

废触媒制备活性炭负载氧化锌的结构及其空气净化性能

The Structure of ZnO/AC Prepared from Spent Catalyst and Its Purification Properties for Air

钱天才¹, 周烈兴², 牟雷²

(1 昆明理工大学 分析测试研究中心, 昆明 650093;

2 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

QIAN Tian cai¹, ZHOU Lie xing², MOU Lei²

(1 Research Center for Analysis and Measurement, Kunming

University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2 Faculty of Materials and

Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

摘要: 利用负载醋酸锌的废触媒为原料, 用微波处理制成活性炭负载氧化锌的复合材料。研究了复合材料对甲醛和TVOC气体的降解性能, 运用现代分析仪器表征了材料的微观结构和表面特性, 结果表明: 该复合材料具有发达的孔隙结构, 对空气中的有机挥发物有较高吸附容量, 负载的氧化锌呈六方结构, 对甲醛具有催化降解作用。

关键词: 活性炭; 负载氧化锌; 空气净化; 甲醛; TVOC

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0001-03

Abstract: The composite material, supported ZnO/activated carbon, were prepared from spent catalyst supported zinc acetate by microwave heating. The adsorption and catalytic property of the material have been studied for formaldehyde and TVOC, and the microscopic structural and surface properties of the material were analyzed by modern analysis instruments. The results show that the composite material has developed pore structure and then higher adsorption capacity for the volatile organic compounds in air, and the supported zinc oxide to be submit 6 square structures has higher catalytic property for the formaldehyde in air.

Key words: activated carbon; supported ZnO; gas purification; formaldehyde; TVOC

活性炭具有发达的孔隙结构, 能有效地吸附空气中有害气体, 而且价格低廉, 制备工艺简单, 作为吸附剂在环境空气净化领域得到广泛研究^[1-4]。ZnO作为无机催化剂, 对空气中的有害气体也有降解作用, 具有稳定的性能, 因此也受到关注^[5]。但是进一步研究发现, 活性炭的孔结构对有害气体的吸附具有敏感的选择性, ZnO的降解范围也有一定的局限性, 因此人们选择了不同的原料和制备工艺来调制活性炭的孔隙大小^[6]和氧化锌的晶体结构^[8]。还有文献报道, 用浸渍法将 ZnO, TiO₂ 和 MnO_x 等负载到活性炭中以提高对材料对空气中有害气体的综合净化效果^[7-9]。

过量溶液浸渍法制备的活性炭负载醋酸锌催化剂是乙炔法生产醋酸乙烯最重要的催化剂, 每年都要产生失去了催化作用的废触媒数千吨, 本项目利用负载醋酸锌的废触媒为原料, 通过微波加热处理制备出一

种活性炭负载氧化锌的新型复合材料。经过处理的样品, 废活性炭被再活化, 醋酸锌转化为氧化锌, 同时氧化锌均匀负载到活性炭孔隙中, 充分发挥了两种物质的优良特性, 从而具有对空气的综合净化作用。

1 实验过程

1.1 样品制备和净化实验

取某化工厂的废触媒, 经过分析主要成分为碳和锌, C: Zn 为 92: 8。通过筛分后选取直径为 1~1.5mm 的颗粒作为实验原料, 称取三份置于坩埚内。将试料于微波炉中以不同的时间加热、焙烧, 然后加蒸汽活化处理, 制成样品 Z01, Z02, Z03。处理工艺如表 1 所示。

利用样品对甲醛和(TVOC)总挥发性有机化合物

的降解率来表征活性炭负载氧化锌的空气净化性能。实验在北京林学院研制的 1m^3 标准气候箱中进行。采用的 TVOC 含有空气中最常见的有害气体苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯。用微孔无纺布将样品 Z01, Z02, Z03 各包 50g, 分别置于气候箱体中, 分别通入一定浓度的甲醛和 TVOC 气体, 与箱内空气充分混匀。在温度为 23°C 、湿度为 55% 的恒温恒湿状态下。测出不同时刻甲醛和 TVOC 浓度的变化曲线, 降解率由式(1)计算:

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为实验气体降解率; C_0 为实验气体初始浓度; C_t 为实验气体结果浓度。

表 1 样品的微波处理条件

Table 1 The conditions of microwave heating for the composite material

Sample No	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Holding time/ min	Activation time/ min	Steam flow/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
Z01	850	0	60	2.5
Z02	850	40	60	2.5
Z03	850	60	60	2.5

1.2 分析仪器

采用 D/MAX-2200 粉末衍射仪表征样品的晶型和结构; 采用 PHY5500 X 射线光电子能谱仪对样品表面的化学状态进行表征; 样品的表面形态通过 XL30 ESEM 扫描电子显微镜观察。

