

# 生物质活性炭再生技术的研究进展

穆亚玲, 师进文, 魏雯雯, 金 辉\*

(西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 生物质活性炭作为一种广泛应用于环境治理和资源回收的材料, 其再生技术无疑具有重要的实际应用价值。目前, 常用的生物质活性炭再生技术包括热再生、化学再生、微波再生、电化学再生、生物再生、湿式氧化再生、超临界流体再生以及臭氧再生。其中, 热再生技术应用最为广泛, 化学再生技术设备简单且成本较低, 微波再生技术能够精准控制再生参数并快速处理废活性炭, 电化学再生技术可低温操作且具有良好的再生稳定性, 生物再生技术可减少化学试剂的使用且较为环保, 湿式氧化再生技术处理活性炭时质量损失较少且能耗较低, 超临界流体再生技术通过使用可回收且无污染的溶剂实现再生, 臭氧技术可在常温常压下实现再生且有利于工艺的经济性。综述了以上几种活性炭再生技术, 并简要分析了各类方法的再生机理、技术特点以及研究现状。

**关键词:** 生物质制炭; 废物再利用; 活性炭再生; 超临界流体

中图分类号: X705

文献标识码: A

## Research progress of biomass activated carbon regeneration technology

MU Yaling, SHI Jinwen, WEI Wenwen, JIN Hui\*

(State Key Laboratory of Power Engineering Multiphase Flow, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Biomass activated carbon regeneration technology is widely used for environmental treatment and resource recovery. Various regeneration methods are available, including thermal, chemical, microwave, electrochemical, biological, wet oxidation, supercritical fluid, and ozone regeneration. Among these methods, thermal regeneration is the most widely used. Chemical regeneration is a simple and cost-effective option. Microwave regeneration allows for accurate control of regeneration parameters and quick processing of spent activated carbon. Electrochemical regeneration can be operated at low temperatures and has good regeneration stability. Biological regeneration technology is a more environmentally friendly option as it can reduce the use of chemicals. Wet oxidation regeneration technology can treat activated carbon with less loss of quality and lower energy consumption. Supercritical fluid regeneration technology uses recyclable and non-polluting solvents. Ozone technology is another option for regenerating spent activated carbon at room temperature and pressure, which can be beneficial for the process economics. The article reviews these technologies and provides an analysis of each method's regeneration mechanism, technical characteristics, and current research status.

**Keywords:** Biomass charcoal production; Waste reuse; Activated carbon regeneration; Supercritical fluids

## 0 引 言

活性炭作为一种碳质材料, 在现代工业领域

发挥十分重要的作用。一般来说, 应用范围较广的活性炭主要分为颗粒活性炭和粉末活性炭两种。活性炭不仅能够用于气体的储存、分离和催

收稿日期: 2024-02-20

修回日期: 2024-03-04

DOI: 10.20078/j.eep.20240315

基金项目: 陕西省统筹创新链资助项目(2024GX-YBXM-518)

作者简介: 穆亚玲(1999—), 女, 甘肃平凉人, 硕士研究生, 主要研究方向为超临界流体再生废活性炭技术。E-mail: myl59211@163.com

通讯作者: 金 辉(1982—), 男, 辽宁锦州人, 教授, 主要研究方向为煤炭超临界水气化制氢发电多联产技术及产业链延伸。

E-mail: jinhui@mail.xjtu.edu.cn

化,生物分子的固定,还可以作为锂离子电池生物传感器的电极材料<sup>[1]</sup>。除此之外,活性炭也常用于捕集温室气体 CO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>。

近年来,使用废弃生物质材料生产活性炭不仅成本低,还具有高吸附能力和高比表面积的优势<sup>[1]</sup>。除此之外,从活性炭微观孔径分布可以看出使用生物质原料制备的活性炭具有良好的多孔结构,如图 1 所示,这对实际生产及应用具有重要意义。大量研究表明,用于制备活性炭的生物质种类繁多,FAZAL 等<sup>[1]</sup>介绍了多种使用生物质前体制备活性炭的方法,包括稻壳、椰子壳、板栗废弃物、泡桐木材、蒲公英、橄榄树渣、夹竹桃木材、竹子、葡萄梗、稻草、菠萝废弃物、杏仁壳、橙子皮、石榴籽、麻风树皮、菠萝蜜果皮废料、苕麻纤维等。除此之外,MANOCHA 等<sup>[3]</sup>从海边获取生物质原料,使用物理活化和化学活化相结合的方法制备出了高比表面积的活性炭,与纯物理活化法相比,其比表面积和平均孔径均实现提升。CHAPARRO 等<sup>[4]</sup>采用低浓度磷酸(质量分数 25%)辅助水热碳化法制备大麻渣基活性炭,并将其用于改善超级电容器的性能,该方法具有制备简单、成本效益高的优点。ARENA 等<sup>[5]</sup>提出了西亚椰子壳作为制备活性炭原料的优点,如供应丰富、纯度高,比煤基炭具有明显的环境优势,并且全面评估了椰壳活性炭生产链对环境的影响。不仅如此,大量文献报道了生物质活性炭作为染料吸附剂的可行性<sup>[6-10]</sup>,以及对苯酚等有机污染物的去除效果。例如,KARUNARATHNE 等<sup>[11]</sup>考察了甘蔗渣所制备的活性炭用于处理含苯酚废水的能力,结果证明甘蔗渣活性炭是一种良好的去除苯酚的吸附剂。

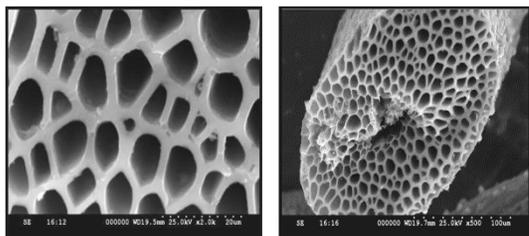


图 1 物理化学活化法制备活性炭的电镜图<sup>[3]</sup>

Fig. 1 SEM electron micrographs of activated carbon prepared by physicochemical activation method<sup>[3]</sup>

尽管生物质活性炭具有诸多优点,但是在实际的工业领域中,吸附过程结束后活性炭被视作废弃物进行处置。这不仅对自然环境造成污染,还可能危及人类健康。因此,废活性炭再生的研

