

吸附材料再生技术研究进展

刘晓咏, 欧阳平*, 陈凌

(重庆工商大学废油资源化技术与装备工程研究中心, 重庆400067)

摘要: 综述了吸附材料再生技术的研究进展, 主要可概括为化学、物理以及生物再生, 并对未来的发展方向进行了展望。

关键词: 吸附材料; 吸附剂; 再生方法

中图分类号: TQ029

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0037-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.009

Research progress of regeneration technology of adsorption material

LIU Xiao-yong, OUYANG Ping*, CHEN Ling

(Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment of Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The progress of regeneration technologies used in adsorption materials is reviewed. It can be classified as chemical, physical and biological regeneration. In addition, the development direction in the future is pointed out as well.

Key words: adsorption material; sorbent; regeneration method

吸附操作是催化、脱色、脱臭、防毒等工业应用中常见的流程, 在化工、医疗、农业、国防等领域有大量的应用。在吸附工艺中, 吸附材料的选择至关重要。吸附材料包括无机吸附材料、天然有机吸附材料以及可以根据实际用途进行合成的高分子吸附材料^[1]。常见的吸附材料有活性炭、分子筛、硅胶和树脂等。

当吸附饱和后, 吸附材料会失去继续吸附的能力。并且在吸附有害物质后, 其自身成为一种有毒有害物质, 需要正确的方法处理。吸附材料的处理方式包括丢弃、改变用途和再生等。吸附材料的直接丢弃会造成环境污染, 改变用途降低了其使用价值。通过再生可实现吸附材料的多次循环使用, 降低处理成本, 减少废渣的生成, 是处理吸附材料的较佳方式。

吸附材料的再生是指用物理、化学或生物的方法, 将吸附材料表面的吸附质脱离或分解, 恢复其吸附性能。化学再生法中常用的有氧化再生、溶剂再生、光催化再生、电化学再生以及热解再生。物理再生法则有加热解吸再生、微波辐射再生、超声波再生以及超临界流体再生。

1 化学再生法

1.1 氧化再生法

氧化再生法利用氧化剂将吸附质氧化分解, 恢复其吸附性能。目前常用的氧化剂有高锰酸钾、臭氧、双氧水等。

1.1.1 湿式氧化法

湿式氧化法是利用氧气(空气)在高温、高压条件下氧化吸附质, 使吸附材料再生。湿式氧化法具有处理范围较广、再生效率高、能耗低、操作管理方便、二次污染小等优点, 适用于粉状吸附材料的再生。但湿式氧化是封闭的系统, 需要高温、高压条件, 对设备的要求较高, 产生的废气需要进一步处理。且高温、高压对吸附材料结构有一定破坏。

为了降低再生温度和压力, 在湿式氧化的基础上引入催化剂(贵金属、过渡金属及其氧化物和复合氧化物), 形成催化湿式氧化再生法。王全喜^[2]用 H_2O_2/V_2O_5 作为催化剂, 再生吸附了活性深蓝 K-R 的 D301 树脂, 在室温下经过 20 min, 效率可稳定在 80% 以上。

1.1.2 Fenton 试剂氧化法

Fenton 试剂由亚铁离子与过氧化氢组成, 生成强氧化性的羟基自由基, 与难降解有机物生成有机

收稿日期: 2015-05-09; 修回日期: 2015-09-09

基金项目: 重庆市科委科研项目 (cstc2013jcyjA50025, cstc2014yykfB90002); 重庆市教委科研项目 (KJ1400637, KJZH14210); 教育部平台科技资助项目 (fyk201505); 重庆工商大学青年博士基金项目 (1352020)

作者简介: 刘晓咏 (1992-), 男, 硕士生; 欧阳平 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事废油再生及摩擦润滑材料的研究, 通讯联系人, 023-62768317, oyp9812@126.com。

