

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018042805

吴慧玲, 卫皇翌, 孙文静, 等. 湿式氧化再生饱和片状活性炭及机理研究[J]. 环境化学, 2019, 38(3): - .

WU Huiling, WEI Huangzhao, SUN Wenjing, et al. Wet air oxidation regeneration process of flake activated carbon and the mechanism[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): - .

## 湿式氧化再生饱和片状活性炭及机理研究\*

吴慧玲<sup>1,2</sup> 卫皇翌<sup>1</sup> 孙文静<sup>1</sup> 靳承煜<sup>1</sup> 孙承林<sup>1\*\*</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

**摘要** 采用催化湿式氧化装置再生吸附间甲酚饱和片状活性炭, 采用标准再吸附实验法测定饱和活性炭的再生效率, 确定湿式氧化再生的最佳反应时间和温度. 通过总有机碳测定仪和高效液相色谱测得再生过程中总有机碳和间甲酚浓度变化, 其中间甲酚浓度由脱附过程和降解过程综合影响. 通过高效液相色谱和气相色谱-质谱联用确定活性炭再生过程产物包括: 间甲酚降解产物乙酸、丙烯酸以及部分稳定的大分子物质, 其中乙酸浓度变化是导致总有机碳变化的主要因素. 通过氮气吸附脱附测试可知, 再生过程中活性炭表面有部分塌陷. 通过程序升温脱附-质谱联用技术得出经过再生处理的活性炭表面氧化官能团的数量有显著增加, 其中以羧酸酐类和内酯的增加最为显著, 表明再生过程中活性炭表面部分被氧化. 通过溶液分析以及表征结果, 推测再生过程的反应机理.

**关键词** 湿式氧化, 活性炭, 间甲酚, 再生.

## Wet air oxidation regeneration process of flake activated carbon and the mechanism

WU Huiling<sup>1,2</sup> WEI Huangzhao<sup>1</sup> SUN Wenjing<sup>1</sup> JIN Chengyu<sup>1</sup> SUN Chenglin<sup>1\*\*</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** A wet air oxidation (WAO) device was used to regenerate the flake activated carbon (AC) saturated by m-cresol. The regeneration efficiency of saturated AC was measured by adsorption method, and the optimum reaction time and temperature of WAO process were determined through this method. The changes of total organic carbon (TOC) and m-cresol concentration in the regeneration process were measured by total organic carbon tester and high performance liquid chromatography (HPLC), m-cresol concentration was influenced by the desorption and degradation process. The degradation products of m-cresol were determined by HPLC and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), which include acetic acid, acrylic acid and some stable macromolecule. The concentration of acetic acid is the main factor that caused the change of TOC. During the regeneration process, the surface of AC was partially collapsed, which was determined by the nitrogen adsorption and desorption tests. The number of surface function groups of AC especially the

2018年4月28日收稿 (Received: April 28, 2018).

\* 山东省科技重大专项 (2015ZDXX0402B01), 中国科学院重点部署项目 (ZDRW-ZS-2016-5) 和中国科学院大连化学物理研究所科研创新基金项目 (DICP ZZBS201614) 资助.

**Supported by** Major Science and Technology Projects of Shandong Province (2015ZDXX0402B01), the Key Programs of the Chinese Academy of Sciences (ZDRW-ZS-2016-5) and DICP (DICP ZZBS201614).

\* \*\* 通讯联系人, Tel: 84379130, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

**Corresponding author**, Tel: 84379130, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

carboxylic acid anhydride and lactone increased significantly after regeneration process, which was measured by the temperature programmed desorption-mass spectrometry techniques, indicating that part of the AC surface was oxidized in the regeneration process. Combining the analysis of solution with characterization results, a possible mechanism of regeneration process was proposed.

**Keywords:** wet air oxidation, activated carbon, m-cresol, regeneration.

间甲酚是一种广泛使用的杀虫剂、消毒剂原料,在有机实验室中也作为溶剂广泛使用.该产品在水中具有很高的溶解性(2.35 g/100 mL),在化工废水中大量存在<sup>[1]</sup>.间甲酚具有剧毒性,能抑制环氧化酶的活性和血小板的凝结,从而影响中枢神经系统<sup>[2]</sup>.美国环保署将其列为环境优先污染物,在达到12  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时即有慢性致毒作用<sup>[3]</sup>.因此,从废水中去除间甲酚至关重要.其中活性炭吸附法处理间甲酚具有去除效果好、易于设计操作且经济性优良等优点,是一种广泛采用的处理方法<sup>[4]</sup>.活性炭经吸附饱和后,内部空隙结构被吸附质堵塞,从而丧失吸附能力需要更换<sup>[5]</sup>,更换后大量的废活性炭本身也被认为是危险固废,随意丢弃后不仅造成资源浪费,也会对环境产生二次污染.因此,从经济和环保的角度看,对废活性炭进行再生处理是十分必要的.

