

专论与综述

微波再生技术在废水处理中的应用

李 黎^{1,2}, 曾庆福¹ 阮新潮¹

(1. 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073; 2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:微波技术作为一种新型物化处理手段已广泛应用于环境领域,微波处理溶液中的污染物有两种方式,一种是直接用微波辐射含有污染物的溶液,采用微波场助化学反应的方法加速污染物的降解;另一种是先将污染物吸附到活性炭或其它吸附剂上,然后置于微波场中辐射,使污染物降解,也即微波再生技术在水处理中的应用。探讨了物质在微波辐射中发生的变化,再生的机理,并对目前在废水处理领域中,微波再生技术的应用,特别是微波再生活性炭技术的应用进行了全面的总结和概括。

关键词:微波;再生技术;水处理

中图分类号: X 788 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2004)05-0001-03

Application of microwave regenerated technology in water treatment

LI Li^{1,2}, ZENG Qingfu¹, RUAN Xin-chao¹

(1. The Research Institute of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: As a new physical and chemical method was used in the field of environmental technology widely, there are two ways of using microwave to treat pollutants in solution. The first is using microwave to radiate the solution directly, which using the chemical functions to accelerate the pollutants' degradation. The second is using active carbon or other absorbent materials to absorb pollutants from solution. The absorbent material is then treated with microwave to degrade the pollutants. This paper discusses the change of substance under the radiation of microwave and the mechanism of regeneration along with a summary of the application of microwave regenerated technology in the current water-treatment field, focusing on the techniques of regenerating active carbon using microwave.

Key words: microwave; regenerated technology; water-treatment

微波技术起源于 20 世纪 30 年代,最初应用于通讯领域,20 世纪 40 年代以来,微波加热技术取得了很大的发展,作为一种能源以及产生的微波技术已成功地用于有机合成、无机工艺、环境保护、分析检测等领域^[2]。在环境保护领域中,微波主要应用于废水、废气、固体废气物的处理及环保材料的研制、环境监测等方面。

微波处理溶液中的污染物有两种方式,一种是直接用微波辐射含有污染物的溶液,另一种是先将

污染物吸附到活性炭或其它吸附剂上,然后置于微波场中辐射,使污染物降解^[1]。从目前的研究来看,先进行吸附,再对活性炭等吸附剂进行再生,即微波再生活性炭技术用于对废水中污染物的降解是比较多的。活性炭作为一种易得和有效的吸附剂,广泛用于废水处理领域。除了单独活性炭的再生以外,有时也在活性炭中加入其它物质,这些物质在微波场中的变化,对活性炭的再生有多方面的影响,所有这些应用研究都称之为微波再生技术。

收稿日期: 2004-05-27

基金项目: 国家科技部“863”基金资助项目(2002AA601300)

作者简介: 李黎(1972-),女,湖北武汉人,武汉科技学院工程师,在读硕士生,从事水污染控制技术方面的研究。电话:(027)87611776, E-mail: lily_7259@hotmail.com

1 微波再生活性炭的原理

活性炭表面及孔中吸附有大量极性分子,这些分子平时排列无规则,极性抵消,在外电场的作用下,它们沿着电场作用方向旋转而趋于规则排列。在微波炉中,磁控管辐射出的微波在腔内形成微波能量场,以极高的速度改变正负极性,使活性炭中吸附的极性物质分子随正负极性改变而高频改变方向,在高速运动中,分子间相互碰撞、摩擦产生高热量,使电磁场能转化为热能,被吸附物质在高温下被炭化而解吸,使活性炭恢复到原来的吸附活性^[2]。

活性炭能有效地吸收微波能量,使温度达到 1000 以上,在活性炭的孔隙中吸附着的有机物、残留炭和 CO、CO₂、水蒸汽等气体克服范德华力吸引,开始脱附。随着微波能量的聚集,在致热和非致热效应的共同作用下,有机物一部分燃烧分解,放出 CO₂ 气体,一部分炭化。这部分炭和原有的残留炭,在高温下,发生水煤气反应后被去除,从而活性炭内部孔隙逐步扩大,碘值逐步上升^[3]。

