

“两高一全”专栏:黄河流域生态保护

超声辐射法对制药废水深度处理中活性炭再生效果研究

闫怡新,董洁,耿颖,付志轩,王琦琨,高健磊

(郑州大学 生态与环境学院,郑州 450001)

摘要:活性炭因其优异的吸附性能被广泛应用于制药废水的深度处理.传统的热再生技术存在能耗高、炭损失率大等技术难题,亟需开发高效且低损耗的新型再生技术.以诺氟沙星制药废水深度处理系统的饱和活性炭为研究对象,采用超声辐射法进行再生,并对其工艺参数进行了优化,通过多种表征手段分析了再生前后活性炭的结构与性能变化.结果显示,在超声频率 20 kHz、功率密度 2.6 W/mL、处理时间 30 min 以及 0.2 mol/L NaOH-5%乙醇复合介质条件下,再生效率可达 79.7%.经过 5 次再生循环后,活性炭仍保持较高再生率,且累计炭损失率低于 2.0%.微观结构分析表明,超声诱导的物理剥离、自由基氧化和介质化学作用的协同效应促进污染物温和脱附,并有效保护了活性炭的框架结构.因此,超声再生技术为活性炭的高效绿色循环利用和制药废水深度治理提供了新思路和技术支撑.

关键词:活性炭;诺氟沙星废水;超声再生;复合介质;结构稳定性

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2026)01-0026-09

随着黄河流域生态保护和高质量发展战略的推进,区域水环境治理逐渐成为社会各界关注的焦点^[1-2].为协调经济发展与环境保护,河南省出台了《河南省黄河流域水污染物排放标准》(DB41/2087-2021),对污水排放提出了更为严格的要求.受新标准影响,部分制药企业原有废水处理工艺面临升级挑战^[3-4].活性炭吸附技术凭借其高效、稳定及操作简便等优点,成为制药废水深度处理的重要手段,其优异的吸附能力主要归因于巨大的比表面积和丰富的孔隙结构^[5].然而,活性炭使用过程中因表面吸附容量逐渐耗尽而导致吸附效率大幅下降^[6].解决活性炭饱和后的再生问题,不仅能够延长其使用寿命、降低运营成本,还可避免废弃活性炭不当处置引发的二次污染,对提升黄河流域水环境质量和促进制药行业绿色发展具有重要意义.

制药废水中常含有结构复杂、化学稳定性高的有机污染物,这些组分与活性炭表面发生多重氢键、静电和共价作用,形成强吸附或不可逆吸附,使其脱附难度显著提升^[7].同时,部分有机物在吸附或不完全再生过程中易生成难降解的中间产物,堵塞活性炭孔道,进一步降低再生效率^[8-9].传统热再生需高温、高能耗和较长的停留时间,导致活性炭机械强度和比表面积下降,炭损失率高,最终增加原材料的消耗和整体运维成本^[10-13].近年来,超声再生技术凭借其独特的空化效应,已被证实为活性炭再生领域一种颇具前景的工艺方案^[14-15].超声辐射作用下,液相体系内空化泡周期性的形成与崩解,可产生局部高温、高压,并在活性炭表面实现机械剥离和高效脱附;同时促进高活性自由基的生成,加速有机物的分解,有效疏通活性炭孔隙、减少炭损失^[9,12,16].大量研究^[8,16]表明,超声再生技术在对吸附双氯芬酸、氯苯酚、苯和甲苯等的活性炭再生领域表现

收稿日期:2024-10-16;**修回日期:**2025-06-30.

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFD1700900).

作者简介:闫怡新(1978—),女,河南洛阳人,郑州大学副教授,博士,研究方向为水处理工程,E-mail:yxian@zzu.edu.cn.

通信作者:高健磊,郑州大学教授,E-mail:gaojianlei@zzu.edu.cn.

引用本文:闫怡新,董洁,耿颖,等.超声辐射法对制药废水深度处理中活性炭再生效果研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2026,54(1):26-34.(Yan Yixin, Dong Jie, Geng Ying, et al. Regeneration of activated carbon in advanced treatment of pharmaceutical wastewater by ultrasonic radiation[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2026, 54(1): 26-34. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.10.16.0001.)

出优越的性能,并且具有节能高效、炭损失小等优势.然而,其作用机理、工艺参数优化及其在典型药物污染环境下的适用性尚需进一步系统研究.

基于此,本研究以诺氟沙星废水吸附饱和和活性炭为再生对象,系统探讨超声辐射技术在活性炭再生中的应用效果,深入分析再生率、化学需氧量(COD)和色度去除率的变化规律,探讨超声频率、功率、作用时间、再生介质类型及炭投加量等关键参数对超声再生效果的影响.基于循环再生实验及再生前后活性炭的表征分析,通过与传统热再生工艺的对比,深入阐释超声再生工艺的作用机制.研究结果可为制药废水深度处理与活性炭循环利用提供理论支持和技术参考.

1 材料与方法

1.1 材料

试验废水样品取自河南省某诺氟沙星原料药生产企业的污水处理站生化处理池出水口,经混凝沉淀预处理后作为实验用水,具体水质参数为:温度 25~32 ℃,pH7.6~8.3,COD 90~115 mg/L,浊度 3~7 NTU,色度 140~190 倍.

试验所用活性炭为宁夏华辉环保科技股份有限公司生产的无定型煤质活性炭,其碘吸附值为 850 mg/g,粒径分布范围 1.0~2.3 mm.通过动态吸附柱法进行饱和吸附实验,吸附柱出水经 0.45 μm 滤膜过滤后测定化学需氧量 COD,当吸附穿透点达到 0.7 时判定活性炭达到饱和状态.将所得的饱和活性炭置于 105 ℃烘干后放入密封袋中保存.