究意义重大,不但节约资源,而且能够有效减少废物排放。在实际应用领域,生物质活性炭的制备、使用及再生工艺简易流程如图 2 所示。一般来说,活性炭的再生过程包括去除吸附在孔隙中的污染物质,以及有效恢复活性炭的吸附能力。一些常见的生物质活性炭再生技术包括热再生、化学再生、微波再生、电化学再生、生物再生、湿式氧化再生、超临界流体再生以及臭氧再生。这些再生技术大致可以将其分为解吸和分解两类工艺路线。解吸是基于吸附化合物的解吸而不发生化学反应的再生,只涉及从一相(活性炭表面)到另一相的质量传递;分解是基于吸附在活性炭上的污染物分解的再生,该工艺涉及化学反应,附着的污染物有可能完全矿化<sup>[12]</sup>。本文将对以上几种活性炭再生技术的研究现状进行综述,并分析各类方法的基本原理以及再生特点。

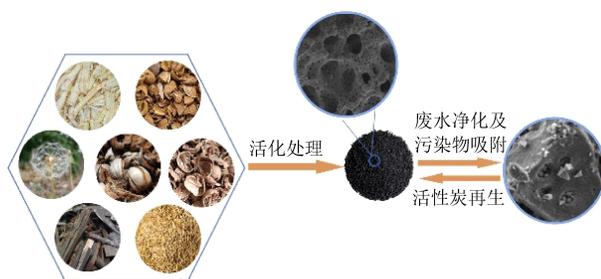


图 2 生物质活性炭的制备、使用及再生工艺简易流程图  
Fig. 2 Simple flow chart of the preparation, utilisation and regeneration process of biomass-activated carbon

## 1 常见生物炭再生技术简介

### 1.1 热再生

热再生是活性炭再生的常用方法之一,即通过多个阶段的加热和脱附,将活性炭废料中的有机物、水分和杂质等物质去除并对废弃物进行无害处理,从而实现资源的回收利用和环保排放。OLADEJO 等<sup>[13]</sup>将处理废水后的废活性炭的热再生分为 3 个阶段,首先是 150~200 °C 的干燥阶段,用于消除残留水分和易挥发的吸附物;其次是在 200~500 °C 下蒸发吸附物并将其转化为挥发物的阶段;最后在 500~700 °C 下对含碳残留物进行热解。在实际工业领域中,热再生一般是将已使用的活性炭在高温下进行热解处理,借助热解过程中的高温和惰性气氛,使吸附在炭表面的污染物和杂质发生分解反应,从而恢复炭材料的吸附性能。

近年来已有大量学者对这种再生方法进行了研究。例如,SPSSATO 等<sup>[14]</sup>以废弃生物质为原

料,通过 KOH 活化法制备活性炭,并对吸附对乙酰氨基酚的废活性炭进行了热再生研究,操作参数详见表 1。MARQUES 等<sup>[15]</sup>评估了颗粒状和粉末状活性炭吸附 2 种药物化合物(氯纤维酸和扑热息痛)的性能,其中粉末状活性炭通过松木的蒸汽活化获得,之后作者讨论了温度和样品形态对活性炭热再生过程的影响。CLIFFORD 等<sup>[16]</sup>使用一种机械搅拌的石墨微炉装置对废粉末活性炭进行热再生。DONG 等<sup>[17]</sup>进行了生物活性炭的热再生研究,包括再生后活性炭的孔容、pH、堆积密度和硬度的变化特性。LIU 等<sup>[18]</sup>比较了不同使用年限(3、5、10 年)的生物活性炭的热再生性能,考察了再生过程中生物活性炭孔结构和机械硬度变化,以及对典型污染物的去除效果。实验结果表明,热再生后的生物活性炭的孔结构基本恢复,使用 3 年的生物活性炭孔结构恢复率在 90%以上,使用 5 年的生物活性炭孔结构恢复率为 83%。SABIO 等<sup>[19]</sup>以对硝基苯酚作为模型污染物,考察了饱和活性炭的热再生效果,采取的热再生方式有 3 种,分别是高温热解、热解-气化和直接气化。该实验采用的气化剂为空气和 CO<sub>2</sub>。研究发现,虽然 CO<sub>2</sub>可以更好地恢复活性炭特性,但空气更便宜,工艺温度更低,再生时间更短,因此利用空气作为气化剂即可直接实现活性炭的热再生,证明此类方法具有较高的经济效益。BAGHIRZADE 等<sup>[20]</sup>对富含全氟烷基物质和多氟烷基物质的颗粒活性炭热再生的相关文献进行了分析和总结,并考察了活性炭的再生效率和物理化学性质的变化。KIM 等<sup>[21]</sup>研究了颗粒活性炭经热再生后去除微塑料的效率,发现原始和再生活性炭对微塑料的去除效率分别可达到 92.9%和 93.8%,即热再生的活性炭与原始活性炭性能相当。CHEN 等<sup>[22]</sup>研究了金属氧化物基活性炭吸附剂对硫化氢的吸附性能,并在 500 °C 的管式炉中对活性炭进行热再生,两次循环再生的效率仅降低了 7%,表现出良好的再生效果。

上述研究表明,热再生过程的操作参数,如再生环境(蒸汽、CO<sub>2</sub>、惰性气体等)、再生温度、反应时长以及吸附物种类对再生效果具有较大影响。总之,热再生活性炭技术再生效果好、成本低、操作简单、适用范围广,在工业、环保和化学等多个领域得到了广泛的应用。然而其缺点也十分明显,例如,高温会增加能源需求,以及再生过程会对炭质量造成一定损失。不仅如此,几次再生循

环后,由于碳结构在高温下遭到破坏,以及污染物对孔隙的堵塞,活性炭吸附能力最终可能降至零<sup>[23]</sup>。

表 1 热再生技术应用实例<sup>[14]</sup>

Table 1 Application examples of thermal regeneration technologies<sup>[14]</sup>

原料	污染物种类	再生条件	再生活性炭	再生效率/%
Jatoba 树皮	对乙酰 氨基酚	350 °C, 再生 时长 1 h	RSAC-1st	75.55
			RSAC-2nd	55.04
			RSAC-3rd	43.65
			RSAC-4th	36.07
			RSAC-5th	31.92