J. A. Menendez 等^[4]在通入氮气的条件下,用微波作为加热源,对活性炭进行加热,去除了活性炭表面的大量含氧基团,使活性炭表面 pH 值升高,在低氧状态下,只需几分钟可使含酸性基团活性炭转化为中性活性炭。另外,微波再生后的活性炭暴露在空气中,一定程度上会发生再氧化,吸纳更多的酸性基团,但经过微波再生后的活性炭放置在空气中,比未经微波处理的活性炭,经过两个月仍保持较高的 pH 值。

从活性炭经微波处理不同时间的 FTIR 图谱中(B 系列是活性炭系列,B-ox 系列是经硝酸氧化后的活性炭系列)可以看到,3400 cm⁻¹为羟基延伸带,1300 cm⁻¹为 C—O 羰基延伸带。此外,吸收的增加,说明含酚基团浓缩组成醚键,1640 cm⁻¹、1650 cm⁻¹处的吸收在活性炭的原样中出现,但微波处理 1.5 min 时便消失了,这里是一些高度共轭的结构,如二芳基酮、醌或羰基、羟基等。表 1 为 B 系列和 B-ox 系列活性炭经微波处理后的性能指标。

表 1 B 系列和 B-ox 系列活性炭
经微波处理后各项性能的比较^[4]

活性炭	BET 表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	微孔体积 /(mm ³ ·g ⁻¹)	中孔体积 /(mm ³ ·g ⁻¹)
B	1081	517	49
B-1.5	1031	513	50
B-5	1029	516	61
B-30	963	500	59
B/ox	1124	576	55
B/ox-1.5	1189	593	59
B/ox-5	1136	569	58
B/ox-30	994	506	53

注:B——活性炭系列,B/ox——氧化后活性炭系列,-1.5、-5、-30 分别为 1.5、5、30 min。

从表 1 可以看到,微波处理 1.5 min 时,BET 表

面积最高;微波处理 30 min 后,BET 表面积降低了 11%。在各种时间处理条件下,活性炭的物理(结构)性质基本上没有发生变化。不同微波处理时间对活性炭的微孔面积大小影响不是很大,而中孔面积在微波处理 5 min 时提升到最高,从 49 mm³/g 到 61 mm³/g。微波处理可以减少活性炭表面的含氧基团,提高 pH_{pzc}(活性炭零电荷点的 pH 值),活性炭中炭的含量随微波处理时间的延长而越来越高,未处理的和微波加热 30min 的碳元素的含量分别是 92.91 和 97.10,pH_{pzc}值也随着微波处理时间延长而逐步提高,在 30 min 时达到 12.4,而未处理时是 9.5。

P. J. M. Carro 等^[5]用 2450MHz,1000W 的微波炉在氮气下处理活性炭纤维,也取得了类似的结果。在不同的气体环境中对活性炭进行热处理,可降低活性炭的表面含氧量,使活性炭达到基本特性,高的疏水性和抗老化的性质。微波处理可有效地修正活性炭纤维的表面化学性质,在微波处理过程中,表面基团被全部清除掉,氧原子和氮原子和活性炭表面层的连接也减弱,再次暴露于空气中,活性炭表面基团也只达到非常有限的程度,零电荷点也降低为 11。

傅大放等^[3]观测了微波辐照条件下活性炭碘值的变化,着重研究吸附了十二烷基苯磺酸钠的废炭的微波再生条件。通过正交实验,探讨了活性炭再生率与微波功率、微波辐照时间、活性炭的吸附量等因素的关系。实验表明:对再生后活性炭碘值恢复影响最大的是微波功率,其次是辐照时间,最后是活性炭的吸附量。

