

酸改性兰炭基活性炭吸附去除焦化废水中的COD研究

蒋 绪, 侯党社

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 陕西 西咸新区 712046)

摘 要: 常温下, 分别用硝酸、磷酸、草酸和乙酸溶液对水蒸气活化制备的兰炭基活性炭进行改性, 用比表面积及孔径分析仪、扫描电子显微镜、Boehm滴定等方法考察改性过程对材料孔隙结构和表面化学性质的影响, 并对焦化废水中的COD进行了吸附去除。结果表明: 改性后的兰炭基活性炭碘吸附值、比表面积和孔结构参数均降低, 表面含氧官能团含量增多, 对焦化废水的吸附效果也优于改性前, 其中无机酸改性较有机酸更好, 硝酸改性效果最佳, COD去除率较改性前最高提升32.65%。在318K条件下, 在50 mL焦化废水中加入4 gBAC-N时, 以100 r/min的转速旋转90 min, COD去除率最高可达86.79%; Langmuir吸附等温模型能更好地描述BAC-N对焦化废水的吸附过程, 热力学参数 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$, 表明吸附为自发吸热的单分子层吸附过程, 其吸附动力学可用拟二级动力学模型描述。

关键词: 酸改性; 兰炭基活性炭; 焦化废水; 吸附

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 94047-(2018)04-024-09

0 引言

活性炭是含碳物质在高温和缺氧条件下活化制成的一种黑色粉末状或颗粒状、片状、柱状的炭质材料, 不同于一般的木炭和焦炭^[1]。活性炭因其巨大的比表面积、发达的孔隙结构和多样的表面化学性质广泛应用于化工和环保领域^[2]。随着工业技术的进步, 一些廉价的含碳材料也越来越多的作为前驱体应用于活性炭的制备过程。兰炭是以陕甘宁蒙晋五省(区)接壤地区的侏罗纪不粘煤和弱粘煤为原料, 采用中低温干馏工艺生产的一种灰黑色块状多孔体^[3], 是一种典型的清洁炭质材料。兰炭具有固定碳、比电阻和化学活性高, 灰分、硫分、挥发分及磷分低(三高四低)的特点, 而且一定程度上保留了原料煤丰富的微孔结构, 是一种优质的活性炭前驱体, 而以廉价的小于6mm的废弃兰炭末为原料制备活性炭也越来越多地受到重视。宋永辉等在800℃条件下用KOH活化法制备出了碘吸附值达733.482 mg/g的活性炭^[4], 在900℃条件下用水蒸气活化法制备出的活性炭比表面积达738.75 m²/g^[5]。田宇红^[6]等以酚醛树脂作粘结剂, 经成型、炭化、水蒸气活化制备出了碘吸附值为1157.4 mg/g, 抗压强度达9.9 MPa的

柱状活性炭。她还在微波条件下用KOH活化, 得到比表面积为513.62 m²/g的以中孔为主的活性炭^[7]。前期研究结果还表明, 兰炭末由于灰分高、炭化温度低, 制备出的活性炭存在孔隙结构混乱、比表面积不一、孔径分布无序, 表面化学性质局限等不足, 使其在吸附应用过程中存在着投加量大、适应性窄等缺点, 远不能满足市场的要求。所以, 对兰炭基活性炭进行改性, 提高其吸附性能对兰炭及活性炭产业的发展具有重要现实意义。

对于应用于吸附领域的活性炭来说, 其吸附效果取决于孔隙结构和表面化学性质, 孔隙结构决定了活性炭的比表面积和吸附容量, 而表面化学性质影响活性炭与吸附质之间的相互作用^[8]。活性炭改性就是用物理或化学方法使其孔隙结构和表面化学性质发生变化, 从而提升使用效果。酸表面氧化改性是一种常用的活性炭改性手段, 不仅能调整活性炭内部的孔隙结构, 疏通被堵塞的孔道, 还能增加材料表面酸性基团的含量, 增强表面的极性和亲水性, 达到提高对某些极性物质吸附能力的目的。目前国内外主要集中于无机酸的改性研究, Shouxin Liu^[9]用硝酸改性商用活性炭, 改性后表面含氧官能团数量显著增加, 再经600℃加热2h后, 部分含氧