活性炭再生是在不破坏活性炭原有结构的前提下,对饱和吸附污染物的活性炭进行物理化学或生物等处理,去除活性炭表面吸附的污染物,使活性炭恢复原来大部分的吸附能力,进而再次使用的过程<sup>[6]</sup>.目前活性炭再生方法主要有热解法<sup>[7-8]</sup>、溶剂再生法、生物再生法、湿式氧化法<sup>[9]</sup>等传统再生方法以及电化学法<sup>[10]</sup>、微波、超声波辐射再生法<sup>[11-12]</sup>和超临界流体再生法<sup>[13-14]</sup>等新型再生法.其中湿式氧化法是用氧气作为氧化剂,将活性炭上吸附的液相有机物氧化分解成小分子而除去的一种方法,在适宜条件下可以获得较高的活性炭再生率,同时相较于其他再生方法而言,可避免氮氧化物和硫化物等大气污染物的产生,可处理吸附了难降解有机物的活性炭,环境和经济效益良好,技术发展前景广阔<sup>[15]</sup>.

在之前的文献中,多采用湿式氧化法再生粉末状活性炭<sup>[16-18]</sup>.本文通过实验制备吸附间甲酚饱和和片状活性炭,探讨湿式氧化再生饱和活性炭的最佳条件,选定最佳反应时间及反应温度.同时通过对再生过程中溶液的分析以及再生后活性炭比表面积以及表面官能团的变化,阐释再生过程中间甲酚浓度变化的可能原因、活性炭在再生过程中的性质变化,探讨再生过程中的可能机理.本研究对于拓宽湿式氧化法在再生片状活性炭工艺中的应用具有重要意义.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 主要试剂与仪器

实验试剂:椰壳炭 (Coconut Shell Derived Activated Carbon, AC, 呈不规则片状结构,直径约 3—5 mm,厚度约 3—4 mm 沈阳沈民椰壳炭厂);间甲酚 (百灵威化学技术有限公司 分析纯)、甲醇 (色谱纯 北京百灵威科技有限公司)、二氯甲烷 (分析纯 天津市富宇精细化工有限公司)、无水硫酸钠 (分析纯 天津市科密欧化学试剂有限公司)、磷酸二氢钾 (分析纯 天津市大茂化学试剂厂)、乙酸 (分析纯 天津市科密欧化学试剂有限公司)、丙烯酸 (分析纯 国药集团化学试剂有限公司)、实验用水均为超纯水.

实验仪器:电子天平 (ATX124 分析天平 日本岛津公司)、总有机碳测定仪 (TOC-VCPN 日本岛津公司)、高效液相色谱仪 (P1201 大连依利特分析仪器有限公司)、电热鼓风干燥箱 (101-2 龙口市先科仪器有限公司)、水浴恒温振荡器 (SHZ-82A 常州国华电器有限公司)、氮气物理吸附仪 (Autosorb iQ Station 2 型 Quanta chrome 公司)、超纯水机 (AXLC1820-2 重庆阿修罗科技发展有限公司)、程序升温脱附与质谱联用仪 (AutoChem 2910 美国麦克仪器公司)、气相色谱三重四极杆质谱分析系统 (7890A GC;7000B QQQ Agilent 公司)、蠕动泵.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 饱和活性炭 (Saturated Activated Carbon, SAC) 的制备

配制浓度为 5000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的间甲酚吸附溶液,用蠕动泵以 5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速将该溶液输送通过活性炭动态吸附装置.待炭柱出水溶液浓度高于进水浓度的 90 % 时,可认为活性炭已基本饱和<sup>[19]</sup>,得到的炭

经密封并在 4 ℃ 下冷藏保存.

1.2.2 等温吸附实验

称取不同量的椰壳炭 8 份(0.1—0.8 g)于磨口锥形瓶中,并准确移入 50 mL 浓度为 1000 mg·L<sup>-1</sup> 的间甲酚溶液,然后将锥形瓶置于摇床上震荡 24 h (120 r·min<sup>-1</sup>) 达到吸附平衡,借助高效液相色谱 (HPLC) 测定液相间甲酚平衡浓度,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如图 1 所示.

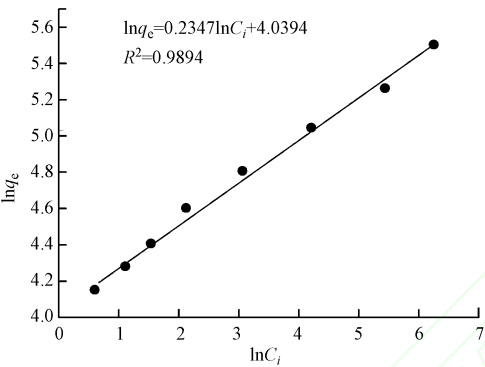


图 1 活性炭的吸附等温线  
Fig.1 Adsorption isotherm of activated carbon

1.2.3 活性炭湿式氧化再生实验

椰壳炭的再生实验在永磁旋转搅拌高压釜中进行.准确称取干重为 0.72 g 的饱和椰壳炭与 200 mL 超纯水混合,倒入高压釜中,拧紧反应釜后充入 2 MPa 氧气.待装置内压力稳定时,打开温控仪以 3 ℃·min<sup>-1</sup> 的升温速率升温到实验所需温度,同时打开搅拌开关,达到实验所需转速 600 r·min<sup>-1</sup>. 当温度和转速均达到预设值时,反应釜开始恒温工作,再生反应时间也以此为起点计时.再生反应结束后,待高压釜冷却至室温后,卸压倒出釜内液体,取出活性炭,在 105 ℃ 条件下烘 2 h 后取出称重,所得活性炭用于再生效率评价实验.

