

活性焦孔径分布对 COD 吸附及脱色能力的影响

苗文华 张旭辉 姜军清 吴 鹏 林 红 张培林 石长江

(北京国电富通科技发展有限公司, 北京 100070)

摘要: 利用美国康塔孔径分析仪对自制的 6 种褐煤活性焦进行孔径分析, 同时测试活性焦处理煤化工废水时吸附 COD 和脱色的有效孔径, 分析了褐煤活性焦孔径分布与 COD 吸附能力和脱色能力的关系。结果表明: 活性焦脱色能力与孔容积密切相关, 要得到较好的脱色活性焦, 其孔容积应达到 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上。活性焦吸附 COD 的有效孔径主要集中在 -5 nm , $10 \sim 15 \text{ nm}$ 孔径对活性焦脱色能力贡献最大。 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 孔径的 COD 吸附能力和脱色能力无规律可循; $10 \sim 15 \text{ nm}$ 与 $15 \sim 20 \text{ nm}$ 孔径的 COD 吸附能力和脱色能力相近, 这部分孔径的比例越大, 吸附 COD 能力越差, 而脱色能力则越强; $+20 \text{ nm}$ 孔径对 COD 吸附能力影响不明显, 但脱色能力明显上升。

关键词: 褐煤; 活性焦; COD 吸附; 脱色能力; 孔径分布; 孔容积

中图分类号: TD849; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)02-0047-04

Influence of pore size distribution of lignite activated coke on COD adsorption and decolorization capacity

MIAO Whenhua, ZHANG Xuhui, JIANG Junqing, WU Peng, LIN Hong, ZHANG Peilin, SHI Changjiang

(Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: To determine the influence of the pore size distribution of lignite activated coke on COD adsorption and color removal properties, analyse the pore size of six kind of American homemade lignite activated coke by Contador pore size analyzer. Determine the effective aperture of activated coke for coal chemical industry wastewater treatment. Compare the pore size distribution of activated coke with the activated coke properties. The results show that the discoloration ability of activated coke is closely related to the pore volume of the coke. To get high discoloration ability the pore volume of activated coke should reach $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ or more. The mainly adsorption COD effective aperture of active coke ranges from 0 nm to 5 nm . The activated coke whose pore size is between 10 nm and 20 nm has the best discoloration ability. The effect of the activated coke whose pore size ranges from 5 nm to 10 nm is irregular. The activated coke whose pore size is above 20 nm has little effect on the COD adsorption capacity and only work on the discoloration.

Key words: lignite; activated coke; COD adsorption; discoloration ability; pore size distribution; the pore volume

0 引 言

煤化工废水即煤气化、液化、干馏等过程中产生的工业废水, 其中含有苯、酚等难降解物质, 同时色度较大, 采用常规工艺很难达标排放^[1]。活性炭是一种优良的多孔炭质材料, 以其作为吸附介质的活性炭吸附法已成为城市污水和工业废水深度处理最

有效的方法之一。但活性炭居高不下的价格限制了其在废水处理领域的大规模应用^[2-3]。褐煤作为一种年轻煤种, 具有较高的挥发分和水分, 稍处理后即具有较发达孔隙^[4-5], 有望替代活性炭在废水处理中获得应用^[6-7]。戴伟娣等^[8]、滕济林等^[9]、张旭辉等^[10]进行了活性焦处理胶片废水、煤化工废水、含油废水等试验。结果表明: 活性焦处理废水的效

收稿日期: 2013-05-15; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.013

基金项目: 国家科技部科研院所专项基金资助项目(2011EG121189)

作者简介: 苗文华(1975—), 男, 山东莱芜人, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事低阶煤的综合利用研究。E-mail: miaowenhua@sgepri.sgcc.com.cn

引用格式: 苗文华, 张旭辉, 姜军清, 等. 活性焦孔径分布对 COD 吸附及脱色能力的影响[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 47-50.

MIAO Whenhua, ZHANG Xuhui, JIANG Junqing, et al. Influence of pore size distribution of lignite activated coke on COD adsorption and decolorization capacity[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 47-50.