收稿日期: 2018-11-28

作者简介: 蒋绪(1984—), 男, 陕西西安人, 硕士研究生, 副教授, 主要从事煤化工石油化工新技术开发研究工作。

官能团又会分解, 这又会产生大量中孔, 对硝基苯的吸附能力也是改性前的3.3倍。WeiFeng Liu^[10]等分别用硝酸和双氧水对活性炭进行改性处理, 经改性后比表面积分别是改性前的91.3%和80.8%, 表面新增了羧基、羰基和酚类等官能团。刘剑^[11]等研究表明盐酸改性后的活性炭对EDTA废水的处理效果不仅高于改性前, 还优于硝酸改性。佟莉^[12], 张志刚^[13], Ryszard Dobrowolski^[14]等研究得出酸改性后活性炭含氧官能团含量的增加造成了其表面活性点数量的提升, 这对目标吸附质的吸附能力有直接的提升作用。相比于无机酸, 活性炭的有机酸改性则报道不多。梁鑫^[15]等比较了经草酸、酒石酸和柠檬酸改性后活性炭的物化性质和对甲醇的吸附行为, 经改性后活性炭比表面积及总孔容均减小, 草酸和酒石酸改性有利于甲醇的吸附, 而柠檬酸则起抑制作用, 但Paul^[16]等发现柠檬酸改性可以提升对铜离子的吸附。Tang Lin^[17]等用甲酸、草酸和氨基磺酸改性商用活性炭, 改性后比表面积和孔容积均减小, 成品表面形成O-H, C=O, C-O和S=O等含氧官能团, 并出现了不平坦的刻蚀孔道和白色晶体, 对丙酮和异丙醇的平衡吸附量也增加明显。虽然酸改性活性

炭的机理和应用已经有广泛研究, 但是无机酸和有机酸改性的比较和对灰分较高的兰炭末这一特殊材质所制备的兰炭基活性炭的改性还尚未有报道。

焦化废水是在焦炭炼制、煤气净化及化工产品回收过程中产生的工业有机废水, 其NH⁺-N、酚类及油份浓度高、有毒及抑制性物质多, 难以完全生化降解, 对环境危害非常严重^[18]。因活性炭具有吸附力强、稳定性好、方便再生等优点, 被广泛用于焦化废水的吸附处理过程。笔者在前期工作的基础上, 在常温下分别用无机酸和有机酸溶液改性兰炭基活性炭, 考察改性过程对材料孔隙结构和表面化学性质的影响, 并对焦化废水进行吸附处理, 通过分析吸附热力学和动力学剖析了吸附行为, 以便为兰炭基活性炭的使用途径的拓展和焦化废水的合理化排放提供理论基础和经验。

1 实验

1.1 原料

兰炭基活性炭的前驱体兰炭末取自陕西神木三江煤化工有限责任公司, 工业分析结果见表1。

表1 兰炭末的工业分析及元素分析

Tab.1 Industrial analysis and elemental analysis of blue-coke powder

	Industrial analysis				Elemental analysis				
	M _t	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	O _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{t, ad}
Blue-coke powder	2.15	16.77	12.07	69.01	72.88	0.3	1.06	0.88	0.6

实验用焦化废水来自陕西黄陵煤化工有限责任公司, 主要指标见表2。

表2 焦化废水的主要指标

Tab.2 The main indicators of coking wastewater

	COD/(mg/g)	NH ₄ ⁺ -N/(mg/g)	Phenol/(mg/g)	pH
Coking Wastewater	3604	303.15	911.26	8.74

1.2 实验方法

1.2.1 兰炭基活性炭的制备 兰炭基活性炭按课题组前期研究的水蒸气活化法制备^[5], 得到的试样记为BAC-0。

1.2.2 BAC-0的改性 298K下, 在4个锥形瓶中分别加入10gBAC-0和50mL、浓度为1mol/L的硝酸、磷酸、草酸和乙酸溶液, 放入旋转水浴振荡器(HY-8)中在转速为100r/min条件下震荡4h, 过滤洗涤至中性后置于真空干燥箱(DZF-6053)中110℃下干

燥12h, 密闭保存待用。成品分别记为BAC-N、BAC-P、BAC-OX、BAC-AC。

1.2.3 焦化废水吸附实验 改性条件影响: 298K条件下, 将5gBACs分别加入装有50mL焦化废水的锥形瓶中, 在旋转水浴振荡器内以100r/min震荡4h, 测定吸附后废水的COD, 并按式(1)计算COD去除率。

$$COD\text{去除率} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

投加量影响及等温吸附实验: 298K、308K和

318K条件下,分别将0.5g、1g、2g、3g、4g、5g、6g吸附剂加入50mL焦化废水中,在转速100r/min条件下震荡4h,测定吸附后废水的COD,按式(1)、(2)计算COD去除率和平衡吸附量 q_e ,用Langmuir和Freundlich两种模型拟合等温吸附过程。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

震荡速度影响及吸附动力学实验:最佳吸附温度下,在50mL焦化废水中加入最佳用量的吸附剂,分别在0r/min、100r/min、200r/min条件下进行吸附实验,并于10min、30min、60min、90min、120min、150min、180min时取样,测定吸附后废水的COD,并按式(1)、(3)计算COD去除率和t时刻吸附量,用不同动力学模型拟合吸附过程。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (3)$$

上式中: c_0 为废水原水的COD(mg/L); c_e 为吸附平衡后废水的COD(mg/L); c_t 是吸附t时刻废水的COD(mg/L); q_t 为t时刻的吸附量(mg/g); q_e 为平衡吸附量(mg/g); m 为吸附剂投加量(g); V 为焦化废水的体积(L)。

