

doi:10.3969/j.issn.1674-4764.2012.05.020

TiO₂/AC 光催化剂对卡马西平的降解特性

陈卫, 赵磊, 许航, 杨金虎

(河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要:以椰壳粉末活性炭(PAC)为载体, 钛酸丁酯和乙醇为原料, 采用溶胶凝胶-浸渍法制备负载型光催化剂(TiO₂/AC), 并研究其降解模拟废水中微量污染物卡马西平的效果。结果表明: TiO₂/AC对卡马西平的处理效果明显优于粉末二氧化钛(TiO₂)和活性炭, TiO₂/AC对卡马西平的去除率是TiO₂的1.7倍。当卡马西平初始浓度为10 mg/L时, TiO₂/AC的投加量为500 mg/L、TiO₂的负载量为11.2%、反应pH值为7时, 卡马西平去除率达到90.6%。TiO₂/AC对不同初始浓度卡马西平溶液的降解过程符合准二级反应动力学, 二级反应常数与浓度成反比。利用Langmuir-Hinshelwood(L-H)模型可得出表观吸附平衡常数 $K_a = 9.215 \times 10^3$ L/mol, 表面反应速率常数 $K_r = 3.678 \times 10^{-6}$ mol/(L·min), 微波辐照是实现催化剂再生的最佳方法。

关键词:负载型TiO₂; 光催化; 卡马西平; 活性炭

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2012)05-0126-06

Photocatalytic Degradation Characteristics of Carbamazepine over Activated Carbon Supported TiO₂

CHEN Wei, ZHAO Lei, XU Hang, YANG Jinhua

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P. R. China)

Abstract: Taking a coconut shell powder activated carbon (PAC) as the carrier and butyl acetate titanate with ethanol as raw materials, TiO₂/AC(activated carbon) photocatalyst was prepared through sol-gel and impregnation method, and batch experiments were carried out to investigate its performances of removing Carbamazepine from artificial water. The results indicate that TiO₂/AC has a better removal of carbamazepine than powder TiO₂ and PAC. In the same condition, the removal of carbamazepine in TiO₂/AC system is 1.7 times than that in TiO₂. When the initial concentration of Carbamazepine is 10 mg/L, and the dosage of TiO₂/AC is 500 mg/L, in which the load capacity of TiO₂ is 11.2%, the removal rate reaches at 91.5% while the PH is 1.0. The reaction of photocatalytic degradation process can be accorded with two-step dynamics kinetics with different concentrations. The constant of secondary reaction is inversely proportional to concentration. Using Langmuir-Hinshelwood (L-H) model, it concludes that the apparent adsorption equilibrium constant K_a is 9.215×10^3 L/mol, and the surface reaction rate constant K_r is 3.678×10^{-6} mol/(L·min). Thus, microwave irradiation is the best way for catalyst regeneration.

Key words: supported titania; photocatalysts; Carbamazepine; activated carbon

收稿日期: 2012-01-10

基金项目: 江苏省环境科学与工程重点实验室开放课题(zd101203)

作者简介: 陈卫(1958-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事水处理技术研究, (E-mail) cw5826@hhu.edu.cn.

近年来,水环境生态安全性与残留药品和个人护理用品(PPCPs)的关系受到越来越多的关注^[1-2]。环境水体中 PPCPs(特别是药品)含量很低,但其对生物体或活体组织具有特定的生物效应和很强的活性,且具有生物富集和遗传效应^[2-5]。其中,抗癫痫药卡马西平药效显著而被大量使用,由于它是含氮的杂环化合物,传统的处理工艺(如吸附、活性污泥法、生物膜、混凝)不能有效将其去除^[6],并具有一定的生态毒性,使之成为最受关注的 PPCPs 污染物之一。Carballa 等^[7]对意大利、加拿大和德国的一些污水处理厂进行调研发现,通常采用的活性污泥法,澄清+曝气+澄清等工艺几乎不能降解卡马西平类药物,出水浓度为 1.21~251 μg/L。张良亮等^[8]研究了混凝、砂滤、臭氧氧化对卡马西平的处理效果,结果表明:由 KMnO₄ 强化 PAC 混凝工艺对卡马西平的去除率为 39.4%,在最佳砂层高度和滤速条件下,砂滤对其去除率也仅为 10.95%,臭氧对其最大去除率为 32.3%。由此可见,传统处理工艺对卡马西平去除率效果不甚理想,高效去除卡马西平已成为研究的热点之一。

