

# 活性炭湿式氧化再生效率评价方法

陈玲,赵建夫,陈岳松(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092, E-mail: ywz-lck@online.sh.cn)

**摘要:**以苯酚为吸附质,重点研究活性炭在湿式氧化再生前后的碘值、焦糖值、穿透曲线、吸附等温线及标准吸附等温线法等几种再生效率评价方法的差异及其适用性。通过对实验结果分析与比较,认为碘值、焦糖值和穿透曲线法不适宜评价活性炭 WAO 再生效率;而吸附等温线试验法虽能客观反映 WAO 中活性炭的再生效率,但其实验工作量太大不便使用。研究结果还表明:标准再吸附实验法是一种适合于活性炭湿式氧化再生的相对简便、灵敏、准确的再生效率的评价方法。在 WAO 的主要参数即压力、温度和时间分别控制在 0.6 MPa、250 ℃和 1 h 时,活性炭再生效率达到 55 %。

**关键词:**活性炭;湿式氧化再生;再生效率

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)01-05-0032

## Evaluation for the Regeneration Efficiency of Activated Carbon by Wet Air Oxidation

Chen Ling, Zhao Jianfu, Chen Yuesong (State Key Lab. of Pollution Control and Resource Reuses, Tongji University, Shanghai 200092, China E-mail: ywz-lck@online.sh.cn)

**Abstract:** It is well known that different regenerating techniques of activated carbon (AC) require the suitable evaluating methods for regeneration efficiency. In this paper, several methods for evaluating the regeneration efficiency of AC were compared and discussed by wet air oxidation (WAO) which were respectively based on different experimental protocols such as iodine value, molasses color adsorption, breakthrough profile, adsorption isotherm and standard reload experiment. The iodine value, molasses color adsorption and breakthrough profile yielded indefinitely PR values for WAO process, so they could not be applied to evaluate regeneration efficiency. And adsorption isotherm experiment was more correct because it compared isotherm loadings at the same equilibrium liquid phase concentrations, but this more laborious and time-consuming method was difficult to be widely used. The results also showed that the standard reload experiment was consequently picked out, easy to use and had high sensibility alternative to adsorption isotherm experiment. When controlling the WAO parameters at 250 ℃, 0.6 MPa and 1 h, the regeneration efficiency arrived to 55 %.

**Keywords:** activated carbon; wet air regeneration; regeneration efficiency

活性炭吸附技术自 1927 年首次在美国芝加哥自来水厂成功应用以来,至今仍以其独特的优势在饮用水净化、城市污水及工业废水的深度处理中得到广泛应用<sup>[1,2]</sup>。但活性炭高使用成本和废弃饱和炭造成的资源浪费及二次污染问题,极大地限制了活性炭在我国水处理领域中的应用。而活性炭再生技术在我国尚处于实验室研究阶段,针对再生效率评价方法上的研究也鲜有报道。即使在国际上,不同的活性炭再生技术往往采用的再生效率评价方法也有很

大差异。一般而言,再生效率的评价方法分为 2 类,一类基于再生前、后活性炭自身质量变化的固相法;另一类则是通过对再生前、后活性炭对单一吸附质溶液分别进行再吸附,依据平衡液相浓度变化的液相法<sup>[3~7]</sup>。本文将针对活性炭

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59978033);上海市启明星跟踪计划资助(97QMGI404)。

作者简介:陈玲(1958~),女,工学硕士,副教授,主要从事环境分析技术研究。

收稿日期:2000-04-03

湿式氧化再生技术( Wet Air Oxidation, WAO), 以苯酚为吸附质,重点研究活性炭在湿式氧化再生前后的碘值、焦糖值、穿透曲线、吸附等温线及标准吸附等温线法等评价方法的差异及其适用性,并通过实验结果分析与比较,提出一种适合于活性炭湿式氧化再生技术的相对简便、灵敏、准确的再生效率的评价方法,为活性炭湿式氧化再生技术的应用奠定基础.

1 实验仪器、装置和试剂

1.1 实验仪器

精密分析天平:FAI604S 型电子天平,上海天平仪器厂;紫外-可见分光光度计:UV/ VIS-UV-2200 型,日本岛津仪器公司;台式恒温振荡器:THZ-82A 型,上海跃进医疗器械一厂.