自由基使之结构破坏,最终吸附质被氧化分解。Fenton 试剂氧化法再生效率高,吸附材料经多次循环再生仍保持较好吸附能力。任宁梅等^[3]用 Fenton 法对吸附焦化废水的粉煤灰进行再生处理发现,Fenton 试剂对粉煤灰上吸附的有机物具有很好的氧化效果,粉煤灰的再生率可达 136%,即表明粉煤灰经 Fenton 试剂再生并同时得到改性,吸附能力较吸附前有了提高。李小豹^[4]用 Fenton 试剂再生活性炭,发现首次再生效率可达 85.6%,相同条件下,6 次连续再生的平均效率仍能达到 84.9%。

Fenton 试剂氧化效率高、成本低、装备简单。此外,由于羟基自由基极强的氧化性,Fenton 试剂再生范围也较广。

1.2 溶剂再生法

溶剂再生法是利用吸附材料、溶剂与被吸附质三者之间的相平衡关系,通过改变温度、溶剂的 pH 等条件,打破吸附平衡,使吸附质从吸附材料上脱附。根据溶剂的作用机理不同,分为置换作用、萃取作用、改性作用。溶剂再生法可分为无机溶剂无机酸(硫酸、盐酸、氢氧化钠、氯化钠等)和有机溶剂(苯、丙酮、甲醇等)再生法,再生剂根据吸附材料的类型选择,以确保较高再生效率。谭凤训等^[5]认为吸附 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的沸石用 NaOH 再生效果最佳,因为在碱性条件下,可更有利于被吸附的 NH_4^+ 转化为 NH_3 分子而去除。某些吸附材料的再生,需多种溶剂联合使用。袁凤英等^[6]用 2 mol/L 的盐酸溶液和 1 mol/L 的氯化钠溶液按 1:2 的配比对改性膨润土再生,效率达到 80% 以上。

溶剂再生速度较快,可回收吸附质中有效成分,是目前初步研究新吸附材料的再生性能常用方法,比较适用于可逆吸附的解吸再生。但溶剂对吸附质有选择性,若吸附质的成分复杂、种类较多,通常需要采用多种溶剂。

1.3 光催化再生法

光催化再生法是利用光催化剂在太阳光或紫外线下,产生强氧化自由基,将有机吸附质氧化分解为 CO_2 、 H_2O 以及其他无机物,实现吸附材料的原位再生。光催化可分为气相和液相催化,对于活性炭的光催化再生,气相再生效果要明显好于液相再生效果,并且适于工业规模放大。光催化过程中, TiO_2 作为催化剂有其独特作用。刘守新等^[7]认为 TiO_2 光催化剂在活性炭的光再生中有 2 个作用:维持再生液中污染质的低浓度,使活性炭的解吸过程得以不断进行;以有机污染质为基质,进行光催化氧化降

解。光催化效率的影响因素,除了催化剂,还有催化时间等。Yap 等^[8]研究了太阳光作用下 $\text{N-TiO}_2/\text{PAC}$ 复合物再生的影响因素,认为再生效率随光强、催化剂 N-TiO_2 负载量和温度的增大而增高。在光强 765 W/m^2 、温度 $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、 N-TiO_2 负载量 0.007 kg/m^2 条件下再生 8 h,吸附降固醇酸的复合物再生效率达到最佳值 77%。

光催化法具有设备操作容易、再生工艺简单、能耗低,且可用太阳光辐射等优点,是国内外学者研究热点。但目前对光催化剂的研究大都集中在 TiO_2 ,有一定局限性。

1.4 电化学再生法

电化学再生法^[9]是一种新型的吸附材料再生技术,将吸附材料填充在 2 个电极之间,在电解液中加以直流电场,吸附材料在电场作用下极化,一端呈阳极,另一端呈阴极,形成微电解槽,在吸附材料的阴极部位和阳极部位可分别发生还原反应和氧化反应,吸附材料上的污染物大部分能被分解,小部分因电泳力作用发生脱附而使吸附材料再生。电化学再生法有较高的再生效率,与传统热再生相比具有无可比拟的优点。García-Otón 等^[10]用电化学再生吸附甲苯的活性炭,结果表明,再生效率达到 90% 以上,且与加热解吸再生相比,电化学不改变吸附材料的多孔结构。