1.2 实验方法

超声再生实验:采用超声细胞粉碎仪(JY92-II DN,宁波新芝生物科技股份有限公司)进行再生.将 30 g 饱和活性炭加入含 1 L 再生溶液的烧杯中,超声探头浸入液面下 3~5 cm.考察超声频率(20、40 kHz)、功率密度(0.8~3.9 W/mL)、处理时间(15~120 min)、再生溶液类型及浓度(NaOH:0~0.3 mol/L、乙醇:0~30%(体积分数)及二者混合液)和活性炭投加量(15~90 g/L)等影响因素.再生后的活性炭用蒸馏水洗涤至中性,浸泡 24 h,再于 105 ℃干燥 12 h.通过再生率 R_e ($R_e = q_1/q_0 \times 100\%$, q_0, q_1 分别是原活性炭、再生活性炭对 COD 的吸附量(mg/g))、COD(或色度)去除率 η ($\eta = (\rho_0 - \rho_t)/\rho_0 \times 100\%$, ρ_0, ρ_t 分别为废水初始及 t 时的 COD(或色度)值)评估再生活性炭性能.

循环再生及对比实验:在优化再生条件下,开展 5 次连续吸附-超声再生循环实验,并与传统高温热再生法(800 ℃,60 min)进行对比,考察两种再生方法的再生率和炭损失率 M_L ($M_L = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100\%$, m_0, m_1 分别是原活性炭、再生后活性炭的质量(g)).实验过程中,干燥后的活性炭样品均保存于干燥器中.

1.3 指标测定与表征分析

pH 值采用电极法(雷磁 PHS-3C,上海仪电科学仪器股份有限公司)测试.COD 按照《HJ 828—2017 重铬酸盐法》标准测定;色度按照《HJ 1182—2021 稀释倍数法》标准测定.

采用扫描电子显微镜(MERLIN Compact, ZEISS)对原活性炭、饱和活性炭及再生活性炭的形貌和尺寸进行表征.比表面积及孔径分析采用比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800P,北京金埃谱科技有限公司)测定氮气吸附/脱附等温线,分别利用 BET 方程和 BJH 模型计算比表面积和孔径分布.表面官能团含量通过 Boehm 滴定法^[17]测定,零电位点 pH(pH_{pzc})通过 pH 滴定法确定.

1.4 统计分析

为了对所得结果进行评价,进行了 SPSS 25.0 统计分析,试验结果用均值表示.采用方差分析(ANOVA)检验不同再生方法下得到的再生活性炭及原活性炭的理化指标有无显著影响,若 $p < 0.05$,认为存在显著性影响;若 $p < 0.01$,认为有极显著差异.

2 结果与讨论

2.1 超声再生条件优化

超声频率对再生效果的影响.采用蒸馏水作为再生介质,在活性炭投加量 30 g/L、功率密度 0.8 W/mL

条件下,对比研究了 20 kHz 和 40 kHz 超声频率对再生效果的影响,结果如图 1 所示.超声处理初期(15 min),20 kHz 与 40 kHz 频率下活性炭的再生率、COD 和色度的去除率区别不大.当处理时间由 15 min 延长至 45 min 时,两种频率下性能指标均呈现显著提升($p<0.01$),且 20 kHz 超声处理表现出明显优势,再生率较 40 kHz 提高了 7.3%,同时 COD 和色度去除率也相应增加.超声再生活性炭的核心机制在于空化作用诱导的机械剥离作用和羟基自由基的强氧化效应^[15].超声频率与空化泡崩解时间成反比关系,频率升高导致泡体崩解时间缩短,空化泡尺寸减小,最终空化强度减弱.ABRAMOV^[18]研究表明,20 kHz 和 40 kHz 条件下的空化泡崩解时间分别为 1.50×10^{-3} s 和 7.50×10^{-4} s.因此,20 kHz 更易形成较大空化泡,产生更强空化效应,实现高效的污染物脱附.ZHANG 等^[19]在研究氯苯酚负载活性炭的超声再生时也证实,40 kHz 较 59 kHz 的超声频率具有更优的脱附效果.因此,确定 20 kHz 为优化超声频率.