活性炭吸附法具有吸附范围广、无副产物、能实现吸附质的回收利用等优点^[9-11],是一种常用的水处理技术。TiO₂ 光催化处理技术以其活性高、化学稳定性好、氧化能力强、无二次污染等优点,引起了研究人员的关注,同时也存在难以回收及光透性较差等缺点^[12-14]。将 TiO₂ 负载到活性炭上,使其发挥 TiO₂ 光化学活性和活性炭物理吸附的协同作用,具有很好的应用前景^[15-18]。目前,关于 TiO₂/AC 在常规污染物去除、去除机理、效能研究等方面研究较多,但对新型污染物研究甚少^[19-21],在中国,TiO₂/AC 去除 PPCPs 尚处于起步阶段,而 TiO₂/AC 去除卡马西平更是鲜有报道。笔者采用溶胶凝胶—浸渍法,将 TiO₂ 负载到活性炭上,制备 TiO₂/AC 光催化材料,并进行卡马西平废水处理试验研究,以期对卡马西平废水处理提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:钛酸丁酯(化学纯);无水乙醇(化学纯);硝酸(分析纯);盐酸(分析纯);卡马西平(色谱纯);木质粉末活性炭(PAC,上海活性炭厂)。

仪器:X射线衍射仪(XTRA/3KW, Shimadzu Corporation, Japan);氮吸附仪(ASAP2010 MC, Micromeritics, American);UV-VIS8500 紫外分光光度计;HJ-3 数显恒温磁力搅拌器;KQ-100E 超声波清洗器;15 W 紫外灯;10 mL 针孔过滤器;微孔滤膜(孔径为 0.45 μm,直径为 25 mm)。

1.2 试验方法

1.2.1 活性炭的预处理 取 200 目的椰壳粉末活性炭(PAC)用蒸馏水清洗多次,再用 pH 值为 4.0 的稀盐酸溶液浸泡 24 h,取出后用蒸馏水洗至中性,将其放入恒温干燥箱中 100 °C 烘干后密封保存待用。

1.2.2 TiO₂/AC 的制备 取 16 mL 的钛酸丁酯溶于 80 mL 无水乙醇中,剧烈搅拌并滴加含 0.5 mL 的(1:4)硝酸,1.6 mL 水的无水乙醇溶液总计 64 mL,加入已处理的活性炭 10 g,搅拌 30 min 倒入广口瓶静置 24 h 制成胶液。胶液盛放在坩埚中,放到烘箱中 60 °C 条件下烘干,烘干后加热到 110 °C 保持 30 min,最后在马弗炉中 500 °C 煅烧 2 h,冷却至室温,研磨后即得到负载型催化剂 TiO₂/AC。

1.2.3 活性炭载体性质测定和 TiO₂/AC 光催化剂表征 采用氮吸附仪(ASAP2010MC, Micromeritics, American)测定活性炭载体的比表面积、孔容和孔径;采用 X 射线衍射仪(XTRA/3KW, Shimadzu Corporation, Japan)测定 TiO₂/AC 粒子的平均粒径和晶体构型。

1.2.4 TiO₂/AC 光催化剂中 TiO₂ 负载量测定 TiO₂/AC 光催化剂中 TiO₂ 负载量用分光光度法测定^[22]:将 0.3 g TiO₂/AC 光催化剂加入到 20 mL H₂SO₄(12 mol/L)和 1 g (NH₄)₂SO₄ 的混合液中,加热溶解其中的 TiO₂,分离、定容后,用 5%的 H₂O₂ 显色,在波长为 410 nm 处测定 TiO₂ 的质量百分含量。以钛标准液(GSBG 62104—90)为标准样绘制标准曲线。