电化学再生法再生效率高,吸附材料耗损少,处理范围广。但也存在再生设备较复杂,不溶性电极石墨体积大、电阻高、耗能、废液需要二次处理等问题。

1.5 热解再生法

吸附材料受热后,许多被吸附物质发生分解反应,使之再生。影响热解再生法效率的因素有热解温度、加热速率、催化剂等,王文杰等^[11]的电热解法再生润滑油废白土的实验表明,热解终温对热解产物的影响最为显著,在 800°C 条件下,润滑油废白土能充分热解。

热解技术具有处理彻底、减量减容效果好、二次污染少及回收烃类物质等优点,应用前景广阔。

2 物理再生法

2.1 加热解吸再生法

加热解吸再生法是目前应用最广的传统再生方法,其机理是通过升高吸附温度,改变吸附平衡关系,使吸附物脱附,吸附材料得到再生。热再生法包括水蒸汽解吸、热气体解吸和电热再生。

水蒸汽解吸法适用于脱附沸点较低的低分子碳氢化合物和芳香族有机物,对于高沸点物质的脱附能力较弱,解吸周期长。并且吸附质的水溶性是决定吸附材料能否蒸汽再生的重要因素^[12]。目前,在惰性环境下的蒸汽热再生是活性炭主要的再生方法^[13]。

热气体解吸法中温度、气体循环流量、时间对脱附都有影响。再生温度越高、进气流量越大、脱附时间越长,吸附材料的脱附越彻底。所以,需要确定脱附的最佳气体循环流量、脱附温度和脱附时间。沈秋月^[14]的实验表明,对150 g 吸附饱和甲苯的活性炭,在10.5 m³/h 的气体循环流量,120℃的脱附温度下,脱附120 min 以上,活性炭得到完全脱附。

电热再生法是以吸附剂作为电阻,通入电流,产生焦耳热来加热再生吸附剂。电热再生法解吸时间短,且效率高。李永贵等^[15]用电热再生吸附饱和和甲醛的活性炭,解吸5 min,再生效率达91.3%。但是直接电加热可能会出现过热点,电极布置连接和绝缘方面也还有待深入地研究^[16]。

加热的解吸再生法的优点是再生效率高、再生时间短、对吸附质基本无选择性,但耗能较大,运行费用较高,并且吸附材料自身容易损失,再生后的吸附材料机械强度下降。

2.2 微波辐射再生法

微波可以使强极性吸附质受到诱导而产生偶极转向极化^[17],将电磁场能转化为热能。被吸附在孔道中的水和有机物质受热挥发和炭化,使吸附材料的孔道重新打开。

微波辐射再生法速度较快,田生友等^[18]用微波再生吸附CS₂的活性炭,正交实验确定最佳再生时间为2 min;微波辐射再生效率高、吸附材料损耗小,王洪涛等^[19]用微波辐射再生载碘活性炭,再生10 min,活性炭性能恢复率为96%,再生损耗率为7%;微波辐射再生对吸附材料影响小,李洋^[20]用微波再生活性炭,测得新鲜活性炭与微波再生活性炭机械强度分别为92.11%、92.74%,表明微波再生对活性炭的机械强度影响较小;微波再生活性炭的微孔体积含量为79.03%,大于传统热再生活性炭微孔体积含量74.12%,表明微波辐射能增大活性炭的比表面积和孔体积。

微波加热快、能耗低,且微波辐照再生所需时间都极少,是一种理想的吸附材料再生方法。

2.3 超声波再生法

在水溶液中,由于超声波的作用产生了高能的

“空化泡”^[21]，“空化泡”在溶液中不断长大,爆裂成小气泡,并在这些小气泡内部和界面产生局部高温高压,导致了H₂O分裂成—OH形式存在,同时产生了高压冲击波作用于吸附剂表面,使有机污染物通过热分解和氧化作用得到有效的分离。

王三反等^[21]的超声波再生实验表明,超声波对吸附材料的损耗较小,超声再生10 min 活性炭的损失率<0.8%;能量利用率很高,再生1 m³ 湿态活性炭仅消耗电能115 kWh。由于声化学过程的复杂性及超声过程中产生的中间产物的难以确定性,导致了降解机理、反应动力学、物质平衡、反应器的工厂化设计等诸多方面的研究发展处于瓶颈阶段,无法突破,导致工程化大规模的推广仍然无法进行^[22]。并且超声波再生法只对物理吸附有效。

