

DOI:10. 11918/201907220

阴极电场活化过硫酸盐原位再生饱和活性炭纤维

赵 纯^{1,2},丁昊杰²,程 诺²,刘 臻²,张 键^{2,3},郑怀礼²,邓慧萍⁴

(1. 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室(重庆大学),重庆 400044; 2. 三峡库区生态环境教育部重点实验室(重庆大学),重庆 400045; 3. 石河子大学 水利建筑工程学院,新疆 石河子 832003; 4. 同济大学 环境科学与工程学院,上海 200092)

摘 要: 针对传统电再生活性炭过程中存在的高能耗、再生液二次污染严重等问题,采用阴极电场活化过硫酸盐原位再生苯酚饱和和活性炭纤维(ACF),考察 ACF 的再生效能以及再生液中污染物的降解效能. 通过 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对 ACF 吸附的过程进行拟合;探究电流密度、过硫酸盐浓度、再生时间对电阴极/过硫酸盐再生体系的影响;通过 ACF 的多次吸附饱和-再生循环实验分析该体系应用潜力并阐述再生机理. 结果表明:ACF 对苯酚的吸附更符合 Freundlich 吸附等温模型,为非均一吸附;电阴极/过硫酸盐体系的再生效率为 62.71%,且再生液中苯酚总量仅为 ACF 最大吸附容量的 3.10%;最优工况为电流密度 57.14 mA/cm²,过硫酸盐浓度 0.1 mol/L,再生时间 6 h. 在电阴极/过硫酸盐体系多次再生的过程中,过硫酸盐及其产生的硫酸根自由基会对 ACF 的孔隙结构和表面形貌产生一定的破坏.3 次再生后,再生效率仍能达到 40%左右,表明该体系具有较强的应用潜力.

关键词: 电化学再生;活性炭纤维;过硫酸盐;硫酸根自由基;苯酚

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2021)05-0009-07

In situ regeneration of saturated activated carbon fibers by cathodic electric field activated persulfate process

ZHAO Chun^{1,2}, DING Haojie², CHENG Nuo², LIU Zhen², ZHANG Jian^{2,3}, ZHENG Huaili², DENG Huiping⁴

(1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control (Chongqing University), Chongqing 400044, China;
2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Environment (Chongqing University), Ministry of Education, Chongqing 400045, China; 3. College of Water & Architectural Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In view of the problems of high energy consumption and serious secondary pollution during traditional electric regeneration of activated carbon, cathodic electric field was adopted to activate persulfate in situ for regenerating phenol saturated activated carbon fiber (ACF), and the regeneration efficiency of ACF and degradation efficiency of pollutants in the regeneration solution were investigated. The adsorption process of ACF was fitted by Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. The effects of current density, persulfate concentration, and regeneration time on the electric cathode/persulfate regeneration process were investigated. Besides, the application potential and regeneration mechanism were analyzed by multiple adsorption - regeneration cycles experiments. Results show that the adsorption of phenol by ACF was more consistent with the Freundlich adsorption isotherm model, indicating heterogeneous adsorption. The regeneration efficiency of the electric cathode/persulfate regeneration process was 62.71%, and the total amount of phenol in the regeneration solution was only 3.10% of the maximum adsorption capacity of ACF. The optimal operating conditions were current density of 57.14 mA/cm², persulfate concentration of 0.1 mol/L, and regeneration time of 6 h. During the multiple regeneration of the electric cathode/persulfate process, the persulfate and the resulting sulfate radical would damage the pore structure and surface morphology of ACF to some extent. After three times of regeneration, the regeneration efficiency could still reach about 40%, which indicates that the process has strong application potential.

Keywords: electrochemical regeneration; activated carbon fiber (ACF); persulfate; sulfate radical; phenol

活性炭具有巨大的比表面积、发达的孔隙结构

和丰富的表面官能团,可快速富集水中污染物,广泛应用于水处理工艺中^[1-2]. 然而,活性炭在吸附污染物的过程中会逐渐达到吸附饱和,从而丧失吸附活性. 传统的填埋或焚烧处理会造成环境污染和资源浪费,因此,有必要对吸附饱和的活性炭进行再生处理,以减少二次污染,实现资源重复利用.

收稿日期: 2019-07-20
基金项目: 国家自然科学基金(51308563);大型仪器基金(201406150031);中央高校基本科研业务费专项课题(2019CDXYCH0027)
作者简介: 赵 纯(1982—),男,博士,副教授
通信作者: 赵 纯,pureson@163.com;pureson@cqu.edu.cn

常见的再生方法包括热再生^[3]、溶剂再生^[4]、生物再生^[5]以及电化学再生^[6]等,其中热再生是目前应用最广泛的技术,但其存在能耗高、炭质量损耗大等缺点. 电化学再生因再生效率高、质量损失小,可实现原位再生等优点引起众多学者关注^[7],其原理是通过电场的作用将活性炭上的污染物快速脱附到溶液中,从而恢复活性炭吸附能力,实现活性炭再生. Narbaitz 等^[8]利用电化学阴极再生吸附苯酚饱和的颗粒活性炭(GAC),发现阴极再生效率比阳极高 5%~10%,但是脱附到溶液中的苯酚未能被有效降解,再生液还需二次处理. 因此,需要开发新型的电再生技术,以求在达到高效再生的基础上实现脱附污染物的矿化,减少二次污染.