## 1.2 化学再生

化学再生作为热再生过程的替代方案,近年来被广泛研究。化学再生是将饱和的生物活性炭置于特定的液体中进行处理,处理液中的化学物质可以通过氧化还原反应、酸碱中和等作用将附着于活性炭上的有害物质分离出来,从而达到再生的效果。化学再生消除了因泵送、运输以及燃烧造成的碳损失,并且可以通过使用后续处理方法,如蒸馏法,实现吸附物的回收,因此近年来颇受学者关注<sup>[24]</sup>。例如,LU 等<sup>[25]</sup>以 2 种不同染料饱和的椰壳活性炭为研究对象,考察了不同有机溶剂、氧化还原剂、酸和碱对活性炭化学再生性能的影响,再生实验的操作参数详见表 2。LENG 等<sup>[26]</sup>对 4 种芳香族吸附质(苯酚、苯胺、苯甲酸和硝基苯)和 5 种化学再生剂进行再生实验,并研究了吸附质在不同再生剂溶液中的溶解度变化。NaOH 作为常用的化学再生剂,SALVADOR 等<sup>[27]</sup>研究了其对活性炭吸附性能的恢复能力,并对其再生机理进行了讨论。PARK 等<sup>[28]</sup>通过热处理和 KOH 化学活化法对废活性炭(比表面积为 680 m<sup>2</sup>/g)进行再生,发现热处理后的活性炭比表面积为 710 m<sup>2</sup>/g, KOH 活化再生后的活性炭比表面积增加到 1 380 m<sup>2</sup>/g。

大量研究证明,活性炭进行化学再生时首先需要考虑化学再生剂的以下几种特性,如化学极性、疏水性、溶解度、分子量、pH、沸点及毒性等<sup>[29]</sup>。除此之外,MARTIN<sup>[30]</sup>等发现,具有增溶能力的有机化学再生剂通常比具有氧化能力的无机化学再生剂更加有效。需要注意的是,操作变量也会对再生效果产生重要影响,例如温度、再生剂溶液的量等。总之,化学再生方法的成本较低,设备简单,但对活性炭种类选择性较强。除此之

外,一些研究表明,化学再生废炭后的溶剂稳定性会遭到破坏,并且由于产生大量废溶剂(如 HCl、NaOH 和胺等)而引发的环境问题可能会降低该技术的吸引力<sup>[31]</sup>。

表 2 化学再生技术应用实例<sup>[25]</sup>

Table 2 Application examples of chemical regeneration technologies<sup>[25]</sup>

原料	污染物种类	再生条件	吸附/脱附循环次数	再生效率/%
椰壳	红色染料	60%丙酮水溶液, 25 °C,再生时长 2 h	3	52
	黄色染料	40%异丙醇水溶液, 25 °C,再生时长 2 h	3	54

### 1.3 微波再生

碳材料易被微波辐射加热,因此被认为是良好的微波吸收剂<sup>[32]</sup>。在以往的研究中,微波技术常用于制备生物质活性炭,使其具备良好的孔隙结构和表面特性<sup>[33-35]</sup>。活性炭微波再生是一种新型的活性炭再生技术,其原理是利用微波辐射加速废旧活性炭内外两侧的温度升高,使吸附在活性炭孔隙里的污染物得以快速脱附,从而达到再生的目的。FOO 等<sup>[36]</sup>使用微波加热技术再生负载亚甲基蓝染料的 3 种生物质活性炭,原料分别为油棕纤维、油棕空果串和油棕壳。经过 5 次吸附-再生循环后,活性炭对亚甲基蓝的吸附性能仍然较高,证明了微波加热再生废活性炭的潜力,操作参数及再生效果详见表 3。WU 等<sup>[37]</sup>对饮用水处理厂的废生物活性炭进行微波再生,结果显示再生炭会形成新的微孔,孔隙结构更加规则。XIA 等<sup>[38]</sup>通过响应面法探讨了一系列使用微波加热的活性炭再生实验条件,研究了不同再生温度、再生时间和微波功率下活性炭的再生效果。PAN 等<sup>[39]</sup>研究了含苯酚废纤维板活性炭的微波再生,考察了微波功率和辐照时间对活性炭再生的影响,发现微波功率 800 W,微波辐照时间 7 min 是废纤维板活性炭再生的最佳条件,其再生效果见表 3。FOO<sup>[40]</sup>研究了微波辐照对负载亚甲基蓝染料的椰子壳等废活性炭再生的影响,证明微波再生能够恢复废活性炭的活性位点和比表面积,从而延长活性炭的使用寿命。然而,微波法并非适用于所有废活性炭的再生。例如,ÇALIŞKAN 等<sup>[41]</sup>研究了药物化合物(异丙嗪)饱和活性炭的微波辅助再生,发现再生效果低于预期,其原因在于微波辐照激发了活性炭分子键断裂,导致吸附

质发生分解和改性,从而造成空隙堵塞,其实验结果证明吸附物的性质及其与微波相互作用的能力是控制微波再生废活性炭的关键因素。

表 3 微波再生技术应用实例<sup>[36,39]</sup>

Table 3 Examples of microwave regeneration technology applications<sup>[36,39]</sup>

原料	污染物种类	再生条件	再生周期	再生效率/%
油棕纤维		加热频率 2.45 GHz, 再生时长 3 min	1	88.11
			2	77.02
			3	71.55
			4	63.12
			5	61.48
油棕空果串	亚甲基蓝	加热频率 2.45 GHz, 再生时长 4 min	1	91.17
			2	82.20
			3	82.64
			4	74.93
			5	65.98
油棕壳		加热频率 2.45 GHz, 再生时长 5 min	1	80.81
			2	71.12
			3	70.92
			4	55.54
			5	51.85
芦竹	苯酚	微波功率 800 W, 再生时长 7 min	10	41.01

虽然微波再生无法适用于所有废活性炭,但与传统再生方式相比,微波再生能够精准地控制反应温度,更加节能,并且再生时间较短<sup>[42]</sup>。这种方法不会影响原始活性炭的质量,甚至能够增加吸附能力,克服了涉及高能耗和吸附能力逐步降低的再生方法的缺点<sup>[43]</sup>。总之,微波再生生物质活性炭是一种较有前景的技术,随着技术的不断进步和应用范围的不断扩大,微波法将逐渐走向成熟和完善,解决难批量处理、再生效果不稳定等难题,成为推动普及生物质能源利用技术的一种重要手段。

