

吸附餐饮油烟颗粒活性炭的再生研究

刘俊岭¹, 黄龙^{1*}, 易玉峰¹, 解刚², 陈晗旭¹, 侯周晗¹
(1.北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617;
2.北京首创大气环境科技股份有限公司, 北京 100176)

摘要:通过自组装油烟装置模拟产生餐饮油烟,并利用颗粒活性炭进行油烟吸附,吸附量为 700 mg/g。利用 GC-MS、元素分析和红外光谱等确认活性炭吸附有机物主要成分为小分子烷烃、烯烃和羰基化合物等。分别用臭氧、芬顿试剂和加热 3 种方法对吸附油烟后的活性炭进行再生。结果表明,臭氧法和芬顿试剂法再生后,活性炭的碘吸附值和 COD 值接近新鲜活性炭。从四氯化碳吸附率来看,芬顿试剂法的再生效果最好,再生率为 81.3%。

关键词:颗粒活性炭; 餐饮油烟; 臭氧; 芬顿试剂; 再生

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0189-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.038

Study on regeneration of granule activated carbon after absorbing catering fume

LIU Jun-ling¹, HUANG Long^{1*}, YI Yu-feng¹, XIE Gang², CHEN Han-xu¹, HOU Zhou-han¹

(1.School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2.Beijing Capital Atmospheric Environment Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: Granule activated carbon (GAC) is used to adsorb simulated catering fume that is produced in a self-made fume device, and the adsorption capacity is 700 mg·g⁻¹. Main components of the fume adsorbed on the GAC are confirmed by GC-MS, elemental analysis and infrared spectroscopy, which compose of small molecular alkanes, alkenes and carbonyl compounds. Ozone, Fenton reagent and heating methods are respectively used to regenerate the GAC after adsorbing catering fume. Results show that the iodine adsorption value and COD value of GAC regenerated by ozone method and Fenton reagent method are close to that of fresh activated carbon. From the perspective of adsorption rate of the regenerated GAC to carbon tetrachloride, Fenton reagent method has the best regeneration effect, with a regeneration rate of 81.3%.

Key words: granule activated carbon; catering fume; ozone; Fenton reagent; regeneration

近年来,活性炭处理挥发性有机物(VOCs)成为可行的工艺方法之一^[1-4],餐饮油烟是大气污染物PM_{2.5}及VOCs的主要来源之一^[5]。但是活性炭吸附仅仅是将有机物转移至固相,随着活性炭使用量的增加,吸附饱和的活性炭如果不加以妥善处理会造成二次污染,给环境带来严重影响^[6]。为了实现废弃活性炭循环使用,许多学者开展了对活性炭再生技术的研究^[7-10]。目前,再生活性炭的方法主要有热再生法、化学再生法和生物再生法等^[11]。其中,热再生法是应用最广泛的一种再生方法,很多成分简单污染物都能通过加热直接去除,但是像厨房油烟这种含有复杂成分的物质吸附在活性炭上不能通过热再生法得到充分再生。

目前,尚无成熟、有效的方法再生吸附油烟的活性炭。氧化再生法是指将吸附在活性炭上的有机物氧化成更简单的小分子,从而使活性炭得到再生。

贾文娟等研究发现,臭氧和芬顿试剂再生对吸附了废水中有机物的活性炭有很好的去除效果^[12-16]。臭氧和芬顿试剂再生都是通过氧化的方法来裂解有机物碳链,使有机物变得不稳定,进而达到去除有机污染物的目的。因此,这2种方法也可以应用于吸附油烟活性炭的再生研究。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

硫代硫酸钠、碘化钾、硫酸亚铁铵、试亚铁灵指示剂、硫酸高铈、硫酸锰、重铬酸钾、四氯化碳、二硫化碳、30% (w) 过氧化氢、浓硫酸,分析纯;重铬酸钾、高锰酸钾,化学纯。

新鲜活性炭(以下简称新炭),北京石油化工学院自制,原料为椰壳炭粉、硅溶胶粘结剂和硅烷偶联剂捏合挤条后干燥并隔氧碳化,主要性能参数如

收稿日期:2021-01-31;修回日期:2021-10-07

基金项目:北京石油化工学院研究生创新活动计划(15033981002/279);北京石油化工学院大学生研究训练[URT]计划项目(2020J00232)