1.2.5 卡马西平的降解实验 结合研究现状^[23],采用卡马西平和蒸馏水配制初始浓度为 10 mg/L 卡马西平溶液。取 500 mL 上述溶液,加入 0.25 g TiO₂/AC,室温下 120 rpm 搅拌,同时采用 15 W 紫外灯光照射,催化反应进行,每隔 10 min 取出一定量的样品,经 0.45 μm 滤膜过滤后,测定滤液吸光度。动态试验采用上述条件,装置连续进水,初始浓度始终维持在 10 mg/L,每 1 h 取出水样过 0.45 μm 膜测定吸光度。经紫外分光光度计扫描可知,卡马西平的特征吸收波长为 285 nm。

1.2.6 催化剂的再生方法 催化剂再生方法采用光照—水洗、微波辐照和高温处理法,具体步骤为:

1)光照—水洗:向纯净水反应器中加入失活催化剂,紫外灯持续照射 24 h。

2)微波辐照:失活催化剂放入微波炉中微波辐照,10 min 后凉冷至常温。

3)高温处理:失活催化剂在马弗炉加热到 110 °C 保持 30 min,最后升温至 500 °C 煅烧 2 h,冷却至室温。

2 试验结果及讨论

2.1 负载型 TiO₂/AC 的晶型分析

图 1 为负载型 TiO₂/AC 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图, 由图 1 可知, 谱图主晶峰对应的衍射角 $2\theta_B = 25.360^\circ$ 。与 TiO₂ 晶体的标准图谱相比, 该实验条件下制备的 TiO₂ 为锐钛矿晶型, 晶粒尺寸 D 根据 sherrier 公式 (见式 (1)) 计算得出为 18.65 nm。比纯 TiO₂ 的晶粒尺寸小, 是由于 PAC 比表面积和孔径较大, 阻碍了 TiO₂ 粒子的团聚, 使其均匀分散, 从量子物理的角度分析, 纳米颗粒的粒径越小, 表面光生电子和空穴的复合速率会降低, 量子效率就升高, 因此, TiO₂/AC 具有更强的光催化能力。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (1)$$

式中: k 为 sherrier 精确处理常数, λ 为 X 射线的波长, 0.154 06, β 为衍射峰的校正半高宽。

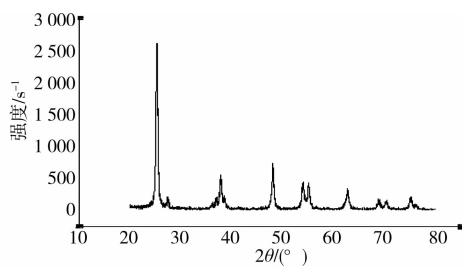


图 1 TiO₂/AC 的 X 射线衍射图

2.2 负载型 TiO₂/AC 比表面积变化

表 1 为 PAC 和 TiO₂/AC 的比表面积、孔容和孔径的变化。比表面积是表征活性炭的重要指标, 一般而言, 比较面积大活性炭的吸附能力强, 对污染物的去除效果好。

表 1 PAC 和 TiO₂/AC 的比表面积、孔容和孔径

样品名称	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/ nm
PAC	950.0	0.582	24.25
TiO ₂ /AC	932.8	0.563	23.76

由表 1 可知, 制备的 TiO₂/AC 以中孔为主, 有利于液相吸附。与基体活性炭相比, TiO₂/AC 的比表面积、孔容和平均孔径均略有降低, 这是因为 TiO₂/AC 中 TiO₂ 的负载使得单位质量的 TiO₂/AC 中活性炭的含量降低, 而活性炭又是比表面积的主要承担者, 另外, 负载后的 TiO₂ 在活性炭表面形成一种膜, 有一部分进入到活性炭孔道内部。但 3 种指标变化幅度均不足 3%, 由此可见, 负载的 TiO₂ 粒子没有伸入到载体活性炭孔隙内部改变 TiO₂/AC