果不低于活性炭,尤其在脱色方面甚至优于活性炭,但上述研究均只停留在试验测试阶段,并未从机理方面开展详细研究。笔者通过测试活性焦孔隙结构,得到了活性焦处理煤化工废水时吸附 COD 和脱色的有效孔径,为今后指导活性焦生产提供理论依据。

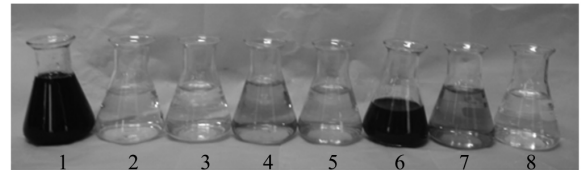
1 活性焦性能测试

采取水蒸气活化法制备了 6 种活性焦样品^[10]。6 种样品工业分析见表 1。

表 1 活性焦工业分析 %

样品	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}
AC-1	4.80	34.23	60.97
AC-2	6.34	27.76	65.90
AC-3	3.68	54.23	42.09
AC-4	3.27	26.01	70.72
AC-5	4.34	22.92	72.74
AC-6	4.27	19.05	76.68

以某气化厂气化废水为处理对象,分别检测 6 种活性焦的吸附性能和脱色性能。活性焦 AC-1、AC-2、AC-3、AC-4、AC-5、AC-6 的 COD 吸附值分别为 35.39、35.63、34.76、31.32、29.12、33.04 mg/g。活性焦脱色性能对比如图 1 所示。



1—原水;2~7—煤气化废水经 1~6 号活性焦吸附过滤后的出水;8—去离子水

图 1 活性焦脱色性能对比

图 1 可知,活性焦吸附 COD 的能力与脱色能力不完全一致。为准确掌握孔径分布与 COD 吸附能力和脱色能力的关系,利用美国康塔公司的孔径分析仪对上述 6 种活性焦进行孔径分析。表 2 为 6 种活性焦样品的孔径分布。

表 2 活性焦样品的孔径分布

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	基于 DFT 模型的孔径分布/($cm^3 \cdot g^{-1}$)						V_t
		-2 nm	2~5 nm	5~10 nm	10~15 nm	15~20 nm	+20 nm	
AC-1	562.30	0.153	0.156	0.213	0.220	0.097	0.082	0.921
AC-2	631.80	0.174	0.158	0.244	0.274	0.129	0.127	1.105
AC-3	603.24	0.179	0.181	0.224	0.110	0.130	0.014	0.728
AC-4	622.90	0.175	0.149	0.279	0.242	0.050	0.021	0.917
AC-5	606.20	0.201	0.157	0.085	0.041	0.012	0.011	0.508
AC-6	555.65	0.176	0.164	0.161	0.043	0.007	0.010	0.559

2 实验结果

活性焦比表面积、总孔容积及 2~20 nm 孔径的孔容积与 COD 吸附值及脱色能力的关系如图 2 所示。由图 2 可知,活性焦脱色能力与孔容积密切相

关。要得到较好的脱色活性焦,其孔容积应达到 $1 cm^3/g$ 以上。COD 吸附能力与比表面积、总孔容积以及 2~20 nm 孔径的孔容积无明显联系,需对活性焦孔径分布再细化。

