

# 兰炭基活性炭和高分子树脂吸附焦化废水

蒋 绪, 侯党社, 孙艳萍

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 陕西 咸阳 712000)

**摘 要:** 采用兰炭基活性炭(BAC)和高分子树脂静态吸附处理焦化废水, 研究投加量, 树脂种类、pH、吸附时间等因素对焦化废水COD去除率的影响, 探讨BAC对焦化废水吸附过程的吸附性能等温线和吸附热力学特征。结果表明, 在不调节pH条件下, 经过7.0gBAC吸附90min和1.5gD301R树脂吸附30min后, 焦化废水COD可降到167mg/L, 去除率达94.14%。通过Langmuir和Freundlich 两种吸附模型对吸附过程进行拟合, 两种模型对吸附过程都有较好的拟合效果。

**关键词:** 兰炭基活性炭; 高分子树脂; 吸附处理; 焦化废水

**中图分类号:** X784

**文献标识码:** A

**文章编号:** 94047-(2017)02-032-06

焦化废水是炼焦、煤气净化、化工产品精制及焦化产品回收等过程中产生的高浓度有机工业废水<sup>[1]</sup>, 其污染物种类多、浓度高、降解难、可生化性差, 如不经处理肆意排放, 对生态环境和人类健康危害极大。目前, 焦化废水的主要处理方有生化法、高级氧化法、絮凝法、膜分离法、吸附法等<sup>[2]</sup>。其中吸附法因其流程简单、易于控制、吸附剂能重复使用等优势应用广泛。

活性炭和高分子树脂是最常用的吸附剂。活性炭孔隙结构发达、比表面积巨大、表面性质丰富、调控改性容易, 许多学者都研究其对焦化废水的处理过程。高雯雯<sup>[3]</sup>等用载银活性炭吸附处理焦化废水, 其COD可降低至80%以上。田宇红<sup>[4]</sup>等利用自制活性炭对焦化废水进行吸附实验, COD去除率达到89.79%。

吸附用的高分子树脂主要有离子交换树脂和大孔树脂两种。离子交换树脂依靠其离子交换功能对吸附质进行吸附; 大孔树脂的吸附与活性炭类似, 主要依靠其交联网络结构所形成的巨大比表面积实现吸附<sup>[4]</sup>。用特定结构的树脂吸附处理焦化废水可取

得较好效果。魏瑞霞<sup>[5]</sup>等用NDA-99超高交联吸附树脂处理焦化废水, 其挥发酚和COD浓度可分别降至12mg/L和650mg/L。李学忠等<sup>[6]</sup>用南开牌H-301大孔树脂吸附处理经高温炉渣过滤后的蒸氨废水, 除酚率和COD去除率分别可达99%和97%以上。

虽然两种吸附剂在焦化废水的处理过程中都得到了广泛的应用, 但是活性炭处理焦化废水效果仍待提升, 高分子树脂成本居高不下, 而联合二者对焦化废水进行吸附处理鲜有报道, 所以笔者在阶段性研究基础上, 采用两种吸附剂联合静态吸附处理焦化废水, 研究投加量、pH、吸附时间等因素的影响, 在控制成本的基础上进一步提高吸附效果。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

实验用的焦化废水来自陕西黄陵煤化工有限责任公司, 原水COD为2850 mg/L。

实验用活性炭采用团队前期研究的以3-6mm兰炭末为原料KOH活化制备的兰炭粉基活性炭<sup>[7]</sup>, 指标见表1。

表1 兰炭基活性炭性能指标

Table1. Performance Index of BACs

式样	$S_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{micro}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{total}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{micro}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{micro}$ / $V_{total}/\%$	$d_{最可}$ /nm	$d_{平均}$ /nm	碘吸 附值/ mg/g
兰炭粉基活性炭	571.31	454.43	0.38142	0.25311	66.367	0.50552	2.5050	819.56

收稿日期: 2017-03-22

作者简介: 蒋绪(1984—), 男, 陕西西安人, 博士生, 讲师, 主要从事石油化工方面的教学及研究工作。

实验用的高分子树脂采用郑州华溢科技新材料股份有限公司生产的H103大孔吸附树脂、NDA-99大孔吸附树脂和D301R大孔弱碱性阴离子交换树脂三种高分子树脂,性能指标见表2。