### 1.4 电化学再生

电化学再生是指电解池内负载吸附剂的再生<sup>[44]</sup>。根据活性炭吸附剂的物理化学性质,其在吸附过程中可以与污染物进一步发生氧化还原反应,在再生过程中,通过引入外电场在活性炭表面引发一系列的氧化还原反应,解吸活性炭中的污染物,进而实现活性炭的再生利用。这种再生技术因低温操作、无需添加化学品、在不破坏碳的结

构性质和特性的情况下能够原位解吸沉积在炭上的有机化合物等优点而备受关注<sup>[12]</sup>。

GARCIA 等<sup>[45]</sup>研究了苯酚饱和的生物质活性炭电化学再生过程,发现该再生过程会造成微孔减少,但是增加了中孔体积和含氧官能团,10 次吸附-再生循环中能够维持恒定的再生率。SIVARASAN 等<sup>[46]</sup>使用罗望子果壳制备的活性炭处理药物污染的废水,并对废活性炭进行电化学再生,操作参数详见表 4,最终的再生效果反映了电解时间在再生过程中发挥重要作用。HUANG 等<sup>[47]</sup>使用 NaCl 溶液对负载重铬酸钾的活性炭纤维毡 (ACFF) 进行电化学再生实验,发现在最佳条件下再生率可达 100%。除此之外,ZANELLA 等<sup>[48]</sup>以苯酚为吸附剂,评估了含有苯酚的废活性炭的最佳电化学再生条件,结果显示施加电流和增加处理时间均可以提升活性炭再生效率,并发现使用 NaCl 作为电解质的再生效果最好。XING 等<sup>[49]</sup>在掺硼金刚石 (BDD) 阳极体系中,研究了对硝基苯酚 (p-NO<sub>2</sub>) 饱和颗粒活性炭 (GAC) 的电化学再生,并考察了电流密度、再生时间、pH、电解质浓度和流速等操作参数对活性炭再生效率的影响。SANTOS 等<sup>[50]</sup>评估了 pH、电解质、电化学配置 (阴极或阳极处理)、施加的电流强度和电解时间对含有亚甲基蓝 (MB) 染料废炭的再生效率的影响。该文章提出,对于施加阳极电流的系统,主要的再生机制是在交流电中施加正电荷,通过静电作用排斥 MB<sup>+</sup>,从而完成解吸和再生过程;对于施加阴极电流的系统,是通过吸附质的部分氧化所产生的羟基自由基和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在阴极表面催化作用进行的。实验结果证明,经过 8 次吸附-再生循环后,吸附材料在阴极再生过程中具有更高的稳定性和再生效率。因此,活性炭的阴极再生可以达到比阳极再生更高的再生效率<sup>[51]</sup>。许多学者也使用常规的碳基材料为基底,在其表面引入其他高性能材料作为阴极材料,从而促进再生过程中的氧化和降解效率。例如,YE 等<sup>[51]</sup>研究了 9,10-蒽醌-2-磺酸/聚吡咯石墨板 (AQS/PPy-GP) 作为阴极材料对颗粒活性炭的电化学再生过程,发现 8 次再生后活性炭的再生效率为 76.6%,证明改性后的阴极材料可实现较高的再生效率。除此之外,也有大量研究表明电化学技术可用于超级电容器中的活性炭电极材料的合成和再生<sup>[52]</sup>,以及无孔碳材料作为染料吸附剂的再生处理<sup>[44]</sup>。

电解槽内施加的电流和电压、电解质类型、阴

极或阳极再生、再生时间和操作模式等因素都是影响电化学再生效果的关键因素。然而,该技术需要较为复杂的再生装置,包括电解槽、电极、电源等设备,因此涉及的成本较高。

表 4 电化学再生技术应用实例<sup>[46]</sup>

Table 4 Application examples of electrochemical regeneration technology<sup>[46]</sup>

原料	污染物种类	再生条件	再生循环次数	再生效率/%
罗望子壳	对乙酰氨基酚	电流密度 2.5 eV, 再生溶剂 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 再生时长 3 h	1	62.2
			2	61.8
			3	61.4
			4	58.6
			5	53.5
			6	46.7

### 1.5 生物再生

活性炭的生物再生技术是利用微生物菌群 (如水生生物和固定微生物等) 在活性炭表面形成生物膜以去除污染物的方法。这些微生物在活性炭表面生长,形成复杂的微生物群落,并在吸附剂表面引发一系列生物化学反应,通过生物过程分解毒性有机化合物和颗粒,之后将其转化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和其他安全或不再有害的物质,从而实现污染物的去除和活性炭再生目的。许多学者通过直接测定吸附剂上的污染物残余量、CO<sub>2</sub> 产生量和吸氧量间接量化这种方式的再生效率<sup>[53]</sup>。

近年来,一些学者研究了生物再生活性炭技术的微观机理和最佳条件。例如,TOH 等<sup>[54]</sup>使用生物质技术对负载酚类化合物的木基颗粒活性炭进行了生物再生,再生炭的扫描电子显微镜结果和再生效率证明该方法再生效果良好。LU 等<sup>[55]</sup>研究了椰子基活性炭的生物再生,发现活性炭的再生过程是由酶反应机理引起的。ABROMAITIS 等<sup>[56]</sup>在不同乙酸盐浓度下,对药物美托洛尔的活性炭吸附和生物降解进行了定量分析,结果证明生物再生方法是可行的。HA 等<sup>[57]</sup>研究了微生物混合培养物对负载苯酚、2,4-二氯苯酚混合物的颗粒活性炭的生物再生效率,发现延长微生物在系统中的停留时间会提升再生效果,该过程涉及了附着在活性炭上的微生物对有机污染物的同化作用,因此,可通过两种机理解释活性炭的生物再生<sup>[58]</sup>。一种是从活性炭释放到溶液当中的有机化合物被微生物降解,导致溶液中的有机物浓度降低,使得活性炭表面和液相之间产生浓度梯度,