1.3 性能表征

活性炭碘吸附值按GB/T 7702.7-2008测定,收率按改性前后质量之比计算,表面积和孔结构参数用美国麦克仪器公司ASAP2420全自动物理吸附仪测定,表面形貌采用JSM-6700F型扫描电子显微镜观察,表面的官能团含量用Boehm滴定法测定。焦化废水的COD按GB 11914-1989测定。

2 结果与讨论

表3 兰炭基活性炭的性能参数

Tab.3 Performance parameters of BACs

Sample	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_{ave} /nm	Iodine number/ $mg \cdot g^{-1}$	Y/%
BAC-0	641.84	469.17	0.372	0.201	50.06	2.32	838.75	-
BAC-N	519.67	341.09	0.298	0.158	52.85	2.39	612.33	81.35
BAC-P	601.47	401.95	0.339	0.186	54.90	2.22	776.22	89.35
BAC-OX	504.34	273.47	0.352	0.126	35.78	2.85	600.24	92.56
BAC-AC	625.13	404.55	0.366	0.187	51.14	2.34	792.98	90.67

2.1.2 对表面形貌的影响 改性前后兰炭基活性炭的SEM照片如图1所示。由图1可知,BAC-0表面分布

2.1 改性的影响

2.1.1 对孔结构的影响 兰炭基活性炭改性前后的孔结构参数见表3。由表3可知,经酸改性后成品的总比表面积、微孔比表面积、总孔容和微孔孔容等参数均有不同程度下降,其中BAC-N和BAC-OX的降低更明显。这是因为酸会侵蚀活性炭的骨架结构,受侵蚀后部分微孔坍塌成为中孔和大孔,坍塌的碎片还会堵塞原有孔隙,而且兰炭末作为活性炭制备的前驱体本身灰分较高,这些灰分会一直存在于兰炭基活性炭中,经酸浸渍后灰分溶解,加速了骨架结构的坍塌。尤其是酸性和氧化性最强的硝酸,经过改性后的BAC-N孔结构参数不仅降幅较大,而且收率也最小(81.35%)。从表3还可以看出,除了BAC-OX之外,改性后材料的微孔孔容占比(V_{micro}/V_{total})相较于改性前均增大,这是因为酸会和活性炭表面上亲和力大的活性点发生反应并生成大量气体,气体向外逸出会形成部分新的微孔,但是新生成的微孔造成的比表面积和孔容积的增加远远小于活性炭骨架结构侵蚀导致的孔结构参数的降低。除此之外,酸氧化产生的含氧官能团和与灰分反应的生成物又会堵塞孔道,也使得活性炭的比表面积和孔容减小^[9]。值得注意的是,草酸的酸性并不是最高,但对成品孔结构参数的降低最明显,这是因为草酸改性并没有导致大量的骨架坍塌,反而在浸渍过程中会形成部分晶体,这些晶体附着在活性炭孔隙内壁中会降低孔径甚至堵塞孔隙,造成孔结构参数的下降。从表3可以看出,虽然BAC-OX的比表面积等孔结构参数最低,但其收率较高,微孔率也仅为35.78%。

着大小不一的椭圆形孔隙,材料表面比较平整,孔分布也较为均匀,总体上呈蜂窝海绵状。改性后,

由于酸的侵蚀作用, 材料表面不再平整光滑, 出现了凹凸不平的刻蚀痕迹和不规则的层状结构, 孔隙的分布规律也不再明显, 这主要是因为酸对炭的刻蚀作用和与灰分的反应由外至内逐步进行, 微孔外部孔壁坍塌并逐渐转化为中大孔, 坍塌物会堵塞孔道, 这都是导致活性炭比表面积减小原因。由图1(b)可知, 由于硝酸的强氧化作用, BAC-N表面局部地区的层状结构和蜂窝状孔更大也更明显, 孔径也越大, 表面微孔数量已明显减少, 孔隙结构基本已经没有明显的规律。由图1(d)可知, 经草酸活化后BAC-OX表面出现了大量不规则的块状白色结晶, 这是草酸的结晶体, 这些晶体会附着在活性炭中, 不仅阻碍孔隙的发展, 而且会堵塞在孔道内部, 影响其吸附效果, 这与表3结果一致。

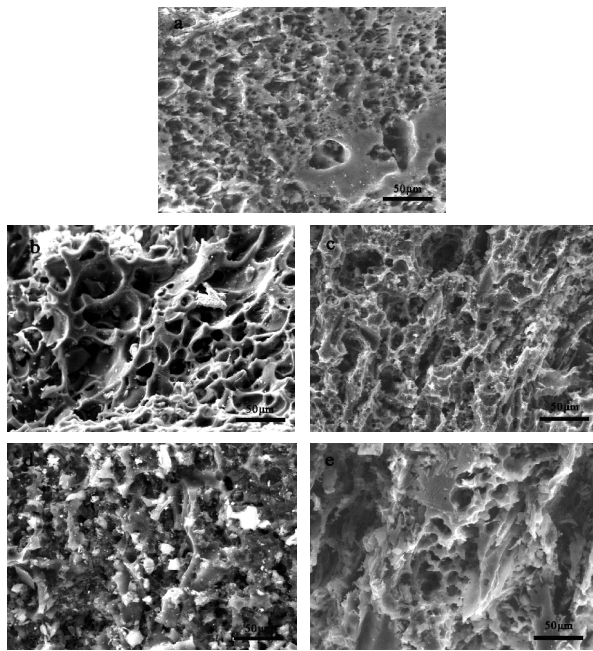


图1 活性炭的SEM照片: (a) BAC-0; (b) BAC-N; (c) BAC-P; (d) BAC-OX; (e) BAC-AC

Fig.1 SEM photographs of BACs: (a) BAC-0; (b) BAC-N; (c) BAC-P; (d) BAC-OX; (e) BAC-AC