近年来,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术在水处理领域受到了广泛的关注^[9], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的氧化还原电位($E_0 = 2.6 \text{ V}$),选择氧化性强,能有效降解水中有机污染物^[10-11]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可通过阴极电场激发过硫酸盐产生,因此,将电化学再生与高级氧化技术相结合,理论上可同时实现活性炭再生与脱附污染物降解. Huang 等^[12]利用电场和 Fe^{2+} 激发过硫酸盐再生苯酚饱和 GAC,在电压 22.5 V、 Fe^{2+} 质量浓度 1 000 mg/L、过硫酸盐质量浓度 2 000 mg/L 的条件下,GAC 再生效率为 58.2%,且该体系对苯酚的降解率可达 75.3%. 但是较高的电压会增加体系能耗,同时过硫酸盐的非生产性分解增加,导致再生成本提高. 前期研究发现,活性炭阴极比金属电极更能有效地活化过硫酸盐生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.^[13-14] 同时,在电场的作用下,溶液中的 Na^+ 会迅速向阴极聚集,与阴极附近的苯酚反应生成不易被重吸附的苯酚钠,使活性炭中的苯酚在阴极更容易脱附^[15]. 因此,将活性炭固定在阴极电极上进行原位再生,可能提高电流的利用效率,使得体系在较低的能耗下实现活性炭再生与再生液中污染物的高效降解.

本研究以电阴极/过硫酸盐体系原位再生吸附苯酚饱和的活性炭纤维(ACF),与电化学阴极、单独过硫酸盐体系的活性炭再生效率和污染物降解率进行综合比较. 探究电流密度、过硫酸盐浓度、再生时间对电阴极/过硫酸盐再生体系的影响,通过多次再生分析该体系的应用潜力.

1 实 验

1.1 材料和仪器

ACF(厚度 3 mm,比表面积 900 m^2/g)购自山东紫川炭纤维有限公司;过硫酸钠(AR,99%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;苯酚(AR,99%)和无水硫酸钠(AR,99%)购自成都市科隆化学有限公

司;甲醇(色谱级)购自霍尼韦尔贸易(上海)有限公司;超纯水(电导率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)由实验室制备.

苯酚浓度由高效液相色谱仪(Waters2956,美国)测定,色谱柱型号为 5C18-MS-II(4.6 mm I.D. $\times$ 150 mm);流动相配比 $V(\text{水}):V(\text{甲醇}) = 20:80$,流速 0.80 mL/min,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,进样量 10 μL ,检测波长 270 nm. ACF 吸附实验在恒温培养振荡器(ZWY-2102C,上海智城分析仪器制造有限公司)中进行. 吸附饱和的 ACF 置于鼓风干燥箱(DHG-9005,上海一恒科学仪器有限公司)中 38 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干. 再生实验中,通电体系采用直流电源(PS-305DM,香港龙威仪器仪表有限公司)提供恒定电流. 再生前后 ACF 形貌变化由场发射扫描电镜(MIRA3 FE,美国 Tescan 公司)表征,ACF 孔隙结构变化由比表面仪(ASAP 2020M,美国 Micromeritics 公司)测定.

1.2 吸附实验

称取 0.2 g ACF,置于装有 200 mL 不同质量浓度梯度苯酚溶液的锥形瓶中,苯酚溶液质量浓度为 50~1 700 mg/L. 锥形瓶用瓶塞密封,在恒温培养振荡器 200 r/min、25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附 24 h 至平衡,取样测量吸附平衡时溶液中苯酚剩余质量浓度. 根据式(1)计算 ACF 在各平衡质量浓度下的吸附容量,并根据不同吸附等温模型对实验数据进行拟合.

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为 ACF 在平衡质量浓度为 ρ_e 时的吸附容量 (mg/g), ρ_0 为溶液中苯酚的初始质量浓度 (mg/L), ρ_e 为 ACF 吸附平衡时溶液中苯酚剩余质量浓度 (mg/L), V 为溶液体积 (mL), m 为 ACF 质量 (g).

1.3 再生实验

再生实验在体积为 500 mL 的无隔膜聚四氟乙烯圆柱形反应器中进行. 在通电体系中,电极片为钛镀铂材质,尺寸为 3.5 cm $\times$ 5.0 cm,阴阳极间距 2 cm,吸附饱和的 ACF 由钛丝固定在钛镀铂阴极内侧. 反应器置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中,下设磁力搅拌器,以 800 r/min 转速搅拌溶液. 电化学阴极体系采用 Na_2SO_4 作为电解质,浓度为 0.2 mol/L,单独过硫酸盐、电阴极/过硫酸盐体系中过硫酸盐浓度为 0.1 mol/L. 在多次吸附饱和-再生循环实验中,将 ACF 吸附苯酚至饱和,然后置于 38 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干,对烘干后的 ACF 进行第 1 次再生;再生后的 ACF 重新烘干、再次吸附饱和. 将上述步骤重复 4 次,即可完成 ACF 的多次再生实验. 可根据式(2)计算 ACF 的再生效率 $\eta(\%)$,即

$$\eta = \frac{Q_n}{Q_0} \quad (2)$$

式中: Q_0 为 ACF 的初始吸附容量(mg/g), Q_n 为 ACF 在第 n 次再生后的吸附容量(mg/g), n 为再生次数.