孙作达等^[6]通过实验结果对比,说明了高温再生活性炭方法与电磁波再生活性炭方法的差异,以及微波再生活性炭的作用时间、活性炭含水量对活性炭再生效果的影响关系。通过实验看出,600 高温方法再生的活性炭其碘吸附值最高为 799.5,而微波再生法的活性炭的碘吸附值(777.5),是高温再生法的 97.25%,略低,但是微波再生法的电耗却只是高温法的 1.94%。

彭金辉^[7]用微波辐照再生味精厂中的废活性炭,当微波频率为 2.45 GHz,微波最大功率为 800 W 时,微波辐照 10 min 后,再生活性炭的亚甲基蓝脱色率可达到国家标准 L Y216-79 一级品值(12mL/0.1g)。由于活性炭具有较高的介电损耗系数,为强吸收微波物质,微波辐照 1~2 min 后,活性炭的温度可迅速升至 650 以上;微波辐照时,活性炭中的水分子以及其他有机物等迅速被加热而急剧挥发,产生蒸汽压,从原料内部向外部爆炸般地压出,由于这种剧烈作用,活性炭具有更显著的多孔结构。

2 微波再生活性炭在废水处理中的应用

2.1 染料废水的降解

王金成等人^[8]在活性炭存在下,用微波照射能使活性艳蓝 KN-R 溶液迅速脱色,每克活性炭处理质量浓度为 300 mg/L 的活性艳蓝 KN-R 溶液 50 mL,微波辐射 4 min,脱色率达 97.1%。研究还表明,由于微波辐射条件下活性炭对活性艳蓝 KN-R 的处理量明显高于活性炭常温下对活性艳蓝 KN-R 的饱和吸附量,说明在活性炭存在下,微波照射能使活性艳蓝 KN-R 脱色。除了活性炭的吸附作用外,当微波辐射时,活性炭表面会产生一些“热点”,这些“热点”的能量比其它部分高得多,因而,当活性炭被吸附到这些“热点”附近时,可能被氧化而褪色。

同时,王金成等人^[9]也研究了在载硫酸镍活性炭存在下,微波照射能使活性艳蓝 KN-R 溶液迅速脱色,每克载硫酸镍活性炭处理 50 mL、300 mg/L 的活性艳蓝 KN-R 溶液,微波辐射 3 min,脱色率可达 97.2%。实验结果表明,载硫酸镍活性炭有很强的吸收微波能力;活性炭表面负载硫酸镍后,增大活性炭表面的不均匀性,活性炭表面更易产生“热点”,而且硫酸镍吸收微波能力更强。因而这些“热点”的温度比活性炭表面“热点”的温度要高,催化效果更优。

张耀斌等^[10]将酸性蒽醌绿染料放入特制微波反应器,在静态微波催化剂的作用下,固液比为 1:2,反应时间为 12 min,200 mg/L 的酸性蒽醌绿染料脱色率为 82%。在连续流固液比 1:1,进样浓度为 200 mg/L, HRT(为反应柱中水力停留时间)为 10 min,微波功率为 250 W 时,酸性蒽醌绿染料脱色率保持在 87.5%左右。

杨良玉等^[11]用活性炭与铁屑混合物对污水进行处理,结果证明,采用炭铁混合物较单独活性炭对染料废水的去除率明显提高;在微波场中铁屑不仅促进了活性炭的再生与活化,而且加快了炭铁混合物表面以及吸附在活性炭中的染料的降解。实验确定最佳的实验结果是:铁屑粒径在 0.9~2 mm 间效果最好,炭铁比例以 1:1 为最适合条件,微波辐照 2 min 即可恢复炭铁混合物的处理性能,微波辐照次数对炭铁混合物处理染料废水影响不大。

2.2 各类有机物的降解

利用微波加热可消解污水中的有机物。邹宗柏等人^[12]利用微波辐射去除废水中磺基水杨酸污染物。活性炭吸附污染物,滤出的活性炭用微波辐射,使其再生,即可有效地消除水中有机物的污染。实

