约为 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ )变大,部分孔隙出现贯通,证明了超声波可作用于活性炭孔隙内部。经US/UV耦合工艺再生后的活性炭(图7(e))表面几乎没有吸附质,孔洞较深且几乎全部暴露出来,活性炭表面和纵深处的微孔也得到明显恢复。对比发现US/UV耦合再生后的活性炭表面情况明显优于光催化和超声波再生,证明了超声波与光催化两者具有结合作用(光催化把超声波从活性炭脱附下的物质氧化降解;超声波携带光催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 进入活性炭孔隙),这可能就是US/UV耦合再生效果优于单一光催化、超声波的主要原因。

### 2.4.2 活性炭孔结构参数

活性炭再生前后孔结构分析与孔隙结构特征参数见图8与表2,其中 $P$ 为气体的真实压力, $P_0$ 为气体在测量温度下的饱和蒸汽压, $r$ 为孔半径。

从图8(a)可以看出,各种活性炭的等温线曲线变化趋势相同,都在 $P/P_0=0\sim 0.1$ 达到吸附饱和;从图8(b)可以看出,再生活性炭的平均孔径比新鲜活性炭平均孔径要大,且平均孔径大小为光催化再生活性炭>超声波再生活性炭>US/UV耦合再生活性炭>新鲜活性炭。上述现象表明,再生工艺一定程度上都会破坏新鲜活性炭的微孔分布及孔径大小,导致内部的部分孔隙相互打通,增大了平均孔径,其中US/UV耦合再生对活性炭孔隙结构的破坏程度低于光催化、超声波再生。由表2计算得,经光催化、超声波、US/UV耦合再生后的活性炭比表面积、单点总孔容积、单点吸附微孔容积较饱和活性炭都有恢复。通过对比分析,US/UV耦合再生效果>超声波再生效果>光催化再生效果。