2 结果与讨论

2.1 ACF 对苯酚的吸附等温模型

吸附等温模型能很好地描述 ACF 对苯酚的吸附过程,有助于探究 ACF 的吸附机理. 目前应用较广泛的有 Langmuir 模型和 Freundlich 模型.

Langmuir 模型(式(3))主要假设 ACF 表面吸附位点分布均匀,且对苯酚的吸附为单分子层吸附^[16].

$$Q_e = \frac{Q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e}.$$

(3)

式中: Q_m 为 ACF 对苯酚的最大吸附容量(mg/g); K_L 为平衡常数,与吸附自由能有关.

Freundlich 模型(式(4))是根据经验总结得到的,主要应用于 ACF 对低浓度溶液的吸附过程^[17].

$$Q_e = K_F \rho_e^{\frac{1}{n}}.$$

(4)

式中: K_F 、 $1/n$ 分别为 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度有关的常数.

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对 ACF 吸附苯酚的数据进行拟合,如表 1 所示,ACF 对苯酚的吸附容量可达 280.22 mg/g ,远高于传统

的颗粒活性炭^[18]; Freundlich 模型相关性 $R^2 (>0.95)$ 大于 Langmuir 相关性 $R^2 (>0.90)$, ACF 的吸附过程更符合 Freundlich 模型,说明该吸附是多分子层的非均一吸附过程.

表 1 不同吸附等温模型拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters of different adsorption isotherm models

Langmuir			Freundlich		
$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
280.22	0.029 7	0.907 8	65.55	0.210 9	0.952 1

2.2 不同体系再生过程比较

将吸附饱和的 ACF 分别置于电化学阴极、单独过硫酸盐、电阴极/过硫酸盐体系中进行再生. 通电体系电流密度均为 57.14 mA/cm^2 ,再生时间为 6 h . 电化学阴极、单独过硫酸盐、电阴极/过硫酸盐体系的再生效率分别为 89.42% 、 40.13% 、 62.71% (图 1(a)). 如图 1(b)所示,根据 3 个体系溶液中苯酚质量浓度的变化,可将再生过程可分为两个阶段. 第 1 阶段:ACF 内苯酚快速脱附,脱附速率大于吸附和降解速率,表现为溶液中苯酚质量浓度迅速上升,并在 30 min 内达到峰值. 第 2 阶段:溶液中苯酚脱附速率显著降低,降解和被 ACF 再吸附速率大于或等于 ACF 中苯酚脱附速率,此阶段溶液中苯酚质量浓度随时间逐渐下降或近似保持平衡.

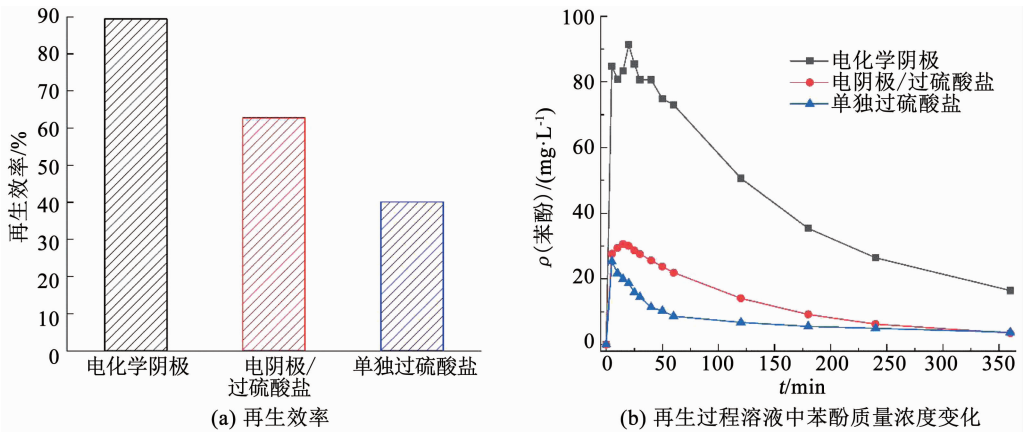
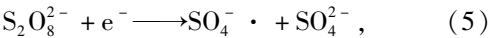


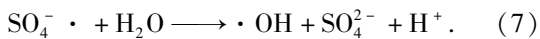
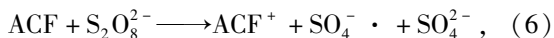
图 1 不同再生体系的对比