的孔结构, TiO₂/AC 以中孔为主的孔结构所承载的 TiO₂ 粒子主要存在于载体活性炭的表面, 且负载型 TiO₂/AC 不会影响活性炭的吸附作用。

2.3 TiO₂/AC 光催化性能评价

图 2 为 PAC、TiO₂、TiO₂/AC 对卡马西平的去除影响。按照试验方法 1.2.5 取 10 mg/L 卡马西平溶液 500 mL, pH 值为 7.0, 0.25 g TiO₂/AC 及纯 TiO₂ 和 PAC, 固定光照时间 180 min, 在 15 W 紫外灯照射下, 考察 3 种不同体系对卡马西平的去除影响。由图 2 可知, 随着反应时间的延长, 溶液中卡马西平的浓度逐渐降低, 直至趋于稳定值。TiO₂/AC 对卡马西平的去除率明显高于纯 TiO₂ 和 PAC, 对卡马西平的去除率分别为 90.4%、54.3%、74.6%。

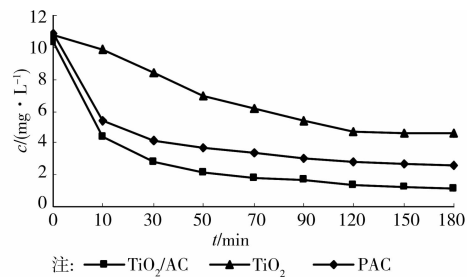


图 2 3 种体系对卡马西平的去除影响

PAC 主要通过吸附作用去除卡马西平, 张良亮等^[8]通过红外光谱定性分析椰壳活性炭表面官能团, 发现该物质表面含有大量的羟基、烷基、芳香 C=C 基、酮类和脂类 C=O 基等。卡马西平中含有的氨基能与活性炭中的羟基发生化学吸附, 强化吸附能力, 提高去除效率。但活性炭吸附只是实现卡马西平相的转移, 不能改变物质结构, 彻底去除目标物。

TiO₂ 的降解机理是光敏半导体材料 TiO₂ 在一定能量 (>3.2 eV) 光辐射下激发产生电子-空穴对, 吸附在半导体上的溶解氧、水分子等与其反应产生具有极强氧化能力的 ·OH, 通过与污染物羟基加合、电子转移、取代等过程使污染物矿化去除。

由去除效果可知, TiO₂ 氧化和 AC 吸附之间存在协同作用, 一方面 TiO₂ 负载在活性炭载体上, 避免了 TiO₂ 的团聚, 可更好发挥 TiO₂ 的光催化效果。另一方面活性炭强大的吸附能力能产生快速的表面富集, 在浓度梯度和扩散的作用下卡马西平更易到达 TiO₂ 表面被光催化氧化, 大大增强了 TiO₂/AC 光催化性能。所以, TiO₂/AC 具有富集、浓缩、催化等协同效应, 并且可推断光催化反应在催化剂表面进行。

2.4 TiO₂ 负载量对光催化效果的影响

图 3 为 TiO₂ 负载量对光催化效果的影响, 按照试验方法 1.2.5 取 10 mg/L 卡马西平溶液 500 mL, pH 值为 7.0, 0.25 g TiO₂/AC, 固定光照时间 180

min, 在 15 W 紫外灯照射下, 考察 TiO₂ 负载量对卡马西平的去除影响。由图 3 可知, 在相同时间内, 随着负载量的增加, TiO₂/AC 对卡马西平的去除率先增大后减小, TiO₂ 负载量为 11.2 % 时, 卡马西平的去除效果最为显著, 残余浓度为 0.94 mg/L, 去除率达到 90.6 %。