验表明:对废水中磺基水杨酸的去除率可达 97.4%。G. Chih 等人^[13]采用低能度的微波辐射,可以对污水中吸附在粒状活性炭表面的有机毒物三氯乙烯、二甲苯、萘以及碳氢化合物等进行解吸和消解,其最终分解率达到 100%,处理后的水质长期保持稳定。Satoshi Horikoshi 等人^[14]采用微波技术降解经 TiO₂ 悬浮液光降解后的罗丹明 B 染料。微波辐照大大加快了反应过程中形成的羟基游离基,提高了 TiO₂ 的表面活性,促进了对罗丹明 B 染料的降解效率。

古昌红等^[15]研究在 ACF(活性炭纤维)和活性炭存在下,微波辐射除去焦化废水中的吡啶污染物。研究了微波辐照时间、微波功率、吡啶溶液初始浓度、pH 值等因素对微波处理吡啶溶液的影响。结果表明:在微波辐射下,用 ACF 处理吡啶溶液具有明显高的效果,3.5 min 去除率即可达到 98%。微波辐射不能使吡啶发生降解,其作用是使 ACF 的孔隙结构发生变化,增加了其吸附能力。

Chih-Ju G. Jou 和 H. S. Tai^[16]采用微波处理溶液中的苯、甲苯、二甲苯及苯酚。先将污染物吸附到颗粒活性炭上,然后用微波辐射吸附了污染物的活性炭。结果表明,微波辐射 90s 后,苯、甲苯、二甲苯被完全降解成 CO₂ 和 H₂O,240 s 后苯酚被完全降解成 CO₂ 和 H₂O。实验发现,在微波辐射下,活性炭粒子间产生弧光并且很快变得火红,此时的温度可达 1200℃ 以上,在这样高的温度下有机污染物很快分解成 CO₂ 和 H₂O。

Hua-Shan Tai 等^[17]采用活性炭吸收苯酚和用微波辐射降解吸收在活性炭上的苯酚的方法降解苯酚。GAC(颗粒活性炭)吸收苯酚的最大值是在 400 mg/L 苯酚溶液中,GAC 上吸附量达到 220 mg/g。采用上述微波方法处理 5.0 mg/L 和 50.0 mg/L 的苯酚液,降解后检测不到苯酚的存在,全部降解为最终产物 H₂O 和 CO₂。实验还证明,双反应体系(活性炭吸附和微波加热活性炭两个体系分开)的降解效率要比单反应体系的效率高,特别是苯酚浓度比较高的时候(50.0 mg/L)。

3 结束语

微波再生活性炭技术作为一种高效、节能、省时的再生技术,广泛用于废水处理领域,显示了巨大的潜力和优势,今后的发展将更趋完善于工业化生产。在单独活性炭再生的同时,也有研究在活性炭中加入铁屑或其它金属,对微波再生的影响在进一步的研究中。

(下转第 7 页)

- [10] 郭俊胜. 固载杂多酸催化合成水杨酸异戊酯[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(3): 21-22.
- [11] 陶锦清. 磷钨酸催化合成水杨酸异戊酯的研究[J]. 辽宁化工, 1999, 28(3): 173-174.
- [12] 王伟, 管洪刚. 硅钨酸催化合成水杨酸甲酯的研究[J]. 科技通报, 2000, 16(2): 111-115.
- [13] 李江群. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成水杨酸异戊酯[J]. 化学世界, 1994, (9): 467-468.
- [14] 林进. 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成水杨酸异丁酯[J]. 有机化学, 2000, 20(5): 805-807.
- [15] 卢泽楷, 朱万仁. 固体铁系超强酸的制备及催化水杨酸异丙酯的合成[J]. 有机化学, 2002, 22(6): 450-452.
- [16] 范平, 葛春华, 唐宪达. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成水杨酸异辛酯[J]. 辽宁大学学报, 2001, 28(1): 80-83.
- [17] 宋和付, 李晓湘, 唐冬秀. 732 型强酸性阳离子交换树脂催化合成水杨酸甲酯的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 2000, 15(2): 67-69.
- [18] 黄向红, 宋其明, 郑铭汝. 阳离子交换树脂催化合成水杨酸异戊酯[J]. 现代化工, 1997, (3): 24-25.
- [19] 张漂. 以大孔阳离子交换树脂为催化剂合成水杨酸异戊酯[J]. 精细石油化工, 1995, (3): 32-34.
- [20] 曹晓群, 贾寿华, 王玉民, 等. 水杨酸异戊酯合成新工艺的研究[J]. 化工技术经济, 2002, 20(4): 45-46.
- [21] 张景龄. 硫酮式硫代磷酸烷基芳基酯类杀虫剂[J]. 农药工业, 1980, (1): 36-38.
- [22] 曹广宏. 水胺硫磷生产工艺述评[J]. 农药, 1995, 34(1): 32-36.
- [23] 罗军, 廖世军, 张保安, 等. 水杨酸异丙酯合成新工艺研究[J]. 现代化工, 2000, 20(9): 42-44.
- [24] 陈义锋, 张玉敏. 钛酸丁酯催化合成水杨酸异丙酯[J]. 现代化工, 1998, 18(1): 30-31.