Fig. 1 Comparison of different regeneration processes

在第 1 阶段,电化学阴极体系溶液中的苯酚质量浓度峰值为 91.31 mg/L ,远大于电阴极/过硫酸盐体系的 30.57 mg/L 和过硫酸盐体系的 25.29 mg/L . 与单独过硫酸盐体系相比,苯酚在阴极电场的作用下更容易脱附到溶液中,主要原因是在通电体系中,阴极附近 OH^- 生成增加,导致局部 pH 上升^[1],促进了苯酚($\text{p}K_a=8.99$ ^[19])的去质子化程度;此时,阴离子形式的苯酚受到阴极电场的斥力,持续脱附到溶液中. 而与电化学阴极体系相比,电阴极/过硫酸盐体

系在相同电流密度的情况下峰值较低,主要是由于在阴极电场和 ACF 的共同活化作用下,过硫酸盐被原位激发成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$),而 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 又可与水反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),如式(5)~(7)^[13],这两种强氧化性自由基可将苯酚快速降解和矿化. 其中,式(7)反应速率常数较低($k[\text{H}_2\text{O}] < 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)^[14],因此,在降解过程中 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 起主要作用.





在第 2 阶段,电化学阴极体系溶液中苯酚质量浓度逐渐降低,至 360 min 时苯酚质量浓度为 16.41 mg/L. 实验过程中可观察到该体系溶液颜色从 120 min 开始逐渐加深,至反应结束时变成了深褐色,这是由于溶液中的苯酚在阳极长时间氧化作用下生成了对苯醌和其他毒性更强的副产物和低聚物^[20]. 因此,虽然电化学阴极体系对 ACF 的再生效率可达 89.42%,再生后的溶液对环境存在较大危害,还需二次处理才可排放. 单独过硫酸盐体系中苯酚质量浓度在第 2 阶段也呈现下降趋势,主要原因包括溶液中的过硫酸盐对苯酚的缓慢降解,以及 ACF 对溶液中苯酚的再吸附. 由单独过硫酸盐体系再生效率只有 40.13% 可知再吸附为主要因素. 电阴极/过硫酸盐体系的再生效率为 62.71%,且再生液中苯酚总量仅为 ACF 最大吸附容量 ($Q_m = 280.22 \text{ mg/g}$) 的 3.10% (溶液中苯酚质量浓度为 3.47 mg/L),表明该体系可以在快速脱附苯酚的同

时,通过体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对苯酚高效降解. 因此,电阴极/过硫酸盐体系既可保证 ACF 的再生效率,又能有效减少再生液的二次污染问题,具有很好的应用前景.

2.3 电阴极/过硫酸盐再生体系的影响因素

2.3.1 电流密度的影响

如图 2(a) 所示,在过硫酸盐浓度为 0.1 mol/L、再生时间为 6 h 条件下,当电流密度从 11.43 mA/cm² 增加到 57.14 mA/cm² 时,再生效率由 31.48% 显著上升至 62.71%,但当电流密度继续增加到 114.28 mA/cm²,再生效率反而下降了 9.02%,而溶液中苯酚质量浓度峰值则随电流增加逐渐降低(见图 2(b)). 通常,电流的增加会提高电极片上的电子密度,促进过硫酸盐在阴极电场下被活化成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,提高溶液中苯酚降解效率,使得吸附平衡向脱附的方向进行,有利于 ACF 的再生. 但是电流过大会使苯酚在阳极的氧化程度增加,生成较多的低聚物,会被 ACF 再吸附,而此过程多为不可逆吸附,进而降低了 ACF 的吸附容量.