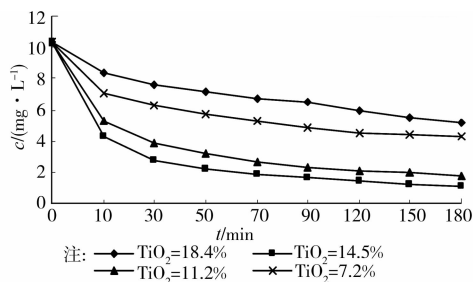


图 3 TiO₂ 负载量对光催化效果的影响

当 TiO₂ 负载量较小时, 吸附在活性炭表面的卡马西平不能有效的被 TiO₂ 矿化分解, 光催化过程成为限制因素而降低去除效率。增大 TiO₂ 的负载量, 可增加光催化的效率, 当负载量超过一定程度时, TiO₂ 粒子发生堆积效应而减少活性位点, 同时也会对紫外线光产生屏蔽作用, 影响光的利用效率, 降低光催化效果。负载量继续增大, TiO₂ 颗粒会堵塞活性炭的部分微孔, 使卡马西平不易吸附在活性炭表面, 阻碍了目标物向活性炭内表面迁移, 降低催化效果。

2.5 催化剂投加量对卡马西平去除率的影响

图 4 为 TiO₂/AC 的投加量对卡马西平溶液的去除率的影响, 按照试验方法 1.2.5 取 10 mg/L 卡马西平溶液 500 mL, pH 值为 7.0, 固定光照时间 180 min, 在 15 W 紫外灯照射下, 考察 TiO₂/AC 投加量对卡马西平去除率的影响。

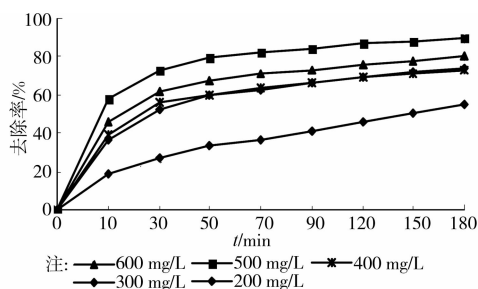


图 4 催化剂投加量对卡马西平去除率的影响

由图 4 可知, 随着 TiO₂/AC 投加量的增加, 卡马西平去除率逐渐升高, 但相对 TiO₂/AC 投加量的成倍增加, 去除率并没有等比例增加的趋势, 甚至会下降。当投加量为 500 mg/L 时, 去除率达到最大, 为 90.6 %。分析认为 TiO₂/AC 投加量较小时, 有效光子不能完全有效转化为化学能, TiO₂ 产生的表面自由基很少, 去除率较低。增加投加量, 可提高卡

马西平和 TiO₂/AC 的接触机会, 去除率升高。当 TiO₂/AC 投加量超过一定限度时, TiO₂ 对光的散射增加, 产生屏蔽作用, 光线在溶液中的穿透力降低, 减少表面自由基的形成, 降低氧化还原能力, 去除效率下降。

2.6 负载型催化剂对卡马西平的降解动力学分析

按照 1.2.5 节的试验方法, 当 pH 值为 7.0, TiO₂/AC 用量为 0.25 g 时, 取不同浓度的卡马西平溶液 500 mL, 固定光照时间 180 min, 在 15 W 紫外灯照射下, 考察不同初始浓度对卡马西平的去除影响, 试验结果见图 5。

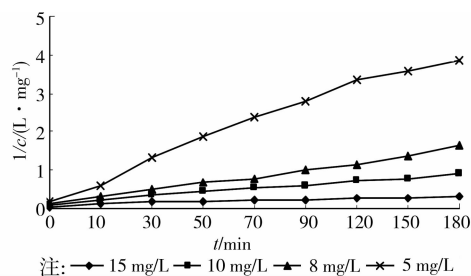


图 5 不同初始浓度对卡马西平降解的影响

由图 5 可知, 在不同初始浓度的条件下, 卡马西平的降解过程符合二级动力学规律, 即 $1/c$ 与 t 成线性关系。表明卡马西平分子在 TiO₂/AC 表面吸附浓度很高, 即 PAC 对卡马西平具有很强的吸附能力, 与 2.3 节得出的结论一致。不同浓度的二级反应动力学方程及常数见表 2, 由表 2 可知, 随着初始浓度的增大, 由于卡马西平分子对光子的争夺, TiO₂ 对有效光子能量的利用率降低, 另外降解过程中产生的中间产物与初始反应物之间竞争加剧, 使二级反应常数逐渐减小, 光解对其去除率下降。