2.4 超临界流体再生法

超临界流体^[23]是指处于临界温度与临界压力以上的流体,在超临界状态下,流体兼有气液两相的双重特点,即具有与气体相当的高扩散系数和低黏度。超临界流体对有机物的溶解性很高,可以对吸附材料上的有机物进行萃取,去除吸附质,使吸附材料再生。二氧化碳流体对活性炭的再生处理有较好效果。陈皓等^[24]用超临界二氧化碳萃取再生吸苯活性炭,实验表明,超临界CO₂在45℃、16 MPa下,经80 min 再生,效率达80%以上。经1次再生后,苯的吸附量及活性炭上苯的累积吸附量都有所提高,约为初始值的1.2倍。该现象说明,超临界CO₂对活性炭表面结构不仅没有破坏,还有可能起到活化作用。

超临界流体再生法具有再生效率高、污染小等优点。但对其流体热力学、动力学的研究不够深入,缺乏基础数据且对设备要求及成本较高。

3 生物再生法

生物再生是利用微生物将吸附材料上的污染物氧化降解,形成水和二氧化碳,微生物再生过程包括吸附和降解2个阶段。生物再生法的效率受多因素的影响,其中关键因素是微生物的作用。郑南等^[25]对沸石的生物再生进行了模拟,实验表明,曝气作用、异养菌代谢和硝化作用对沸石的生物再生效率的影响有差异,可分别将再生效率提高0.5%~1.0%、20.9%~31.1%、120%~180%。

生物再生的效率高,并可重复再生。张爱丽等^[26]用分批培养法对吸附苯胺饱和和颗粒活性炭进行生物再生,5次吸附饱和-再生平衡循环,再生效

率稳定在 80% 以上。张婷婷^[27]的实验表明,生物再生法对活性炭的表面性质几乎没有损害,再生炭的 BET 比表面积和总孔容积均可恢复到新炭的 78%,平均孔径基本不变。

生物再生法具有污染少、简单易行、基建费用少、运行成本低等优点。但微生物针对性强,只对某些污染物的处理有效。对于不能生物降解的吸附质,此法失去效果。颗粒内的传质阻力、吸附材料的不完全再生和微生物污染,都是生物再生法中存在的问题^[28]。

4 其他再生法

除了上述的方法外,放电高温电加热法、新型“相转移”再生法等都曾有过报道。翁元声^[29]用放电高温加热再生活性炭,在 5~10 min 完成升温、干燥、焙烧、活化的过程,炭损耗率小于 2%,碘吸附恢复率达到 95%。周明华等^[30]用新型“相转移”再生吸附 PNP 的活性炭,再生效率达到了 92%,并且没有形成中间有毒产物。

随着科技的发展、技术的进步,必然会有更多的吸附材料再生方法。新的再生技术会朝着低能耗、低成本、高再生效率等方向发展。

5 结语

随着吸附工艺日益广泛地应用,吸附材料的后处理成为了迫在眉睫的问题。再生作为吸附材料处理行之有效的方法必然日益受到重视。结合不同再生方法的研究现状,对其发展做如下展望。

(1)对氧化再生法和光催化再生法中稳定、高效、低廉的催化剂开发需要深入研究;为降低电化学法的高耗能,应寻求石墨电极的替代物;生物再生法中微生物对特定污染物针对性问题,可以通过基因工程菌强化降解解决,所以菌种的选育是研究的方向。

(2)传统的热再生法难以满足现在的需求,微波辐射以其耗能低、再生速度快等优点为再生方法打开了新思路,尤其是其快速的再生速度,能适应工业连续生产,甚至在线再生。因此微波辐射再生是非常具有潜力的再生方法。