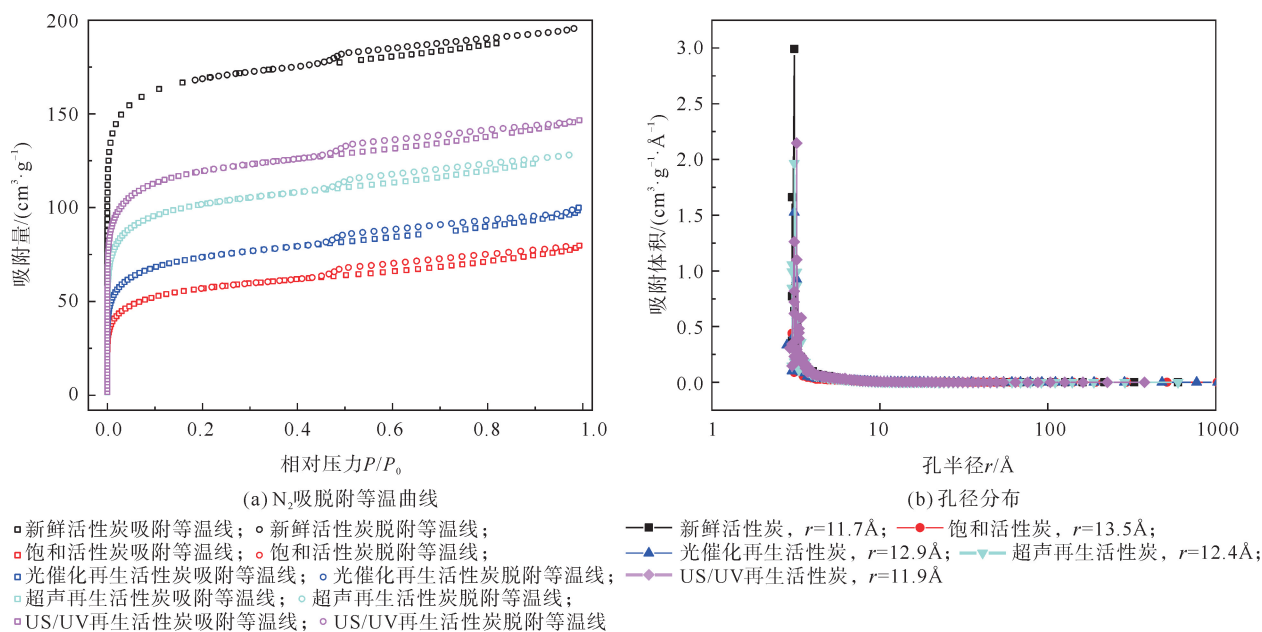
图8 新鲜、饱和和再生后活性炭的  $N_2$  吸附脱附等温曲线及其孔径分布

表2 活性炭孔隙结构特征(以 BET 比表面积计)

活性炭	多点 BET 比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	单点总孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	单点吸附微孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	单点平均孔半径/ $\text{\AA}$
新鲜活性炭	523.611	0.305	0.263	11.7
饱和活性炭	183.640	0.124	0.089	13.5
光催化再生活性炭	240.385	0.155	0.114	12.9
超声波再生活性炭	323.181	0.158	0.158	12.4
US/UV 再生活性炭	382.537	0.228	0.186	11.9

活性炭的单点平均孔半径是基于仪器测得的比表面积数据计算所得,可以发现饱和活性炭较新鲜活性炭该数值有所提升,原因是由于活性炭吸附苯酚后,造成活性炭的孔隙堵塞,使活性炭表面粗糙度增加,从而使活性炭的单点平均孔半径增加。经过光催化、超声波、US/UV 耦合再生处理后数值降低,说明饱和活性炭经过再生后,表面变得光滑。同时,微孔吸附的苯酚可能在测试中难以脱附,使部分微孔结构并未统计到结果中,导致饱和活性炭和再生活性炭的比表面积低于原始值,而平均孔径高于原始值。

### 3 结论

1) 采用单一光催化、单一超声波工艺对苯酚饱和活性炭再生 60 min 后,再生率分别为 45.75% 和 67.85%,而超声波耦合光催化(US/UV)工艺再生 30 min 后,苯酚饱和活性炭再生率达 70.31%,表明 US/UV 耦合再生工艺优于单一的再生工艺。

2) 在  $\text{TiO}_2$  光催化剂浓度为 100 mg/L,超声波频率为 40 kHz,功率为 100 W,再生液初始 pH 为 9 的条件下,US/UV 耦合工艺对活性炭再生率达 75.12%。

3) 活性炭经过 4 次重复光催化耦合超声波再生后,再生率仍可达 60% 以上;在所研究的再生工艺中,活性炭再生次数的再生率均符合准一级动力学模型。

4) 超声波耦合光催化再生工艺对活性炭表面的孔隙结构破坏程度较小,微孔的恢复程度较高,再生后的比表面积和孔容积都有下降,孔径略有增大。

#### 参考文献(References):

- [1] 吴潇潇,王星敏,唐爱民,等. 废活性炭再生的环境经济效益分析[J]. 应用化工,2018,47(1):181-184.