表 2 不同浓度的二级反应动力学方程及常数

浓度/ (mg · L ⁻¹)	动力学方程	R 值	二级反应 常数/min
5.0	$1/c = 0.473 2t - 0.151 8$	0.991 5	0.473 2
8.0	$1/c = 0.179 7t - 0.049 4$	0.996 2	0.179 7
10.0	$1/c = 0.097 5t + 0.040 2$	0.995 7	0.097 5
15.0	$1/c = 0.026 6t + 0.076 5$	0.964 7	0.026 6

由于该反应属于非均相反应, 反应机理为“吸附-表面反应-解吸附”, 通常采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程来描述吸附和反应的关系, 即光催化的反应速率受到基质在催化剂表面吸附速率的控制。由于该方程是基于 Langmuir 吸附理论建立的, 所以应该遵循 Langmuir 吸附理论的一些假设, 吸附为可逆反应, 即吸附、脱附可同时发生, 最初吸附速率大于脱附速率, 最终达平衡状态。由实验可知, 30 min

吸附可达到平衡。用以下方程式表示:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r \times \frac{k_a c}{1 + k_a c} \quad (2)$$

式中: c 为反应浓度, mg/L ; k_r 为表面反应速率常数, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$; k_a 为表观吸附平衡常数, L/mol 。

采用初始浓度法, 在 30 min 吸附平衡时间内可得:

$$r_0 = k_r \times \frac{k_a c_0}{1 + k_a c_0} \quad (3)$$

式中: r_0 为平均反应初始速率, $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$; c_0 为反应初始浓度, mg/L 。

简化可得:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r k_a} \times \frac{1}{c_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4)$$

上述 4 种初始浓度利用式(4)拟合曲线见图 6, 由图 6 可知, $K_r = 3.678 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$, $K_a = 9.215 \times 10^3 \text{ L}/\text{mol}$ 。

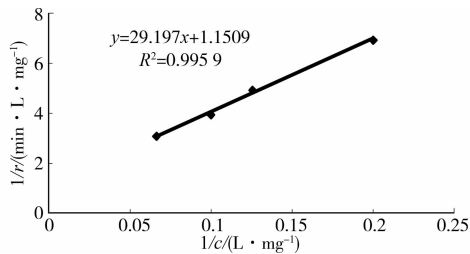


图 6 L-H 模型对 $r_0 - c_0$ 关系的线性拟合

2.7 催化剂的失活再生研究

按 1.2.5 节介绍的试验方法, 分别取处理过的活性炭和 TiO_2/AC 各 0.25 g 于 500 mL 的动态反应器中, 控制卡马西平浓度为 10 mg/L , 研究催化剂的失活, 试验结果见图 7。

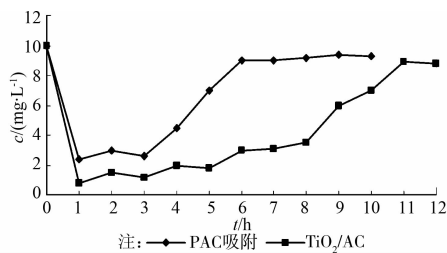


图 7 催化剂失活对比试验

在动态反应过程中, 由于受到自身因素、反应条件和目标降解物等因素的影响, PAC 和 TiO_2/AC 均出现失活现象, 卡马西平的去除率明显降低。由图 7 可知, 在开始 3 h 内, PAC 吸附卡马西平能保持较为稳定的去除率, 约为 75%, 反应 6 h 后, 活性炭吸附达到饱和, 去除率明显降低, 不足 10%。而 TiO_2/AC 对卡马西平的降解, 催化剂失活时间可延长至 11 h。总之, 在动态反应器中, 无论是 PAC 吸附还是 TiO_2/AC 降解, 均出现失活现象。在物理吸