1.2.4 再生效率评价实验

采用标准再吸附实验法<sup>[20]</sup> 评价活性炭的再生效率.先做出新炭的吸附等温线,然后对不同再生条件下得到的活性炭分别进行再吸附实验,将达到平衡时的液相浓度  $C_i$  分别代入到新炭的吸附等温式  $\ln q_{ei} = 0.2347 \ln C_i + 4.0394$  中,即可求得在该平衡浓度时的理论吸附容量  $q_{ei}$ .

在磨口锥形瓶中加入 50 mL 1000 mg·L<sup>-1</sup> 间甲酚溶液,和  $m_i$  g 再生炭.将锥形瓶置于水浴恒温振荡器中,在室温下,以 120 r·min<sup>-1</sup> 的转速振荡 24 h 后,通过高效液相色谱测量最终间甲酚浓度  $C_i$ ,计算活性炭对间甲酚的实际吸附容量  $q_i$ ,计算公式如式 1. 实际吸附容量与理论吸附容量之比即为再生效率  $E$ . 计算公式如式 2 所示.

$$q_i = [ ( 1000 - C_i ) \times 0.05 ] / m_i$$

(1)

$$E = q_i / q_{ei} \times 100\%$$

(2)

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 活性炭饱和和吸附量的测定

饱和和活性炭的制备数据见表 1,活性炭上吸附的间甲酚吸附量为 609.8 mg·g<sup>-1</sup> AC.当活性炭上吸附的间甲酚完全脱附,此时 TOC=457.35 mg·L<sup>-1</sup>.

2.2 再生条件的选择

(1) 最佳再生温度的选择

选定 210 ℃、220 ℃、230 ℃、240 ℃、250 ℃、260 ℃、270 ℃ 等 7 个反应温度,其它条件控制为:反应时间 60 min,反应氧分压 2 MPa,加水量 200 mL,炭投加量 0.72 g(以干炭量计),搅拌速率 600 r·min<sup>-1</sup>.

表 1 饱和活性炭制备实验数据  
Table 1 Data of saturated activated carbon

活性炭填充量 Weight of AC(g)	18.51
间甲酚入水浓度 Initial concentration of m-cresol(mg·L <sup>-1</sup> )	5093
炭柱出水浓度 Final concentration(mg·L <sup>-1</sup> )	4596
出水浓度/进水浓度 Initial concentration/Final concentration(%)	90.24
出水体积 Volume of water(L)	3.968
总出水浓度 Concentration of water(mg·L <sup>-1</sup> )	2248
间甲酚吸附量 M-cresol adsorption capacity(mg·g <sup>-1</sup> AC)	609.8

反应温度对再生炭损耗及再生效率的影响如图 2 所示.由图 2 可知,湿式氧化反应温度越高,再生效果越好.推断温度越高,活性炭上的物质脱附更完全<sup>[21]</sup>.对于活性炭再生而言,再生效率越高越好,但是由温度与再生炭损耗曲线可知,当反应温度达到 270 ℃ 时,活性炭损失非常严重,故选择 260 ℃ 作为最佳反应温度.

(2) 最佳反应时间的选择

选定 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h 等 5 个反应时间,其它条件控制为:反应温度 260 ℃,反应氧分压 2 MPa,加水量 200 mL,炭投加量 0.72 g(以干炭量计),搅拌速度 600 r·min<sup>-1</sup>.反应时间与活性炭再生效率关系如图 3 所示.

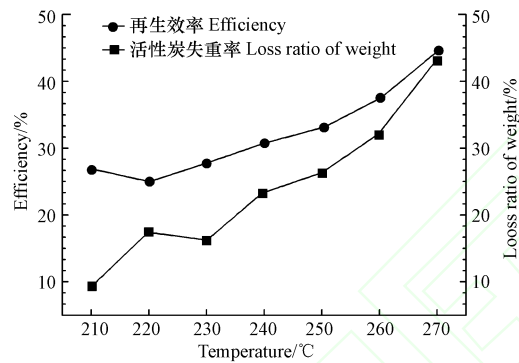


图 2 反应温度对再生炭损耗及再生效率的影响  
Fig.2 Influence of regeneration temperature on the regeneration efficiency and loss ratio of activated carbon's weight by

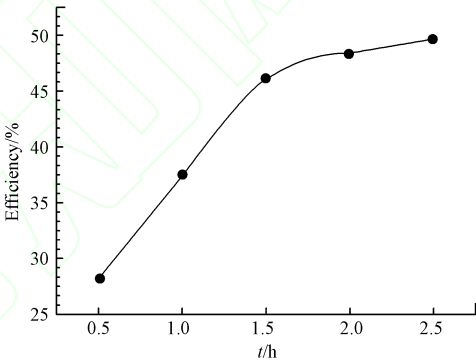


图 3 再生时间对活性炭再生效率的影响  
Fig.3 Influence of regeneration time on the regeneration efficiency

由图 3 可以看出,当反应时长大于 2 h 时,曲线趋于平缓,反应时间对于再生效率的影响不大,从经济性角度考虑,为减少能耗,故选择 2 h 作为最佳再生时间.