表2 实验用树脂性能指标  
Table2. Performance Index of Resin

型号	全交换容量 (mmol/g (干))	粒度 (%) (0.3-1.2mm)	湿真密度 (g/mL)	湿视密度 (g/mL)	含水量 (%)	极性	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$d_{平均}$ /nm
D301	$\geq 4.8$	$\geq 95$	1.03-1.07	0.65-0.72	50-60	弱碱性		
NDA-99	$\geq 3.6$	$\geq 95$	1.06-1.11	0.66-0.75	42-48	极性		
H103		$\geq 90$	1.05-1.07	0.70-0.75	45-50	非极性	900-1000	8.4-9.4

## 1.2 试剂仪器

试剂:  $Na_2S_2O_3$ 、碘液、淀粉指示液、KOH、 $ZnCl_2$ 、 $K_2CO_3$ 、 $KH_2PO_4$ 、盐酸、 $HgSO_4$ 、 $AgSO_4$ 、浓 $H_2SO_4$ 、NaOH、 $K_2Cr_2O_7$ 、无水乙醇,纯度均为分析纯。

仪器: 自制活化反应器、蒸汽发生器、管式炉、电热恒温鼓风干燥箱 (HG-9070A)、电子天平 (YP3001)、水浴恒温震荡器 (THZ-82A)、电子万用炉。

## 1.3 实验方法

1.3.1 兰炭粉基活性炭的预处理 称取50g活性炭置于烧杯中,在电子万用炉上用水煮沸30min,再用去离子水洗涤4~5次,后置于真空干燥箱中110℃干燥12h,密封保存,备用,标记为BAC。

1.3.2 树脂预处理 用无水乙醇将树脂浸泡24h,然后用蒸馏水洗涤干净,再用2% (质量分数) NaOH浸泡24h,洗涤至中性后用2% (质量分数) HCl浸泡24h,用蒸馏水洗涤至中心后在真空干燥箱中110℃干燥12h,备用。

1.3.3 吸附实验 在298 K下,分别向250 mL的锥形瓶中加入不同质量的吸附剂和150mL焦化废水,再在水浴恒温震荡器上固定转速震荡一定时间,然后将溶液过滤,测定废水的COD,并计算COD去除率和平衡吸附量。

COD去除率按式 (1) 计算:

$$COD去除率 = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

$C_0$ ——溶液中吸附质 (COD) 初始浓度, mg/L;

$C_e$ ——溶液中吸附质 (COD) 平衡浓度, mg/L;

平衡吸附量按式 (2) 计算:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \times V \quad (2)$$

式中:

$q_e$ ——平衡吸附量, mg/g;

$W$ ——吸附剂的质量, g;

$V$ ——溶液体积, L。

## 1.4 测试方法

测定焦化废水的COD按照GB/T 11914-89测定;焦化废水的pH值按照GB/T6920-1986测定。

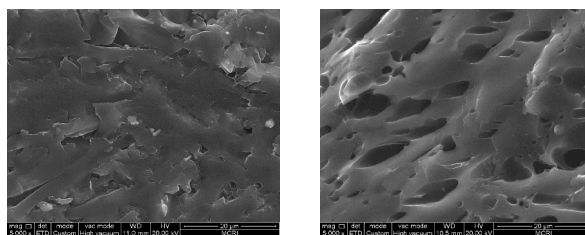
## 2 结果与讨论

### 2.1 兰炭基活性炭的表征

#### 2.1.1 物理结构

根据文献[7], BAC的吸附等温线属于国际纯粹化学和应用化学联合会 (IU-PAC) 吸附曲线分类中的II型曲线。这类曲线中,吸附剂在低压条件下发生单分子层吸附,吸附量又急剧上升,随着压力增加又发生多分子层吸附,此时吸附量增长变缓,当压力相当高时,吸附的气体又凝结成液相,吸附量又急剧上升。通过孔径测试, BAC是中孔发达的活性炭,孔径主要集中在3-8nm,比表面积为571.31 m<sup>2</sup>/g。

#### 2.1.2 显微形貌



(a) 兰炭粉末

(b) BAC

图1原料和BACSEM照片

Fig 1.SEM images of materials and BAC

图1为原料和BAC放大5000倍的SEM照片。如图1(a)所示,原料本身孔道结构并不明显,而且还有部分杂质堵塞孔道。经KOH活化后,KOH与碳表面发生了刻蚀反应,形成了大量圆润的孔隙结构,堵塞在孔道中的杂质也被进一步清理,其孔隙更丰富、孔径也更小。