作者简介:刘俊岭(1995-),女,硕士研究生,研究方向为VOCs脱除的技术开发,2820776176@qq.com;黄龙(1983-),男,博士,副教授,研究方向为工业催化、VOCs脱除的技术开发及生物质资源化利用,通讯联系人,huangl@bipt.edu.cn。

表 1 所示;食用油;防爆沸玻璃珠。

表 1 新炭的性能参数

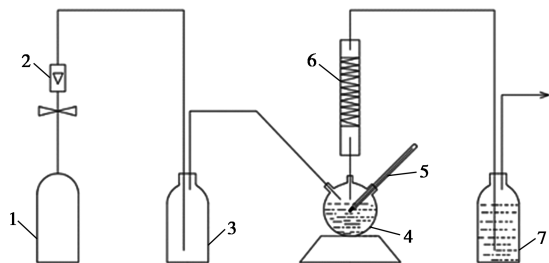
样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
新炭	1827	1.2	2.61

自制活性炭吸附装置(直径 30 mm,长 200 mm);油烟产生装置;FL-815 臭氧发生器,深圳飞立电器科技有限公司生产;远红外线干燥箱,北京兴争仪器设备厂生产;SI-234 电子分析天平,北京丹佛仪器有限公司生产;Flash EA 1112 型元素分析仪,美国热电公司生产;Nicolet 380 红外光谱分析仪,美国尼高力仪器公司生产;7890B-5977A 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国安捷伦公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 油烟吸附

油烟吸附装置分为油烟产生、活性炭吸附和尾气处理 3 个部分。将食用油加热至 200°C 以上(模拟家庭炒菜油温)并用氮气吹扫烟气进入活性炭吸附装置进行处理,得到吸附饱和的活性炭(以下简称饱和炭)。处理后的气体排入尾气吸收瓶,整个装置作保温隔热处理,尽量减少烟气冷凝残留在管道中造成实验误差。该试验装置如图 1 所示。

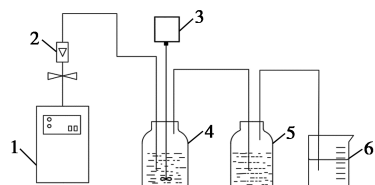


1—氮气瓶;2—转子流量计;3—气体缓冲瓶;4—油烟产生装置;
5—温度计;6—活性炭吸附装置;7—尾气处理装置

图 1 油烟吸附装置

1.2.2 臭氧氧化法再生

首先组装臭氧再生活性炭装置,如图 2 所示。空气经过臭氧发生器产生臭氧,然后臭氧通过装有去离子水的广口瓶(内置饱和炭),通过搅拌器进行



1—臭氧发生器;2—转子流量计;3—搅拌装置;4—装有活性炭的广口瓶;5—碘化钾溶液;6—尾气处理装置

图 2 臭氧再生活性炭装置

搅拌,使臭氧与活性炭充分接触,最后再安装一个尾气处理装置。将反应后的活性炭进行过滤、洗涤和干燥,最后得到再生炭 I。

1.2.3 芬顿试剂再生

将饱和炭放于锥形瓶中,向其中加入过氧化氢溶液和硫酸亚铁铵溶液(摩尔比为 20:1),并加入 1~2 滴浓盐酸,研究发现,芬顿试剂在 $\text{pH}=3$ 时氧化效果最佳^[17-18]。在 200 r/min 的条件下振荡再生 3 h,等再生反应结束后,过滤,活性炭于烘箱中 120°C 烘干,最后得到再生炭 II。

1.2.4 加热再生

将饱和炭进行 100°C 加热脱附,并通过氮气吹扫,每小时称量 1 次活性炭质量,直到恒重,得到再生炭 III。

1.3 分析方法

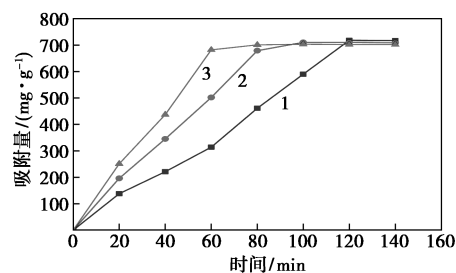
将饱和炭用二硫化碳浸泡 24 h,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析油烟的主要成分;利用元素分析仪进行标准曲线法定量测定活性炭再生前后 C、N、O、S、H 等元素含量的变化;利用红外光谱仪测定新炭和饱和炭吸附有机物含有的官能团。