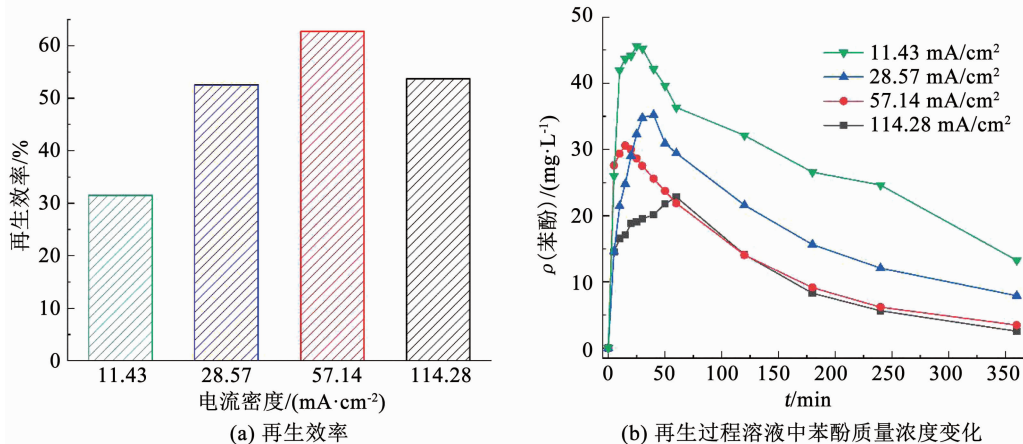


图 2 电流密度的影响

Fig. 2 Effect of current intensity

2.3.2 过硫酸盐浓度的影响

在电阴极/过硫酸盐体系中,氧化剂过硫酸盐作为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的来源,其浓度是影响再生效率的重要因素. 如图 3(a) 所示,在电流密度为 57.14 mA/cm²、再生时间为 6 h 的条件下,当过硫酸盐浓度由 0.05 mol/L 增加到 0.1 mol/L 时,再生效率从 52.52% 增加到 62.71%,表明在一定范围内,增加过硫酸盐的浓度会提高再生效率;而当过硫酸盐浓度继续增加到 0.2 mol/L 时,再生效率下降了 11.29%,原因可能是高浓度的过硫酸盐溶液造成 ACF 孔隙堵塞和结构破坏,导致其吸附容量降低. 如图 3(b),溶液中苯酚质量浓度峰值随过硫酸盐浓度增加而显著降低;反应结束时,0.1 和 0.2 mol/L 过硫酸盐条件下溶液中苯酚质量浓度均降至较低水

平. 结合再生效率数据可知,电阴极/过硫酸盐再生体系在过硫酸盐浓度为 0.1 mol/L 时效果较好.

2.3.3 再生时间的影响

如图 4 所示,在电流密度为 57.14 mA/cm²、过硫酸盐浓度为 0.1 mol/L 的情况下,当再生时间由 1 h 增加到 3 h,ACF 的再生效率由 58.85% 上升到 68.73%;而当再生时间继续增加至 4,6 和 8 h,再生效率分别下降了 1.67%、6.02% 和 11.30%. 电阴极/过硫酸盐体系在 1 h 时,溶液中苯酚余量(溶液中苯酚占 ACF 最大吸附苯酚总量 Q_m 的百分比)为 19.52%,随后持续下降;至 6 h 时已经下降至 3.10% 的较低水平. 当再生时间继续延长至 8 h,苯酚质量浓度未有明显降低,而再生效率从 3 h 起持续下降. 这可能是因为溶液中积累的中间产物(如