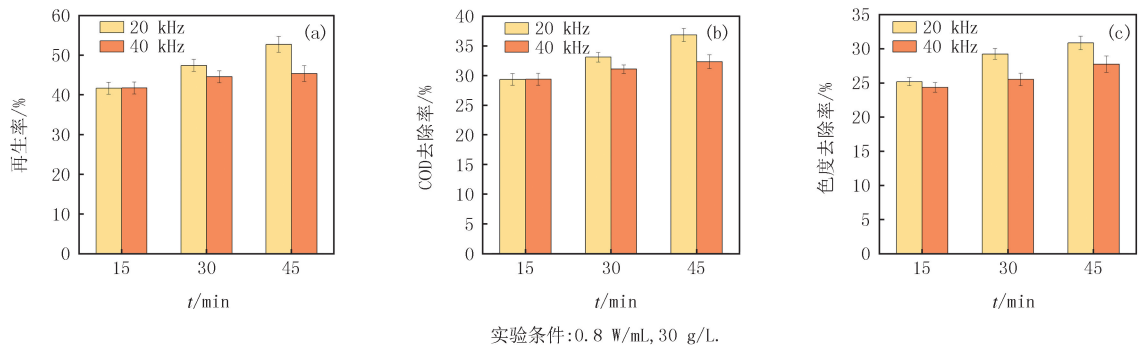


图1 超声频率对再生效果的影响

Fig.1 Effect of ultrasonic frequency on regeneration performance

在 20 kHz 超声频率下,系统研究了功率密度和作用时间对再生效果的影响,结果如图 2 所示.图 2(a)显示,随着功率密度从 0 增至 2.6 W/mL,再生率以及再生活性炭对 COD 和色度的去除率显著提升($p<0.05$).这主要是超声强度增加导致声幅值增大,空化效应增强,促进吸附质和吸附剂间键合作用断裂,加速污染物脱附^[20-21].在功率密度 2.6 W/mL,再生性能达到最优,再生率为 58.2%,COD 和色度去除率分别为 40.7%和 44.7%.继续提高功率密度,再生率无显著变化且略有下降($p>0.05$),这可能是由于过高声强对活性炭表面结构造成了破坏^[22].图 2(b)表明,再生率随超声时间延长先上升后趋于稳定.相对较短的作用时间是超声再生相较于热再生的显著优势^[21].在处理 30 min 时,再生效果达到最佳.进一步延长处理时间,性能指标提升不显著,表明再生效果已进入平台期.这可能是因为超声时间过长会使活性炭结构损伤,或已脱附吸附质发生再吸附现象^[22].综合考虑能耗和效率,确定最佳超声再生条件为功率密度 2.6 W/mL、作用时间 30 min.

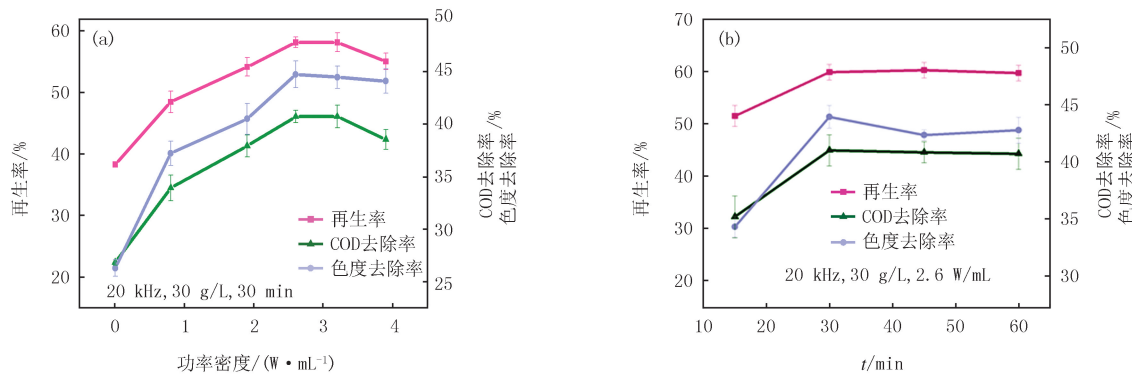


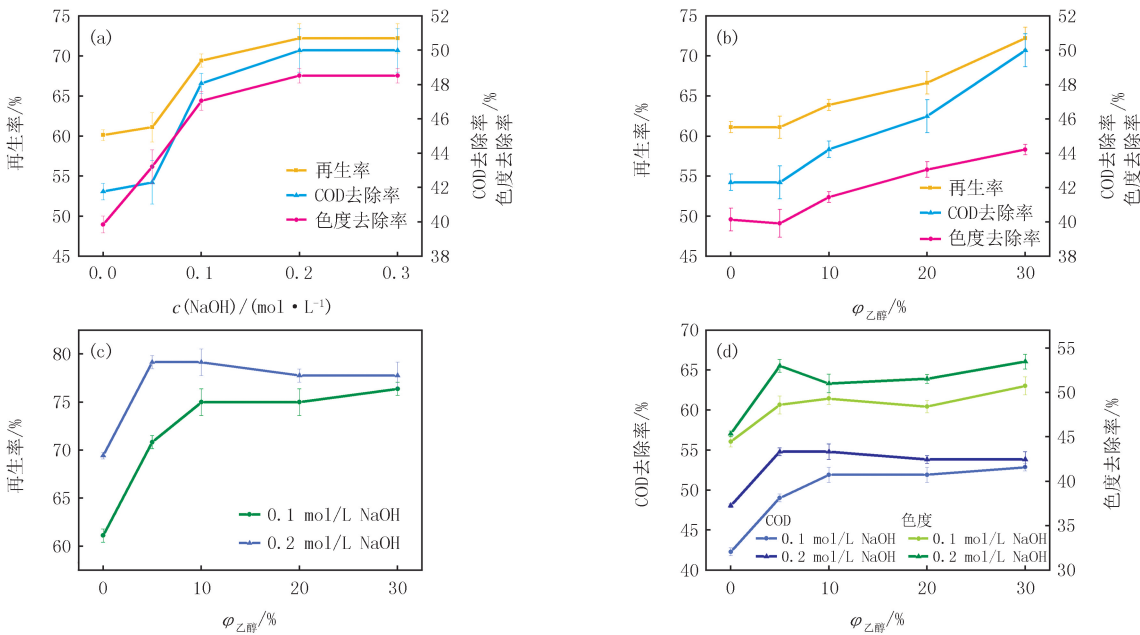
图2 超声功率密度和超声时间对再生效果的影响

Fig.2 Influence of ultrasonic power density and ultrasonic time on regeneration effect

为进一步提升超声再生效率,考察了 NaOH、乙醇及其混合液作为再生介质的影响,不同溶液组成及浓度下的再生效果见图 3.如图 3(a)所示,再生率随 NaOH 浓度增加显著上升.当 NaOH 浓度为 0.2 mol/L 时,再生率达 72.2%,COD 和色度的去除率分别为 50.0%和 48.5%,较蒸馏水再生显著提高.NaOH 促进活性炭