- WU Xiaoxiao, WANG Xingmin, TANG Aimin, et al. Environmental economic benefit analysis of waste activated carbon regeneration[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(1): 181-184.
- [2] KOSAKA K, IWATANI A, TAKEICHI Y, et al. Removal of haloacetamides and their precursors at water purification plants applying ozone/biological activated carbon treatment[J]. Chemosphere, 2018, 198: 68-74.
- [3] DUTTA T, KIM T, VELLINGIRI K, et al. Recycling and regeneration of carbonaceous and porous materials through thermal or solvent treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 514-529.
- [4] SALAVADOR F, MARTIN-SANCHEZ N, SANCHEZ-HERNANDEZ R, et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents: Part II Chemical, microbiological and vacuum regeneration[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 202: 277-296.
- [5] ANFRUNS A, MONTES-MORÁN M A, GONZALEZ-OLMOS R, et al. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity[J]. Chemosphere, 2013, 91(1): 48-54.
- [6] 俞乙平, 林少华, 宣悦, 等. 电化学法再生颗粒活性炭的研究现状[J]. 应用化工, 2022, 51(2): 501-508.  
YU Yiping, LIN Shaohua, XUAN Yue, et al. Research status of electrochemical regeneration of granular activated carbon[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(2): 501-508.
- [7] ABER S, TAJDID KHAJEH R, KHATAEE A. Application of immobilized ZnO nanoparticles for the photocatalytic regeneration of ultrasound pretreated-granular activated carbon[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 58(C): 104685.
- [8] 曾庆龙. TiO<sub>2</sub> 基光催化材料的性能优化及其降解挥发性有机物研究[D]. 上海: 中国科学院大学中国科学院上海硅酸盐研究所, 2020.  
ZENG Qinglong. The optimization of photocatalysis of TiO<sub>2</sub>-based materials and its study on degrading volatile organic compounds[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences. Chinese Academy of Sciences. Shanghai Institute of Silicate Research, 2020.
- [9] KHAN A Y, MAZYCK D W, WU C Y. TiO<sub>2</sub> coated activated carbon: A regenerative technology for water recovery[R]. Sae Technical Paper, 2002. DOI: 10.4271/2002-01-2357.
- [10] JO W K, YANG C H. Granular-activated carbon adsorption followed by annular-type photocatalytic system for control of indoor aromatic compounds[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(3): 438-442.
- [11] 刘春怡, 于常武. 可回收型光催化剂的制备技术及应用进展[J]. 水处理技术, 2019, 45(9): 6-10.  
LIU Chunyi, YU Changwu. Progress in synthesis and application of separable photocatalysts materials[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(9): 6-10.
- [12] ZHANG T, YANG Y, LI X, et al. Regeneration of 4-chlorophenol from spent powdered activated carbon by ultrasound[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(9): 9161-9173.
- [13] GE M, CAI J, IOCOZZIA J, et al. A review of TiO<sub>2</sub> nanostructured catalysts for sustainable H<sub>2</sub> generation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(12): 8418-8449.
- [14] SUN Z, LIU C, CAO Z, et al. Study on regeneration effect and mechanism of high-frequency ultrasound on biological activated carbon[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 44(6): 86-96.
- [15] 林冠峰, 牟大庆, 程捷, 等. 活性炭再生技术研究进展[J]. 林业科学, 2008(2): 150-154.  
LIN Guanfeng, MU Daqing, CHENG Jie, et al. Research progress on regeneration of active carbon[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2008(2): 150-154.
- [16] 刘晓咏, 欧阳平. 吸附材料超声波再生的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(11): 110-115.  
LIU Xiaoyong, OUYANG Ping. Research progress on ultrasonic regeneration of adsorbent materials[J]. Materials Review, 2016, 30(11): 110-115.
- [17] 朱薇. 分光光度法快速测定水中苯酚[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(9): 145-147.  
ZHU Wei. Rapid determination of phenol in water by spectrophotometry[J]. Environmental Science and Management, 2010, 35(9): 145-147.
- [18] DAGHRIR R, DIMBOUKOU-MPIRA A, SEYHI B, et al. Photosonochemical degradation of butyl-paraben: Optimization, toxicity and kinetic studies[J]. Science of the Total Environment, 2014, 490: 223-234.
- [19] CABRERA-REINA A, MARTÍNEZ-PIERNAS A B, BERTAKIS Y, et al. TiO<sub>2</sub> photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale[J]. Water Research, 2019, 166: 115037.
- [20] 黄晓明, 余长亮, 熊光胜. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化降解双酚 A 研究[J]. 江西化工, 2010(1): 90-94.  
HUANG Xiaoming, YU Changliang, XIONG Guangsheng. Photocatalytic oxidative degradation of bisphenol A by nano-TiO<sub>2</sub> [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2010(1): 90-94.
- [21] MANOUSAKI E, PSILLAKIS E, KALOGERAKIS N, et al. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation[J]. Water Research, 2004, 38(17): 3751-3759.