

类 Fenton 氧化辅助超声法 在废活性炭再生脱硫中的应用

任欣然, 赵 华, 李会鹏*, 白颖琪

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 使用类 Fenton 氧化辅助超声的方法对废生物基活性炭进行再生, 并对其脱硫效果进行了详细的研究, 考察了超声时间、超声波功率、类 Fenton 试剂 pH 和 H_2O_2 的加入量对活性炭再生率的影响, 并通过比表面积与孔隙度分析 (BET)、X 射线衍射分析 (XRD) 等表征手段探索活性炭再生前后比表面积、表面化学性质等变化规律。研究表明, 类 Fenton 氧化辅助超声再生废活性炭能够有效提高其再生率, 使再生率从 24.19% 提高到 64.5%。当超声时间为 50 min, 超声波功率为 80 W, pH 为 5、 H_2O_2 的加入量为 0.3 mL 时, 再生活性炭具有最佳脱硫效果。经过再生后的废活性炭, 比表面积从 318.48 m^2/g 增加到 326.37 m^2/g , 表面含氧官能团增多, 提高了废活性炭的脱硫率。

关键词: Fenton 试剂; 活性炭; 再生; 超声波

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0147-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.027

Application of Fenton-like oxidation assisted ultrasound method in regeneration desulfurization of waste activated carbon

REN Xin-ran, ZHAO Hua, LI Hui-peng*, BAI Ying-qi

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Fenton-like oxidation assisted ultrasound method is utilized to regenerate waste bio-based activated carbon, and the desulfurization effect of regenerated activated carbon is studied in detail. In the process of Fenton-like oxidation assisted ultrasound regeneration, the impacts of ultrasonic time, ultrasound power, pH value of Fenton-like reagent and H_2O_2 dosage on the regeneration rate of activated carbon are explored. The changes in specific surface area and surface chemical properties of activated carbon before and after regeneration are studied by means of BET and XRD. The study results show that Fenton-like oxidation assisted ultrasound regeneration can effectively improve the regeneration rate of waste activated carbon from 24.19% to 64.5%. The regenerated activated carbon presents the best desulfurization effect when the ultrasonic time is 50 min, ultrasound power is 80 W, pH is 5 and H_2O_2 dosage is 0.3 mL. After regeneration, the specific surface area of activated carbon increases from 318.48 m^2/g to 326.37 m^2/g , and the oxygen-containing functional groups on the surface increases, which improves the desulfurization rate of activated carbon.

Key words: Fenton reagent; activated carbon; regeneration; ultrasonic wave

随着经济社会的发展, 汽油在人类的生活中占据了重要地位。汽油中的硫化物主要以噻吩化合物及其衍生物的形式存在。一旦燃烧, 这些排放物不仅会抑制汽车工业中使用的三元催化剂, 还会成为酸雨的前体。因此, 脱除汽油中的噻吩类化合物是研究的热点^[1-2]。

活性炭是具有高比表面积和发达孔隙结构的碳材料制品, 具有优异的吸附性能和良好的稳定性^[3]。生物质作为一种极具潜力的可再生资源, 来源丰富, 具有价格低廉、热稳定性高、碳含量高和孔隙结构发达等特点^[4], 在限氧或绝氧条件下高温炭

化, 可以制备具有较为稳定结构的生物炭^[5]。吸附脱硫技术是非加氢脱硫技术中的一个重要分支, 主要是利用活性炭等多孔物质或负载在无机载体上的金属通过物理或化学吸附作用去除硫化化合物的工艺过程^[6]。

饱和吸附后的废活性炭被丢弃, 在资源上是一种浪费, 并且也是一种环境污染。所以, 对于废弃活性炭的回收也是十分必要的。活性炭再生是一个再活化的过程, 将活性炭孔隙和表面的污染物去除, 使其恢复吸附性能^[7]。

超声波再生是一种很有前途的技术, 具有安全、

收稿日期: 2024-10-25; 修回日期: 2025-06-09

基金项目: 辽宁省教育厅项目 (LJKMZ20220721)

作者简介: 任欣然 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为催化剂脱硫再生, 3086634227@qq.com; 李会鹏 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为柴油性质及催化剂脱硫, 通讯联系人, fslhp@sina.com。

清洁和节能等优点,并且能够解吸多种化学物质。但单一超声波存在反应温度难以控制、对仪器具有依赖性等缺点,导致再生率不太稳定,波动较大^[8]。

H_2O_2 和 Fe^{2+} 组合而成的试剂称为 Fenton 试剂,由这种试剂引发的氧化反应称为 Fenton 反应。作为一种温和条件下的氧化再生技术,在氧化剂(主要是 H_2O_2) 和不同种类的催化剂存在下进行的实验。与其他氧化方法相比,具有易操作、试剂易得、反应快、处理时间短、可在室温下操作等优势。然而,该技术仍存在一些需解决的问题,Fenton 反应是利用 H_2O_2 在铁的存在下产生羟基自由基,但 H_2O_2 利用率低,且产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的寿命极短,利用不充分。若想要继续生成 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质,则必须不断投加 Fe^{2+} ,从而增加运行成本^[9]。