对苯醌、邻苯二酚、草酸等^[1]) 会再吸附到 ACF 内部, 堵塞了 ACF 微孔, 降低其吸附能力^[20]; 另外, 再

生时间过长会导致体系能耗增加, 因此, 选用 6 h 作为电阴极/过硫酸盐体系的最优时间工况。

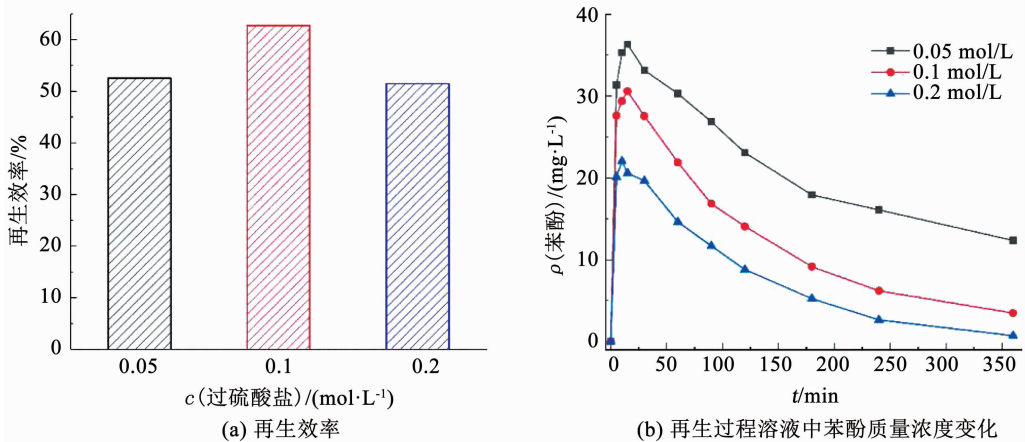


图 3 过硫酸盐浓度的影响
Fig. 3 Effect of persulfate concentration

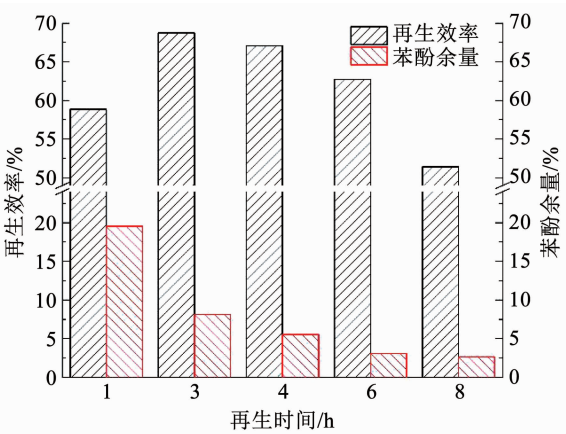


图 4 再生时间的影响
Fig. 4 Effect of regeneration time

2.4 ACF 多次再生

2.4.1 多次再生效能

为探究电阴极/过硫酸盐体系对 ACF 的多次再

生效能, 在电流密度 $57.14\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、过硫酸盐浓度 $0.1\text{ mol}/\text{L}$ 、再生时间 6 h 条件下, 进行了 4 次吸附饱和-再生循环实验. 如图 5(a) 所示, 经过第 1 次再生, ACF 的吸附容量下降为初始的 62.71%, 其后每次循环再生 ACF 的吸附容量均下降 10% 左右. 值得注意的是, 虽然 4 次吸附-再生循环实验中 ACF 的吸附容量逐次降低, 脱附到再生液中的苯酚质量浓度峰值却非常接近 (图 5(b)), 较合理的解释是在第 1 次再生的过程中, ACF 的微孔受到一定程度的堵塞和破坏, 介孔数量增加, 不仅使 ACF 吸附容量下降, 而且使得苯酚在同样的电斥力条件下更容易脱附到溶液中, 因而其后几次再生过程中苯酚能够在第 1 阶段迅速脱附到达峰值, 但是在第 2 阶段对苯酚再吸附和原位活化过硫酸盐的能力均有所下降。

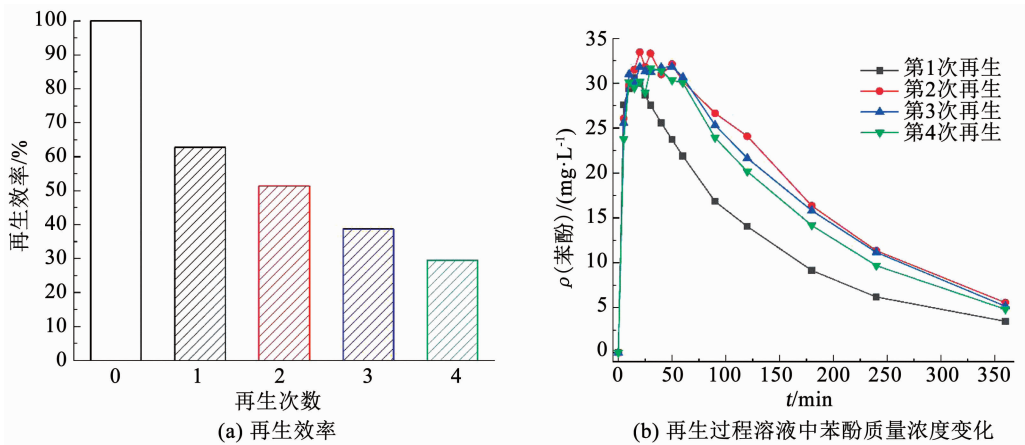


图 5 再生次数的影响
Fig. 5 Effect of regeneration cycles

2.4.2 多次再生表征及机理分析

图 6 为 ACF 再生前后的氮气吸附-脱附曲线, 原始 ACF 样品在相对压力较低条件下吸附量上升较为明显, 当相对压力逐渐增加, 吸附量趋于平缓, 表明 ACF 具有发达的微孔结构, 吸附能力较强. 经过电阴极/过硫酸盐体系一次再生后, ACF 对氮气的吸附量有所下降, 但是在相对压力较高的情况下, 吸附量却急速上升, 且滞后环的面积有所增加, 可能是再生过程中 ACF 微孔被破坏, 产生了一定数量的介孔^[21]. 第 4 次再生后, ACF 的吸附量有持续下降的趋势, 且滞后环的面积减少, 说明介孔数量下降, 部分孔隙堵塞.

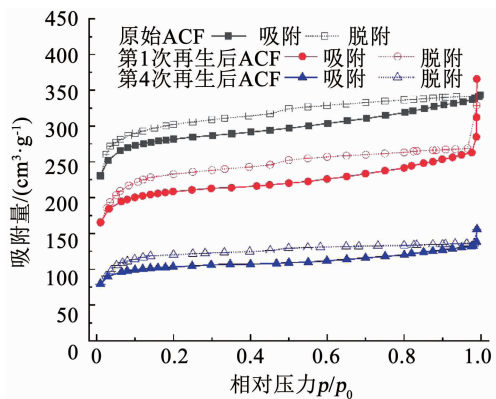


图 6 ACF 再生前后的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 6 Nitrogen adsorption and desorption curves of ACF before and after regeneration

由 ACF 再生前后孔径分布曲线(图 7)可以看出, 原始 ACF 的孔径大多在 2 nm 以下, 第 1 次再生后的 ACF 孔径在 1.3 nm 以下分布情况几乎与原始 ACF 重合, 在 1.4 ~ 2.0 nm 下降较为明显, 在 5.5 nm 的介孔处分布增加, 表明一次再生后 ACF 被破坏的微孔数量有限, 介孔数量的增加是导致 ACF 在相对压力较高情况下对氮气吸附量上升的主要原因. 第 4 次再生后 ACF 微孔和介孔数量整体呈现下降趋势, 与氮气吸附曲线结果相吻合.