2.1.3 对表面化学性质的影响 表4是兰炭基活性炭改性前后的Boehm滴定结果。由表4可以看出, 经酸改性后, 材料表面羧基、酚羟基和总酸性含氧官能团浓度明显增加, 且增幅与酸性成正比(增量顺序为: BAC-N>BAC-OX>BAC-P>BAC-AC)。这是因为活性炭边缘的碳原子活性更高, 遇酸氧化后会结合氧原子形成含氧官能团^[20], 而且氧化性越强的酸, 结合的氧原子越多, 材料表面含氧官能团浓度

也越高。硝酸改性使BAC-N总酸性官能团含量增加了2.41倍, 远高于其他酸的改性结果, 这与El-Hendawy^[21]、刘寒冰^[22]等研究结果一致。

表4 活性炭表面含氧官能团浓度
Fig.4 Concentration of oxygen functional groups on the surface of BACs

Sample	Carboxyl /mmol · g ⁻¹	Pheno /mmol · g ⁻¹	Acidity /mmol · g ⁻¹
BAC-0	0.0754	0.0585	0.1784
BAC-N	0.3862	0.2214	0.6091
BAC-P	0.1972	0.1371	0.3163
BAC-OX	0.2571	0.1798	0.4124
BAC-AC	0.1587	0.1252	0.2991

2.3 BACs对焦化废水的吸附性能

2.3.1 改性条件的影响 改性条件对COD去除率的影响如图2所示。

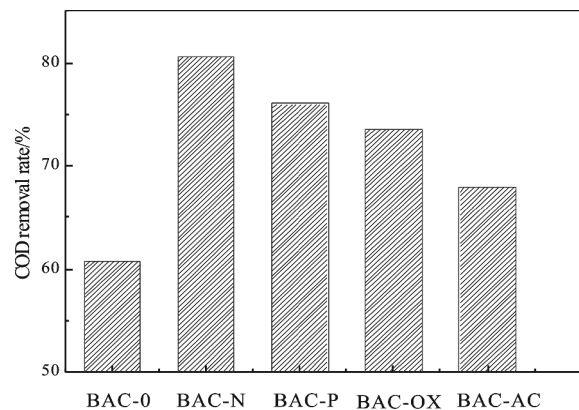


图2 改性条件对吸附效果影响

Fig.2 Effects of modification condition of BAC on COD removal rate

由图2可知, 改性后的活性炭对焦化废水COD的去除率均有提升, 无机酸改性的吸附效果优于有机酸, 其中硝酸改性的效果最好, 比改性前增加了32.65%。这是因为改性后虽然比表面积、总孔容积和微孔容积降低, 但是中大孔比例增加, 这对焦化废水中的大分子的有机物的吸附是有利的, 而且经酸改性后活性炭表面酸性含氧官能团含量增多, 这可以提升对有机污染物的亲水性和极性有机物的亲和力。佟莉等^[12]认为活性炭上的含氧酸性官能团可能是活性吸附位点, 含氧酸性官能团的增加相当于吸附位点增加。范延臻等^[23]认为酸改性后的活性炭对有机污染物的吸附产生明显影响除了因为活性炭表面羧基、内酯基等酸性基团的含量的增加

之外,还因为活性炭的表面亲水性的提高和零电荷点值的降低。综上所述,酸氧化改性对兰炭基孔隙结构和表面化学性质的改变,都会提升对焦化废水的处理效果,而且硝酸的氧化性最高,改性后活性炭的表面含氧官能团增加也最明显,对污染物的吸附作用也最强,针对焦化废水的吸附研究,后续研究采用BAC-N为吸附剂。