进一步促使吸附质发生解吸;另一种是指微生物产生的外切酶扩散到活性炭微孔内部,并与吸附质发生反应,从而水解或解吸污染物,完成生物再生过程。研究结果显示,生物再生的活性炭甚至比原始活性炭具有更长的使用寿命和更高的有机物去除率<sup>[59]</sup>。除此之外,有效的生物再生需要以下先决条件<sup>[60]</sup>:存在能够利用吸附物作为唯一碳源的微生物制剂;存在促使吸附物正常代谢所需的矿物质成分(氮、磷、硫等);能够为微生物创造良好的再生环境(如温度、氧气浓度等);合理选择微生物浓度与吸附物浓度之间的比例等。

因此,活性炭的生物再生技术具有再生效率高、成本低、受能源限制较少等优点,但其再生过程易受到多种因素的影响,例如微生物的种类和数量、吸附剂特性(如孔径分布、表面含氧基团等)、水的pH、温度、污染物浓度等。降解时间较长是生物再生技术不可忽视的缺点,以苯酚污染物为例,虽然该吸附质可以在反应器内被完全降解,但需要极长的再生时间才能接近原生活性炭的性能<sup>[53]</sup>。除此之外,生物再生效率尤其受吸附过程可逆性的影响<sup>[54]</sup>。因此,只有充分考察吸附质性质并优化控制,才能达到较好的再生效果。

## 1.6 湿式氧化再生

活性炭的湿式氧化再生是指在高温高压下将生物质活性炭表面的吸附物氧化并分解,使之恢复吸附能力。近年来,由于炭损失较少等优点,湿式氧化和湿式空气氧化已被证明是活性炭再生的有效方法<sup>[61]</sup>。例如,可在水溶液中将废炭加热加压并输入氧气,污染物在溶液中发生解吸,随后,输入氧气对吸附物进行氧化,从而改变解吸平衡并促使污染物迁移至溶液当中<sup>[62]</sup>。LEDESMA等<sup>[62]</sup>通过湿式氧化对对硝基苯酚饱和的活性炭进行再生,发现温度和压力会对污染物的降解过程和空隙恢复效率产生重要影响,最佳实验条件下的再生率为87%。除此之外,湿式氧化再生方法也能够有效再生处理染料废水后的活性炭。SHENDE等<sup>[63]</sup>的实验结果表明,使用该方法处理含有合成活性染料的饱和活性炭,其再生率可达98%以上。这种技术的再生过程主要涉及两种化学反应,即吸附物的氧化和活性炭表面的氧化,而后一种反应过程会逐步降低活性炭吸附能力<sup>[64]</sup>。因此,最大限度地减少活性炭表面的氧化程度是对其进行再生处理的关键之处。除此之外,可使用 $H_2O_2$ 提高再生过程中有机化合物的分解速率,

并降低再生过程中需要的能耗<sup>[65]</sup>。例如,BEN-HAMED等<sup>[66]</sup>使用少量 $H_2O_2$ 促进污染物催化氧化过程,实验结果证明适当的 $H_2O_2$ 能够提高吸附剂的再生效果、延长使用寿命。VEGA<sup>[67]</sup>使用 $H_2O_2$ 再生二甲基硫化物饱和的废活性炭,再生效率可达到60%。

除了上文提到的 $H_2O_2$ ,大量学者也通过向反应介质中添加非均相催化剂促进活性炭再生,如负载于 $Al_2O_3$ 上的铂催化剂和CuO催化剂<sup>[68]</sup>。除此之外,一些学者发现金属铜也能够加速污染物降解,并促进湿式氧化反应<sup>[69-70]</sup>。

湿式氧化技术操作简单、能耗低且环保,极大程度地提高了活性炭的再利用能力,并且使用催化剂或促进剂能够有效避免再生活性炭吸附能力的下降。然而该技术的缺点也较为明显,如必须选用耐腐蚀、高温、高压的设备,因此增加了系统的成本和复杂性。

## 1.7 超临界流体再生

超临界流体再生技术是通过将失活的生物质活性炭放置于高压高温的超临界流体中,在特定的温度和气压下进行处理,从而恢复生物质活性炭的吸附性能和化学活性。目前,主要用于再生活性炭的两种超临界流体包括超临界 $CO_2$ 和超临界水。其中,超临界 $CO_2$ 是指温度高于 $31.1\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力高于 $7.2\text{ MPa}$ 时, $CO_2$ 介于液态和气态之间的状态。在这种状态下, $CO_2$ 具有类似气态的高扩散性和低黏度等特性,同时具有类似液态的高密度<sup>[71]</sup>。近年来,有学者将该技术用于制备活性炭,成功获得了孔隙结构丰富、高比表面积、吸附能力强的生物炭吸附材料<sup>[72]</sup>。类似地,超临界水是指温度高于 $374.2\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力高于 $22.1\text{ MPa}$ 时水的状态。在此状态下,水的性质和传统的液态或气态水有较大不同,具有高扩散性、低粘度、高溶解性、高化学反应性和强催化性等特性<sup>[73]</sup>。已有研究证明,超临界水能够有效处理活性炭,例如WANG等<sup>[74]</sup>采用超临界水气化法制备了孔隙丰富的生物炭,并证明该方法能有效促进活性炭孔隙的形成。近年来,使用超临界流体再生活性炭技术受到了学者的广泛关注<sup>[75-76]</sup>。例如HEIDARI等<sup>[77]</sup>使用超临界 $CO_2$ 再生负载环己烷的颗粒活性炭,并且考察了温度、压力和时间对再生效果的影响。实验结果显示,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $14\text{ MPa}$ 的条件下,活性炭再生率可达到68%,除此之外,作者发现较高的压力能够提升再生效果。CARMONA等<sup>[78]</sup>使

用颗粒活性炭吸附对苯酚、2-氯苯酚(2-CPh)、4-氯苯酚(4-CPh)和2,4-二氯苯酚(2,4-DCPh),并使用超临界CO<sub>2</sub>技术再生废活性炭,结果同样发现压力越高,活性炭再生效率越高。除此之外,也有很多学者利用超临界水再生活性炭。SANCHEZ等<sup>[79]</sup>和ZHANG等<sup>[80]</sup>研究了苯酚饱和的活性炭在超临界水中的再生效果,其中,ZHANG发现超临界水能够增加活性炭的比表面积和孔容积,并且加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和碱金属催化剂能够显著提高活性炭的再生效率。