由于二氧化铈(CeO_2)具有储存释放氧的能力,以及 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 之间的氧化还原循环能力,使 Ce 能够代替 Fe 组成类 Fenton 试剂。采用类 Fenton 氧化辅助超声法再生废活性炭,这种方法有效提高了 $\cdot\text{OH}$ 的产率,进而提高了 H_2O_2 的利用率,并通过促进 Ce^{3+} 的还原,使体系内的 Fenton 反应单元效率提高^[10]。同时,类 Fenton 氧化辅助超声技术也有效降低了超声处理技术的能耗,最大程度上发挥二者的优势。Dai 等^[11]使用超声波-Fenton 试剂来脱除柴油中的硫化物,体系中氧化脱硫率可达到 95.6%,证实了对氧化脱硫反应具有明显的促进作用。Shen 等^[12]利用 Fenton 氧化法对废粉状活性炭进行再生,实现粉状活性炭的重复利用,再生率稳定在 65.6%左右。

本文通过实验制备负载金属的生物基活性炭,探讨类 Fenton 氧化辅助超声法再生活性炭的条件及效果,分析再生前后比表面积及含氧官能团的变化和再生过程中可能产生的机理,从而为类 Fenton 辅助超声再生活性炭提供一定的依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸(质量分数为 70%)、盐酸(质量分数为 36%)、二苯并噻吩、六水硫酸铈、正庚烷、碘化钾和冰乙酸均为分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司;双氧水(质量分数为 30%),化学纯,天津市大茂化学试剂有限公司;核桃壳粉末,购自河北绿岭果业有限公司。

LTKC-4-12A 型可编程节能型管式电炉,杭州蓝天化验仪器厂;PHS-3C 型雷磁 pH 计,上海浦春

计量仪器有限公司;RPP-200A 型微库仑测定仪,泰州市中环分析仪器有限公司;KQ-250B 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。D/max-2400 型 X-射线衍射仪,日本理学公司;Nicolet 360 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 nicolet 公司;JEM-2010 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社公司;ASAP2010 型氮气吸附-脱附测定仪,美国麦克公司。

1.2 方法

1.2.1 活性炭的制备

由于核桃壳粉中的杂质会影响实验结果,因此先对其进行处理。使用乙醇进行清洗,置于烘箱中干燥。将处理好的核桃壳粉放入坩埚,移入管式炉中,于 400℃ 下加热煅烧,制得活性炭。

接着使用两步法改性活性炭,先使用质量分数为 10% 的低浓度硝酸浸渍活性炭,抽滤干燥后,于管式炉 800℃ 下煅烧活化,然后再使用浓度为 0.1 mol/L 的六水硝酸铈溶液浸渍,将溶液在 80℃ 下搅拌直至粘稠,放入烘箱干燥,再放入管式炉中于 500℃ 下煅烧,最后将活性炭用密闭的容器储存备用。

1.2.2 模拟油的配置

以正庚烷作为溶剂,二苯并噻吩为溶质,配置溶液中硫浓度为 200 mg/L 的模拟油,模拟油配制公式如下:

$$\text{硫含量} = [(\text{二苯并噻吩质量} \times 97\%) / (\text{二苯并噻吩质量} + \text{正庚烷质量})] \times (32.08 / \text{二苯并噻吩分子质量}) \times 10^6 \quad (1)$$

该实验采用的是泰州市中环分析仪器有限公司生产的 RPP-200A 型微库仑测定仪,载气为氮气和氧气,裂解管设置温度为 650℃ 和 850℃,电解池避光存放,仪器每次进样不超过 0.24 μL 。

1.2.3 活性炭脱硫率的测定

称取改性前后的核桃壳基活性炭各 0.2 g,分别将活性炭加入到 10 mL 的模拟油中,在室温下静置吸附,每隔一定的时间取少量上层清液,直至达到吸附平衡。吸附完成后使用 0.45 μm 微孔滤膜,真空泵过滤得到测试样品。通过微库仑仪注入上层清液,计算脱硫率数值,公式如下:

$$w = (a_i/a_o) \times 100\% \quad (2)$$

式中: w 为活性炭的脱硫率,%; a_o 为未吸附的模拟油中硫的浓度,mg/L; a_i 为活性炭吸附后溶液中硫的浓度,mg/L。

1.2.4 再生实验

将上文制备好的活性炭放入硫浓度为 200 mg/L

的模拟油中,浸泡 24 h 后,得到废活性炭,作为再生脱硫实验的原料。将 0.5 g 废活性炭粉末分散在水溶液中,改变单因素条件,在不同的 pH、 H_2O_2 加入量、超声的时间和频率等条件下进行实验,观察上述条件对于再生率的影响,并使用微库仑仪测量模拟油中硫含量来计算活性炭的吸附量。

1.2.5 活性炭的再生率

使用微库仑仪测量活性炭吸附前后模拟油中硫含量的多少来计算活性炭的吸附量,从而得到活性炭的吸附量。根据下面的公式可以计算出活性炭的再生率:

$$W = (bi/bo) \times 100\% \quad (3)$$

式中:W 为活性炭的再生率,%; bo 为新鲜活性炭的吸附量,mg/L; bi 为再生活性炭的吸附量,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 废活性炭再生工艺条件研究