2.3.2 投加量的影响和等温吸附线 不同温度下BAC-N的投加量对COD去除率影响见图3。由图3可知,随着投加量的增加,COD去除率先明显增加再趋于平稳。

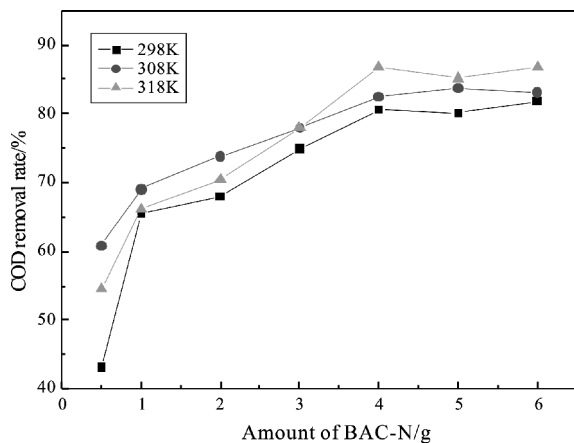


图3 投加量对吸附效果影响
Fig.3 Effects of dosage on COD removal rate

因为废水中污染物的吸附主要依靠吸附剂上的活性点位,吸附效果也取决于活性点位的数量,BAC-N投加量越多,吸附点位就越多,故当投加量从0.5g增加至4g时,废水中易被吸附的污染物迅速附着在活性炭的内外表面上,此时COD去除率逐渐增加且增速较快。当投加量增加超过4g时,COD去

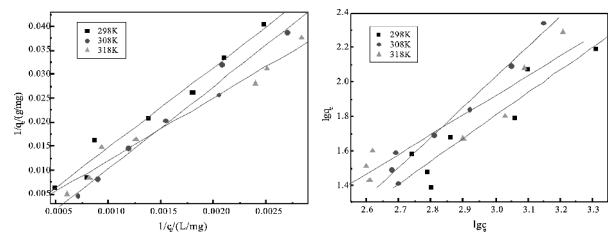
除率趋于稳定,这是因为虽然投加量增加了,活性位点也增多了,但是废水中能被吸附的污染物减少,吸附剂及吸附质中的污染物浓度梯度降低,扩散推动力下降^[24]。综合吸附效果和成本因素,选择50mL焦化废水BAC-N的投加量为4g,吸附等温线常用来描述吸附剂对吸附质的吸附特性^[25]。用Langmuir和Freundlich两种模型拟合不同温度下BAC-N对焦化废水的等温吸附过程,Langmuir吸附等温线是理想状态下的模拟^[25],假设吸附为单分子层吸附,吸附剂表面均匀,吸附剂上所有吸附点无差别且无竞争力,具有相同的吸附热和吸附能^[11]; Freundlich模型是经验公式,假设吸附剂表面不均匀,吸附剂和吸附质之间,吸附质分子之间存在多种相互作用关系^[26,27]。拟合结果见图4和表5。

$$\text{Langmuir模型: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m a c_e} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich模型: } \lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F \quad (5)$$

式中:

Q_m 为最大吸附量 (mg/g); a 为Langmuir常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_f 和 n 为吸附常数。



(a) Langmuir模型 (b) Freundlich模型

图4 吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm of coking wastewater onto BAC-N

表5 BAC-N吸附焦化废水过程的吸附等温线参数

Tab.5 Adsorption isotherm parameter for coking wastewater onto BAC-N

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$a/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_f	n^{-1}	R^2
298	196.89	2.25×10^{-4}	0.98554	0.00681	0.3794	0.9323
308	204.08	4.97×10^{-4}	0.98924	0.00060	0.3503	0.9810
318	206.56	5.32×10^{-4}	0.98552	0.03206	0.4385	0.9300

由表5可知,不同温度下用Langmuir方程拟合的相关系数均大于Freundlich方程,这说明焦化废水中的污染物在BAC-N上的吸附等温线能较好地用

Langmuir模型来预测,吸附过程属于单分子层吸附。通过计算得出298K、308K、318K下的最大吸附量分别为 $196.89 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $204.08 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和

206.56mg · g⁻¹, 这与实验测定的数据 (196.40mg · g⁻¹, 209.04mg · g⁻¹和219.04mg · g⁻¹) 基本吻合。而且随着吸附温度的升高, 最大吸附量呈增加趋势, 表明吸附过程是吸热反应。对于Freundlich吸附等温方程, 参数n⁻¹是表征吸附体系中吸附质与吸附剂之间亲和力的参数, 可以反映出吸附过程的难易程度^[29], 当0.1 < n⁻¹ < 0.5时, 有利于吸附, 而当n⁻¹ > 2时, 吸附作用力变弱, 吸附逐渐变困难。在表5中显示的通过拟合计算的n⁻¹值均 < 0.5, 表明污染物更容易在BAC-N上形成吸附。

2.3.3 温度影响和吸附热力学分析 不同温度下BAC-N对焦化废水COD去除率的实验数据见图3和表6。吸附过程的热力学参数可由式(6) - (8)计算。

$$K_c = \frac{c_{ad}}{c_e} \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

式中: c_{ad}是吸附平衡时污染物在吸附剂上的浓度 (mg/L), K_c是吸附过程表观平衡常数, R为气体常数[J/(mol · K)], ΔG⁰是吸附过程的标准吉布斯自由能 (kJ/mol); ΔH⁰为吸附过程标准焓变