再生主要是通过两种协同机制:首先,NaOH 与吸附在活性炭表面的诺氟沙星等含羧基、酯基结构的化合物发生水解或皂化反应,将不溶性或弱极性污染物转化为水溶性钠盐,显著提高其溶解度^[23];其次,碱性环境促使活性炭表面的羧基、酚羟基等含氧官能团解离,使表面负电荷密度增加,增强与带负电荷污染物的静电斥力,降低吸附亲和力.然而,高浓度的 NaOH 可能导致活性炭孔隙结构损伤,降低比表面积与微孔体积.因此,确定 0.2 mol/L 为 NaOH 的最优浓度.图 3(b)显示,随着乙醇体积分数的增加,活性炭的再生率呈现先缓慢下降后显著上升的趋势.当乙醇投加量增至 5%时再生率略有降低,而超过该值后呈现显著增加的趋势($p<0.01$).乙醇的加入一方面可以降低水的表面张力并提高其挥发性,从而降低空化阈值,使相同声强条件下更大尺寸的空化泡形成,强化了流体剪切力和微射流对活性炭表面吸附层的剥离效应.另一方面,乙醇还可通过溶剂化作用提高对诺氟沙星等含疏水基团药物分子的溶解能力,推动解吸过程的热力学平衡向有利方向进行.值得注意的是,当乙醇体积分数低于 5%时,其作为有机溶剂的溶解能力不足以有效溶解和剥离活性炭表面的污染物,但是产生的乙醇蒸气可能会缓和空化泡的崩溃过程,导致低浓度乙醇对超声再生反而有不利影响^[15].随着乙醇体积分数的逐渐提高,其溶剂化效应增强,当达到 30%时,活性炭的超声再生率可达 72.2%,较未添加乙醇显著提升.

NaOH 与乙醇混合时,两种试剂产生了显著的协同效应(图 3(c,d)).当使用 0.2 mol/L NaOH-5%乙醇的组合时,再生率达到最高值 79.2%,COD 和色度的去除率分别提升至 54.8%和 52.9%.NaOH 导致的水解/皂化反应促进污染物分子化学键断裂,生成亲水性更强的中间体,而乙醇降低的空化阈值产生更强机械剥离作用,加速这些中间体从活性炭表面的物理脱附.另外,NaOH 提高了极性污染物溶解度,而乙醇增强了对疏水性组分的溶解能力,两者结合拓宽了可处理的污染物谱系.值得注意的是,混合体系中乙醇最佳体积分数(5%)显著低于单独使用的体积分数(30%),表明两种试剂间存在相互促进作用,既提高了再生效率,又降低了有机溶剂消耗.因此,确定最优超声再生介质为 0.2 mol/L NaOH-5%乙醇的复合溶液.



(a) NaOH; (b) 乙醇; (c, d) NaOH+乙醇. 实验条件:20 kHz, 2.6 W/mL, 30 min, 30 g/L.

图3 不同再生溶液对再生效果的影响

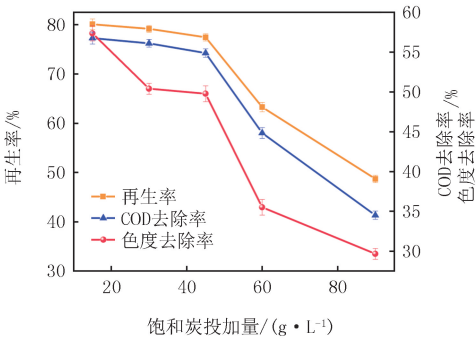
Fig.3 Effects of regeneration solutions on regeneration performance

饱和和活性炭投加量对再生效果的影响.在优化超声参数和再生介质下,进一步研究了饱和和活性炭投加量对再生效果的影响,结果如图 4 所示.随着饱和和活性炭投加量的增加,活性炭的再生效率持续下降(图 4).当投加量超过 45 g/L 时,再生率显著下降($p<0.01$).高投加量下活性炭颗粒间相互屏蔽效应增强^[24],导致声能传递效率下降和声场分布不均,降低了单位活性炭所接收的有效声能.另外,高固体负载也会降低单位质量活性炭获得的超声空化能量,使声波诱导的机械剥离和自由基氧化效率下降.因此,为获得最佳再生效率

与经济性,饱和活性炭的投加量应控制在 45 g/L 以下.

2.2 循环再生性能评估

在确定的最优超声再生条件下,开展 5 次连续吸附-再生循环实验,系统评估再生次数对活性炭再生率及质量损失的影响,并与传统高温热再生(800 ℃,60 min)进行对比,结果如图 5 所示.由图 5(a)可见,超声再生与传统热再生在循环性能方面表现出显著差异($p<0.01$).首次再生周期中,超声再生效率为 79.7%,而热再生工艺则高达 96.8%,两者相差约 17.1%($p<0.01$).随着循环次数的增加,超声再生率显著下降($p<0.01$),经 5 次循环后降至 64.1%,累计下降幅度 15.6%;相比之下,热再生活性炭的再生效率在整个循环过程中均保持在 95%以上.进一步比较质量损失(图 5(b))可见,超声再生过程中,活性炭质量损失率在 5 次循环内保持稳定($p>0.05$),累计损失率仅为 1.9%;而热再生工艺则在每次循环中持续产生质量损失($p<0.01$),累计损失率高达 17%,约为超声再生的 9 倍.这种差异主要归因于两种再生机制的本质区别:热再生通过高温热解彻底分解吸附质的同时不可避免地导致碳骨架局部坍塌和挥发性组分流失;而超声再生则通过空化效应产生机械剥离和试剂的化学协同作用,在温和条件下实现吸附质的脱附,有效保持了活性炭骨架的完整性和机械强度.