### 2.1.3 表面官能团性质

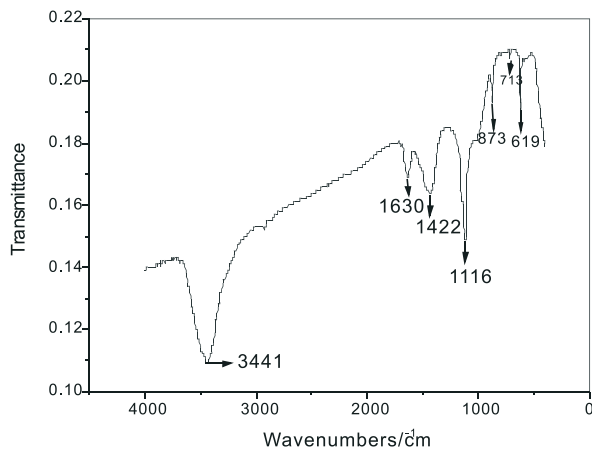


图2 BAC红外谱图  
Fig.2 FT-IR of BAC

由图2可以看出, BAC在3439 $\text{cm}^{-1}$ 、3441 $\text{cm}^{-1}$ 附近有明显的吸收峰,其主要是由羟基(-OH)、氨基(-NH)、酚类及表面吸附水分子的羟基官能团引起的。另外在1630  $\text{cm}^{-1}$ 、1633  $\text{cm}^{-1}$ 也有明显的吸收峰,其归因于羰基(C=O)振动峰。除此之外, BAC在1422  $\text{cm}^{-1}$ 左右的宽峰可归结为羧基的COH面内弯曲振动峰; 1116 $\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰和873-1 $\text{cm}^{-1}$ 左右的尖峰分别由样品表面存在的醚类官能团(C-O-C)及环醚中的C-O-C伸缩振动所引起, 713 $\text{cm}^{-1}$ 左右的尖峰属芳烃官能团(=C-H)面外弯曲, 619 $\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰属于醇羟基COH面外弯曲振动峰。综上所述,受改性作用, BAC表面富含如酚羟基、羰基、羧基及醚类等含氧官能团, 1200 $\text{cm}^{-1}$ 以下的吸收峰较明显,其主要以取代芳烃为主。

## 2.2 BAC吸附实验

### 2.1.1 吸附剂投加量影响

在150mL焦化废水中,选择BAC投加量分别为1g、2g、3g、4g、5g、6g、7g、8g、9g、10g,结果见图3。

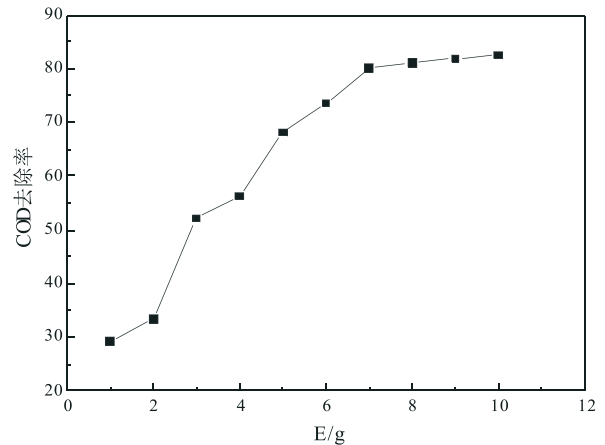


图3 投加量对COD去除率的影响  
Fig.3 Effect of BAC dosage on COD reduction

由图3可知, COD去除率随着吸附剂投加量增加而增加,当投加量为7g时,废水的COD为550mg/L,去除率可达80.70%。此后再增加投加量, COD去除率基本不再增加。这是因为BAC的孔径主要集中在3-8nm的中孔,其只吸附分子量和上述孔径匹配的可溶性有害组分,当废水中这部分有害组分被BAC吸附完全后,即使再增加投加量, COD的去除率也不会有明显的增加,也就是说BAC对废水中有害组分的吸附基本完成。所以,处理150mL的焦化废水时, BAC有一个最佳用量,其值为7g。

### 2.1.2 吸附等温线

常用的描述等温吸附的模型有Freundlich模型和Langmuir模型。用这两种模型对298 K下活化兰炭吸附焦化废水过程数据进行拟合,分析其特点。

Langmuir模型如式(3)表达:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{(bq_m)} \quad (3)$$

式中:

$q_m$ ——平衡时最大吸附量, mg/g;