(kJ/mol); ΔS⁰为吸附过程标准熵变[J/(mol · K)], T是热力学温度 (K)。

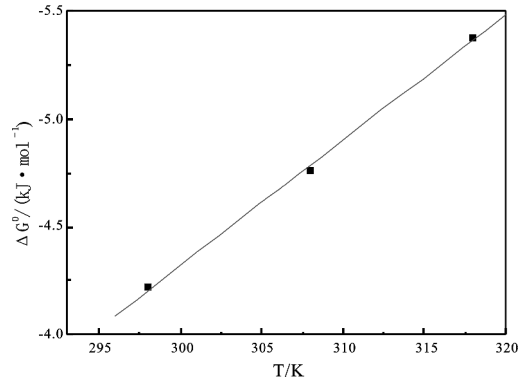


图5 ΔG⁰与T关系图
Fig.5 ΔG⁰-T

根据式(6) - (7)可以计算出不同温度下K_c和吸附过程的ΔG⁰, 并作ΔG⁰-T图(见图5), 拟合计算求得ΔH⁰和ΔS⁰, 计算结果见表6。由表6可知, 随着温度升高, COD去除率有所提升, 且通过计算得出ΔH⁰ > 0, 这说明吸附为吸热过程, 适当的升温对COD去除有利; 而且ΔG⁰ < 0, ΔS⁰ > 0, 这表明吸附过程自发进行, 且自发性随温度升高而增加^[29-31]。

表6 BAC-N吸附焦化废水过程的热力学参数

Tab.6 Thermodynamics parameter for coking wastewater onto BAC-N

T/K	COD removal rate/%	q _e /(mg · g ⁻¹)	c _{ad} /(mg · L ⁻¹)	K _c	ΔG ⁰ /(kJ · mol ⁻¹)	ΔH ⁰ /(kJ · mol ⁻¹)	ΔS ⁰ /(J/mol · K)
298	80.61	38.11	3049	5.49	-4.22		
308	82.48	38.96	3117	6.40	-4.76	13.08	58.00
318	86.79	39.84	3187	7.64	-5.38		

2.3.4 震荡速度的影响

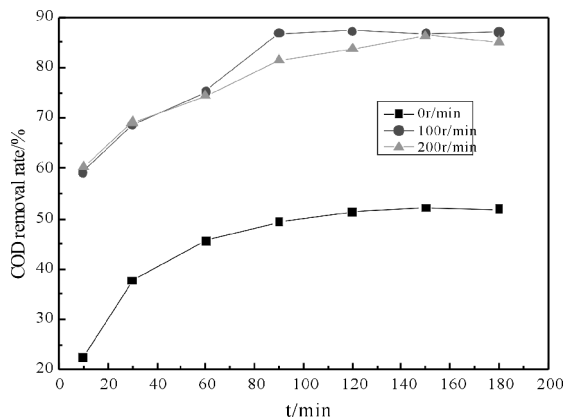


图6 震荡速度对吸附效果影响

Fig.5 Effects of shaking speed on COD removal rate

318K条件下震荡速度对COD去除率的影响见图6。由图6可知, 震荡速度由0r/min增加至100r/min时, BAC-N对焦化废水的吸附效果提升明显, 转速再增加至200r/min, COD去除率几乎不再增加, 而且不同转速下, 吸附90min基本达到平衡, 吸附时间再增加, COD去除率增幅趋于平稳。在静态条件下, 吸附90min后COD去除率只有49.32%, 震荡速度升至100r/min, 吸附平衡时的COD去除率为86.79%, 提升了75.97%。但震荡速度进一步增至200r/min时, COD去除率反而降至81.52%。这是因为快速的振荡和吸附时间的增加提升了活性炭和和废水的接触能力, 使吸附点位与污染物接触更充

分,但转速和时间并不能增加吸附位点的数量,振荡速度过大COD去除率还出现下降趋势,这因为高转速导致活性炭碰撞加剧,颗粒经碰撞后破碎,其内部的部分可能发生坍塌断裂。因此综合吸附效果和能耗,选择振荡速度为100r/min,吸附时间90min。

2.3.5 吸附动力学分析 在不同转速下,分别用准二级动力学方程、颗粒内吸附模型、Bangham模型和Elovich模型对吸附过程进行拟合,结果如图7和表7所示。

$$\text{准二级动力学模型: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (10)$$

$$\text{Elovich模型: } q_t = A + K_e \ln t \quad (11)$$

$$\text{Bangham模型: } \lg q_t = \lg k + \frac{1}{m} \lg t \quad (12)$$

式中:

K_2 为准二级模型吸附速率常数 $[g/(mg \cdot h)]$; m^{-1} 和 K_e 为吸附速率常数, k 和 A 为常数。

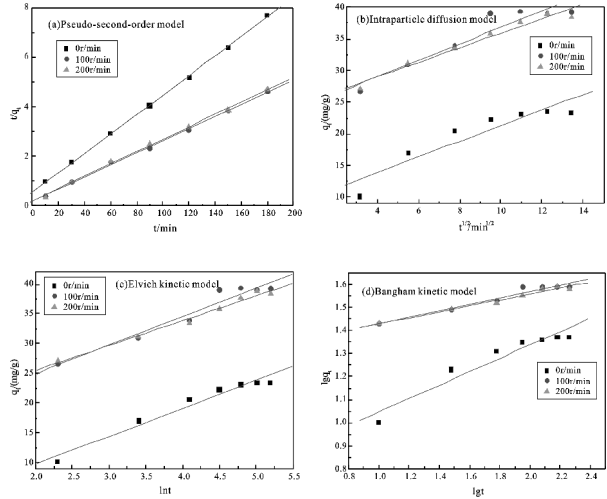


图7 吸附动力学方程拟合曲线

Tab.7 Fitting curves of adsorption kinetic equations

表7 吸附动力学参数
Tab.7 Kinetic parameters for the adsorption

Shaking speed/(r/min)	Pseudo-second-order model			Intraparticle diffusion model		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/[(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})]$	R	k_p	C	R
0	25.58	0.00269	0.9998	1.2317	9.9753	0.9251
100	41.27	0.00293	0.9990	1.3022	23.7889	0.9475
200	40.26	0.00295	0.9991	1.1493	24.3885	0.9816
Shaking speed/(r/min)	Elvich kinetic model			Bangham kinetic model		
	k_e	A	R	k	m	R
0	4.714	0.2483	0.9823	5.7108	3.4471	0.8458
100	4.823	15.244	0.9732	19.5164	7.1633	0.8880
200	4.183	17.146	0.9913	19.8838	7.7101	0.9892

由图7和表7可知,用拟二级动力学模型拟合不同转速下的BAC-N对焦化废水的吸附过程的拟合线性系数几乎接近于1,因此BAC-N对焦化废水的吸附过程更符合拟二级动力学方程。拟二级动力学模型可全面反映吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等,而且这一模型适用于存在饱和位点的反应,吸附速率受吸附剂表面未被占有的吸附空位数的平方值决定^[31]。有学者^[24, 32]认为拟二级动力学方程的主要控制因素为吸附剂和吸附质间的离子键或共价键作用,由此推断焦化废水在BAC-N上主要受到化学吸附的控制。

3 结论

常温下采用不同种类的无机酸和有机酸溶液对兰炭基活性炭进行改性,分析改性后材料的孔隙结构和表面化学性质,并对焦化废水进行吸附处理,探明了改性条件、吸附剂投加量、吸附温度、吸附时间和转速对吸附过程的影响,研究了焦化废水中污染物在改性活性炭上的吸附动力学和热力学,得到如下结论:

(1) 经酸改性后, BAC-0比表面积和孔容积等孔结构参数有所降低,碘吸附值也减小,材料表

面不再平整光滑,出现了凹凸不平的刻蚀痕迹和不规律的层状结构。而且BAC-0表面的含氧官能团数量随着酸性的增加有不同程度的升高,硝酸改性提升最明显。

(2) 酸改性后的活性炭对焦化废水中COD的去除率有明显的促进作用,而且无机酸改性效果优于有机酸,用硝酸改性效果最好,COD去除率最高提升32.65%。318K下,50mL焦化废水中加入4gBAC-N时,以100r/min的转速旋转120min,COD去除率最高可达86.79%;

(3) 吸附动力学符合拟二级动力学模型,Langmuir模型可更好地描述BAC-N对焦化废水的吸附平衡, $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 > 0$ 及 $\Delta S^0 > 0$ 表明吸附过程为自发吸热的单分子层吸附。