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 表征

根据 XRD 分析(图 1), 样品为无定型结构的活性炭与六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体组成, ZnO 的晶胞常数 $a = 0.3251\text{nm}$, $c = 0.5216\text{nm}$ 。与标准氧化锌(在 PDF 数据库中的氧化锌 $c = 0.5207\text{nm}$)相比, 参数 c 增大了。

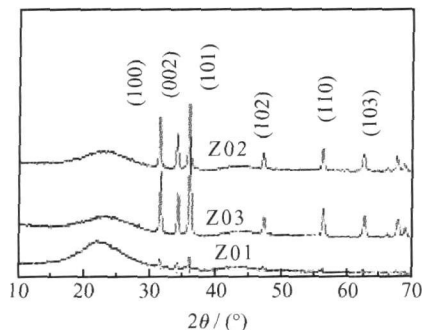


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of samples

从衍射峰的强度可看出, 样品 Z01 未经过焙烧直接在微波炉中加蒸汽活化处理, 氧化锌数量很少。从图 2 的照片也可看出, 只有少量白色的氧化锌分布在活性炭孔隙中, 而样品 Z02, Z03 经过较长时间焙烧后, 由于碳的大量烧蚀, 锌得到充分富积。氧化锌成分也大幅度提高。特别是样品 Z03, 白色的氧化锌基本覆盖了活性炭颗粒(如图 3)。

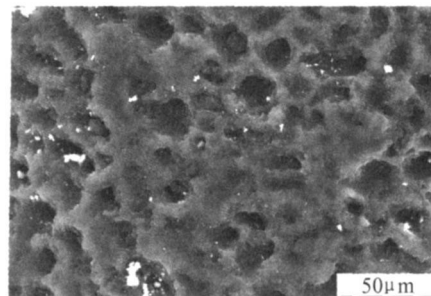


图 2 样品 Z01 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of Z01 sample

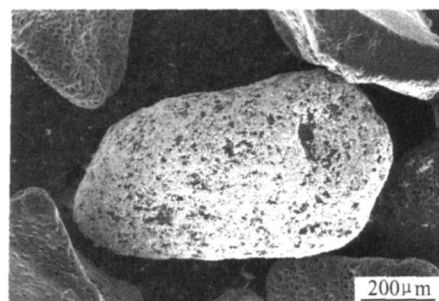


图 3 样品 Z03 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of Z03 sample

2.2 表面状态

通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面的化学状态和成分进行分析。图 4 和图 5 分别表示样品 Z03 的 Zn_{2p} 和 O_{1s} 的 XPS 图。可以看出, 相对于标准氧化锌, Zn_{2p} 发生了化学位移; O_{1s} 的峰形展宽并且不对称, 经过拟合得出三个峰的结合能分别为 530.9, 532eV 和 533.2eV。分别对应于 ZnO 晶体的晶格氧、空气中的吸附氧和 H_2O 中的羟基氧。晶格氧与锌的原子比为 48.6%。与普通氧化锌相比晶体中氧离子缺少 1.4%。

2.3 净化机理讨论

从图 6、图 7 的实验曲线中可看出, 三种不同工艺制备的样品对甲醛和 TVOC 均有持续的降解作用, 但是降解效果截然不同。样品 Z01 对 TVOC 的降解率超过 99%, 而样品 Z03 的降解率只有 76%。对甲醛的降解作用刚好相反, 样品 Z03 的降解率为 94%, 而样品 Z01 的降解率只有 64%。由此可以得出结论: 对