影响超临界流体再生生物质活性炭的因素较多,因此,在实际应用中应选择合适的超临界流体种类、再生温度、压力、时间,并充分考虑原始活性炭的性质以及其他相关因素,例如超临界流体的流速、流量等参数,以获得最佳的再生效果。总之,相比于传统方法,超临界流体再生活性炭技术具有高效、安全、环保、再生效果良好等优点,但该技术需使用专门的超临界流体装置,如图3、图4所示,并且再生过程需要准确控制温度、压力、流量等参数,因此如何进一步降低成本是该技术未来研究的重点。

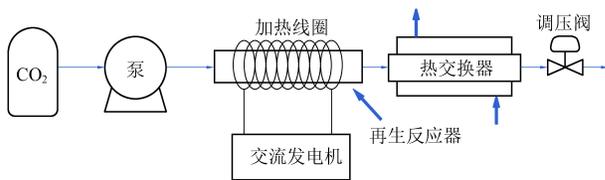
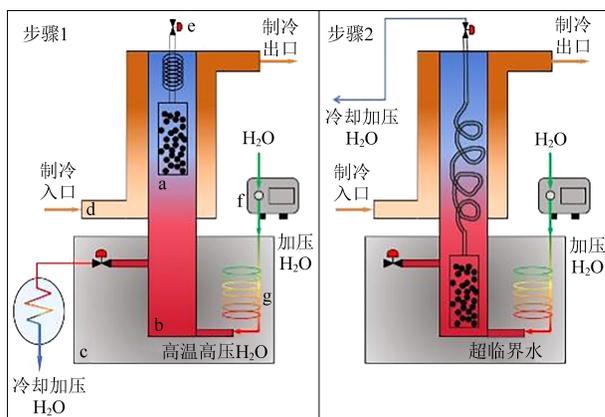


图3 超临界二氧化碳再生活性炭装置示意图<sup>[75]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of supercritical carbon dioxide regeneration activated carbon plant<sup>[75]</sup>



a: 样品架; b: 反应器; c: 烘箱; d: 制冷外套;  
e: 压力调节阀系统; f: 计量泵; g: 预热器

图4 超临界水再生活性炭装置示意图<sup>[76]</sup>

Fig. 4 Schematic diagrams of supercritical water regeneration activated carbon plant<sup>[76]</sup>

## 1.8 臭氧再生

臭氧再生是指利用臭氧作为氧化剂,将活性炭吸附的有机污染物进行氧化分解,从而对活性炭进行再生的一种方法。这种再生方法旨在完全氧化被吸附的化合物,而不改变活性炭的孔隙率和表面化学性质。该方法可以在环境温度和压力条件下进行,具有一定经济性<sup>[81]</sup>;可与活性炭吸附过程相结合,支持原位再生。

BELTRÁN等<sup>[82]</sup>对吸附酚类化合物没食子酸的活性炭进行了再生研究,发现再生效率约为90%,然而活性炭吸附容量随着吸附-再生循环次数的增加而逐渐降低,且活性炭由于其表面过度氧化而受损。ALVAREZ等<sup>[81]</sup>研究了用于从水溶液中去苯酚的颗粒活性炭的臭氧再生,结果显示,在室温条件下,臭氧能够从活性炭表面去除苯酚污染物,恢复活性炭大部分的表面积。除此之外,大量学者也通过多种活性炭再生实验证明了臭氧可以恢复含有氯苯、三卤甲烷和其他潜在有机污染物等废活性炭的吸附能力<sup>[83-84]</sup>。

相较于传统的再生方法,活性炭的臭氧再生技术具有节能、环保等优势,为达到最佳再生效果,臭氧再生过程中需要准确控制臭氧的剂量、浓度和再生时间。然而,过量的臭氧对人体、环境存在一定危害性,除此之外,虽然臭氧再生的活性炭表面官能团含量增加,有利于对有机污染物的吸附,但会造成活性炭部分微观孔隙结构的破坏和轻微的质量损失。因此,在实际应用中需要考虑活性炭在臭氧再生过程中的物理和化学损失等问题,综合考虑再生效果、经济成本以及环境因素,选择适合的再生参数,以达到更好的再生效果和使用寿命。

## 2 结 论

生物质活性炭再生的几种方法各有优缺点。以往的研究结果表明,作为这一研究领域的基础和前提,活性炭本身的物理和化学特性、影响再生效果的污染物、再生过程中污染物的解吸机理、再生后活性炭的质地和特性变化等方面是当今各类再生技术研究的重点。其中,超临界流体技术对炭材料的处理具有广阔的发展前景,其不仅能够对在相同条件下制备和还原生物炭,还可以在对环境不造成污染的前提下有效再生废炭。需要注意的是,无论选取哪种再生方法,如何延长再生寿命同时保持再生后活性炭的活性是未来研究的重

点。因此,实际操作时要根据污染物特性和活性炭种类选取适合的再生方法,同时要在环保和经济效益之间进行权衡,有效处理活性炭表面的有机物和重金属等污染物,进而实现资源回收利用和环境的可持续发展。

#### 参考文献 (References) :

[1] FAZALUR REHMAN M. Current scenario and future prospects of activated carbon preparation from agro-industrial wastes: A review[J]. *Chemistry International*, 2018, 4(2): 109-119.

[2] CREAMER A E, GAO B. Carbon-based adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7276-7289.

[3] MANOCHA S, MANOCHA L M, JOSHI P, et al. Activated carbon from biomass[C]. Melville: American Institute of Physics, 2013.

[4] CHAPARRO GARNICA J, SALINAS TORRES D, MOSTAZO LÓPEZ M J, et al. Biomass waste conversion into low-cost carbon-based materials for supercapacitors: A sustainable approach for the energy scenario[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 880: 114899-114910.

[5] ARENA N, LEE J, CLIFT R. Life cycle assessment of activated carbon production from coconut shells[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 125: 68-77.

[6] WANG Q H, LAI Z Y, LUO C M, et al. Honeycomb-like activated carbon with microporous nanosheets structure prepared from waste biomass cork for highly efficient dye wastewater treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125896-125906.

[7] YEOW P K, WONG S W, HADIBARATA T. Removal of azo and anthraquinone dye by plant biomass as adsorbent—A review [J]. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2021, 11(1): 8218-8232.