采用国家标准对活性炭进行性能评价,四氯化碳吸附率按照 GB/T 17665—1999 中所述的方法进行测定,其是衡量活性炭对易吸附气体吸附能力优劣的标准。碘吸附值按照 GB/T 12496.8—2015 中所述的方法进行测定。碘吸附值也是衡量活性炭孔道吸附能力的指标。化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)的测定按照 HJ 828—2017 中所述的方法进行测定。化学需氧量间接反映活性炭上吸附的 VOCs 有机物含量。

2 结果与讨论

2.1 油烟吸附结果

通过氮气吹扫使油烟经过新炭,烟气流速分别为 0.2、0.3 L/min 和 0.4 L/min,烟气温度为 200°C ,不同风速下活性炭的吸附结果如图 3 所示。



1—0.2 L/min;2—0.3 L/min;3—0.4 L/min

图 3 不同风速下活性炭的吸附结果

由图3可知,当风速为0.2 L/min时,活性炭的吸附速率相对较小,饱和吸附时间为120 min左右。随着风速增加,活性炭吸附速率变大,但是活性炭的饱和吸附量不变,吸附量在700 mg/g左右。说明活性炭对油烟有较强的吸附能力,大气速难以带走已经吸附在活性炭上的油烟。

2.1.1 GC-MS分析

用二硫化碳对吸附油烟的活性炭进行洗脱,然后进行GC-MS分析,结果如表2所示。

表2 活性炭吸附的有机物种类

种类	吸附的物质
烷烃	正戊烷、正己烷、正庚烷
烯烃	2-丁烯、正己烯、正庚烯、2-庚烯、3-庚烯、环戊烯
其他	丙烯醛、丙酮

由表2可知,活性炭上吸附的物质主要是低碳烯烃、烷烃、丙烯醛和丙酮。说明植物油经过加热分裂成小分子有机物。史纯珍等^[19]研究发现,植物油高温加热所产生的羰基化合物主要有丙烯醛、丙酮和少量甲醛、乙醛,与上述实验结果相符。

2.1.2 元素分析

利用元素分析仪对活性炭进行检测,测定活性炭中O、C、H、N、S的质量分数,结果如表3所示。

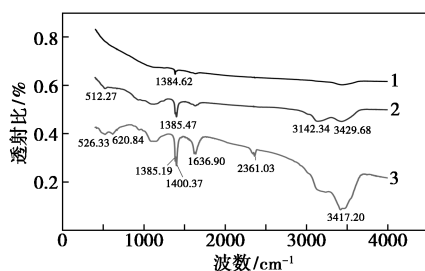
表3 活性炭的元素分析结果 w/%

样品	氧	氮	碳	氢	硫	总计
新鲜炭	0.86	6.63	82.06	0.42	0	89.97
饱和炭	2.82	6.02	83.44	0.47	0	92.75
变化	+1.96	-0.61	+1.38	+0.05	0	+2.78

由表3中可以看出,活性炭吸附油烟后,碳元素、氧元素和氢元素的质量分数增加,氮元素减小,硫元素始终为0。植物油主要由C、H和O组成,由元素分析结果可以看出,活性炭上吸附了一定的碳氢化合物,也就是植物油的产物。

2.1.3 红外光谱分析

对饱和炭和新炭进行红外光谱分析,结果如图4所示。



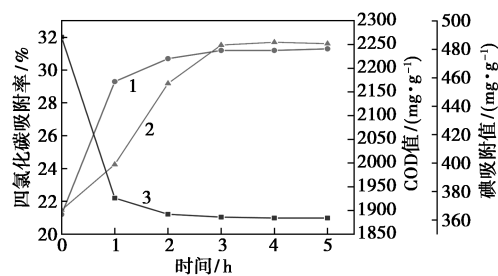
1—新鲜活性炭;2—上部的活性炭;3—下部的活性炭

图4 活性炭吸附油烟前后的红外光谱对比图

由图4可知,在3417 cm⁻¹附近出现的峰为羰基的泛频震动,1636 cm⁻¹左右的峰为碳碳双键伸缩振动,1400 cm⁻¹为甲基或亚甲基的面内变形振动峰。说明含有双键、甲基、亚甲基、羰基等官能团。装填在下部的活性炭比装填在上部的活性炭的峰明显增多,峰强度增大,说明靠近油烟部分的活性炭吸附的有机物更多,植物油在高温下断裂形成双键,从源头分析含有醛、酮、烃类和脂肪酸等有害物质。