1.2 实验装置

活性炭湿式氧化再生装置包括温度控制和 FYX-2a 高压反应釜(大连第四仪表厂).反应器主要由高压反应釜体、加热系统、搅拌和冷却系统等组成(图 1).

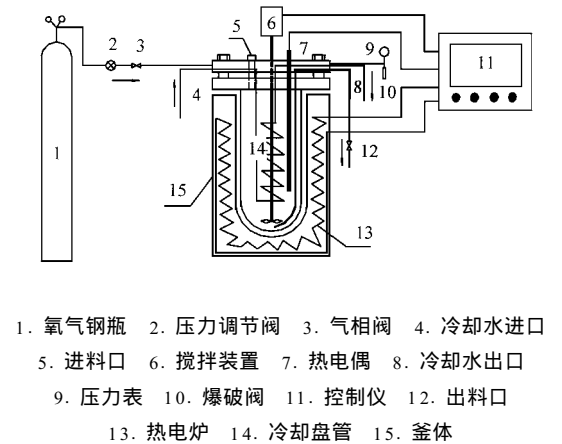


图 1 活性炭湿式氧化再生装置  
Fig.1 Regenerating equipment of activated carbon by wet air oxidation

为了便于再生效率评价方法的有效比较与选择,湿式氧化再生条件控制如下:

活性炭量:15g(以干炭质量计);加水量:300 ml;再生压力:0.6 MPa;釜搅拌速度:200r/min;再生时间:0~3h;再生温度:190~250℃.

本研究中只有再生温度或再生时间为变量.

1.3 试剂

苯酚、碘、碘化钾、硫代硫酸钠和浓硫酸等均为分析级试剂.

新炭:YT-16 型净水用活性炭,河南禹州活性炭厂生产.

饱和炭:配制浓度为 1000 mg/L 的苯酚吸附溶液,用蠕动泵以 5 ml/min 的流速将该溶液输送通过活性炭柱动态吸附,待炭柱出水溶液的浓度高于进水浓度的 90 %时,就认为活性炭已基本饱和,得到的苯酚饱和炭经密封并冷藏保存,备用.

再生炭:饱和炭经湿式氧化再生后得到的活性炭.

2 实验结果与讨论

通常以再生炭对某种吸附质的吸附容量与新炭对该种吸附质的吸附容量之比作为评价活性炭的再生效率,计算再生效率的通式为:

$$PR = \frac{q_r}{q_0} \times 100 \%$$

式中,  $q_r$  为再生炭的吸附容量,  $q_0$  为新炭的吸附容量, PR 则为再生效率( Percent Regeneration).但在不同的再生技术中,  $q_r$  及  $q_0$  的内涵有所不同.

2.1 碘值

碘值是活性炭生产厂家控制活性炭质量的指标之一,其表征为 0.02 mol/L 的碘溶液中 1g 活性炭能吸附碘的 mg 数,在一定程度上反映活性炭对水中小分子有机物的吸附能力.本试验参照国家标准 GB/ T 12496.7-90 进行.表 1 所示为新炭、饱和炭以及在不同再生温度条件下得到的再生炭碘值.结果表明,虽然随着再生温度升高,再生炭碘值呈增加趋势,但再生炭的碘值均低于饱和炭的碘值,更低于新炭的碘值;若以再生炭碘值与新炭碘值之比作为活性炭再生效率的评价依据,则饱和炭的再生效率将高于再生炭的再生效率,这显然与理论不符.

为避免因测量碘值时可能存在平衡时间较短而引入的误差,控制再生温度为 230℃,对不

同再生时间下得到的再生炭及新炭分别进行了碘吸附等温线试验,其结果见图 2 所示.

表 1 新炭、饱和炭以及不同再生温度条件下再生炭的碘值

Table 1 Iodine values of activated carbon, saturation carbon and regenerating carbon at different temperature

| 新炭   | 饱和炭 | 不同再生温度下的再生炭/℃ |     |     |     |
|------|-----|---------------|-----|-----|-----|
|      |     | 250           | 230 | 210 | 190 |
| 1001 | 697 | 594           | 557 | 498 | 469 |