(3)每种再生方法有其优点和不足,2 种或多种方法的联合使用可能取长补短,有更好的效果,这也是值得深入研究的方向。

(4)吸附材料再生方法的选择取决于吸附质的类型、性质,再生方法具有多样性,选择合适的方法

是非常有必要的。再生效率、运行成本、有无二次污染等是制约再生方法的重要因素,经济有效的方法是未来的发展方向。

参考文献

- [1] 黄剑,唐辉,方瑞萍,等. 高分子吸附材料的研究进展[J]. 化工新型材料,2014,42(4):1-3.
- [2] 王全喜. 催化氧化法再生吸附剂及其在印染废水处理中的应用[D]. 桂林:广西师范大学,2007.
- [3] 任宁梅,周集体,项学敏,等. 焦化废水的粉煤灰吸附及 Fenton 法再生研究[J]. 辽宁化工,2011,40(5):443-448.
- [4] 李小豹. Fenton 试剂再生活性炭的研究[D]. 长沙:湖南大学,2013.
- [5] 谭凤训,武道吉,李秋梅,等. 沸石活化与再生实验研究[J]. 现代化工,2006,26(s2):140-142.
- [6] 袁凤英,程明. 饱和改性沸石再生技术研究[J]. 新疆环境保护,2004,26(3):16-18.
- [7] 刘守新,陈广胜,孙承林. 活性炭的光催化再生机理[J]. 环境化学,2005,24(4):405-408.
- [8] Yap P S, Lim T T. Solar regeneration of powdered activated carbon impregnated with visible-light responsive photocatalyst: Factors affecting performances and predictive model[J]. Water Research, 2012,46(9):3054-3064.
- [9] 方健. CO-Fe-海泡石吸附剂的制备及高温气流催化氧化再生法的研究[D]. 桂林:广西师范大学,2010.
- [10] García-Otón M, Montilla F, Lillo-Ródenas M A, et al. Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005,35(3):319-325.
- [11] 王文杰,王万福,屈一新,等. 润滑油废白土的热解处理[J]. 环境工程学报,2012,6(6):2067-2071.
- [12] Dong-Geun Lee, Yun-Jin Han, Chang-Ha Lee. Steam regeneration of acetone and toluene in activated carbon and dealuminated Y-zeolite beds[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012,29(9):1246-1252.
- [13] Samonin V V, Podvyaznikov M L, Solov'ev V N, et al. Study of the possibility of regeneration of activated carbon spent in water treatment processes using the chemical regeneration and thermal reactivation[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2013,86(8):1220-1224.
- [14] 沈秋月. 活性炭吸附 VOCs 及其脱附规律的研究[D]. 上海:同济大学,2007.
- [15] 李永贵,蹇超,葛明桥. 活性炭纤维电热再生新方法[J]. 纺织学报,2007,28(2):5-7.
- [16] Luo L, Ramirez D, Rood M J, et al. Adsorption and electro thermal desorption of organic vapors using activated carbon adsorbents with novel morphologies[J]. Carbon, 2006,44(13):2715-2723.
- [17] Yuen F K, Hameed B H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009,149(1/2):19-27.

降解,生成小分子化合物或单体。水在常温常压时,水的氢键数量、密度不会随温度和压力的变化而变化。但在高温高压条件下水的氢键数量、介电常数和离子积显著降低,且温度越高,氢键数量越少,表明水开始具有非极性水溶液的性质^[8]。这些性质使得高温高压水成为水解、氧化、加氢和热分解等反应的理想介质。

上述 3 种方法均可资源化回收废印刷电路板中的非金属,但也都存在一些不足之处。就物理法而言,废印刷电路板中的金属与非金属难以完全分离,且其中所含的镉和溴化阻燃剂等大量致畸、致突变、致癌物质可能会从复合材料中溶出,对环境 and 人类健康产生严重的危害^[9]。就气化法而言,能耗过高,不经济,很难应用于工业生产中。而在水热反应中,水的温度和压力对非金属的降解具有重要的意义,温度与压力越高,越有利于非金属的降解,但这样的反应条件能耗过高,且对反应器也是一个挑战。除此之外,空气可作为氧化剂促进聚合物的降解,但过多的空气会使聚合物彻底降解为 CO_2 和 H_2O ,而不具有回收的意义,因此,选择合适的反应参数是目前水热法面临的主要问题。