附和光催化降解的共同作用下, TiO_2/AC 的使用寿命有所延长, 对卡马西平的去除更加稳定。

试验中分别采用光照-水洗、微波辐照和高温处理 3 种再生方法, 考察不同的处理方法对催化剂再生的影响。在相同的条件下, 以 180 min 时间出水浓度为指标反应其相对活性, 试验结果见图 8。

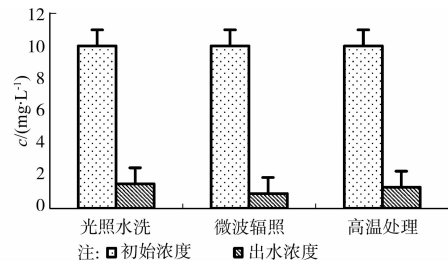


图 8 处理方法对催化剂再生效果影响

由图 8 可知, 3 种再生处理方法都能实现良好的催化剂再生效果, 去除率可达 85%。光照-水洗法是利用紫外光照射进行原位再生, 在氧气条件下, 紫外光诱导催化氧化, 与残留在催化剂表面的卡马西平发生氧化还原反应, 达到去除目标物的目的。微波辐照与高温处理法都是通过燃烧去除催化剂表面残留的有机物, 但微波辐照法从催化剂内部加热, 有机物反应的更快更彻底。从工艺和成本的角度考虑, 微波辐照是实现催化剂再生的最佳方法。

3 结论

以钛酸丁酯和乙醇为原料, 采用溶胶凝胶-浸渍法在 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下充分晶化制备锐钛型 TiO_2/AC , 平均粒径为 18.65 nm, 具有较高的活性。卡马西平初始浓度为 10 mg/L , TiO_2/AC 对卡马西平去除率最高达到 90.6%。该降解过程服从二级反应动力学规律, 利用 Langmuir-Hinshelwood 来描述卡马西平的降解性能可得出表观吸附平衡常数 $K_a = 9.215 \times 10^3 \text{ L}/\text{mol}$, 表面反应速率常数 $K_r = 3.678 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。 TiO_2/AC 复合材料中 PAC 和 TiO_2 存在一定的协同作用, 其对卡马西平的去除效果均大于单独使用 PAC 和 TiO_2 的效果, 并且能减缓 TiO_2/AC 的失活, 从工艺和成本角度考虑, 微波辐照是实现催化剂再生的最佳方法。同时, 负载型催化剂由于粒子的尺寸更大, 便于回收和工业化利用, 具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Jjemba P K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63: 113-130.