实验条件:20 kHz, 2.6 W/mL, 30 min, 0.2 mol/L NaOH-5%乙醇.

图4 饱和活性炭投加量对再生效果的影响
Fig.4 Effect of saturated carbon dosage on regeneration performance

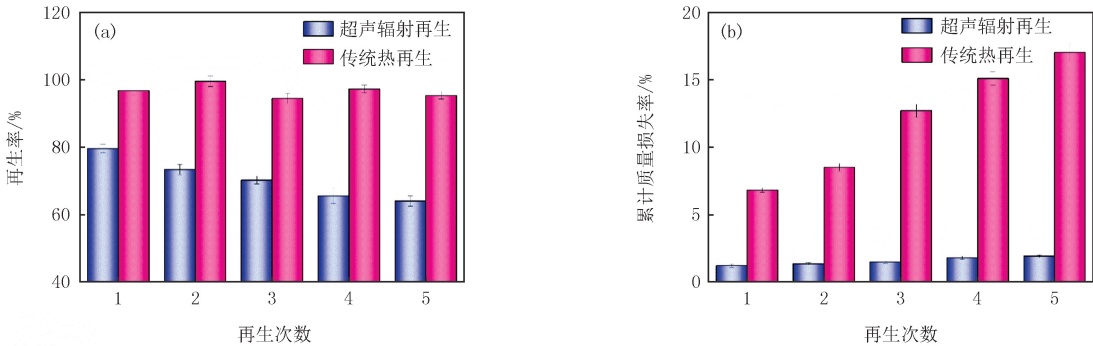


图5 不同再生次数对再生效果的影响

Fig.5 Influence of different regeneration times on regeneration effect

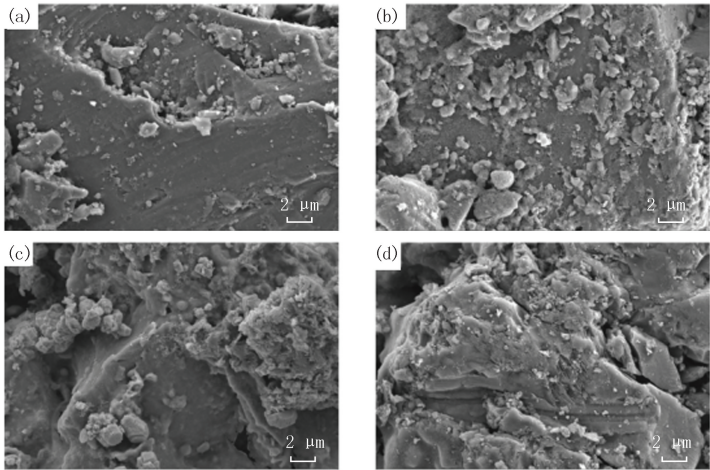
综合评估两种方法的性能和成本平衡,超声再生技术虽然在再生率方面略逊于热再生,但其显著降低的质量损失率和能耗优势使其在循环使用经济性方面具有一定的竞争力.

2.3 活性炭再生前后表征分析

为系统阐明超声辐射再生机制,本研究对再生前后活性炭的微观形貌、粒度分布、孔隙结构、表面化学性质等关键物化特性进行了表征,并与传统热再生活性炭进行了对比,以揭示超声辐射再生技术的作用机理.

扫描电镜分析(图 6)直观呈现了不同处理阶段活性炭的表面形貌变化.原活性炭(图 6(a))表面平滑平整,孔隙结构清晰可见,呈现典型的多孔碳材料特征.吸附饱和后(图 6(b)),表面被厚重的污染物覆盖,原有孔隙结构被遮蔽,表明诺氟沙星等有机物在活性炭表面形成了致密吸附层.经超声辐射再生处理后(图 6(c)),活性炭表面污染物明显减少,颗粒整体形态保持完好.这一结果证实了超声空化效应的机械剥离作用有助于去除孔道和表面上的污染物,NaOH 可促进有机残留的化学分解和溶胀,乙醇则增强疏水性污染物的溶出.超声与再生溶液的协同作用下,活性炭表面损伤较小,有利于循环再生后的吸附性能恢复.相比之下,传统热再生活性炭(图 6(d))表面出现塌陷和局部烧结现象,孔壁坍塌,颗粒边缘烧蚀,局部区域发生烧结团聚.说明高温处理在彻底分解有机物的同时,不可避免地引起了碳骨架的热损伤和结构重排、对活性炭的长期使用性能产生不利影响.

粒度分析(图 7)揭示了两种再生方法对活性炭机械完整性的差异化影响.原活性炭的粒径分布相对集中(图 7(a)),主要为 1.7~2.3 mm 的大颗粒,细粉(<1.0 mm)含量约为 1%.超声再生后,细粉比例仅增至 10%,60%左右的粒径仍在 1.4 mm 以上,表明超声处理对颗粒结构的破坏作用有限.这主要是因为超声空化的能量主要集中于表面污染物的剥离,而非颗粒本体的破碎^[24].相比之下,热再生活性炭的细粉比例急剧上升至 20%,粒径明显向小粒径偏移,1.4mm 以下的粒径占到 60%以上.这种显著变化源于热再生过程中急剧的温度梯度在颗粒内部产生热应力,诱发颗粒微裂纹扩展.此外,有机物和挥发分的快速气化产生内部压力,也可导致颗粒破裂^[25].同时,高温下碳骨架收缩重排也会引起变形破碎.粒度分布与再生性能的相关性分析(图 7(b,c))表明,虽然细颗粒具有更高的比表面积和更短的内扩散路径,有利于提高再生率和 COD 去除率.但是,从工程应用角度考虑,保持粒度的均匀性更为关键.超声再生在活性炭机械强度和水力特性方面的优势,使其特别适用于固定床吸附系统,可有效避免细粉增加导致的床层压降上升和细粉流失问题.