2.1.1 超声时间对于再生率的影响

在试管中加入 0.5 g 废活性炭和 10 mL 蒸馏水,置入超声波清洗器中,保持温度恒定,选择不同的超声时间进行再生反应。将得到的再生数据与新鲜活性炭数据比较,得到废活性炭再生率。

从图 1 可知,随着超声时间增加,废活性炭的再生率也随之增加,最后在超声 50 min 时,达到了最佳再生率为 55.2%。之后再增加超声时间,废活性炭再生率下降。原因是再生一定时间后,废活性炭表层较易超声“空化”的部位基本达到新的平衡^[13],超声时间的延长对再生率的提高已不明显。

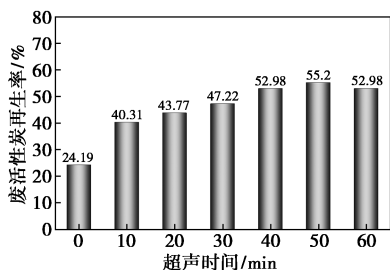


图 1 超声时间对活性炭再生率的影响

2.1.2 超声功率对再生率的影响

在试管中加入 0.5 g 废活性炭和 10 mL 蒸馏水,放入超声波清洗器中,保持温度恒定、超声时间一致。其后选择 4 种不同的超声功率,分别是 40、60、80、100 W。在不同的超声功率下进行再生反应,将再生后的活性炭进行吸附脱硫实验,得出数据后再与新鲜活性炭进行比较,得到其再生率,实验结

果如图 2 所示。

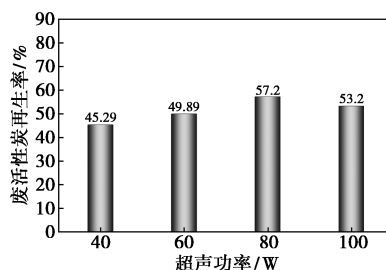


图 2 超声功率对活性炭再生的影响

由图 2 可知,随着超声功率增加,活性炭的再生率也随着提高,超声功率为 80 W,活性炭的再生率达到了 57.2%。之后随着超声功率增加,再生率略微减小。其原因是随着超声功率的增大,会伴随着更多的空化的情况发生,空化主要是微小气泡的成核、生长和内爆坍塌,在极小的时空尺度上产生强烈的能量集中。超声有利于在空化泡瞬间坍塌过程中气体和蒸气分子的解离并产生氧化自由基,氧化自由基随后与二苯并噻吩反应生成砷和亚砷,促进了活性炭的再生^[14]。然而,随着超声功率提高,高压激波和高速微射流破坏活性炭结构,对活性炭吸附能力造成了损害。所以当超声功率过高时,相比于正常情况下再生的效果,反而不利于其再生。因此,本研究中的超声实验采用的超声功率为 80 W。

2.1.3 pH 对再生率的影响

类 Fenton 氧化反应来再生活性炭,通过负载 CeO_2 的核桃壳基生物炭表面上的 Ce^{3+} 来代替 Fe^{2+} 离子来进行实验。

H_2O_2 (30%) 投加量为 0.3 mL,然后向试管中加入 10 mL 蒸馏水,调节溶液 pH 分别为 2、3、4、5、6,在恒温条件下,以 80 W 的超声功率超声 50 min 进行再生实验,随后进行吸附试验,计算再生率,结果如图 3 所示。

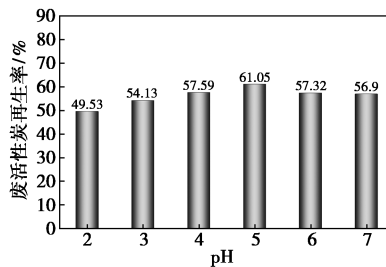


图 3 pH 对再生率的影响

由图 3 可知,在类 Fenton 超声再生活性炭的反应体系中,随着 pH 的增大,活性炭的再生率呈现先升高后降低的趋势。当 pH 为 5 时,废活性炭的再

生效果最好,再生率达到了 61.05%。当 pH 较低时,强酸的环境下 H^+ 浓度过高, H^+ 会与溶液中的羟基自由基 $\cdot OH$ 发生反应,消耗了部分的 $\cdot OH$,降低了溶液中的 $\cdot OH$ 浓度,另外过量的 H^+ 还会抑制 Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} 的过程,从而使类 Fenton 反应的效果变差。当 pH 超过 5 时,溶液中的 H^+ 浓度降低,再生结束后溶液中出现了悬浮物,是由于 Ce^{3+} 与 H_2O_2 反应生成 $Ce(OH)_3$ 沉淀,严重影响了 Ce^{3+} 催化 H_2O_2 生成羟基自由基的效率,使活性炭的再生率降低^[15]。因此在本实验中,Fenton 试剂再生活性炭的最佳 pH 是 5。