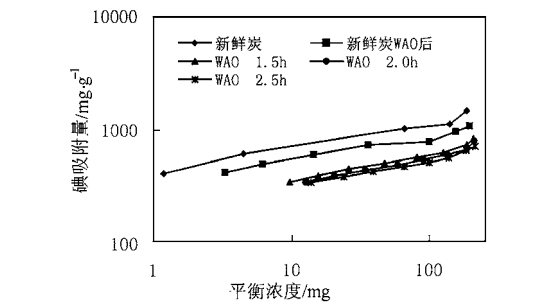


图 2 再生炭和新炭碘吸附等温线

Fig. 2 Iodine adsorption isotherm of regenerating carbon and activated carbon

图 2 结果与碘值的测定结果有着相似的规律,即在同一平衡浓度下,随着再生时间的延长,再生炭及新炭随着再生时间的延长,其碘值均呈同样的下降趋势.这说明碘值大小不仅与炭对吸附质的吸附特性有关,而且与活性炭自身表面性质在湿式氧化再生过程中所发生的变化密切相关.在湿式氧化过程中再生温度比较高,炭表面会发生一定的热氧化反应,随着再生时间的增长,氧逐渐累积在活性炭表面上,使其表面氧含量呈不同程度的增加趋势,最终导致活性炭对碘及有机物的吸附能力有所下降. Ding J.<sup>[8]</sup>和 Wedeking C. A.<sup>[9]</sup>的研究也有相似的发现.多种因素综合作用的结果,使碘值及碘吸附等温线在活性炭湿式氧化再生效率的评价方面失去了意义.

2.2 焦糖值(或糖蜜值)

焦糖值在一定程度上表征活性炭对较大分子量有机物的吸附能力.本试验采用焦糖脱色力的国家标准 GB/ T 12496.1-90 进行,并以再

生炭与新炭对焦糖的吸附容量之比来衡量活性炭的再生效率.对不同再生温度下再生后的活性炭、新炭及饱和炭分别进行焦糖吸附试验,其结果示于表 2.

表 2 新炭、饱和炭及再生炭焦糖吸附量的比较/  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 2 Molasses color adsorption of activated carbon, saturation carbon and regenerating carbon

| 考核指标 | 新炭   | 饱和炭  | 不同再生温度下的再生炭/℃ |      |      |      |
|------|------|------|---------------|------|------|------|
|      |      |      | 190           | 210  | 230  | 250  |
| 吸附量  | 16.6 | 14.5 | 12.9          | 14.0 | 12.8 | 14.5 |

由表 2 可知:饱和炭对焦糖的吸附容量仍然非常大,甚至超过各再生炭对焦糖的吸附容量,且随着再生温度的升高,不同温度下的再生炭对焦糖的吸附容量呈无规则的变化.分析认为:焦糖分子尺寸远大于苯酚等小分子有机物,前者受限吸附于活性炭上较大的微孔中.湿式氧化再生过程中,再生温度的变化及苯酚脱附作用使活性炭对焦糖的再吸附影响不大,而以焦糖的吸附能力作为再生效率的评价依据并不具有代表性.

2.3 苯酚穿透曲线试验

Mourand 等<sup>[6]</sup>在对活性炭的均相高级氧化法再生研究中,采用对新炭和再生炭分别进行穿透曲线试验,再通过再生炭与新炭在穿透曲线中进水浓度与出水浓度之间的面积比较来进行再生效率的评价.

本研究也进行了新炭及各再生温度下再生炭的穿透曲线试验,试验条件为:炭量 3 g;进水质量分数  $1000 \times 10^{-6}$  (苯酚);流速 5 ml/min;苯酚浓度测定采用紫外分光光度法(检测波长为 268 nm),试验结果如图 3 所示.

由穿透曲线来计算再生炭及新炭的吸附容量,应该采用积分的方法计算进水浓度与出水浓度之间的面积.在再生温度变化不大时,由于 2 条穿透曲线比较靠近,且测量中的误差将使所得的面积不准确,从而得到的再生效率误差会比较大.图 3 结果表明:再生效率与再生温度之间的关系并无明确的关系.

2.4 吸附等温线试验

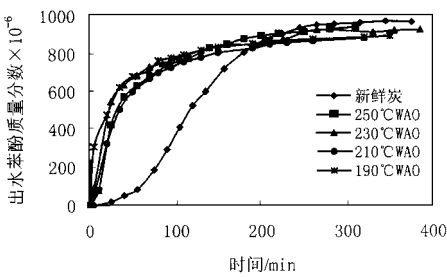


图 3 不同再生温度下再生炭的穿透曲线

Fig.3 Breakthrough profile of regenerating carbon at different temperature

活性炭的吸附等温线是指在恒定温度条件下,活性炭对被吸附物质的吸附容量( $q_e$ )与被吸附质的平衡浓度( $c_i$ )之间的关系曲线.通常吸附等温线可由吸附等温式,即由 Freundlich 经验公式表示:

$$q_e = Kc_i^{1/n}$$

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_i$$

式中, $K$ 和 $n$ 为 Freundlich 系数,与活性炭的吸附特性及吸附条件有关.