2.3 再生机理

在 260 ℃、反应时间 2 h、搅拌速率为 600 r·min<sup>-1</sup>条件下,做 3 组对照实验,在充入 2 MPa 氧气条件下分别加入 SAC 以及未经过任何处理的初始活性炭(Initial Activated Carbon, IAC),在充入氮气条件下加入 SAC.在加热及反应期间间歇取样,通过 HPLC 及 TOC 测定仪分析再生溶液.

(1) 间甲酚以及总有机碳浓度变化

不同再生过程中间甲酚浓度变化如图 4a 所示.当以最佳反应时间、最佳反应温度开始活性炭再生时,溶液中间甲酚的浓度先上升后下降直至为零,推断在升温初期,间甲酚的脱附速率大于降解速率,溶液中间甲酚浓度呈上升趋势,直至达到最大浓度值.间甲酚降解符合多阶段一级动力学模型<sup>[22]</sup>,反应速率常数与温度 T 成正比.当温度越来越高,间甲酚降解速率受温度变化影响不断增大.而随着活性炭上吸附的间甲酚不断脱附,固液之间间甲酚浓度梯度变小,脱附速率越来越小,间甲酚的降解速率开始大于间甲酚的脱附速率,故间甲酚浓度开始呈下降趋势,直至最后,从活性炭上脱附的间甲酚完全被降解,此时溶液中间甲酚的浓度趋近于零.在氮气条件下,加热初期,间甲酚脱附量较少,当加热 100 min 后,达到反应指定温度,开始湿式氧化反应,间甲酚的脱附量显著增加,直至反应开始 30 min 后,脱附量基本



稳定不变.此时计算出活性炭上脱附的间甲酚为  $205.86\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ AC}$ ,脱附率达  $45\%$ .这表明间甲酚部分脱附至溶液中与氧气反应完全,部分在活性炭表面直接与氧气反应.

不同再生过程中 TOC 变化趋势如图 4b 所示.溶液中总有机碳的变化趋势大致为先上升后减少再上升.在加热初期,TOC 变化与间甲酚浓度变化基本一致,此时间甲酚浓度是影响 TOC 的主要原因.随着间甲酚的脱附,TOC 值不断增加.当温度升高至反应温度后,活性炭上未脱附的间甲酚开始降解,中间产物从活性炭上脱附并在溶液中开环导致 TOC 继续上升,随后在溶液中开始反应最终以  $\text{CO}_2$ 形式逸出,从而溶液 TOC 下降,最后在湿式氧化过程中,部分活性炭表面被氧化剥离,从而导致 TOC 再次上升.

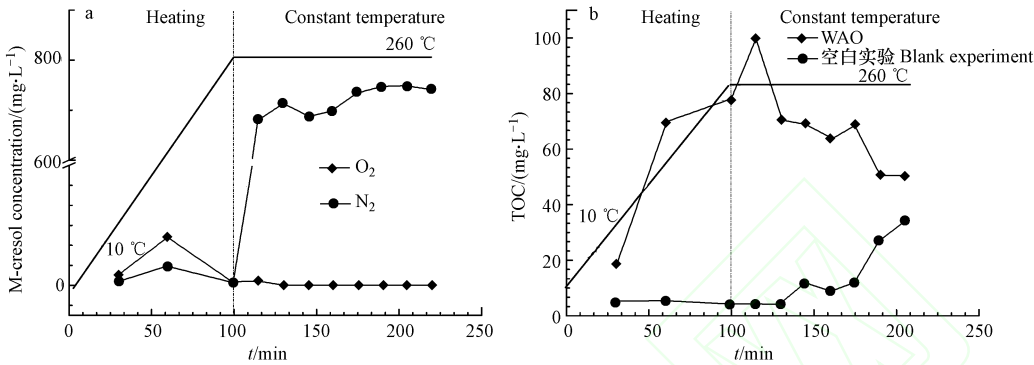


图 4 溶液中(a)间甲酚和(b)TOC 浓度变化  
Fig.4 Changes of the (a) *m*-cresol's concentration and (b) TOC in the solution

(2) 中间产物分析

通过高效液相定点分析以及气相色谱质谱联用,分析间甲酚降解过程中可生成几种小分子酸:乙酸和丙烯酸.由小分子酸浓度变化,可计算得出溶液生成的小分子酸贡献的 TOC 值变化如图 5 所示.其中由乙酸浓度引起的 TOC 变化趋势与溶液中 TOC 变化趋势基本一致,引起 TOC 变化的物质以乙酸为主,丙烯酸引起的 TOC 变化接近零,可忽略不计.这表明产物乙酸是间甲酚降解脱附过程中 TOC 变化的主要原因.通过 GC-MS 得出,再生过程中产生了少量的大分子物质,大分子结构式如下:

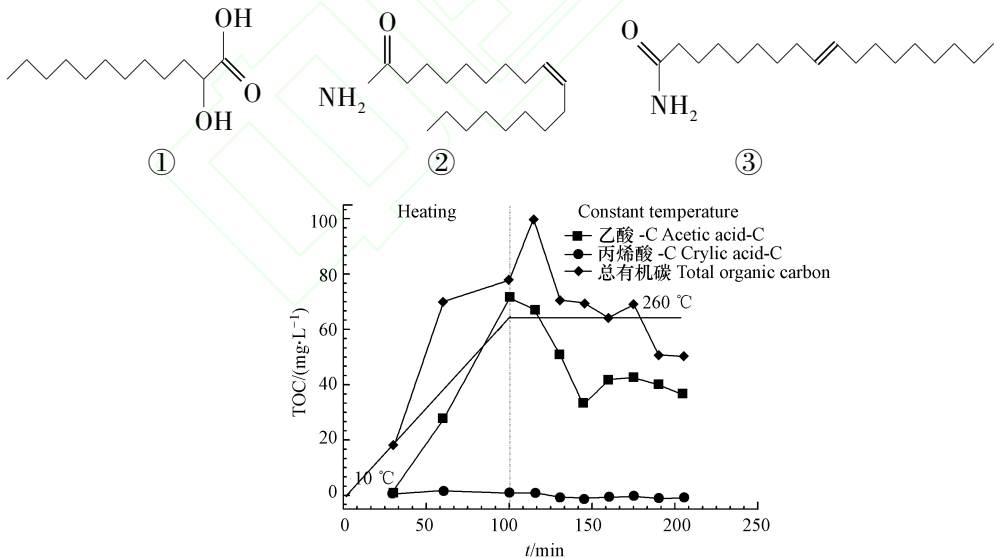


图 5 小分子酸引起的 TOC 变化  
Fig.5 TOC changes caused by small molecular acids

2.4 比表面积及孔体积分析

未经过任何处理的初始活性炭 IAC,比表面积约  $1573\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (表 2),其中  $91\%$  以上为微孔比表面积;其孔体积约  $0.71\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ,其中  $81\%$  以上为微孔孔体积.在  $260\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,经过  $2\text{ h}$  湿式氧化反应再生

后的饱和活性炭(Regenerative Saturated Activated Carbon,RSAC),孔隙特征无明显变化,比表面积以及孔容下降了 50 %,这表明在湿式氧化过程中活性炭表面结构发生了部分坍塌.

表 2 活性炭的比表面积

Table 2 BET surface area of the activated carbon

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{T}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
IAC	1573	1434	0.71	0.57
RSAC	851.94	747.34	0.4045	0.31

2.5 表面官能团分析

采用 TPD-MS 法测定活性炭表面的含氧官能团.在惰性气氛下,不同温度下分解产生的 CO 和 CO<sub>2</sub> 对应不同的含氧官能团,通过 TPD-MS 反褶积法识别样品表面的氧化官能团<sup>[23]</sup>,结果如图 6 所示. 通过图 6 可知,与 IAC 相比,RSAC 以及经过再生处理的初始活性炭(regenerative initial activated carbon, RIAC)表面含氧官能团明显增多.

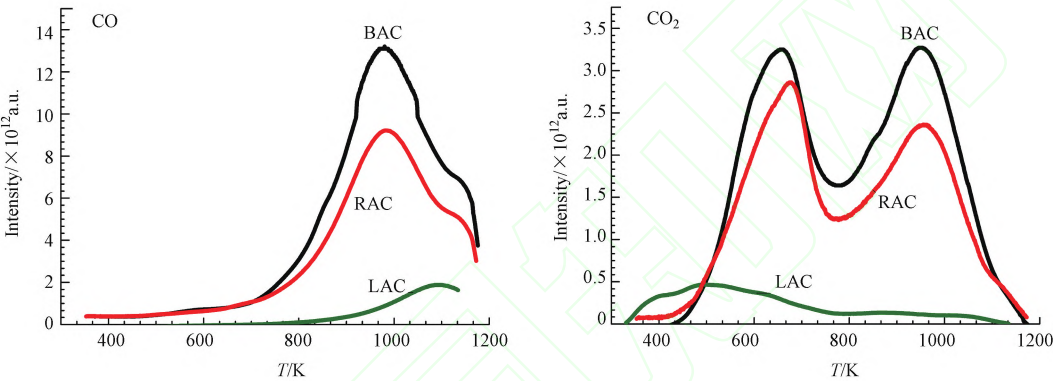


图 6 RIAC,RSAC 和 IAC CO 与 CO<sub>2</sub>反褶积 TPD 谱图

Fig.6 CO and CO<sub>2</sub> TPD spectra and deconvolution for RIAC,RAC and IAC

样品的分峰处理见图 7,通过高斯拟合得到相关系数  $R^2$  值均大于 0.99,这表明拟合良好.由分峰图整理出数据如下表 3、4 所示,对比活性炭表面氧化官能团的出峰温度以及对应的产物,找出不同峰位置对应的氧化官能团.