2.1.4 H_2O_2 的投加量对再生率的影响

直接将废活性炭加入到 10 mL 的蒸馏水中,固定溶液的 pH 为 5,分别向试管中加入 0.1、0.2、0.3、0.4 mL 的 30% H_2O_2 溶液,在温度恒定的情况下,于 80 W 超声功率下处理 50 min,将再生后的活性炭进行吸附实验,计算再生率,结果如图 4 所示。

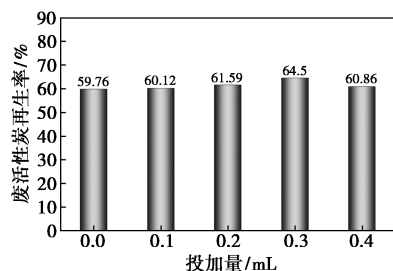


图 4 H_2O_2 的投入量对于活性炭再生的影响

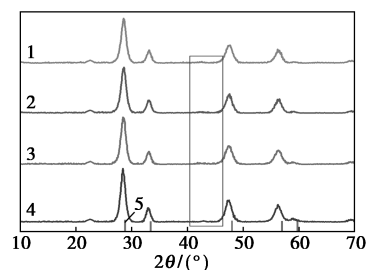
由图 4 可知,当 Ce^{3+} 离子加入量不变时,活性炭的再生率随着 H_2O_2 加入量的增加而增加,效果最好的是加入 0.3 mL H_2O_2 再生的活性炭,再生率达到 64.5%,再继续增加 H_2O_2 的量,可以看出活性炭的再生率开始下降。这是由于 Ce^{3+} 可以催化 H_2O_2 分解生成羟基自由基 $\cdot OH$ ^[16],前期 Ce^{3+} 充足,随着 H_2O_2 的投加量的增加,活性炭的再生速率加快,继续增加 H_2O_2 的投加量,由于过量的 H_2O_2 与 Ce^{3+} 反应生成沉淀且羟基自由基可能会互相发生反应而产生淬灭^[17],所以活性炭的再生率随着 H_2O_2 投入量的增加而降低。因此,从图中可以得出,本实验 H_2O_2 最佳的投加量为 0.3 mL。

2.2 再生前后活性炭表征结果分析

2.2.1 再生前后活性炭的 X 射线衍射(XRD)表征分析

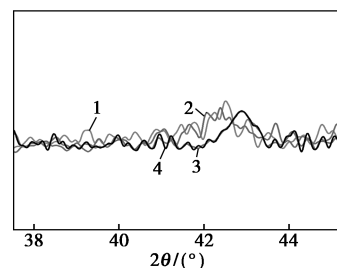
图 5 是使用 XRD 表征来观察类 Fenton 辅助超声再生活性炭的变化。从图中可以看出在 2θ 为 25° 和 43° 附近处有都有一个小峰,它们分别对应石

墨微晶的(002)和(100)晶面,表明制备的炭材料均为无定形结构^[18]。通过和标准卡片对比,可以看出,所有样品都具有归属于 CeO_2 的特征衍射峰,并且没有观察到其他物质的峰谱,废活性炭再生前后的结构都没有发生改变。



1—类 Fenton 法-超声再生活性炭;2—超声再生活性炭;
3—饱和活性炭;4—新鲜活性炭;5— CeO_2 (PDF#97-019-2225)

(a) 再生前后活性炭的 XRD 谱图



1—类 Fenton 法-超声再生活性炭;2—超声再生活性炭;
3—饱和活性炭;4—新鲜活性炭

(b) 再生前后活性炭(100)晶面峰放大图

图 5 再生前后催化剂的 XRD 图

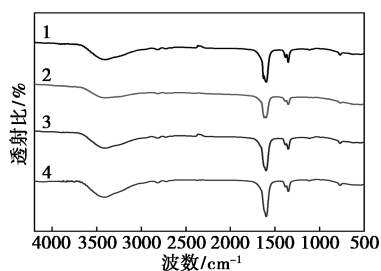
从图 5 可知,新鲜活性炭的 CeO_2 的衍射峰是最尖锐的,活性炭在吸附再生后,衍射峰开始变宽变平滑,说明再生后活性炭中 CeO_2 浓度有所减少,是由于金属铈与噻吩的 S 形成 M-S 键,促进了硫化学键的断裂, CeO_2 与二苯并噻吩发生了反应,造成活性炭表面上 CeO_2 的浓度减小^[19],并且类 Fenton 超声再生会使 Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} ,进一步减少 CeO_2 的浓度。

通过以上分析,我们推测类 Fenton 氧化辅助超声再生废活性炭不会改变活性炭的结构,但是会消耗负载在活性炭上的 CeO_2 ,来产生更多的羟基自由基,提高废活性炭的再生率。

2.2.2 再生前后活性炭的表面化学性质分析

采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对新鲜、废、超声再生及类 Fenton 超声法再生活性炭样品的表面含氧官能团进行测定,结果如图 6 所示。所有活性炭在 3370 cm^{-1} 处都有一个明显的峰,是由于 $-OH$ 伸缩振动所致。 2823 cm^{-1} 处的特征峰对