(a) 原活性炭; (b) 吸附饱和活性炭; (c) 超声辐射再生活性炭; (d) 再生活性炭.

图6 活性炭再生前后扫描电镜图

Fig.6 SEM images of activated carbon before and after regeneration

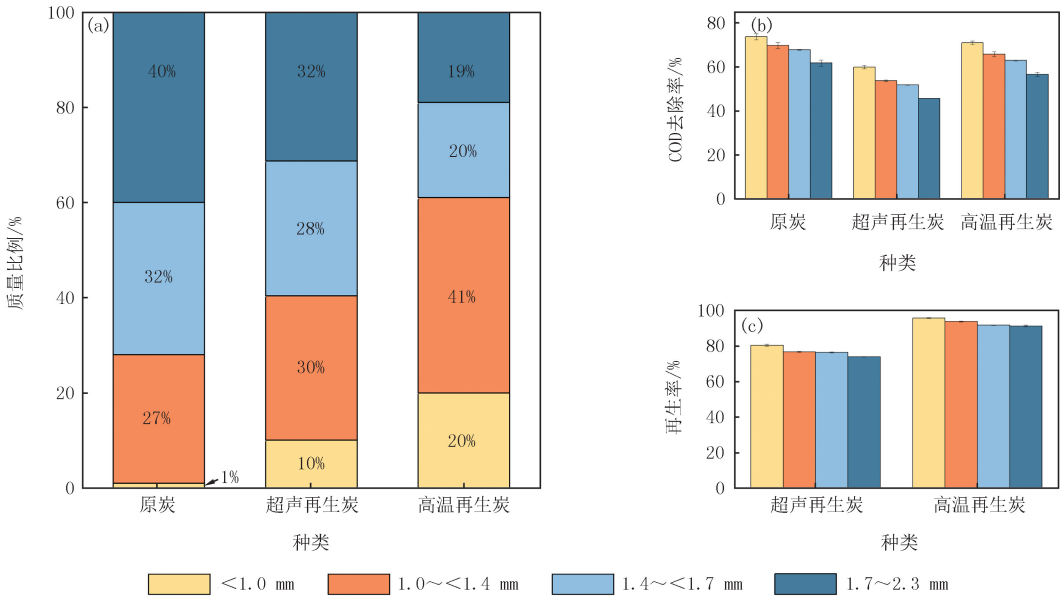


图7 原活性炭和再生活性炭的粒度分布(a),不同粒径分布下各活性炭样品的COD去除率(b)和再生率(c)

Fig.7 Particle size distribution of raw and regenerated activated carbon(a),COD removal(b) and regeneration efficiency(c) of each activated carbon sample under different particle size distributions

BET 分析(表 1)定量揭示了两种再生方式对活性炭孔隙结构的差异化作用.超声再生后,BET 比表面积降低 4.1%,主要源于微孔面积减少了 8.5%.然而,其外表面积显著增加了 41%,表明超声再生的核心作用是表面清洁而非深度净化.原活性炭的平均孔径仅为 2.17 nm,远小于空化泡的直径(50~200 μm)^[22],因此空化泡难以直接对活性炭内部的微孔产生冲击作用.然而,空化泡引起的微射流却能够有效作用于活性炭表面及其附近的微孔,通过自由基的强氧化作用破坏吸附质与吸附剂间的化学键,促进吸附质的解吸过程^[20].因

此超声的空化效应和化学试剂协同作用有效清除了堵塞在孔口的污染物,暴露出新的外表面,但同时部分脆弱微孔壁造成了轻微损伤.热再生展现出不同的孔隙结构重塑特征,其 BET 比表面积仅下降 1.7%,微孔保持率达 95.8%,但总孔容和平均孔径分别增加 8.9%和 11.5%.这种“扩孔效应”归因于高温下的两重作用^[26],一方面彻底气化解孔内的深层污染物,另一方面促进碳骨架的局部重排,促使部分微孔扩展为介孔.这种结构优化虽然提高了总体吸附容量,但导致部分微孔精细结构的破坏.

表 1 原活性炭与再生活性炭的结构特征参数

Tab. 1 Structural parameters of raw and regenerated carbon

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)		平均孔径/nm
	BET 比表面积	微孔面积	外表面积	总孔容积	微孔容积	
原活性炭	1 025.31	934.58	90.73	0.56	0.42	2.17
超声辐射再生活性炭	982.91	854.86	128.05	0.58	0.40	2.38
传统热再生活性炭	1 007.54	894.86	112.68	0.61	0.42	2.42

对比可知,超声再生和热再生的作用机制的本质区别在于作用的深度和强度.超声再生选择性的表面净化技术,通过物理-化学协同作用实现污染物的温和脱附,而热再生则是彻底的结构重塑过程,通过高温诱导的化学反应实现深度净化.因此,在实际应用中,若侧重于保护活性炭的机械强度与结构、延长其循环使用寿命,超声再生是更优选择;而若目标是彻底去除污染物、最大化恢复其吸附容量,则热再生效果更为理想.