(上接第 3 页)

参考文献:

- [1] 李淑君, 刘健威. 微波技术及其在林产工业中的应用[J]. 林产工业, 2002, 29(2): 12-15.
- [2] 时运铭, 段书德. 木质粉状活性炭的微波加热再生研究[J]. 河北化工, 2002, (6): 31-32.
- [3] 傅大放, 邹宗柏. 活性炭的微波辐照再生试验[J]. 中国给水排水, 1997, 13(5): 7-9.
- [4] Mnendez J A, Menendez E M, Inglesias M J, et al. Modification of the surface chemistry of active carbon by means of microwave induced treatments[J]. Carbon, 1999b, 37(7): 1115-1121.
- [5] Carrott P J M, Nabias J M V. Thermal treatment of activated carbon fibres using a microwave furnace[J]. Microporous and mesoporous materials, 2001, 47: 243-252.
- [6] 孙作达, 孙丽欣, 欧阳红, 等. 高频电磁波(微波)再生活性炭方法研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2002, 18(5): 541-543.
- [7] 彭金辉. 微波辐照再生味精厂中废活性炭[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(2): 89-90.
- [8] 王金成, 薛大明, 熊力, 等. 微波辐射处理活性艳蓝 KN-R 染料溶液的研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 628-630.
- [9] 王金成, 薛大明, 杨凤林, 等. 活性艳蓝 KN-R 染料溶液微波催化脱色研究[J]. 大连理工大学学报, 2001, 41(5): 545-548.
- [10] 张耀斌, 薛大明, 杨凤林, 等. 流动态微波催化反应器处理染料废水的工艺稳定性[J]. 中国环境科学, 2002, 22(3): 235-238.
- [11] 杨良玉, 曾庆福, 杨俊, 等. 微波再生铁屑-活性炭处理染料废水[J]. 武汉科技学院学报, 2003, 16(10): 37-41.
- [12] 邹宗柏, 傅大放. 用微波辐照消除磺基水杨酸污染物[J]. 环境污染与防治, 1999, 21(1): 22-24.
- [13] Chjh G. Application of activated carbon in a microwave radiation field to treat trichloroethylene[J]. Carbon, 1998, 36(11): 1643-1648.
- [14] Satoshi Horikoshi, Hisao Hidaka, Nike Seipone. Environmental remediation by an intergrated microwave/ UV- Illumination method. I. microwave assisted degradation of rhodamine-B dye in aqueous TiO_2 dispersions[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(6): 1357-1366.
- [15] 古昌红, 傅敏, 余艳丽, 等. 在微波辐射下用 ACF 处理吡啶溶液的实验研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(3): 29-31.
- [16] Tai H S, Jou C J G. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat B TX[J]. Chmosphere, 1997, 33(3): 151-157.
- [17] Hua-Shan Tai, Chih-Ju G Jou. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat phenol[J]. Chemosphere, 1999, 38(11): 2667-2680.