应—CH₃、—CH₂ 或 C—H 键的伸缩振动。1 629 cm⁻¹ 处为羧基—COOH 吸收峰,这表明经过硝酸的氧化作用增加了活性炭表面的含氧官能团。1 347 cm⁻¹ 处的峰是 C=O 拉伸振动和双键碳氧基的特征峰。1 110 cm⁻¹ 处的峰值归因于 C—O 拉伸振动。这些峰是无定形碳的特征^[20]。



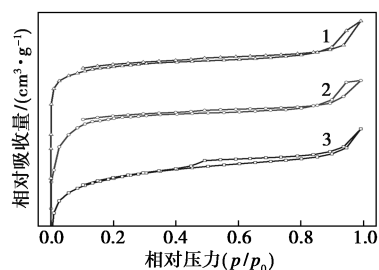
1—新鲜活性炭;2—废活性炭;3—超声法再生活性炭;
4—芬顿超声法再生活性炭

图6 再生前后活性炭的 FT-IR 分析谱图

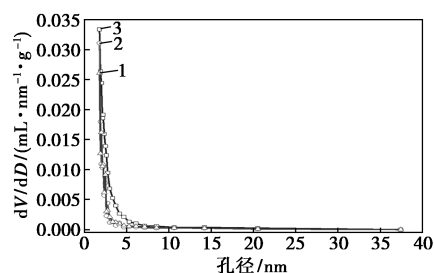
从图6可以看出,活性炭进行吸附后,所有的官能团的特征峰都变宽变矮,这是因为噻吩类化合物中,噻吩环上原子的电负性较大,可与酸性基团的羟基发生氢键作用,所以表面含氧官能团减少。经过类 Fenton 辅助超声法再生活性炭后,其表面含氧官能团明显增多,因为总酸性基团增加,所以吸附能力也随之增加,再生效果明显加强,明类 Fenton 超声法可能改变了活性炭表面的官能团数量,FT-IR 结果表明自由基的氧化作用促进了活性炭高效再生^[21]。

2.2.3 再生前后活性炭的 BET 表征分析

为了探究活性炭再生前后类 Fenton 辅助超声法对其孔结构和比表面积的影响,采用 BET 对样品进行分析,结果如图7(a)所示,3条氮吸附等温线是典型的IV型等温线,属于中孔吸附材料的毛细凝聚的体系,且其吸附-解吸等温线不可逆,说明存在微孔。由图7(b)可知,再生前后的活性炭都在2~50 nm 之间的介孔区域分布,进一步印证了 N₂ 吸附-脱附等温线得出的结论^[22]。



(a) 再生前后活性炭的 N₂ 吸附等温线



(b) 再生前后活性炭的孔结构分布图

1—再生活性炭;2—废活性炭;3—新鲜活性炭

图7 再生前后活性炭的 BET 谱图

由孔结构参数(表1)可知,活性炭吸附模拟油中的噻吩后,二苯并噻吩吸附在活性炭的孔隙中,导致比表面积从 507.77 m²/g 减小到 326.37 m²/g,孔径从 3.73 nm 减小到 1.90 nm。经过类 Fenton 超声法后,从表中可以看出比表面积和孔径孔容都有所增大,但微孔孔容减小。以上结果表明,再生活性炭微孔体积有了恢复,并且增加了中孔和大孔,使总孔容增加,微孔孔容减小。这主要是由于再生过程中发生的空化效应,由空化气泡破裂引起的微射流或高压微流可以重新抛光生物活性炭的表面孔隙^[23]。

表1 再生前后活性炭的孔隙结构参数

活性炭	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)
新鲜	507.770	3.729	0.2340	0.1874
废	318.482	1.903	0.1553	0.1244
再生	326.367	5.237	0.1559	0.1239

综合以上讨论结果,使用类 Fenton 辅助超声法再生可以清除活性炭的堵塞孔隙,并形成一些新的孔隙,使再生后活性炭的平均孔径较废活性炭明显增大,且较新鲜活性炭平均孔径也有增加。再生后的活性炭也增加了比表面积,使表面活性位数量增加,促进再生后活性炭的吸附,增大了活性炭的再生率。

2.2.4 再生前后活性炭的形貌分析

为了观察类 Fenton 辅助超声法再生前后活性炭表面形貌的变化,采用扫描电子显微镜(SEM)分析其形貌,测试结果如图8所示。图8(a)是新鲜活性炭的形貌结构,可以看到活性炭拥有一个明显的块状结构,且表面平滑,有孔道分布在活性炭表面。图8(b)是吸附二苯并噻吩后的废活性炭,相较于新鲜活性炭,废活性炭表面变的粗糙,孔隙几乎消失,更多的小颗粒状物质附着于废活性炭表面,这说明二苯并噻吩已经被活性炭充分吸收。图8(c)是使

用类 Fenton 超声法再生后的活性炭表面。与废活性炭相比可以看出,再生后的活性炭表面重新变的光滑,且出现了新的孔道结构,附着于活性炭表面的小颗粒状物质减少,但是相比于新鲜活性炭还是有所增加。