2.2 臭氧法再生

采用臭氧法对饱和炭再生5 h,每小时取出一定的活性炭进行性能指标评价,结果如图5所示。由图5中可以看出,随着再生时间的延长,活性炭的四氯化碳吸附率逐渐增大,碘吸附值增大,COD值逐渐减小,直到3 h时趋于稳定,说明活性炭的吸附能力增强,之前吸附的有机物有所减少。

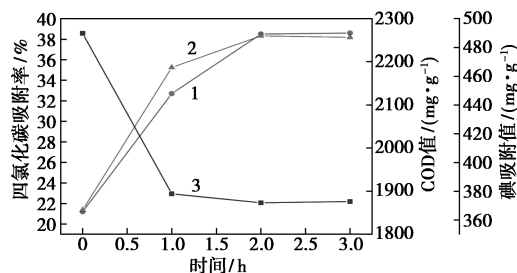


1—四氯化碳吸附率;2—碘吸附值;3—COD值

图5 臭氧法再生活性炭的结果

2.3 芬顿试剂法再生

在H₂O₂与Fe²⁺摩尔比为20:1、pH为3.0、H₂O₂浓度为120 mmol/L、再生温度为25℃、再生时间为1~3 h的条件下,考察再生时间对活性炭再生的影响,结果如图6所示。由图6中可以看出,活性炭的四氯化碳吸附率逐渐增大,碘吸附值增大,COD值逐渐减小,直到2 h时活性炭的再生效果已经超过臭氧再生效果。随着再生时间的延长,芬顿试剂中H₂O₂的浓度逐渐减小,产生·OH的含量也逐渐减小,饱和炭吸附的有机物与·OH接触机会变少,导致反应速率逐渐变慢。

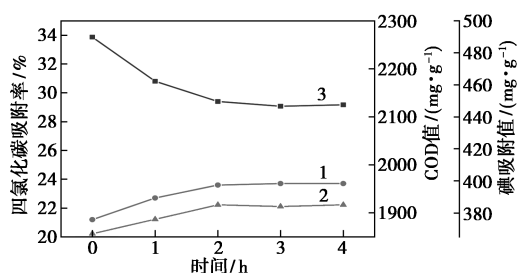


1—四氯化碳吸附率;2—碘吸附值;3—COD值

图6 芬顿试剂法再生活性炭的结果

2.4 加热再生

将饱和炭在 100℃ 下用 N₂ 吹扫 4 h, 每个小时取出一定的活性炭进行活性炭的性能指标评价, 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 加热法再生饱和炭 4 h, 活性炭的四氯化碳吸附率、碘吸附值和 COD 值都没有明显变化, 说明加热法对油烟的去除很难。



1—四氯化碳吸附率; 2—碘吸附值; 3—COD值

图 7 加热法再生活性炭的结果

2.5 3种再生方法的对比

根据国标测得新炭、饱和炭和再生炭的碘吸附值和 COD 值如表 4 所示。

表 4 活性炭的碘吸附值和 COD 值

种类	碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	COD值/(mg·g ⁻¹)
新炭	495	1819
饱和炭	367	2266
再生炭 I	483	1886
再生炭 II	488	1873
再生炭 III	385	2125

由表 4 可知, 新炭的碘吸附值最大, 活性炭吸附性能好, 吸附油烟后碘吸附值减小, 3 种方法再生后的活性炭碘吸附值又增大, 其中再生炭 I 和再生炭 II 的碘吸附值明显增大, 再生效果较好。新炭吸附油烟后, 有机物增加, COD 值变大, 3 种方法再生后 COD 值减小, 其中再生炭 I、再生炭 II 和新炭的 COD 值最接近。