前期研究发现, 在 ACF 活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 降解污染物的过程中, ACF 表面容易被氧化,

形貌发生较大的改变^[22]. 而在阴极电场存在的条件下, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 作为主要的氧化物质, 其产生速率更高^[23], 但是 ACF 受到的破坏反而很小. 经机理分析可知, ACF 在提供电子活化过硫酸盐的过程中未及时补充电子(式(6)), 因而会被氧化. 而当阴极电场存在情况下, 由于阴极局部 pH 较高, ACF ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.9$ ^[16])本身带负电荷, 且阴极电场持续为 ACF 提供电子补充, 很好地保护了 ACF, 使其免受过硫酸盐的氧化, 此时 ACF 主要起到催化作用(式(8))^[22]. 而在电阴极/过硫酸盐再生体系中, 由于过硫酸盐浓度过高, 过量的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 除了参与降解脱附到溶液中的苯酚, 还有可能对 ACF 表面结构产生一定的破坏. 因此, 需要对再生后的 ACF 进行电镜扫描以验证分析. 如图 8 所示, 原始 ACF 表面光滑洁净, 第 1 次再生后 ACF 表面结构破坏明显, 推测可能是再生过程中被过硫酸盐及其产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 氧化所致, 而 ACF 受 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用较小, 主要是因为是在阴极电场的极化作用下, ACF 上聚集的较多电子会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 减少了 $\cdot\text{OH}$ 对 ACF 的氧化作用(式(9))^[2]. 第 4 次再生后的 ACF 不仅表面被杂质完全覆盖, 而且缝隙处还填充有较大的颗粒结晶物, 说明经过多次再生-吸附循环, ACF 表面会逐渐被污染物包覆, 导致微孔被堵塞, 降低了再生效率. 电阴极/过硫酸盐再生体系的作用机理见图 9.

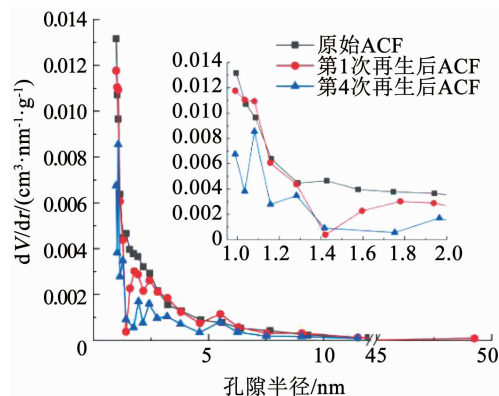


图 7 ACF 再生前后的孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution of ACF before and after regeneration

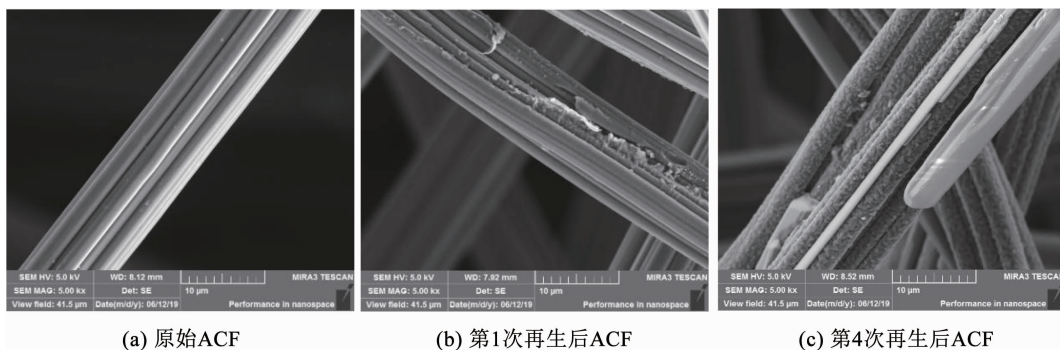


图 8 ACF 再生前后的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of ACF before and after regeneration

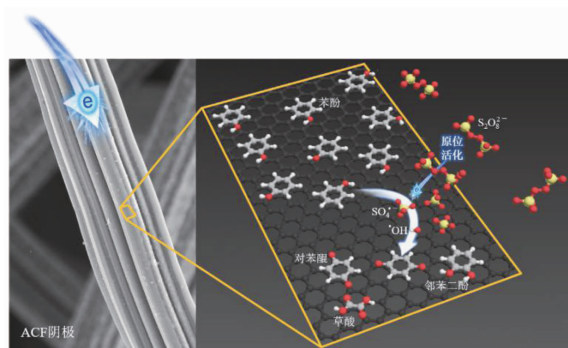
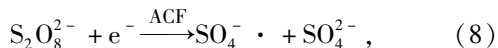


图9 电阴极/过硫酸盐再生体系机理

Fig.9 Mechanism of cathode/persulfate regeneration process



上述结果表明,在多次吸附-再生循环过程中,ACF在阴极并不能得到足够的保护,溶液中高浓度的过硫酸盐会产生过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而对ACF的孔隙结构造成了破坏。另外,在长时间的再生过程中,溶液中的苯酚及其氧化副产物会被ACF再吸附,导致其微孔被堵塞。以上是ACF在电阴极/过硫酸盐再生体系中难以恢复原始吸附容量的主要原因。

3 结 论

1) ACF对苯酚的最大吸附容量为280.22 mg/g,吸附过程符合Freundlich吸附等温模型,为非均一吸附。

2) 电阴极/过硫酸盐体系对ACF的综合再生效果显著优于电化学阴极和单独过硫酸盐体系。

3) 在电流密度57.14 mA/cm²、过硫酸盐浓度0.1 mol/L、再生时间6 h时,电阴极/过硫酸盐体系再生效果最好,在该工况下ACF再生效率为62.71%,再生液中苯酚总量仅为ACF最大吸附容量的3.10%。