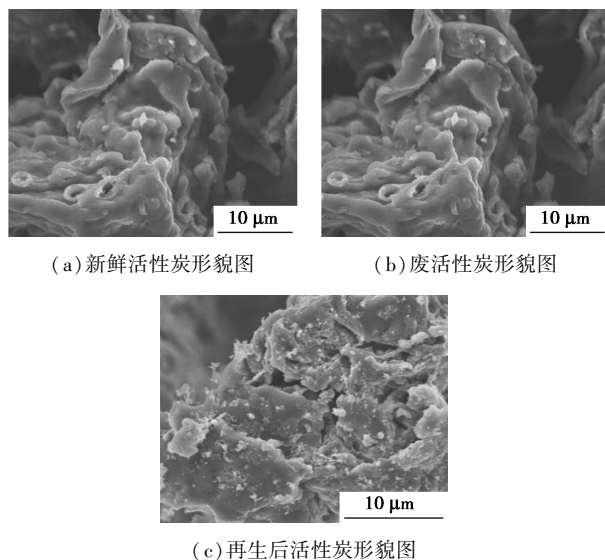


图 8 再生前后活性炭的表面形貌图

在类 Fenton 氧化辅助超声再生之前,吸附后的废活性炭表面已经整合,孔隙中出现了许多二苯并噻吩晶体,再生后,活性炭孔隙中的小颗粒硫化物明显减少,说明类 Fenton 对活性炭的氧化再生效果显著。但是再生后的活性炭表面出现的白色颗粒沉淀,与新鲜活性炭相比更多,这些颗粒推测为类 Fenton 工艺中形成的 Ce^{3+} 化合物沉积在活性炭表面^[24],并且再生后活性炭的孔隙中仍有残留物积累,导致其吸附能力下降,达不到新鲜活性炭的脱硫效果。超声会使活性炭出现磨损和碰撞,导致表面缺陷增加,然而,活性炭具有较高的强度和硬度,对内部结构影响不大^[25],因此,再生后的活性炭出现了更多的孔道结构。

通过以上结果发现,再生前后的废活性炭形貌

表 2 吸附动力学拟合参数

	浓度/ ($mg \cdot g^{-1}$)	$Q_{实}/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	拟一级			拟二级		
			$q_e/(mg \cdot L^{-1})$	K_1	R^2	$q_e/(mg \cdot L^{-1})$	K_1	R^2
新鲜	200	197.16	164.54	0.0297	0.8991	182.15	0.000256	0.999
饱和	200	41.54	33.12	0.0972	0.1125	34.57	0.005370	0.995
超声再生	200	93.84	70.11	0.0126	0.7797	82.44	0.000186	0.894
Fenton 超声	200	99.63	79.75	0.0134	0.8309	96.43	0.000159	0.941

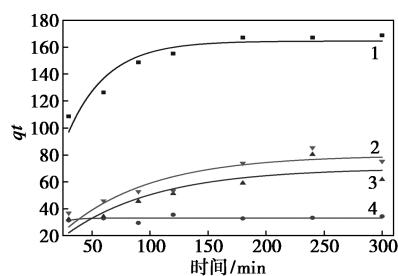
2.4 类芬顿试剂辅助超声再生机理分析

根据再生活性炭的实验以及表征结果,综合分

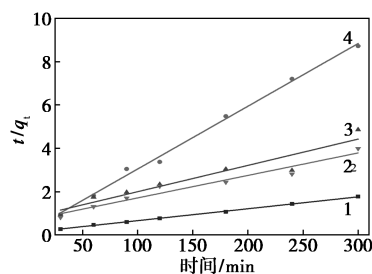
析后推测类 Fenton 超声氧化再生活性炭的再生机理。通过表征可以观察到废活性炭孔道堵塞,活性

2.3 活性炭吸附脱硫动力学分析

改性活性炭对二苯并噻吩的吸附过程的拟一级和拟二级动力学模型拟合对比结果见图 9,拟合相关系数见表 2。从对比结果可以看出,在初始浓度恒定的情况下,活性炭吸附过程中拟一级吸附动力学拟合相关系数 R^2 均小于拟二级吸附动力学拟合相关系数 R^2 ,且拟二级吸附动力学计算所得的理论平衡吸附量 q_e 更接近实际吸附量,表明吸附过程更符合拟二级吸附动力学模型,所以吸附速率受改性活性炭表面转移至孔道内的化学转移速率限制,同时受活性炭的活性位数目和活性炭的层状结构共同控制^[26]。



(a) 拟一级活性炭吸附动力学曲线



(b) 拟二级活性炭吸附动力学曲线

1—新鲜活性炭;2—芬顿超声再生活性炭;
3—超声再生活性炭;4—饱和活性炭

图 9 活性炭吸附动力学曲线

析后推测类 Fenton 超声氧化再生活性炭的再生机理。通过表征可以观察到废活性炭孔道堵塞,活性

位数目减少造成吸附性能下降。

超声产生的高速微射流或高压微气流使气泡破裂,使再生活性炭比废活性炭有了更大的孔径和更多的表面活性位数量,通过动力学可知吸附受活性位点和层状结构影响,增大的比表面积和活性位点使吸附性能增强。并且射流或微流的冲击可以直接影响活性炭表面,解吸吸附的化合物,使活性炭的吸附性能加强^[27]。