比较这 3 种技术发现,前 2 种方法的不足在当前技术水平下很难克服,而对水热法的进一步研究,可以优化反应参数,高效绿色地回收废印刷电路板中的非金属。因此,本文将针对废印刷电路板中的非金属水热技术展开相关论述与总结。

2 水热处理工艺及产物

2.1 水热工艺分析

传统处理废弃印刷电路板的工艺流程是先将拆

除元器件的线路板粉碎,然后将其中的金属与非金属分离富集,对金属富集体进行冶炼或精制,剩余非金属材料则进行水热分解,生成小分子有机物或单体,可用作化工原料。但将金属与非金属粉碎并分离富集的过程能耗大,不经济环保,不利于大规模地投入使用。且有研究表明^[10],废印刷电路板中的金属在水热反应中可能起到催化作用,有利于非金属的降解。

相比较而言,将废印刷电路板中的金属与非金属同时水热处理,既可以解决分离富集过程能耗大的问题,又可以因为金属的催化作用加快反应的进行,不仅简化了工艺流程而且降低了能耗。水热反应后剩余残渣主要是金属和玻璃纤维等,根据其不同特性,采用简单的方法即可回收。主要的技术路线如图 1 所示。Xiu 等^[11]将粉碎后的废印刷电路板先进行水热处理,然后将固相产物电离,根据金属的特性不同,铜将在阴极析出,而铅作为浓缩液在阳极与阴极区域都有存在,以此完成后续金属与非金属的水热分离。Xing 等^[12]将废印刷电路板水热处理后的固相产物放入高速粉碎机中粉碎并过筛,根据金属与非金属的不同尺寸与密度可轻易地将其分离回收。

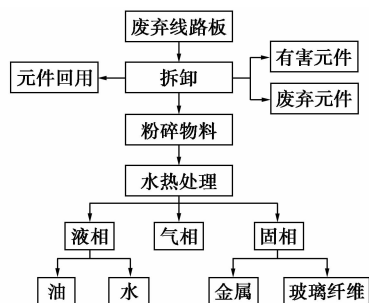


图 1 废线路板水热一般工艺路线图

(上接第 40 页)

- [18] 田生友,梅华.表面改性活性炭吸附 CS_2 及微波场中再生的研究[J].现代化工,2012,32(1):41-45.
- [19] 王洪涛,姚伯元,张永钊.载碘活性炭微波再生研究[J].现代化工,2007,27(s2):406-410.
- [20] 李洋.四氯吡啶腈活性炭微波再生及其应用[D].湘潭:湘潭大学,2013.
- [21] 王三反.超声波再生活性炭的初步研究[J].中国给排水,1998,14(2):24-26.
- [22] 朱金凤.超声波再生吸附饱和活性炭的试验研究[D].兰州:兰州交通大学,2013.
- [23] 华正韬,李鑫钢,隋红,等.溶剂萃取法修复石油污染土壤[J].现代化工,2013,33(8):31-35.
- [24] 陈皓,刘勇弟.超临界二氧化碳萃取再生吸苯活性炭的研究[J].化工环保,2001,21(2):66-69.

- [25] 郑南,闻岳,李剑波,等.天然沸石生物再生途径机理研究[J].中国环境科学,2009,29(5):506-511.
- [26] 张爱丽,杨桦,金若菲,等.吸附苯胺饱和颗粒活性炭生物再生特性研究[J].大连理工大学学报,2010,50(1):32-36.
- [27] 张婷婷.活性炭吸附-生物再生处理高盐高浓度苯胺废水[D].大连:大连理工大学,2006.
- [28] Kaushik Nath, Mathurkumar S. Bhakhar. Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants: Mechanism, efficiency, and kinetic models [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18(4): 534-546.
- [29] 翁元声.活性炭再生及新技术研究[J].给水排水,2004,30(1):86-91.
- [30] 周明华,戴启洲,雷乐成,等.活性炭吸附-电化学高级氧化再生法处理难降解有机污染物[J].科学通报,2005,50(3):303-304. ■