- [2] 王朋华,袁涛,谭佑铭.水环境药物污染对水生物和人体健康的影响[J].环境与健康杂志,2008,25(2):172-173.
WANG Penghua, YUAN Tao, TAN Youming. Effects of pharmaceuticals pollution in the aquatic environment on aquatic organism and human health [J]. Journal of Environment and Health, 2008, 25(2): 172-173.
- [3] Fent K, Weston A A, Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals [J]. Aquatic Toxicology, 2006, 76: 122-159.
- [4] Oaks J L, Gilbert M, Virani M Z, et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan [J]. Nature, 2004, 427(6975): 630-633.
- [5] Joss A, Keller E, Alder A. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment [J]. Water Research, 2005, 39(14): 3139-3152.
- [6] Ferrari B, Paxeus N, Giudice R L, et al. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, 55: 359-370.
- [7] Carballa M, Omil F, Lemaj M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment [J]. Water Research, 2005, 39: 4790-4796.
- [8] 张良亮.给水系统中卡马西平和双酚A去除规律及调控方法的研究[D].上海:东华大学,2009.
- [9] 胡晓洪,徐延国,安太成,等.负载纳米TiO₂活性炭的原位电催化再生研究[J].中国给水排水,2007,23(3):70-73.
HU Xiaohong, XU Yanguo, AN Taicheng, et al. Study on in-situ electro-catalytic regeneration of granular activated carbon loaded with Nano-TiO₂ [J]. China Water & Wastewater, 2007, 23(3): 70-73.
- [10] 郭延红.活性炭负载TiO₂光催化降解水中苯酚的研究[J].工业催化,2006,14(6):42-45.
GUO Yanhong. Photocatalytic degradation of phenol in wastewater over titania supported on activated carbon [J]. Industrial Catalysis, 2006, 14(6): 42-45.
- [11] 陈孝云,刘守新,陈曦.活性炭修饰对TiO₂形态结构及光催化活性的影响[J].应用化学,2006,23(11):1218-1222.
CHEN Xiaoyun, LIU Shouxin, CHEN Xi. Effect of activated carbon modification on the structure characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006, 23(11): 1218-1222.
- [12] Lad Y K, Chen Y C, Zhuang H F, et al. A facile method for synthesis of Ag/TiO₂ nanostructures [J]. Materials Letters, 2008, 62(21/22): 3688-3690.
- [13] Peng F, Cai L F, Huang L, et al. Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(7): 1657-1664.
- [14] 陈超,姜正雄,薛罡,等. PAN 纳米纤维毡负载 TiO₂ 处理废水中苯酚[J].安徽农业科学,2009,37(4):1756-1757,1842.
CHEN Chao, JIANG Zhengxiong, XUE Gang, et al. Photocatalysis of TiO₂ doped in electmpun polyacrylonitrile nanoflber mats [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(4): 1756-1757, 1842.
- [15] Zhang X W, Lei L C. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO₂/AC photocatalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 153(1/2): 827-833.
- [16] 刘春英,弓晓峰.玻璃负载TiO₂膜光催化降解垃圾渗滤液的研究[J].生态科学,2006,25(4):363-366.
LIU Chunying, GONG Xiaofeng. The study of photocatalytic degradation landfill leachate using TiO₂ supported on glass [J]. Ecological Science, 2006, 25(4): 363-366.
- [17] 郑旭熙,殷钟意,邱林,等.活性炭负载纳米TiO₂光催化降解性能研究[J].化学研究与应用,2006,18:284-291.
ZHENG Xuxi, YIN Zhongyi, QIU Lin, et al. Study on the photocatalytic degradation character of the immobilization of nanometer TiO₂ by active carbon [J]. Chemical Research and Application, 2006, 18: 284-291.
- [18] Zhang J, Huang Z H. Photocatalytic activity study of TiO₂-mounted activated Carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1/2): 208-215.
- [19] Wang S H, Ang H M, Tade M O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation state of the art [J]. Environment International, 2007, 33: 694-705.
- [20] Tulynan C, Jean-Marc C, Christian D, et al. Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73(3/4): 227-235.
- [21] 刘守新,陈孝云.活性炭孔结构对TiO₂/AC复合光催化剂光催化活性的影响[J].物理化学学报,2008,24(3):533-538.
LIU Shouxin, CHEN Xiaoyun. Effect of pore structure of activated carbon on the photocatalytic activity of TiO₂/AC composite photocatalyst [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(3): 533-538.
- [22] Ma X Y, Yin Q. Analysis on TiO₂ in vinado-titanomagnetite [J]. Southern Iron and Steel, 2000, 116(5): 20-22.
- [23] 崔长征,胡洪营,于亚琪,等.卡马西平降解菌的筛选及降解特性研究[J].微生物学通报,2009,36(4):557-562.
CUI Changzheng, HU Hongying, YU Yaqi, et al. Isolation of a bacterial strain capable of carbamazepine-degrading and biodegradation characteristics [J]. Microbiology, 2009, 36(4): 557-562.