比起单纯的超声,通过类 Fenton 氧化辅助超声法再生活性炭后,二者可以起到协同作用。超声促使金属离子还原^[28],使其与 H_2O_2 反应,能够产生更多的羟基自由基 $\cdot OH$,同时类 Fenton 试剂可以增强超声的空化效应,产生更多的 OH 。反应中的 $\cdot OH$ 自由基与二苯并噻吩快速反应生成砷或亚砷^[29],如图 10 所示。形成砷或亚砷后,在短时间内恢复部分吸附能力,使原本的废活性炭可以重新吸附二苯并噻吩。

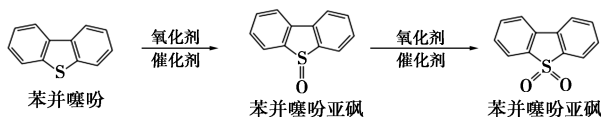
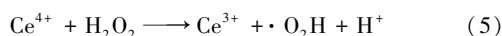
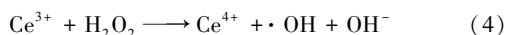


图 10 二苯并噻吩转化成亚砷

并且本实验使用 Ce^{3+} 代替 Fe^{2+} ,来完成类 Fenton 氧化的反应。改性后的活性炭表面上存在 CeO_2 ,研究表明 Ce 离子能够通过 Ce^{3+}/Ce^{4+} 间的氧化还原循环与过氧化氢相互作用产生羟基自由基和超氧自由基^[1],其中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 的循环机制公式^[30]为:



所以由于 Ce^{3+}/Ce^{4+} 可以相互循环转化,避免了加入大量铁离子造成浪费,节省了预算。

综上,类 Fenton 试剂可以增强超声的空化效应,产生更多的 OH 自由基,增强的空化效应还可增加催化剂的表面活性位点^[31],促进金属离子的再生。类 Fenton 试剂与超声产生协同作用,产生更多的自由基,使再生加快,效果增强,并且减少了金属离子的浪费。

3 结论

(1)类 Fenton 氧化辅助超声法通过氧化分解吸附在活性炭孔道上的二苯并噻吩,使其氧化为砷和亚砷,达到活性炭再生的目的。通过单因素实验确定活性炭再生的最佳反应条件为:超声功率为

80 W,反应 pH 为 5, H_2O_2 (30%)的投加量为 0.3 mL。

(2)通过表征分析得知,类 Fenton 氧化辅助超声法再生前后不会改变活性炭结构,再生处理后的活性炭表面酸性基团的数量有显著增加,表明再生过程中活性炭表面部分被氧化,促进了活性炭的再生。再生后比表面积增大,孔容增加,表明类 Fenton 超声法清除活性炭的堵塞孔隙,并形成一些新的孔道,整体结构没有发生变化。

(3)综合分析后推测再生过程可能为超声产生 $\cdot OH$,并促进类 Fenton 试剂中金属离子的再生, CeO_2 与 H_2O_2 发生类 Fenton 反应产生 $\cdot OH$,同时增强超声的空化效应,产生更多的 OH 和表面活性位点,超声与类 Fenton 试剂产生协同作用,促进 $\cdot OH$ 自由基与二苯并噻吩快速反应生成砷或亚砷,使活性炭可以重新吸附。

参考文献

- [1] Flores R, Rodas A, Gasperin R. Oxidative desulfurization of diesel fuel oil using supported Fenton catalysts and assisted with ultrasonic energy[J]. *Petroleum Science*, 2019, 16(5): 1176-1184.
- [2] Cao X, Li X P, Jiang J, et al. Preparation of flower-like cobalt molybdate and its aerobic oxidation desulfurization performance[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2024, 44(2): 14-21.
- [3] Zhang S P, Jian W W, Ma D Z, et al. Research progress of adsorption properties of carbon adsorbents for VOCs[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2021, 41(1): 30-36.
- [4] 黄坤, 许明, 吴秀娟, 等. 生物质活性炭的制备与微结构特性调控研究进展[J]. *化工进展*, 2024, 43(5): 2475-2493.
- [5] Odetoeye T E, Abu Bakar M S, Titiloye J O. Pyrolysis and characterization of Jatropha curcas shell and seed coat[J]. *Nigerian Journal of Technological Development*, 2019, 16(2): 71.
- [6] 周广林, 张钊, 刘世成, 等. 活性炭基 Cu-Cr 吸附剂的制备及脱 COS 性能的研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2022, 35(1): 56-62.
- [7] Ji Z W. Comparison of several kinds of activated carbon regeneration technology[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2017, 36: 195-196.
- [8] Liu X Y, Ouyang P. Research progress on ultrasonic regeneration of adsorbent materials[J]. *Materials Report*, 2016, 30(11): 110-115.
- [9] Wang Z Z. Study on the method of promoting the degradation of tetracycline in fenton system[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2023.
- [10] Gogate P R. Cavitation: An auxiliary technique in wastewater treatment schemes[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(3): 335-358.
- [11] Dai Y C, Qi Y T, Zhao D Z. Oxidative desulfurization of diesel with ultrasonic-fenton reagent[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2007, 38(1): 34-38.