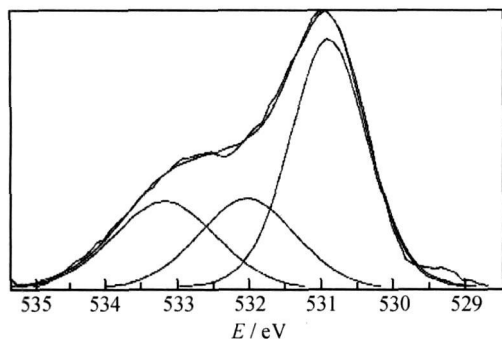


图4 样品 Z03 的 O_{1s} XPS 谱图
Fig. 4 O_{1s} XPS pattern of Z03 sample

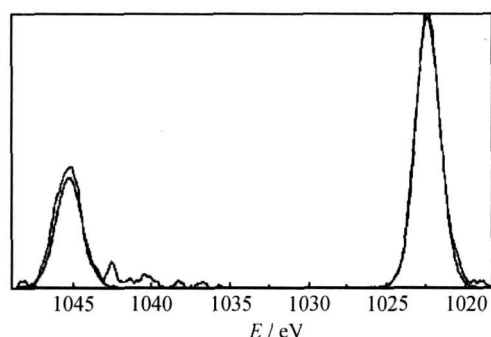


图5 样品 Z03 的 Zn_{2p} XPS 谱图
Fig. 5 Zn_{2p} XPS pattern of Z03 sample

TVOC 起降解作用的主要是活性炭;对甲醛起降解作用的主要是氧化锌。

正如文献[4]中所讨论,由于微波具有从材料内部加热的特性,在活化处理过程中,可以降低物质活化需要克服的能垒,使废活性炭重新获得发达、均匀的微孔结构和大的比表面积,能够大容量地吸附空气中有害的 VOCs 气体;对甲醛的降解机理尚有待研究,按照文献[10,11],当材料的表面能足够高时,就可能获得良好的催化活性。在微波场中加热的活性炭因为升温速度快,其中负载的醋酸锌迅速分解转化为氧化锌。综合 XRD 和 XPS 的分析结果,样品中的氧化锌由于在较短的时间内完成晶型转换,导致了晶体结构参数偏离标准值、晶格氧缺位、羟基氧(OH^-)的表面附集。可能正是这些异于常态的结构使材料表面活性增加,成为甲醛和其它有害气体分子的催化剂。

3 结论

(1) 利用过量醋酸锌溶液浸渍的活性炭废触媒,可以通过微波处理,制备成无定型结构的活性炭负载六方纤锌矿结构的 ZnO 的复合材料 ZnO/AC 。

(2) 这种复合材料将活性炭的吸附性能和氧化锌的催化性能组合在一起,其中活性炭主要对 TVOC 起

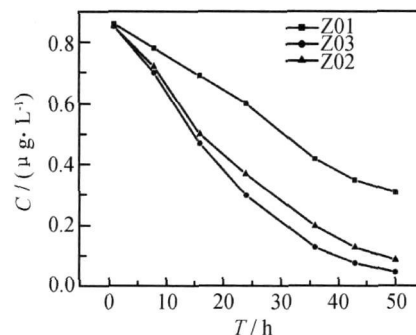


图6 样品对甲醛的降解曲线
Fig. 6 The catalytic property curves of formaldehyde on the composite material

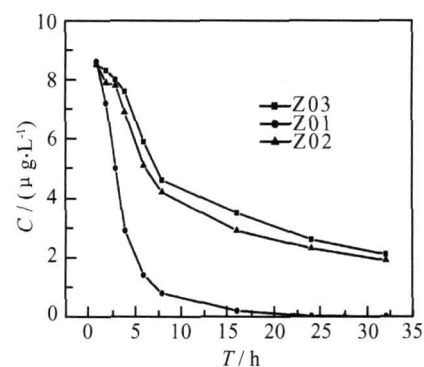


图7 样品对 TVOC 的吸附曲线
Fig. 7 The adsorption property curves of TVOC on the composite material