$b$ ——表征吸附能力的Langmuir常数, L/mg;

$q_e$ ——平衡吸附量, mg/g;

$c_e$ ——溶液中吸附质(COD)平衡浓度, mg/L。

Freundlich模型如式(4)表达:

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F \quad (4)$$

式中:

$K_F$ 和 $1/n$ ——吸附相关常数,  $K_F$ 与吸附剂用

量、吸附剂性质、吸附温度有关；

易被吸附。

1/n表示吸附剂对金属的亲合力大小，其值为 0-1表示有利于吸附质吸附，当1/n>2时则吸附质不

两种吸附等温线与实验数据的拟合曲线及拟合参数，见图4和表3。

表3 BAC吸附焦化废水吸附等温线拟合参数

Table2. Fitting parameters of adsorption isotherm

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
b (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)	R	1/n	K <sub>F</sub>	R
0.000592	167.2241	0.97892	0.58369	1.0485	0.9678

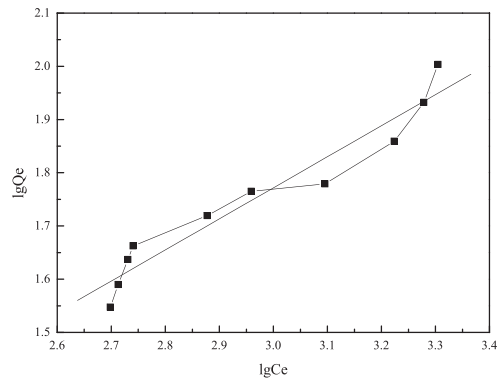
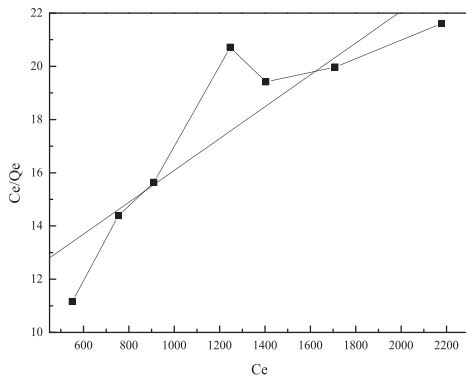


图4吸附等温线拟合曲线 (a, Langmuir模型; b, Freundlich模型)

Fig.4 fitting curve of adsorption isotherm (a,Langmuir mode; b,Freundlich mode)

由图4可知，在298 K下，两种吸附等温线都能较好地拟合BAC吸附焦化废水过程。

由图5可知，在酸性、中性条件下，尤其是pH在3-7之间时，COD去除率比较稳定且值较高。随pH值增加至碱性时COD去除率明显减小。这可能是由于吸附剂一般对不溶性物质吸附能力较慢。而强碱条件使废水中残留有机物溶解性增加，所以导致吸附效果变差。考虑实际情况和成本原因，后续实验均不调节焦化废水的pH。

由Langmuir等温吸附模型可知，BAC吸附焦化废水为单分子层吸附，b值较小，说明吸附剂对焦化废水的吸附结合力较弱。在Freundlich模型中，吸附指数1/n在0.1~0.5范围内，表明吸附质易被吸附；而K值反映出吸附剂的吸附能力，K值越大则吸附能力越强。

2.1.4 吸附时间的影响

2.1.3 pH的影响

BAC对焦化废水的吸附时间选择10min、30 min、60 min、90 min、120 min，结果见图6。

用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节废水pH值分别为3、5、7、9、11，并加入7gBAC进行吸附实验，结果见图5。