[8] SUN Z, QU K, CHENG Y, et al. Corn-cob-derived activated carbon for efficient adsorption dye in sewage[J]. *ES Food & Agroforestry*, 2021, 4: 61-74.

[9] PARIMELAZHAGAN V, YASHWATH P, PUSHPARAJAN D A, et al. Rapid removal of toxic Remazol brilliant blue-R dye from aqueous solutions using Juglans nigra shell biomass activated carbon as potential adsorbent: Optimization, isotherm, kinetic, and thermodynamic investigation[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(20): 12484-12516.

[10] AKPOMIE K G, ADEGOKE K A, OYEDOTUN K O, et al. Removal of bromophenol blue dye from water onto biomass, activated carbon, biochar, polymer, nanoparticle, and composite adsorbents[J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*: 1-29 (2022-12-12) [2024-02-19]. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-03592-w>.2022.

[11] KARUNARATHNE H D S S, AMARASINGHE B. Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol

from activated carbon prepared from sugarcane bagasse [J]. *Energy Procedia*, 2013, 34: 83-90.

[12] ZANELLA O, TESSARO I C, FÉRIS L A. Desorption-and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, 37(9): 1447-1459.

[13] OLADEJO J, SHI K Q, CHEN Y P, et al. Closing the active carbon cycle: Regeneration of spent activated carbon from a wastewater treatment facility for resource optimization [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, 150: 107878-107885.

[14] 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.

[15] MARQUES S C R, MARCUZZO J M, BALDAN M R, et al. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 233-244.

[16] CLIFFORD D, CHU P, LAU A. Thermal regeneration of powdered activated carbon (PAC) and PAC-biological sludge mixtures[J]. *Water Research*, 1983, 17(9): 1125-1138.

[17] DONG L H, LIU W J, JIANG R F, et al. Physicochemical and porosity characteristics of thermally regenerated activated carbon polluted with biological activated carbon process [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 260-264.

[18] LIU C, LI C C, SHAN Y W, et al. Comparison of two typical regeneration methods to the spent biological activated carbon in drinking water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(14): 16404-16414.

[19] SABIO E, GONZÁLEZ E, GONZÁLEZ J F, et al. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol [J]. *Carbon*, 2004, 42(11): 2285-2293.

[20] BAGHIRZADE B S, ZHANG Y, REUTHER J F, et al. Thermal regeneration of spent granular activated carbon presents an opportunity to break the forever PFAS cycle[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5608-5619.

[21] KIM K T, PARK S. Enhancing microplastics removal from wastewater using electro-coagulation and granule-activated carbon with thermal regeneration[J]. *Processes*, 2021, 9(4): 617-631.

[22] CHEN S S, GUO Y Y, ZHANG J N, et al. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon adsorbents enhance H<sub>2</sub>S adsorption and catalytic oxidation from humidified air at room temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134097-134106.

[23] SHEINTUCH M, MATATOVMEY TAL Y I. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 73-80.

[24] ANI J U, AKPOMIE K G, OKORO U C, et al. Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals, and crude oil components from aqueous environment[J]. *Applied Water Science*, 2020, 10

- [25] LU P J, LIN H C, YU W T, et al. Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42(2): 305–311.
- [26] LENG C C, PINTO N G. An investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(6): 2024–2031.
- [27] SALVADOR F, MARTIN SANCHEZ N, SANCHEZHERNANDEZ R, et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, microbiological and vacuum regeneration[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 202: 277–296.
- [28] PARK J E, LEE G B, HONG B U, et al. Regeneration of activated carbons spent by waste water treatment using KOH chemical activation[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(23): 5132–5141.
- [29] LARASATI A, FOWLER G D, GRAHAM N J D. Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105555–105565.
- [30] MARTIN R J, NG W J. Chemical regeneration of exhausted activated carbon—II[J]. *Water Research*, 1984, 18(1): 59–73.
- [31] 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: 514–529.
- [32] MENÉNDEZ J A, ARENILLAS A, FIDALGO B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(1): 1–8.
- [33] AO W Y, FU J, MAO X, et al. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 92: 958–979.
- [34] BAYTAR O, ŞAHİN Ö, SAKA C. Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 138: 542–551.
- [35] AHMAD A A, AL RAGGAD M, SHAREEF N. Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation: A review[J]. *Carbon Letters*, 2021, 31(5): 957–971.
- [36] FOO K Y, HAMEED B H. Microwave-assisted regeneration of activated carbon[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 234–240.
- [37] WU D J, LI S J, WANG N. Microwave regeneration of biological activated carbon[J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2017, 20(1): 20160174–20160183.
- [38] XIA H Y, WU J, XIA Y, et al. Microwave assisted regeneration of spent activated carbon from petrochemical plant using response surface methodology[J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22(1): 137–146.
- [39] PAN R R, FAN F L, LI Y, et al. Microwave regeneration of phenol-loaded activated carbons obtained from *Arundo donax* and waste fiberboard[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(39): 32960–32966.
- [40] FOO K Y. Effect of microwave regeneration on the textural network, surface chemistry and adsorptive property of the agricultural waste based activated carbons[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 116: 461–467.
- [41] ÇALIŞKAN E, BERMÚDEZ J M, PARRA J B, et al. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 102: 134–140.
- [42] QUAN M, LIU X T, BO L L, et al. Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation[J]. *Water Research*, 2004, 38(20): 4484–4490.
- [43] 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.
- [44] BROWN N W, ROBERTS E P L, GARFORTH A A, et al. Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(20): 3269–3281.
- [45] GARCIA RODRIGUEZ O, VILLOT A, OLIVERA RGAS H, et al. Impact of the saturation level on the electrochemical regeneration of activated carbon in a single sequential reactor[J]. *Carbon*, 2020, 163: 265–275.
- [46] SIVARASAN G, MANIKANDAN V, PERIYASAMY S, et al. Iron-engineered mesoporous biocarbon composite and its adsorption, activation, and regeneration approach for removal of paracetamol in water[J]. *Environmental Research*, 2023, 227: 115723–115733.
- [47] HUANG L H, XUE J, JIN F, et al. Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr(VI) under electrochemical environment[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(6): 2986–2994.
- [48] ZANELLA O, BILIBIO D, PRIAMO W L, et al. Electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon—proposal of a reactor[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(5): 549–557.
- [49] XING X, TANG J, YAO S, et al. Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated by p-nitrophenol in BDD anode system[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 170: 207–214.
- [50] SANTOS D H S, SANTOS J P T S, DUARTE J L S, et al. Regeneration of activated carbon adsorbent by anodic and cathodic electrochemical process[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159: 1150–1163.
- [51] YE X, CAI W F, LU D, et al. Electrochemical regeneration of granular activated carbon using an AQS (9, 10-anthraquinone-2-sulfonic acid)/PPy modified graphite plate cathode[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136189–136197.
- [52] RAWAL S, JOSHI B, KUMAR Y. Synthesis and characteriza-