表 3 CO TPD 谱图反褶积高斯拟合结果

Table 3 Results of the deconvolution of CO TPD spectra using a multiple gaussian function

			IAC	RIAC	RSAC	
羧酸酐	peak1	$T_{\text{M}}$ ( K)	646.5	—	—	
Carboxylic acid anhydride		$A(\text{a}_1)$	$9.083\times10^{-11}$	—	—	
	peak5	$T_{\text{M}}$ (K)	994.1	985.1	984.7	
		$A(\text{a}_5)$	$1.947\times10^{-10}$	$1.069\times10^{-9}$	$1.855\times10^{-9}$	
羰基 Carbonyl	peak2	$T_{\text{M}}$ (K)	—	836.6	781.3	
		$A(\text{a}_2)$	—	$4.187\times10^{-10}$	$2.491\times10^{-10}$	
	peak3	$T_{\text{M}}$ (K)	—	851.7	—	
			$A(\text{a}_3)$	—	$3.239\times10^{-10}$	—
酚类 Phenols	peak4	$T_{\text{M}}$ (K)	—	934.9	—	
		$A(\text{a}_4)$	—	$5.267\times10^{-10}$	—	
醌类 Quinones	peak6	$T_{\text{M}}$ (K)	—	1048.3	—	
		$A(\text{A}_6)$	—	$4.122\times10^{-10}$	—	
	peak7	$T_{\text{M}}$ ( K)	1105.4	1107.3	—	
			$A(\text{a}_7)$	$3.214\times10^{-10}$	$3.52\times10^{-10}$	—
	peak8	$T_{\text{M}}$ ( K)	—	1156.4	1200	
			$A(\text{a}_8)$	—	$2.72\times10^{-10}$	$6.783\times10^{-10}$

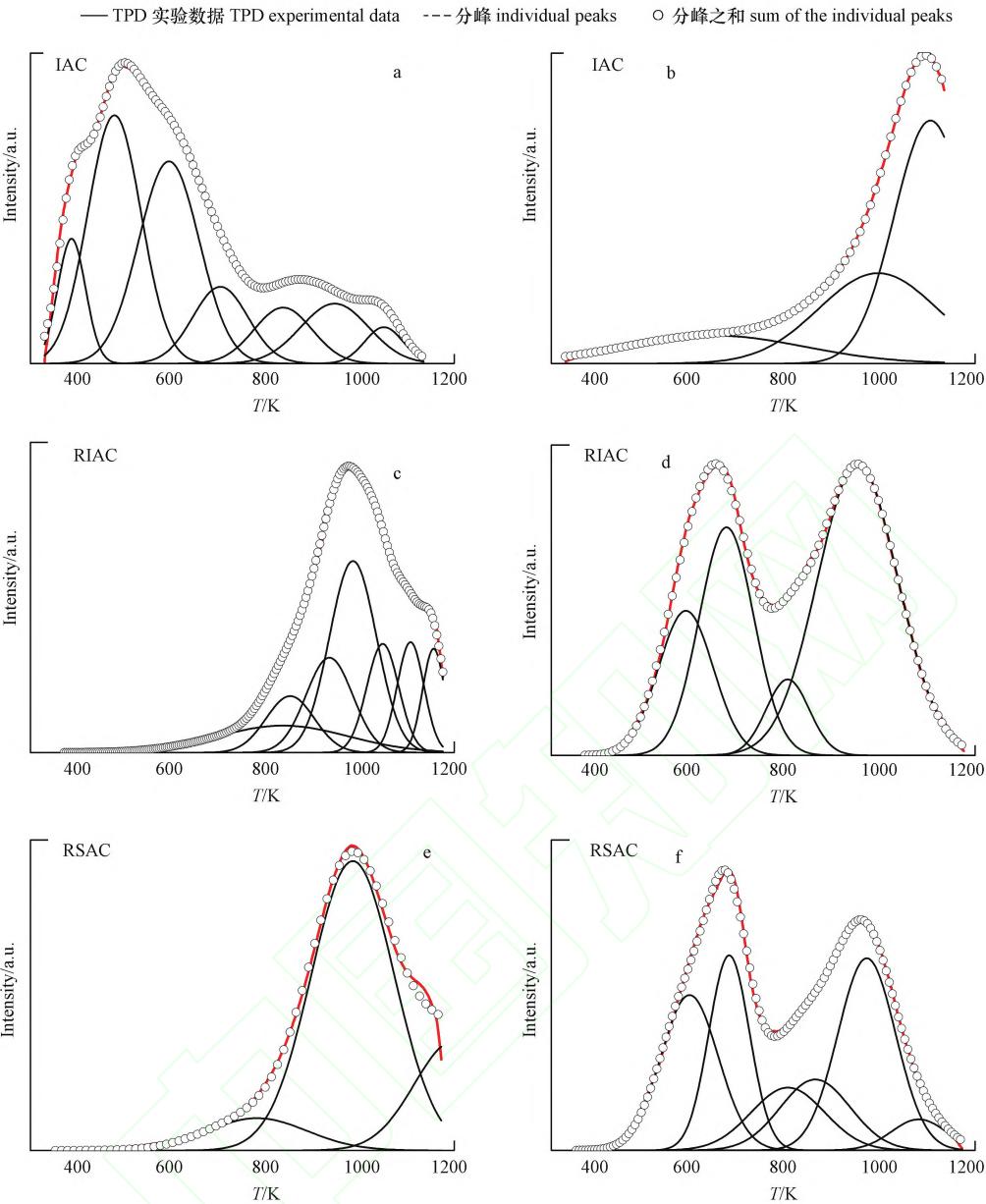


图7 TPD 谱图的分峰处理(a、c、e. CO 逸出峰;b、d、f. CO<sub>2</sub>逸出峰)