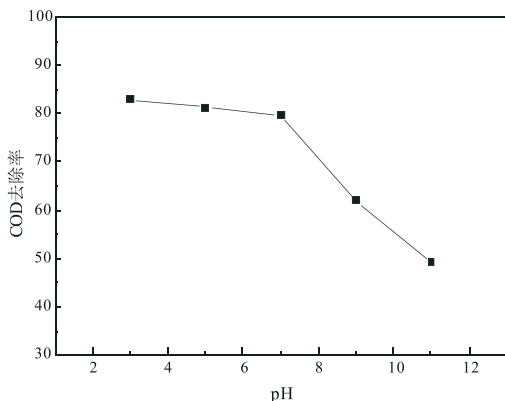


图5 pH值对COD去除率的影响 Fig.5 Effect of pH on COD reduction

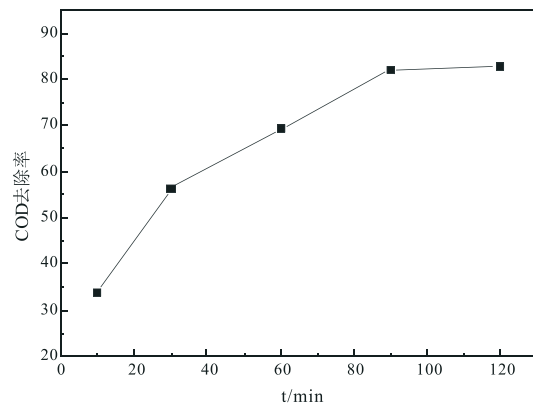


图6 吸附时间对COD去除率的影响 Fig.6 Effect of time on COD reduction

由图6可以看出，COD去除率先随着吸附时间

的增长而迅速增大,当吸附时间达到90min时,COD去除率不再明显增加。这是因为,吸附从吸附剂外表面上逐渐开始,此时吸附速率较快,随着时间增加,吸附质进入吸附剂孔内,并同时发生吸附作用,这时传质速率明显降低,去除率增速放缓;当吸附时间达90min时,COD去除率基本保持不变,可认为BAC对COD的吸附90min即达到平衡。故吸附时间选择90min。

综合上述分析,BAC吸附处理150ml焦化废水时,投加量为7.0g,吸附90min,吸附效果最佳,吸附后焦化废水COD为513mg/L,吸附率为82%,且吸附过程不用调节废水的pH值。

## 2.2 高分子树脂吸附实验

为了进一步降低废水中的COD,考虑用高分子吸附树脂对BAC吸附处理后的废水进一步吸附。

### 2.2.1 高分子树脂种类的确定和投加量的影响

实验选择D301R、H103和NDA-99三种树脂,投加量分别为0.5g、1g、1.5g、2g、2.5g,结果见图7。

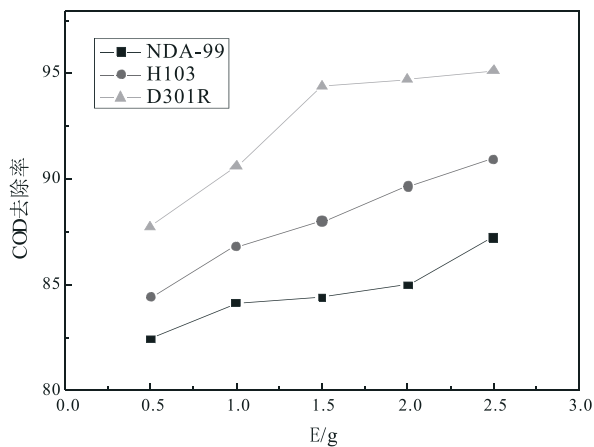


图7 树脂投加量对COD去除率的影响  
Fig.7 Effect of resin dosage on COD reduction

由图7可知,D301R大孔吸附树脂对焦化废水有着最好的吸附效果,H103树脂次之,NDA-99效果最差。投加量吸附实验表明,随着投加量增加,废水COD去除率明显增加,但当树脂投加量为每150ml焦化废水1.5g时,增幅变缓,所以综合COD去除率和使用成本,确定树脂的投加量为1.5g/100ml。

### 2.2.2 吸附时间的影响

吸附时间选择10、30、60、90、120min,结果见图8。

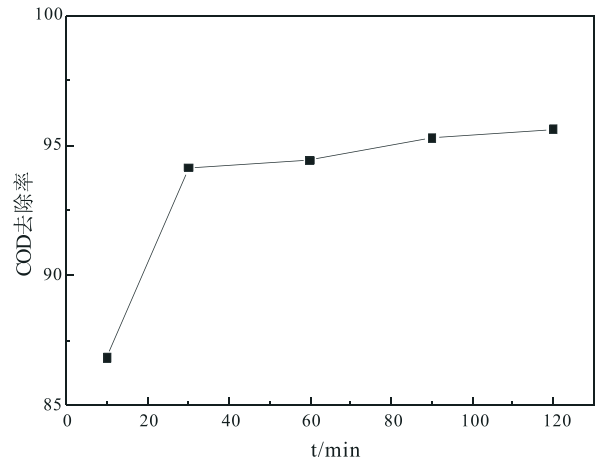


图8 吸附时间对COD去除率的影响  
Fig.8 Effect of time on COD reduction

由图8可知,用1.5gD301R树脂吸附处理30min后,COD去除率增幅逐渐变缓,说明吸附30min即可达饱和。通过对比用BAC和D301R树脂对废水的吸附吸附时间影响,D301R树脂吸附速率远远大于BAC。