- tion of activated carbon from the biomass of *Saccharum bengalense* for electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 20: 418–426.
- [53] NATH K, BHAKHAR M S. 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.
- [54] TOH R H, LIM P E, SENG C E, et al. Immobilized acclimated biomass–powdered activated carbon for the bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenol and o–cresol [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 265–274.
- [55] LU Z D, LI C, JING Z B, et al. Implication on selection and replacement of granular activated carbon used in biologically activated carbon filters through meta–omics analysis[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117152–117164.
- [56] ABROMAITIS V, RACYS V, VAN DER MAREL P, et al. Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption–desorption hysteresis in biological activated carbon systems [J]. *Chemosphere*, 2016, 149: 183–189.
- [57] HA S R, VINITNANTHARAT S, OZAKI H. Bioregeneration by mixed microorganisms of granular activated carbon loaded with a mixture of phenols[J]. *Biotechnology Letters*, 2000, 22(13): 1093–1096.
- [58] AKTAŞ Ö, ÇEÇEN F. Bioregeneration of activated carbon: A review [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, 59(4): 257–272.
- [59] SCHOLZ M, MARTIN R J. Ecological equilibrium on biological activated carbon [J]. *Water Research*, 1997, 31(12): 2959–2968.
- [60] KLIMENKO N, SMOLIN S, GRECHANYK S, et al. Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 230(1–3): 141–158.
- [61] GITCHEL W B, MEIDL JA, BURANT W. Carbon regeneration by wet air oxidation[J]. *Chemical Engineering Progress*, 1975, 71(5): 90–91.
- [62] LEDESMA B, ROMÁN S, SABIO E, et al. Improvement of spent activated carbon regeneration by wet oxidation processes [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 104: 94–103.
- [63] SHENDE R V, MAHAJANI V V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye[J]. *Waste Management*, 2002, 22(1): 73–83.
- [64] FORTUNY A, FONT J, FABREGAT A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19(3–4): 165–173.
- [65] OKAWA K, SUZUKI K, TAKESHITA T, et al. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation [J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 1045–1051.
- [66] BENHAMED I, BARTHE L, KESSAS R, et al. Improvement of (transition metal–modified) activated carbon regeneration by  $H_2O_2$ –promoted catalytic wet air oxidation [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(21): 2761–2770.
- [67] VEGA E, VALDÉS H. Regeneration of odorous sulphur compound–exhausted activated carbons using wet peroxide oxidation: The impact of chemical surface characteristics [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 156: 109–120.
- [68] RIVAS F J, BELTRAN F J, GIMENO O, et al. Wet air and extractive ozone regeneration of 4–chloro–2–methylphenoxycetic acid saturated activated carbons [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(15): 4159–4165.
- [69] BENHAMED I, BARTHE L, KESSAS R, et al. Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 228–237.
- [70] ARENA F, DI CHIO R, GUMINA B, et al. Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 431: 101–109.
- [71] SIHVONEN M, JÄRVENPÄÄ E, HIETANIEMI V, et al. Advances in supercritical carbon dioxide technologies [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1999, 10(6–7): 217–222.
- [72] ZHUANG Z T, LIU Y B, WEI W W, et al. Preparation of biochar adsorption material from walnut shell by supercritical  $CO_2$  pretreatment [J]. *Biochar*, 2024, 6(1): 11–28.
- [73] BRÖLL D, KAUL C, KRÄMER A, et al. Chemistry in supercritical water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(20): 2999–3014.
- [74] WANG C, LI L F, SHI J W, et al. Biochar production by coconut shell gasification in supercritical water and evolution of its porous structure [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105151–105158.
- [75] SANCHEZ MONTERO M J, PELAZ J, MARTIN SANCHEZ N, et al. Supercritical regeneration of an activated carbon fiber exhausted with phenol [J]. *Applied Sciences–Basel*, 2018, 8(1): 81–94.
- [76] SALVADOR F, MARTIN SANCHEZ N, SANCHEZ MONTERO M J, et al. Regeneration of activated carbons contaminated by phenol using supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 74: 1–7.
- [77] HEIDARI A, LOTFOLLAHI M N, BASERI H. Regeneration of activated carbon loaded with cyclohexane using supercritical carbon dioxide: Experimental results and modeling [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2013, 36(2): 315–322.
- [78] CARMONA M, GARCIA M T, CARNICER Á, et al. Adsorption of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon and their desorption by supercritical  $CO_2$  [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(11): 1660–1667.
- [79] SANCHEZ MONTERO M J, SALVADOR PALACIOS F, PALACIOS A S A, et al. Regeneration of adsorbent carbonaceous materials with supercritical water [J]. *Materials Science*

Forum, 2006, 514–516; 1742–1747.

- [ 80 ] ZHANG Y, YANG D, NING P, et al. Regeneration of phenol-saturated activated carbon by supercritical water: Effect of  $H_2O_2$  and alkali metal catalysts[J]. Journal of Environmental Engineering, 2019, 145(12) : 04019083–04019092.
- [ 81 ] ALVAREZ P M, BELTRAN F J, GOMEZ SERRANO V, et al. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol[J]. Water Research, 2004, 38(8) : 2155–2165.
- [ 82 ] ALVAREZ P M, BELTRÁN F J, MASA F J, et al. A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone - regeneration processes for wastewater treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92(3–4) : 393–400.
- [ 83 ] HE X X, ELKOUZ M, INYANG M, et al. Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 326: 101–109.
- [ 84 ] REN M Z, WANG J, WANG Z Y, et al. Activated carbon adsorption coupled with ozonation regeneration for efficient removal of chlorobenzene[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2) : 107319–107328.