- [12] Shen L, Wang W, Li T, *et al.* Powdered activated coke for COD removal in the advanced treatment of mixed chemical wastewaters and regeneration by Fenton oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 631–638.
- [13] Wang S F. Tentative researches on regeneration of active carbon using ultrasonic method [J]. *China Water Wastewater*, 1998, 14(2): 24.
- [14] Margeta D, Grcic I, Papic S, *et al.* Impact of ultrasound application on oxidative desulphurization of diesel fuel and on treatment of resulting wastewater [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37: 293–299.
- [15] Ma L, Wu Z M, He M Y, *et al.* Experimental study on fenton oxidation regeneration of adsorbed toluene saturated activated carbon [J]. *Environmental Technology*, 2022, 43: 524–533.
- [16] 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.
- [17] Wang X D, Li L H, Zhang J S, *et al.* Preparation of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ and its Fenton-Like photocatalytic properties [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2021, 41(2): 32–36.
- [18] 陈妹琼, 郭文显, 肖红飞, 等. 柚子皮基多孔炭的制备及其电容性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(2): 227–230.
- [19] Wang S H, Zu Y, Qin Y C, *et al.* Fabrication of effective desulfurization species active sites in the CeY zeolites and the adsorption desulfurization mechanisms [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(1): 52–62.
- [20] Danmaliki G I, Saleh T A, *et al.* Effects of bimetallic Fe-Ce nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 914–927.
- [21] Zhang T T, Yang Y L, Li X, *et al.* Adsorption characteristics of chloramphenicol onto powdered activated carbon and its desorption performance by ultrasound [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42: 571–583.
- [22] Lv L, Hu Z, An N, *et al.* A green and sustainable organic molecule electrode prepared by fluorenone for more efficient energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 377: 138088–138100.
- [23] Liu C, Sun Y, Wang D, *et al.* Performance and mechanism of low-frequency ultrasound to regenerate the biological activated carbon [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 34: 142–153.
- [24] 姜楠, 李冲, 李娜, 等. 气-液混合脉冲放电耦合芬顿反应再生吸附苯酚的活性炭 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2023, 39(5): 1142–1152.
- [25] Ali N, Fatemeh M, Elham D. Efficiency of ultrasonic process in regeneration of graphene nanoparticles saturated with humic acid [J]. *Desalin Water Treat*, 2017, 70: 290–293.
- [26] 陈焕利, 邢宝林, 谌伦建, 等. 有机膨润土对模拟废水中苯酚的吸附特性 [J]. *化工进展*, 2017, 36(2): 735–741.
- [27] Jing G H, Zhou Z M, Lei S, *et al.* Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium(VI) on activated carbon and polymeric resin [J]. *Desalination*, 2011, 279: 423–427.
- [28] Li G M. Establish of Sono-Fenton-Like processes and investigation of the catalytic performances [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [29] Bagal, Manisha V, Gogate, *et al.* Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 90(18): 92–100.
- [30] Heckert E G, Seal S, Self W T. Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth transition metal cerium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 5014–5019.
- [31] Bremner D H, Molina R, Martinez F. Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems ($\text{US-Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15-H}_2\text{O}_2$) [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 90(3): 380–388. ■

(上接第 146 页)

- [17] He L, Lv L, Pillai S C, *et al.* Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 146974.
- [18] Wu J, Xu Y, Wu P, *et al.* Effects of different dissolved organic matter on peroxydisulfate activation over Co-Fe binary metal: Experiments and density functional theory [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137770.
- [19] Li Z, Sun Y, Yang Y, *et al.* Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121240.
- [20] Han S, Xiao P. Catalytic degradation of tetracycline using peroxydisulfate activated by cobalt and iron co-loaded pomelo peel biochar nanocomposite: Characterization, performance and reaction mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120533.
- [21] Liu J, Du Y, Sun W, *et al.* A granular adsorbent-supported Fe/Ni nanoparticles activating persulfate system for simultaneous adsorption and degradation of ciprofloxacin [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(4): 1077–1084.
- [22] Yang S, Yang X, Shao X, *et al.* Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 659–666.
- [23] Cheng X, Guo H, Li W, *et al.* Metal-free carbocatalysis for persulfate activation toward nonradical oxidation: Enhanced singlet oxygen generation based on active sites and electronic property [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125107.
- [24] Hu Q, Cao J, Yang Z, *et al.* Fabrication of Fe-doped cobalt zeolitic imidazolate framework derived from $\text{Co}(\text{OH})_2$ for degradation of tetracycline via peroxydisulfate activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118059.
- [25] Li X, Hou T, Yan L, *et al.* Efficient degradation of tetracycline by CoFeLa-layered double hydroxides catalyzed peroxydisulfate: Synergistic effect of radical and nonradical pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122884. ■