经过BAC和高分子树脂的联合吸附实验确定了最佳吸附工艺参数:处理150mL不调节废水pH的焦化废水原水时,BAC投加量7g,吸附90min后,再加入1.5gD301R树脂,吸附处理30min,废水的COD可降到167mg/L,去除率为94.14%。

## 3 结论

(1) 用BAC对焦化废水进行吸附处理,针对150mL焦化废水,投加量为7.0g,吸附90min效果最佳,废水COD可降至513mg/L,去除率82%,且吸附过程不用调节废水的pH值。

(2) 通过Langmuir和Freundlich两种吸附模型对吸附过程进行拟合,结果表明两种模型对吸附过程都有较好的拟合效果。

(3) 用D301R树脂进一步吸附焦化废水,当投加量为1.5g,吸附30min后,COD可进一步降到167mg/L,去除率为94.14%。

### 参考文献

- [1]王绍文,钱雷.焦化废水无害化处理与回用技术[M].北京:冶金工业出版社,2005:1-4.
- [2]高雯雯,苏婷,弓莹等.载铜活性炭对焦化废水的吸附性能研究[J].非金属矿,2016,93(1):40-43.

- [3]田宇红,兰新哲,宋永辉等.兰炭粉基活性炭处理高COD焦化废水的研究[J].煤炭技术,2010,29(10):189-190.
- [4]顾锡慧,大孔树脂吸附—生物再生法处理高盐苯胺/苯酚废水的研究[J].大连理工大学.
- [5]魏瑞霞,庞睿智,李艳霞.树脂吸附法回收焦化废水中的酚[J].工业水处理,2008, 28(12):65-68.
- [6]李学忠,刘源,刘俊峰.炉渣过滤—树脂吸附法处理焦化废水的研究[J].湘潭师范学院学报(自然科学版),2007,29(1):61-63.
- [7]蒋绪,侯党社,张蕾.兰炭粉末活化制备活性炭的实验研究[J].当代化工,2016,1375-1378.

[责任编辑、校对:王军利]

## Coking Waste water Treatment with Blue Coke Activated Carbon and High Molecular Resin

JIANG Xu, HOU Dang-she, SUN Yan-ping

(Research, Institute of Energy Chemical industry, Xianyang Vocational &amp; Technical College, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** Blue coke powder activated carbon (BAC) and high molecular resin were adopted to treat coking waste water by static adsorption, factors such as dosage, resin category, PH value and adsorption time which affect COD removal rate of coking waste water were investigated, and the adsorption property of coking waste water on BAC was discussed from the isotherm and thermodynamic characteristics. Results showed that, after being absorbed 90min from 7.0g BAC and 90min from 1.5gD301R resin, COD reduction could drop to 167mg/L and the removal rate could reach to 94.14%. Fitting the adsorption process through the two adsorption models of Langmuir and Freundlich, the study can be found that the two adsorption models both have a better fitting effect on adsorption process.

**Key words:** blue coke activated carbon, high molecular resin, coking waste water

(上接第24页)

能力,熟悉教法,精通技术动作,扎扎实实上好每一节体育课。再次,教师要与时俱进,掌握现代教育技术,引进时尚体育内容和理念,常教常新,使自己的课堂永远充满活力和吸引力。

西师大体育学院学报.1997(2).

[2]李春风,李翠兰.学校教学中体育素质教育的研究[J].松辽学刊(自然科学版).2000(1).

[3]周登嵩.学校体育学[M].人民体育出版社.2004.

参考文献

[责任编辑、校对:王军利]

[1]冯守忠.体育课中增加身体素质练习的实验效应[J].山

## Analysis of Physical Education Course with the Teaching concept of "Strictness, Quantity and Integration"

LEI Jian-hui

(Xianyang Vocational &amp; Technical College, Xianyang, Shaanxi 712000)

**Abstract:** Physical Education teaching, against the quality-oriented civilization background, aims to tackle the problems of how to carry out quality education, how to improve the quality of classroom teaching, and how to improve the fitness building for students. In order to improve the teaching quality of Physical Education, this article attempts to make an exploration in the implementation of teaching principle of "strictness, quantity and integration" during the process of PE teaching.

**Key words:** physical education, teaching, concept