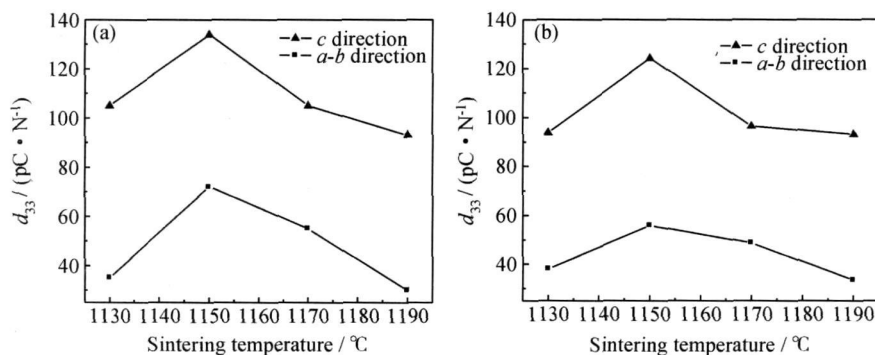
降解作用;氧化锌主要对甲醛起降解作用。

(3) 通过调整活性炭和氧化锌的比例,可以使有机挥发物和甲醛的降解率分别提高到 99% 和 94%。

参考文献

- [1] YU Feng-dong, LUO Ling-ai, GEORGES GREVILLOT. Adsorption isotherms of VOCs onto an activated carbon monolith: experimental measurement and correlation with different models [J]. J Chem Eng Data, 2002, 47 (3): 467- 473.
- [2] ZHOU Lie-xing, PENG Jir-hui, QIAN Tiar-cai, et al. Study on characteristics of activated carbons prepared by microwave heating and its adsorption properties for VOCS [J]. World Journal of Engineering, 2008, 5(4): 870- 871.
- [3] BALATHANIGAIMANI M S, SHIM WANG-GEUN, LEE MIN-JOO, et al. Adsorption isotherms of benzene and toluene on corn grain-based carbon monolith at (303.15, 313.15, and 323.15) K [J]. J Chem Eng Data, 2008, 53(3): 732- 736.
- [4] 钱天才,周烈兴,王绍华.微波加热椰壳制备活性炭的表征及吸附 VOCs 的研究 [J]. 现代化工, 2007, 27(2): 234- 236.
- [5] 井立强,孙晓君,郑大方,等. ZnO 超微粒子的量子尺寸效应和光催化性能 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(3): 344- 348.
- [6] 张绍岩,丁士文,刘淑娟,等.均相沉淀法合成纳米 ZnO 及其光催化性能研究 [J]. 化学学报, 2002, 60(7): 1225- 1229.

(下转第 65 页)

图 10 在不同烧温制备的 NBT-KBT 织构陶瓷的压电系数(d_{33}) (a) 干法; (b) 湿法Fig 10 d_{33} value of textured NBT-KBT ceramics sintered at different temperatures (a) dry method; (b) wet method

3 结论

(1) 以片状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为模板, 采用干法和湿法两种流延工艺结合 RTGG 技术制备了 $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 无铅压电织构陶瓷。

(2) 分别对比研究了两种工艺条件下获得织构陶瓷不同烧结温度时的相对密度、织构度、显微组织结构与电性能的变化规律。

(3) $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 织构陶瓷的烧成温度范围只有 10~20 °C, 其介电性能、压电性能呈现明显的各向异性, 沿垂直于流延方向(c 轴) 织构陶瓷的各种电学性能均明显优于平行于流延方向($a-b$ 面) 的电学性能。

(4) 两种流延方法在 1150 °C 烧结所得的 $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 织构陶瓷在显微组织结构和电性能方面均表现出最强的各向异性; 通过电性能测试最终获得最佳性能参数, 即该织构陶瓷的压电常数 $d_{33} = 134\text{pC/N}$ 。

参考文献

[1] TAKEUCHI T, TANI T, SAITO Y. Piezoelectric properties of bismuth layer structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method[J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 5553-5556.

[2] 杜红亮, 李智敏, 周万城, 等. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 基无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1281-1291.

[3] DURAN C, TUR Y K. Templated grain growth of textured multilayer zirconia composites[J]. Materials Letters, 2005, 59: 245-249.

[4] OGAWA Toshio. Ferroelectric domain structures in lead free piezoelectric ceramics composed of bilayer structured $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 1517-1520.

[5] TAKEUCHI T, TANI T, SAITO Y. Unidirectionally textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics by the reactive templated grain growth with an extrusion[J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39: 5577-5580.

[6] JING Xue zheng, LI Yong xiang. Influence of different templates on the textured $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics by the reactive templated grain growth process[J]. Ceramics International, 2004, 30: 1889-1893.

[7] 初宝进, 李国荣, 江向平, 等. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 系陶瓷压电性及弛豫相变研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(5): 815-818.

[8] LI Z F, WANG C L, ZHONG W L. Dielectric relaxor properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics prepared by sol-gel method[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94: 2548-2552.

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金(SJ08-ZT04)

收稿日期: 2008-08-26; 修订日期: 2009-11-20

作者简介: 张昌松(1976—), 男, 博士, 主要从事压电陶瓷的研究, 联系地址: 陕西省西安市未央大学园区陕西科技大学机电学院(710021), E-mail: zhangcs@sust.edu.cn

(上接第3页)

[7] 彭峰, 任艳群. TiO_2 光催化降解气相有机物的研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 39-42.

[8] 古政荣, 陈爱平. 活性炭-纳米二氧化钛复合光催化空气净化网的研制[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(4): 367-371.

[9] 姜良艳, 周仕学, 王文超, 等. 活性炭负载锰氧化物用于吸附甲醛[J]. 环境科学学报, 2008, 28(2): 337-341.

[10] 徐燕莉. 表面活性剂的功能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[11] 顾惕人. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

基金项目: 教育部博士点基金(20050674009)

收稿日期: 2009-08-07; 修订日期: 2009-12-20

作者简介: 钱天才(1954—), 男, 教授, 从事新材料结构与性能研究, 联系地址: 云南省昆明市学府路253号昆明理工大学分析测试研究中心(650093), E-mail: qtc0213@163.com