表面官能团分析(表 2)从分子水平阐明了再生机制的化学本质.吸附饱和后,碱性官能团增加 32.6%,酸性官能团减少 49.7%, pH_{PZC} 从 9.38 升至 10.26,表明诺氟沙星优先占据酸性活性位点,形成稳定的表面络合物.超声再生实现了表面化学性质的选择性恢复,碱性官能团介于原活性炭和饱和活性炭之间,酸性官能团含量高于原活性炭 50%,其中羧基和酚羟基几乎完全恢复. pH_{PZC} 保持在 10.08 的碱性范围.这种选择性恢复归因于超声-化学的协同机制.超声产生的羟基自由基和氧化表面促进了含氧官能团的生成,NaOH 的碱性再生环境保护了碱性位点免受氧化,超声的机械剥离作用有限去除弱吸附的污染物,保留了与表面强结合的部分碱性组分.

表 2 再生前后活性炭表面官能团含量和 pH_{PZC} 变化

Tab. 2 Changes of surface functional group content and pH_{PZC} of original and regenerated carbons

样品	碱性官能团/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	酸性官能团/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	羧基/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	酚羟基/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	pH_{PZC}
原活性炭	1.036	0.143	0.072	0.126	9.38
饱和活性炭	1.373	0.072	0.036	0.024	10.26
超声辐射再生活性炭	1.256	0.215	0.072	0.120	10.08
传统热再生活性炭	1.191	0.383	0.143	0.179	9.62

热再生后引起了活性炭表面化学性质的根本改变.酸性官能团激增至原活性炭的 2.68 倍,其中羧基和酚羟基分别增加了 98.6%和 42.1%, pH_{PZC} 降至 9.62.这种酸化现象源于高温氧化基质,空气中的 CO_2 、 H_2O 、 O_2 等在高温下与碳表面反应,生成大量的含氧官能团^[26];同时,原有碱性位点因热分解而大量损失.

2.4 超声再生机制综合分析

基于上述表征结果可以看出,超声再生的主要作用机制(图 8)主要在于以下 3 点:①物理剥离.超声空化在液-固界面产生的非对称坍塌形成高速微射流和强冲击波,对吸附层施加定向剪切力,实现污染物的选择性剥离.该过程主要作用于表面和大孔,对微孔结构影响有限;②化学溶解.NaOH 通过水解/皂化反应将疏水性污染物转化为水溶性产物,同时调节表面电荷分布,降低吸附亲和力;乙醇作为助溶剂增强疏水组分的溶出,并通过降低表面张力强化空化效应;③氧化降解.空化产生的局部高温高压环境促进水分子裂解生成羟基自由基,对残留有机物进行氧化降解,同时温和修饰表面官能团,部分恢复吸附活性位点.这 3 种机制在时间和空间上协同作用,实现了在温和条件下的高效再生.与热再生的破坏性重建不同,超声再生采用保护性清洁策略,在去除污染物的同时最大程度保持了活性炭的结构完整性,为其长期循环使用提供了可能.

3 结 论

本文针对诺氟沙星制药废水深度处理系统的饱和活性炭的超声再生性能及其作用机制进行了深入探讨.研究表明,在超声频率 20 kHz、功率密度 2.6 W/mL、处理时间 30 min,以及采用 0.2 mol/L NaOH-5%乙醇作为复合介质的最优条件下,活性炭再生效率可达 79.7%.经过 5 次循环使用后,再生效率仍保持在 64.1%,且累计炭损率低于 2.0%.与传统热再生相比,尽管超声再生效率偏低,但活性炭损耗仅为热再生的 1/9.表征分析显示,超声空化效应诱导的物理剥离、自由基氧化以及复合介质的化学溶解等协同作用机制,使污染物能够温和且高效地从活性炭表面脱附,从而最大程度地保护了活性炭结构稳定性.因此,超声再生技术以其高效、低能耗和低炭损的特点,为制药废水深度处理过程中活性炭的绿色再生和循环再利用提供了技术支撑.

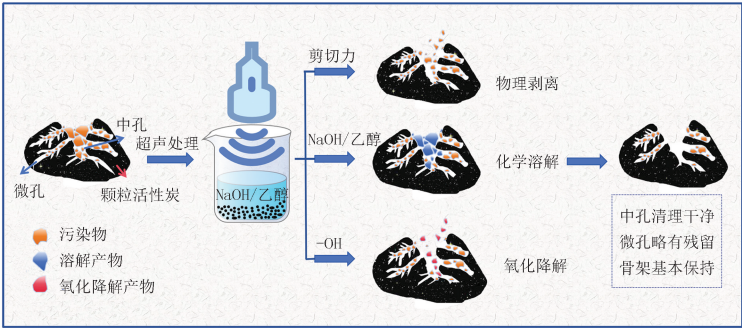


图8 超声波再生活性炭机理图

Fig.8 Mechanism diagram of ultrasonic regeneration of activated carbon

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.10.16.0001).

参 考 文 献

[1] 孙金龙,黄润秋.深入推进黄河流域生态环境保护 谱写美丽中国建设黄河新篇章[J].环境保护,2024,52(11):8-11.
SUN J L,HUANG R Q.Deepen the protection of ecological environment in the Yellow River Basin and write a new chapter in the construction of the Yellow River in beautiful China[J].Environmental Protection,2024,52(11):8-11.

[2] 薛伟贤,石涵予,李彤.面向环境保护的黄河流域现代产业体系发展评估及空间格局分析[J].西安理工大学学报,2024,40(3):419-428.
XUE W X,SHI H Y,LI T.Evaluation of modern industries development and its spatial pattern in the Yellow River Basin oriented for environmental protection[J].Journal of Xi'an University of Technology,2024,40(3):419-428.

[3] LI Y J,LI C,WANG Z B,et al.Navigating the complexity of pharmaceutical wastewater treatment by "effective strategy,emerging technology,and sustainable solution"[J].Journal of Water Process Engineering,2024,63:105404.

[4] WEN G,WU H H,GUO X Y,et al.Global research trends in pharmaceutical wastewater from 1990 to 2023 using bibliometric analysis [J].Desalination and Water Treatment,2024,318:100386.