已知  $\ln q_e$  与  $\ln c_i$  呈线性关系,由直线可得其截距  $\ln K$  和斜率  $1/n$ ,利用这 2 个常数可以比较不同活性炭的吸附特性.显然  $K$  值越大,活性炭的吸附容量越大; $1/n$  则表示随着吸附质溶液浓度的增加,吸附容量增加的速度.

此时,再生炭的再生效率:  $PR = \frac{q_r}{q_{e0}} \times 100\%$ ,  $q_{e0}$  为新炭在平衡液相浓度为  $c_{e0}$  时的吸附容量; $q_r$  为再生炭在平衡液相浓度也为  $c_{e0}$  时的吸附容量.

吸附等温线的测定方法为:准确称取不同量的、经研磨和恒重处理的活性炭试样 8 份 (0.1 ~ 0.8g) 于带磨口锥形瓶中,并准确移入 50 ml 浓度为  $1000 \times 10^{-6}$  的苯酚溶液,然后将锥形瓶置于机械振荡器上振荡 24h (120r/min) 达到吸附平衡.借助紫外分光光度计测定液相苯酚的平衡浓度,并由此计算出相对应的吸附容量.以平衡液相浓度对吸附容量作双对数图,即得到了活性炭的吸附等温线.对不同再生温

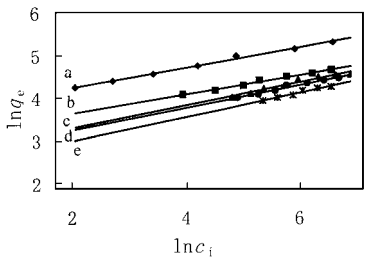
度下的再生炭及新炭分别进行吸附等温线试验,实验结果见表 3 和图 4.

由于用该法计算得到的再生效率是基于相同平衡液相浓度下各再生炭与新炭吸附容量的比值,其结果能够客观反映各再生温度下活性炭的再生效率之间存在的规律.重要的是随着再生温度的升高,再生炭再生效率的变化规律与湿式氧化再生理论有较好的一致性,且具有良好的分辨率.但得到一条吸附等温线至少需要 6 个点,因此该方法并不简便、省力.

表 3 平衡液相浓度为  $25 \times 10^{-6}$  时各再生炭的吸附容量

| 考核指标                                     | 新炭   | 再生炭  |      |      |      |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                          |      | 250℃ | 230℃ | 210℃ | 190℃ |
| 吸附容量 $q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 98.4 | 53.8 | 45.1 | 38.8 | 30.6 |
| 再生效率/ %                                  |      | 54.6 | 45.8 | 39.4 | 31.1 |

Table 3 Adsorption capacity of regenerating carbons at equilibrium liquid phase concentration of  $25 \times 10^{-6}$



a:新鲜炭,  $\ln q_i = 0.2367 \ln c_i + 3.8397$ ,  $r^2 = 0.9943$

b:250℃ WAO  $\ln q_i = 0.2243 \ln c_i + 3.2624$ ,  $r^2 = 0.9873$

c:230℃ WAO  $\ln q_i = 0.2661 \ln c_i + 2.8525$ ,  $r^2 = 0.9550$

d:210℃ WAO  $\ln q_i = 0.2614 \ln c_i + 2.8074$ ,  $r^2 = 0.9767$

e:190℃ WAO  $\ln q_i = 0.2816 \ln c_i + 2.5141$ ,  $r^2 = 0.9660$

图 4 不同再生温度下再生炭的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm of regenerating carbon at different temperature

2.5 标准再吸附实验

近来一些学者<sup>[7]</sup>提出了一种简便的评价活性炭再生效率的方法——再吸附实验法.即按照吸附等温线单点试验的要求,将再生炭与新炭采用完全相同的再吸附初始条件(炭量,吸附质溶液浓度及体积等)进行再吸附实验,当达

到吸附平衡时通过测定平衡液相浓度,得到相应的吸附容量.由再生炭的吸附容量与新炭的吸附容量之比值得到再生效率.在实际应用时发现,该方法要求的完全相同的初始条件并不容易控制,必要时必须通过测定再生炭的吸附等温线或通过试差法来补偿炭量.吸附液浓度或体积的差异,再确定再生炭再吸附过程中平衡液相浓度为  $c_{e0}$  时的吸附容量  $q_r$ ,这也使得实验的难度相应增大.