若定义活性炭的再生率 = (再生炭的四氯化碳吸附率/新炭的四氯化碳吸附率) × 100%, 根据国标测得新炭的四氯化碳吸附率为 47.4%, 3 种方法的再生效果如表 5 所示。

表 5 不同再生方法的再生效果

	臭氧法	芬顿试剂法	加热法
再生时间/h	3	2	3
再生率/%	65.8	81.3	50.1

由表 5 可知, 芬顿试剂的再生率为 81.3%, 远远超过臭氧法和加热法, 而且再生时间最短。综上所述, 芬顿试剂再生效果最好, 臭氧法次之, 加热法最差。

3 结论

(1) 采用颗粒活性炭进行油烟吸附, 通过红外、GC-MS、元素分析证明活性炭上吸附了低碳烯烃、烷烃和羰基化合物。与新炭相比, 饱和炭的四氯化碳吸附率下降, 碘吸附值减小, COD 值增大。

(2) 通过 3 种方法对饱和炭进行再生, 芬顿试剂的再生效果最好, 再生率为 81.3%, 再生时间为 2 h; 臭氧法再生效果一般, 再生时间比较长; 加热再生法效果最差。由于臭氧发生器产生的含量偏低, 导致臭氧再生效果不如芬顿试剂再生效果好。

参考文献

- [1] 魏玉滨, 路琳, 刘欣. 负载 MnO₂ 的蜂窝活性炭对油烟中细颗粒物和 VOCs 去除效果的初步探究[J]. 广东化工, 2019, 46(24): 43-45.
- [2] 郑云丽. 活性炭吸附—微波紫外再生处理乙硫醇臭气的工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [3] 郑双. 活性炭吸附间硝基苯磺酸钠及其微波紫外无害化再生研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [4] 郑婧, 乔俊莲, 林志芬. 活性炭的改性及吸附应用进展[J]. 现代化工, 2019, 39(S1): 53-57.
- [5] 孙涛, 蔡昱, 张云. 餐饮废气颗粒物排放特征及环境影响研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(11): 257-258, 281.
- [6] 吴军良, 尹华强, 刘勇军, 等. 活性炭纤维在环境保护中的应用及前景[J]. 环境工程学报, 2001, 2(4): 65-71.
- [7] 赖建军, 杨旋, 蔡政汉, 等. 基于超声—微波耦合的机械力化学方法再生活性炭[J]. 化工时刊, 2020, 34(2): 8-11, 31.
- [8] 王小平, 肖鹤. Fenton 氧化在废活性炭再生中的应用研究[J]. 应用化工, 2019, 48(11): 2632-2635.
- [9] 王燕, 邹吕熙, 茆林凤, 等. UV/O₃-Na₂S₂O₈ 处理活性炭再生冷凝废水效能及机理[J]. 环境工程, 2020, 38(7): 38-44.
- [10] 胡莹. 活性炭再生技术研究与发展[J]. 煤炭与化工, 2018, 41(4): 136-139.
- [11] 伏晓林, 贾彪, 王占鑫, 等. 活性炭再生方法及其在水处理中的应用研究进展[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(3): 1-5.
- [12] 张德莉, 黄应平, 罗光富, 等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 121-127.
- [13] 姜贵清, 裴翠珍, 张磊, 等. 蒸发浓缩—光芬顿氧化法处理炼油厂废碱水研究[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(6): 29-32.
- [14] 贾文娟, 汪芬, 王明铭, 等. 臭氧对二级出水中溶解性有机物的氧化特性[J]. 南水北调与水利科技, 2019, 17(6): 113-120.
- [15] Li Z P, Liu F, You H, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coal chemical industry wastewater using the catalytic ozonation process combined with a gas-liquid-solid internal circulating fluidized bed reactor[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(7/8): 1931-1941.
- [16] 冯婕, 王崇, 酆和生. Fenton 试剂氧化—活性炭吸附处理炼油厂循环水排污水[J]. 化工环保, 2012, 32(4): 343-346.
- [17] Mónica S.F. Santos, Alves A, Madeira L M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175(none): 279-290.
- [18] Behnajady M A, Modirshahla N, Ghanbary F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process[J]. J Hazard Mater, 2007, 148(1/2): 98-102.
- [19] 史纯珍, 姜锡, 姚志良, 等. 烹饪油烟羰基化合物排放特征[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1376-1380. ■