**Fig.7** Deconvolution of TPD spectra for the sample( a, c, e. CO spectrum;b, d, f. CO<sub>2</sub> spectrum)

可以看出对于经过再生处理后的两种活性炭 RIAC 和 RSAC ,同时具有在 960 K 附近的羧酸酐峰.同时由峰面积的对比图可以看出,经过再生处理的活性炭表面官能团的数量有显著增加,其中以羧酸酐类和内酯的增加最为显著.羧酸酐类基团的增多主要来源于氧气与活性炭表面的氧化反应<sup>[24]</sup>.

2.6 机理分析

通过溶液分析以及活性炭表征结果,综合分析后推测湿式氧化再生活性炭过程中的反应如图 8 所示.可以认为在整个再生过程中,主要发生了以下反应:①部分氧气与脱附至溶液中的间甲酚反应;②部分氧气与活性炭上未脱附的间甲酚反应;③少量氧气与活性炭发生反应,生成大分子产物.通过对溶液中 TOC 变化趋势的分析,推断在②过程中,氧气先与活性炭上吸附的间甲酚反应生成醌类化合物<sup>[25]</sup>,醌类化合物脱附至溶液中进一步反应开环形成小分子酸以及终产物 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O.

表 4 CO<sub>2</sub> TPD 谱图反褶积高斯拟合结果

Table 4 Results of the deconvolution of CO<sub>2</sub> TPD spectra using a multiple gaussian function

			IAC	RIAC	RSAC
羧酸酐 Carboxylic acid anhydride	peak1	$T_M(K)$	646.5	—	—
		$A(a_1)$	$9.083\times10^{-11}$	—	—
	peak5	$T_M(K)$	994.1	985.1	984.7
		$A(a_5)$	$1.947\times10^{-10}$	$1.069\times10^{-9}$	$1.855\times10^{-9}$
羰基 Carbonyl	peak2	$T_M(K)$	—	836.6	781.3
		$A(a_2)$	—	$4.187\times10^{-10}$	$2.491\times10^{-10}$
	peak3	$T_M(K)$	—	851.7	—
		$A(a_3)$	—	$3.239\times10^{-10}$	—
酚类 Phenols	peak4	$T_M(K)$	—	934.9	—
		$A(a_4)$	—	$5.267\times10^{-10}$	—
醌类 Quinones	peak6	$T_M(K)$	—	1048.3	—
		$A(a_6)$	—	$4.122\times10^{-10}$	—
	peak7	$T_M(K)$	1105.4	1107.3	—
		$A(a_7)$	$3.214\times10^{-10}$	$3.52\times10^{-10}$	—
	peak8	$T_M(K)$	—	1156.4	1200
		$A(a_8)$	—	$2.72\times10^{-10}$	$6.783\times10^{-10}$

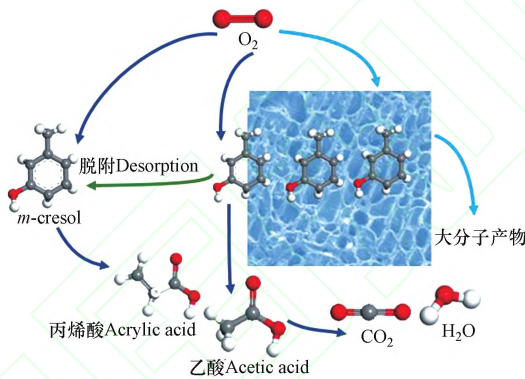


图 8 再生过程可能的反应路径

Fig.8 Possible reaction pathway in the regeneration process

3 结论 ( Conclusion )

(1)通过动态吸附装置制备吸附间甲酚饱和和活性炭,采用标准再吸附实验法考察湿式氧化反应温度和时间对饱和和活性炭再生效率的影响,得出最佳反应条件:温度为 260 ℃、反应时间为 2 h、氧气分压为 2 MPa、搅拌速率为 600 r·min<sup>-1</sup>。

(2)通过 HPLC 和 TOC 测定仪得出再生过程中的间甲酚及 TOC 浓度变化,其中溶液中 TOC 的变化主要由间甲酚脱附及降解过程导致.在再生过程中,间甲酚脱附率达到 45 %,说明氧化反应同时发生在溶液以及活性炭上.通过 HPLC 和 GC-MS 确定再生过程中产物有乙酸和丙烯酸以及一些大分子,其中乙酸是间甲酚降解的主要产物.通过氮气吸附脱附测试,得知比表面积以及孔体积为原活性炭的 50 %,结果表明在湿式氧化过程中活性炭表面存在部分坍塌.通过 TPD-MS 得出经过再生处理的活性炭表面官能团的数量有显著增加,以羧酸酐类和内酯的增加最为显著,表明再生过程中活性炭表面部分被氧化。