为克服吸附等温线试验工作量太大及再吸附实验误差大的缺点,若将再生效率计算公式中平衡液相浓度视为再生炭再吸附过程的平衡液相浓度,这将会减少误差并减轻实验的工作量.这样,只需先作出新炭的吸附等温线,然后对不同再生温度下得到的再生炭分别进行再吸附实验,将达到吸附平衡时的平衡液相浓度  $c_i$  分别代入新炭的吸附等温式  $\ln q_e = 0.2367 \ln c_i + 3.8397$  中,并求出其平衡液相浓度下的吸附容量,其与新炭的吸附容量之比即为所求的再生效率.实验结果见下表 4.

表 4 由标准再吸附实验法得到的再生炭的再生效率  
Table 4 Regeneration efficiency of carbon generated by standard reload experiment

| 考核指标                                        | 再生温度  |       |       |       |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                             | 250 ℃ | 230 ℃ | 210 ℃ | 190 ℃ |
| 再生炭平衡液相浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  | 166.2 | 218.0 | 253.0 | 332.8 |
| 再生炭吸附容量 $q_r/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 86.2  | 81.0  | 77.3  | 69.6  |
| 新炭计算吸附容量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$   | 156.0 | 166.4 | 172.3 | 183.9 |
| 再生效率/ % (标准再吸附实验)                           | 55.2  | 48.7  | 44.9  | 37.8  |
| 再生效率/ % (吸附等温线法)                            | 54.6  | 45.8  | 39.4  | 31.1  |

由此可以看出:标准再吸附实验是在吸附等温线基础上发展起来的方法.在试验前仅需作一条新炭的吸附等温线(标准工作曲线),由该方法求得的再生效率与由吸附等温线求得的再生效率比较接近,即不损失方法的精度,又使

实验工作量大大减少.因此,该方法作为活性炭湿式氧化再生效率的评价方法是非常理想的.

3 结论

通过对不同湿式氧化再生条件下得到的再生炭的再生效率评价方法的实验研究,结果表明:标准再吸附实验法是一种非常适合于活性炭湿式氧化再生效率的评价方法.该方法具有操作简单、实用及灵敏度高等优点,为进一步实现湿式氧化再生工艺的优化及再生炭资源化提供了可靠的评价依据及技术保证.

参考文献:

1 兰淑澄编著.活性炭水处理技术.北京:中国环境科学出版社,1992.74~92.

2 Srivastava S K, Jyagi R. Organic Desorption and Chemical Regeneration of Spent Carbon Develop from Fertilizer Waste Slurry. J. Environ. Eng., 1995, **121**:186~193.

3 Mundale V D et al. Regeneration of Spent Activated Carbon by Wet Air Oxidation. Can. J. Chem. Eng., 1991, **69**(10): 1149~1158.

4 Takamatsu T et al. Model Identification of Wet Air Oxidation Process Thermal Decomposition. Wat. Res., 1970, **4**:33~59.

5 Newconbe G, Drikas M. Chemical Regeneration of Granular Activated Carbon from an Operating Water Treatment Plant. Wat. Res., 1993, **27**(1):161~165.

6 Mourand J T et al. Regeneration of Spent Adsorbents Using Homogeneous Advanced Oxidation. Wat. Environ. Res., 1995, **67**(3):355~363.

7 Narbaitz R M, Cen J. Alternative Methods for Determining the Percentage Regeneration of Active Carbon. Wat. Res., 1997, **31**(10):2532~2542.

8 Ding J et al. Effects of Temperature, Time and Biomass on Wet Air Regeneration of Carbon. J. WPCF, 1987, **59**(3): 139~144.

9 Wedeking C A et al. Wet Air Regeneration of PAC: Comparison of Carbons with Different Surface Oxygen Characteristics. Wat. Res., 1987, **21**(8):929~938.