4) 电阴极/过硫酸盐再生体系多次再生过程中,过硫酸盐以及体系中产生的过量自由基会对ACF的结构产生一定的破坏。

参考文献

- [1] TRELLE C, OTURAN N, KEITA F K, et al. Regeneration of activated carbon fiber by the electro-Fenton process [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(3): 7450. DOI: 10.1021/acs.est.8b01554
- [2] ZHAN Juhong, WANG Huijiao, PAN Xuejun, et al. Simultaneous regeneration of p-nitrophenol-saturated activated carbon fiber and mineralization of desorbed pollutants by electro-peroxone process [J]. Carbon, 2016, 101: 399. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.023
- [3] MORENO-CASTILLA C, RIVERA-UTRILLA J, JOLY J P, et al. Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols [J]. Carbon, 1995, 33(10): 1417. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00090-Z
- [4] DUTTA T, KIM T, VELLINGIRI K, et al. Recycling and regeneration of carbonaceous and porous materials through thermal or solvent treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 514. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.049
- [5] IVANCEV-TUMBAS I, DALMACIJA B, TAMAS Z, et al. Reuse of biologically regenerated activated carbon for phenol removal [J]. Water Research, 1998, 32(4): 1085. DOI: 10.1016/s0043-

- 1354(97)00337-0
- [6] NARBAITZ R M, MCEWEN J. Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants [J]. Water Research, 2012, 46(15): 4852. DOI: 10.1016/j.watres.2012.05.046
- [7] MCQUILLAN R V, STEVENS G W, MUMFORD K A. The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 355: 34. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.079
- [8] NARBAITZ R M, CEN Jianqi. Electrochemical regeneration of granular activated carbon [J]. Water Research, 1994, 28(8): 1771. DOI: 10.1016/0043-1354(94)90250-X
- [9] LIU Zhen, DING Haojie, ZHAO Chun, et al. Electrochemical activation of peroxymonosulfate with ACF cathode: Kinetics, influencing factors, mechanism, and application potential [J]. Water Research, 2019, 159: 111. DOI: 10.1016/j.watres.2019.04.052
- [10] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review [J]. Water Research, 2018, 139: 118. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042
- [11] LEE Y C, LO S L, KUO J, et al. Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 463. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.054
- [12] HUANG Xiaoyi, AN Dong, SONG Jiaxiu, et al. Persulfate/electrochemical/FeCl₂ system for the degradation of phenol adsorbed on granular activated carbon and adsorbent regeneration [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 165: 637. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.171
- [13] LIU Zhen, ZHAO Chun, WANG Pu, et al. Removal of carbamazepine in water by electro-activated carbon fiber-peroxydisulfate: Comparison, optimization, recycle, and mechanism study [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 28. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.114
- [14] PENNINGTON D E, HAIM A. Stoichiometry and mechanism of the chromium(II)-peroxydisulfate reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(14): 3700. DOI: 10.1021/ja01016a017
- [15] ZHANG Huiping. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85(1): 81. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00176-0
- [16] LIU Qingsong, ZHENG Tong, WANG Peng, et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(2/3): 348. DOI: 10.1016/j.cej.2009.11.013
- [17] 岳钦艳, 杨晶, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对水中酚类化合物的吸附特性 [J]. 环境科学, 2008, 29(10): 2862. DOI: 10.13321/j.issn:0250-3301.2008.10.031
- [18] 展巨宏. 电催化臭氧法再生活性炭纤维研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016
- ZHAN Juhong. Regeneration mechanism of saturated activated carbon fiber by the electro-peroxone process [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016
- [19] DABROWSKI A, PODKOSCIELNY P, HUBICKI Z, et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: A critical review [J]. Chemosphere, 2005, 58(8): 1049. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.067
- [20] ZHAN Juhong, WANG Yujue, WANG Huijiao, et al. Electro-peroxone regeneration of phenol-saturated activated carbon fiber: The effects of irreversible adsorption and operational parameters [J]. Carbon, 2016, 109: 321. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.08.034
- [21] KRUK M, JARONIEC M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3169. DOI: 10.1021/cm0101069
- [22] 赵纯, 余聘, 李向宇, 等. 外加电流阴极保护强化ACF激活PDS降解水中卡马西平 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2019, 51(2): 50
- ZHAO Chun, YU Dan, LI Xiangyu, et al. Degradation of carbamazepine in aqueous solution by electrically protected and enhanced activated carbon fibers activating peroxydisulfate [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2019, 51(2): 50. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201803113
- [23] LIU Zhen, REN Bangxing, DING Haojie, et al. Simultaneous regeneration of cathodic activated carbon fiber and mineralization of desorbed contaminations by electro-peroxydisulfate process: Advantages and limitations [J]. Water Research, 2020, 171: 115456. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115456

(编辑 刘 彤)