[5] KHAYYAM NEKOEI R,HAJIAN-FOROUSANI M,MAROUFI S,et al.Microwave-assisted transforming of biosolids into engineered activated carbon employed for adsorption from wastewater[J].Journal of Cleaner Production,2024,467:142941.

[6] FANG C Y,GARCIA-RODRIGUEZ O,YANG L M,et al.Sequential high-recovery nanofiltration and electrochemical degradation for the treatment of pharmaceutical wastewater[J].Water Research,2024,259:121832.

[7] CHEN Z B,REN N Q,WANG A J,et al.A novel application of TPAD-MBR system to the pilot treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater[J].Water Research,2008,42(13):3385-3392.

[8] SPESSATO L,BEDIN K C,CAZETTA A L,et al.KOH-super activated carbon from biomass waste:Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles[J].Journal of Hazardous Materials,2019,371:499-505.

[9] ZHANG T T,YANG Y L,LI X,et al.Ultrasonic-thermal regeneration of spent powdered activated carbon[J].Sustainability,2023,15(11):9060.

[10] LI Q M,QI Y S,GAO C Z.Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry[J].Journal of Cleaner Production,2015,86:424-431.

[11] AN D H,WANG X,CHENG X X,et al.Regeneration performance of activated coke for elemental mercury removal by microwave and thermal methods[J].Fuel Processing Technology,2020,199:106303.

[12] WANG Z W,ZHOU B J,LIU Z D,et al.Ultrasonic regeneration of activated carbon in water plants and correlation of adsorption perform-

ance[J].Journal of Water Process Engineering,2024,62:105376.

[13] CHEN X J, GUO Y X, ZHANG H R, et al.Coke powder improving the performance of desulfurized activated carbon from the cyclic thermal regeneration[J].Chemical Engineering Journal,2022,448:137459.

[14] KUMAR J A, KUMAR P S, KRITHIGA T, et al.Acenaphthene adsorption onto ultrasonic assisted fatty acid mediated porous activated carbon-characterization, isotherm and kinetic studies[J].Chemosphere,2021,284:131249.

[15] SUN Z H, LIU C, CAO Z, et al.Study on regeneration effect and mechanism of high-frequency ultrasound on biological activated carbon [J].Ultrasonics Sonochemistry,2018,44:86-96.

[16] ZHANG T T, YANG Y L, LI X, et al.Regeneration of 4-chlorophenol from spent powdered activated carbon by ultrasound[J].Environmental Science and Pollution Research,2019,26(9):9161-9173.

[17] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J].Carbon,1994,32(5):759-769.

[18] ABRAMOV O V. High-Intensity Ultrasonics: Theory and Industrial Applications[M].Australia: Gordon &. Breach,1998.

[19] 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(4):571-583.

[20] LIU C, SUN Y K, WANG D Y, et al.Performance and mechanism of low-frequency ultrasound to regenerate the biological activated carbon[J].Ultrasonics Sonochemistry,2017,34:142-153.

[21] SAOUDI F, HAMDAOUI O. Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound; Influence of operational parameters[J].Microporous and Mesoporous Materials,2011,141(1/2/3):69-76.

[22] 聂欣, 曾贵东, 刘成龙. 饱和活性炭物理类再生方法的研究现状[J]. 现代化工, 2017, 37(2): 51-56.

NIE X, ZENG G D, LIU C L. Research status of physical regeneration methods for saturated activated carbon[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(2): 51-56.

[23] GUILANE S, HAMDAOUI O. Regeneration of exhausted granular activated carbon by low frequency ultrasound in batch reactor[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(34): 15826-15834.

[24] WU B B, ZHOU B J, LIU Z D, et al. Adsorption characteristics of used granular activated carbon regenerated by ultrasonic backwashing [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2024, 17(4): 105704.

[25] 卢福建. 活性炭热再生及吸附性能研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2024.

[26] HATINOGLU D, EDWARDS L, TURZO P I, et al. Interplay of surface oxygen content and pore water during thermal regeneration of granular activated carbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 491: 137885.

Regeneration of activated carbon in advanced treatment of pharmaceutical wastewater by ultrasonic radiation

Yan Yixin, Dong Jie, Geng Ying, Fu Zhixuan, Wang Qikun, Gao Jianlei

(School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Activated carbon is widely employed in the advanced treatment of pharmaceutical wastewater due to its remarkable adsorption capacity. However, traditional thermal regeneration methods are constrained by high energy consumption and significant carbon loss. In this study, saturated activated carbon from a norfloxacin pharmaceutical wastewater treatment system was regenerated via ultrasonic irradiation, and comprehensive characterization techniques were used to assess structural and performance changes in the activated carbon before and after regeneration. The results demonstrated that under optimal conditions(an ultrasonic frequency of 20 kHz, a power density of 2.6 W/mL, a treatment time of 30 minutes, and a composite medium of 0.2 mol/L NaOH and 5% ethanol), the regeneration efficiency reached 79.7%. Even after five regeneration cycles, the activated carbon retained a high regeneration rate, with cumulative carbon loss remaining below 2.0%. Microstructural analyses revealed that the synergistic effects of ultrasonic-induced physical stripping, free radical oxidation, and chemical action from the composite medium facilitated mild pollutant desorption while effectively preserving the structural integrity of the activated carbon. Therefore, ultrasonic regeneration technology provides a promising approach for the efficient, sustainable reuse of activated carbon and the advanced treatment of pharmaceutical wastewater.

Keywords: activated carbon; norfloxacin wastewater; ultrasonic regeneration; composite medium; structural stability