(3)综合分析后推测再生过程中存在以下反应:①部分氧气与脱附至溶液中的间甲酚反应②部分氧气与活性炭上未脱附的间甲酚反应③少量氧气与活性炭表面发生反应,生成大分子产物。

参考文献 ( Reference )

[ 1 ] HENAM S D, THIYAM D S, NONGMATHEM R S. Degradation and mechanism of m-cresol by silver nanoparticles synthesized using night



- jasmine (*nyctanthes arbor-tristis*) extracts through ultrasonic-assisted approach[J]. *Environmental Engineering Science*, 2017, 34(6): 433-442.
- [2] CHEN D, LIU F, ZONG L, et al. Integrated adsorptive technique for efficient recovery of m-cresol and m-toluidine from actual acidic and salty wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 312: 192-199.
- [3] 孙文静, 王亚旻, 卫皇墨, 等. Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水[J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1345-1351.  
SUN W J, WANG Y M, WEI H Z, et al. Degradation of m-cresol with Fe-MCM- 41 in catalytic ozonation[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(04): 1345-1351(in Chinese).
- [4] BENHAMED I, BARTHE L, KESSAS R, et al. Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 228-237.
- [5] KARABACAKOGLU B, SAVLAK O. Electrochemical regeneration of Cr(VI) saturated granular and powder activated carbon: comparison of regeneration efficiency[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(33): 13171-13179.
- [6] 吉中伟. 几种活性炭再生技术的比较[J]. *科学技术创新*, 2017, (36): 195-196.  
JI Z W. Comparison of several kinds of activated carbon regeneration technology[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2017, (36): 195-196(in Chinese).
- [7] LEDESMA B, ROMÁN S, ÁLVAREZ-MURILLO A, et al. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 106: 112-117.
- [8] SALVADOR F, MARTÍN-SANCHEZ N, SANCHEZ-HERNANDEZ R, et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal regeneration[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 202: 259-276.
- [9] BENHAMED I, BARTHE L, KESSAS R, et al. Improvement of (transition metal-modified) activated carbon regeneration by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-promoted catalytic wet air oxidation[J]. *Environmental Technology*, 2017, 1-10.
- [10] FAROOQ M, ALMUSTAPHA M N, IMRAN M, et al. In-situ regeneration of activated carbon with electric potential swing desorption (EPSD) for the H<sub>2</sub>S removal from biogas[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 125-131.
- [11] FOO K Y, HAMEED B H. A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193-194: 404-409.
- [12] WEI M-C, WANG K-S, LIN I C, et al. Rapid regeneration of sulfanilic acid-sorbed activated carbon by microwave with persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193-194: 366-371.
- [13] HEIDARI A, LOTFOLLAHI M N, BASERI H. Regeneration of activated carbon loaded with cyclohexane using supercritical carbon dioxide: experimental results and modeling[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2013, 36(2): 315-322.
- [14] SANCHEZ-MONTERO M J, PELAZ J, MARTÍN-SANCHEZ N, et al. Supercritical regeneration of an activated carbon fiber exhausted with phenol[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2018, 8(1): 1-14.
- [15] LEDESMA B, ROMÁN S, SABIO E, et al. Improvement of spent activated carbon regeneration by wet oxidation processes[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 104: 94-103.
- [16] SHENDE R V, MAHAJANI V V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye[J]. *Waste Management*, 2002, 22(1): 73-83.
- [17] WEDEKING C A, SNOEYINK V L, LARSON R A, et al. Wet air regeneration of pac-comparison of carbons with different surface oxygen characteristics [J]. *Water Research*, 1987, 21(8): 929-937.
- [18] 樊强. 湿式氧化法再生粉末活性炭的研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.  
FAN Q, Study on regeneration of powdered activated carbon using wet oxidation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014(in Chinese).
- [19] 陈玲, 熊飞, 张颖, 等. 非均相催化湿式氧化法再生活性炭实验[J]. *环境科学*, 2003, 24(4): 150-153.  
CHEN L, XIONG F, ZHANG Y. et al. Study on activated carbon regeneration by heterogeneous catalytic wet oxidation[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(04): 150-153(in Chinese).
- [20] YU H, TIAN W, GU H, et al. Adsorption performance for ammonia nitrogen and thermal regeneration of a coal cinder-zeolite honeycombed sorbent[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(7): 3477-3482.
- [21] XIAO L. Adsorption of m-cresol from aqueous solutions by beta-cyclodextrin polymer[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2014, 23(7): 1485-1489.
- [22] WANG Y, WEI H, ZHAO Y, et al. The optimization, kinetics and mechanism of m-cresol degradation via catalytic wet peroxide oxidation with sludge-derived carbon catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 36-46.
- [23] LI N, MA X, ZHA Q, et al. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry[J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5002-5013.
- [24] 宋剑飞. 活性炭吸附 VOCs 及其构效关系研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.  
SONG J F. Study on adsorption VOCs by activated carbon and the structure-function relationship[D]. Changsha: Central South University, 2014(in Chinese).
- [25] YU Y, WEI H Z, YU L, et al. Surface modification of sewage sludge derived carbonaceous catalyst for m-cresol catalytic wet peroxide oxidation and degradation mechanism[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(52): 41867-41876.