参考文献

- [1]宋永辉,汤洁莉.煤化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2017:364.
- [2]王娟,李海红,薛慧.K₂CO₃活化法制备棉纤基活性炭及孔结构分析[J].化学工程,2018,46(7):17-22.
- [3]GB/T 25212-2010,兰炭产品品种及等级划分[s].北京:中国标准出版社,2011.
- [4]宋永辉,马巧娜,李欣等.活化温度对兰炭基活性炭结构与性能的影响[J].材料导报,2016,30(1):34-37.
- [5]宋永辉,张蕾,蒋绪等.兰炭末水蒸气活化制备活性炭过程中反应温度的影响[J].煤炭转化,2017,40(5):56-62.
- [6]TIAN Yuhong, LAN Xinzhe, SONG Yonghui et al. Preparation and characterization of formed activated carbon from fine blue-coke[J]. International Journal of Energy Research. 2015; 39: 1800-1806.
- [7]田宇红,兰新哲,周军等.微波辐射-KOH活化兰炭粉制备活性炭[J].化学工程,2010,38(10):225-228.
- [8]杨颖,李磊,孙振亚等.活性炭表面官能团的氧化改性及其吸附机理的研究[J].科学技术与工程,2012,12(24):6132-6138.
- [9]LIU Shouxin, WANG Rui. Modified activated carbon with an enhanced nitrobenzene adsorption capacity[J]. Journal of Porous Materials. 2011 (18): 99-106.
- [10]LIU WeiFeng, XIE HuiJun, ZHANG Jian, et al. Sorption removal of cephalixin by HNO₃ and H₂O₂ oxidized activated carbons [J]. Science China Chemistry, 2012, 55(9):1959-1967.
- [11]刘剑,凤依,谭雄文等.酸改性活性炭对EDTA废水的吸附[J].材料导报,2015,29(10):81-86.
- [12]佟莉,徐文青,元昊等.硝酸改性活性炭上氧/氮官能团对脱汞性能的促进作用[J].物理化学学报,2015,31(3):512-518.
- [13]张志刚,马研研,范俊刚等.硝酸改性活性炭对模拟汽油中苯并噻吩的吸附[J].石油学报(石油加工),2014,30(1):47-52.
- [14]Ryszard Dobrowolski, Magdalena Otto. Study of chromium(VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application[J]. Adsorption (2010) 16: 279-286.
- [15]梁鑫,李立清.有机酸改性对活性炭及其甲醇吸附与再生的影响[J],2015,46(11): 4316-4324.
- [16]CHEN J P, WU Shunnian, CHONG Kaihou. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption[J]. Carbon, 2003,41(10):1979-1986.
- [17]TANG Lin, LI Liqing, CHEN Ruofei. Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbons[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016(4):2045-2051.
- [18]韦朝海,贺明和,任源等.焦化废水污染特征及其控制过程与策略分析[J].环境科学学报,2007,27(7):1083-1093.
- [19]Seredych M, Bandosz T J. Adsorption of dibenzothiophenes on nanoporous carbons: Identification of specific adsorption sites governing capacity and selectivity [J]. Energy Fuel, 2010,24(6): 3352-3360.
- [20]Snoeyink V L, Weber W J. The Surface chemistry of active carbon discussion structure and surface functional groups [J]. Environmental Science & Technology, 1967, 1(3): 228-234.
- [21]EL-Hendawy A N. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon [J]. Carbon, 2003, 41(4): 713-722.
- [22]刘寒冰,杨兵,薛南冬.酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J].环境科学,2016,37(9):3670-3678.
- [23]范延臻,王宝贞,王琳等.改性活性炭对有机物的吸附性能[J].环境化学,2001,20(5):444-448.
- [24]高雯雯,弓莹,高艳宁等.负载铈-锰活性炭对兰炭废水的吸附研究[J].硅酸盐通报,2017,36(1):197-204.
- [25]马留可,詹福如.活性炭对水中亚甲基蓝的吸附性能研究[J].化学工程,2016,4(1):28-32.
- [26]梁鑫,李立清,刘峥.微波及碱性溶液改性活性炭对丙酮吸附性能的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2015,46(2):743-750.

- [27]Vimonses V, Lei Shaomin, Jin B, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by claymaterials [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2/3):354–364.
- [28]Sarkar M, Majumdar P. Application of response surface methodology for optimization of heavy metal biosorption using surfactant modified chitosan bead [J]. Chemical Engineering Journal, 2011(175): 376–387.
- [29]刘剑,朱秋香,谭雄文等.改性活性炭对甲基橙的吸附[J].过程工程学报,2016,16(2):222–227.
- [30]何建玲.新型吸附树脂对苯乙酸的吸附热力学研究[J].离子交换与吸附,2004,20(2):131–137.
- [31]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,2016,39(1):40–43.
- [32]Maryam A T, Toraj M. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,185(1):140–147.

[责任编辑:王军利]

Adsorption of COD in Coking Wastewater on Acid Modified Blue Coke-based Activated Carbon

JIANG Xu, HOU Dang-she

(Research Institute of Energy and Chemical Industry, Xianyang Vocational & Technical College, Xianyang 712000)

Abstract: The blue coke-activated carbon (BAC) is modified by nitric acid, phosphoric acid, oxalic acid and acetic acid at room temperature was used as adsorbent to remove COD from coking waste water. Characterization of BAC was performed by using specific surface area and pore distribution analyzer. Scanning electron microscope(SEM), and Boehm titration. The results showed the iodine adsorption value, BET specific surface area and performance parameters of BAC became lower through modification, the BAC had more quality of acid functional group than unmodified. The removal efficiency of COD from coking waste water was also enhanced by modified BAC while BAC treated by inorganic acid was better than organic acid, and nitric acid modification (BAC-N) was best. The removal rate was to reach 86.79% when 4g BAC-N was added into 50mL coking waste water in 90min with shaking speed of 100r/min at 318K. Langmuir model could better describe equilibrium adsorption data by BAC-N and thermodynamic parameters indicated that the adsorption was spontaneous, endothermic. The kinetic study showed that the adsorption process was best fitted by the pseudo-second order kinetics model.

Key words: acid modification; blue coke-activated carbon; coking waste water; adsorption

(上接第13页)

Reflection on the Research of the Campus Culture Construction in Vocational Colleges

LI Ya-ya

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

Abstract: Culture, the national tradition, is the spiritual home for our people. Campus culture is combination of the material wealth and spiritual wealth during the long-term school running, and is the element of socialist spirit civilization. The vocational college campus culture construction is fully manifest of the school comprehensive educational strength. At the time, campus culture is the key point if realizing school-running philosophy, advancing school-running level and teaching quality. And also it is the vital access of educating and guiding the vocational students healthy growth and fully development.

Key words: vocational college, culture construction, reflection, research