活性焦孔径分布与 COD 吸附值及脱色能力的

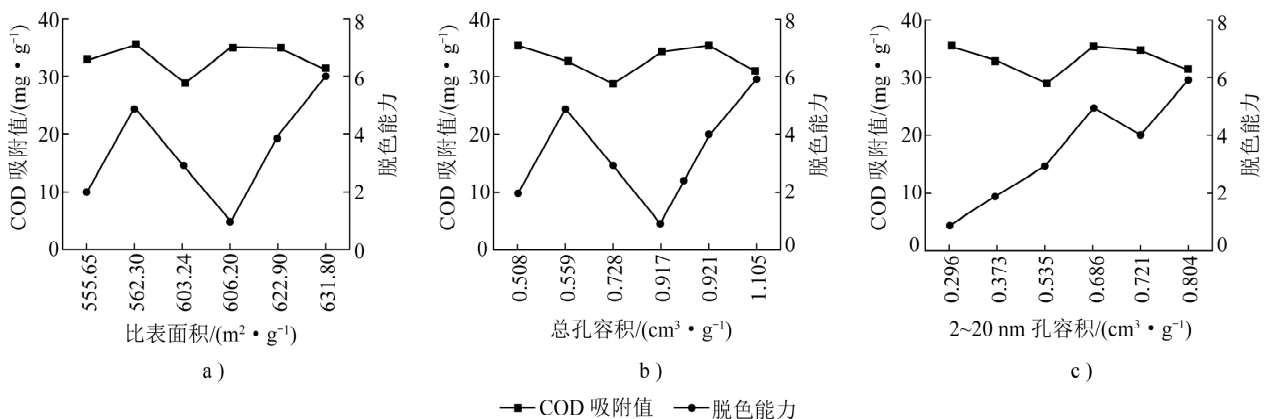


图 2 活性焦孔隙特征与 COD 吸附值及脱色能力的关系

关系如图 3 所示。由图 3 可知, 活性焦脱色能力与 10 ~ 15 nm 孔径的孔容积分布趋势一致, 由此推断,

10 ~ 15 nm 孔径对活性焦脱色能力贡献最大。但活性焦孔隙分布对 COD 吸附性能影响不明显。

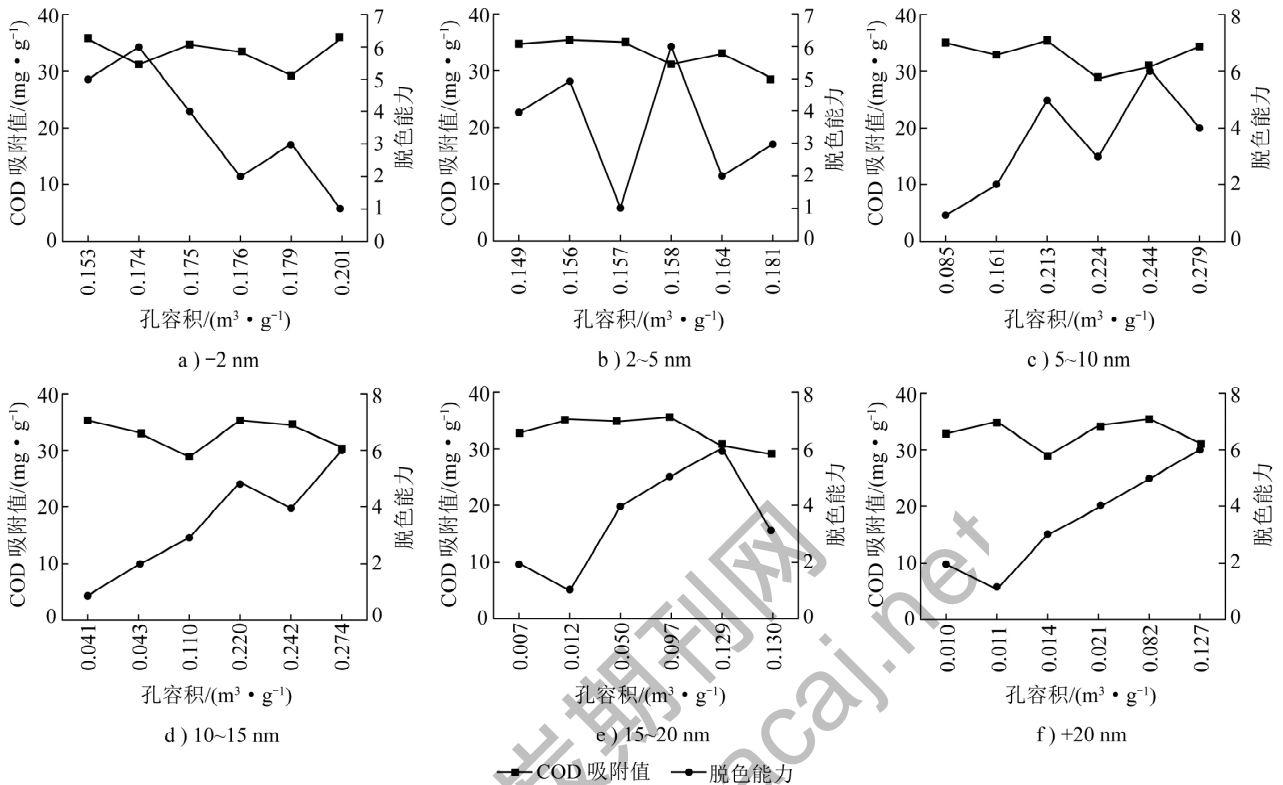


图 3 活性焦孔径分布与 COD 吸附值及脱色能力的关系

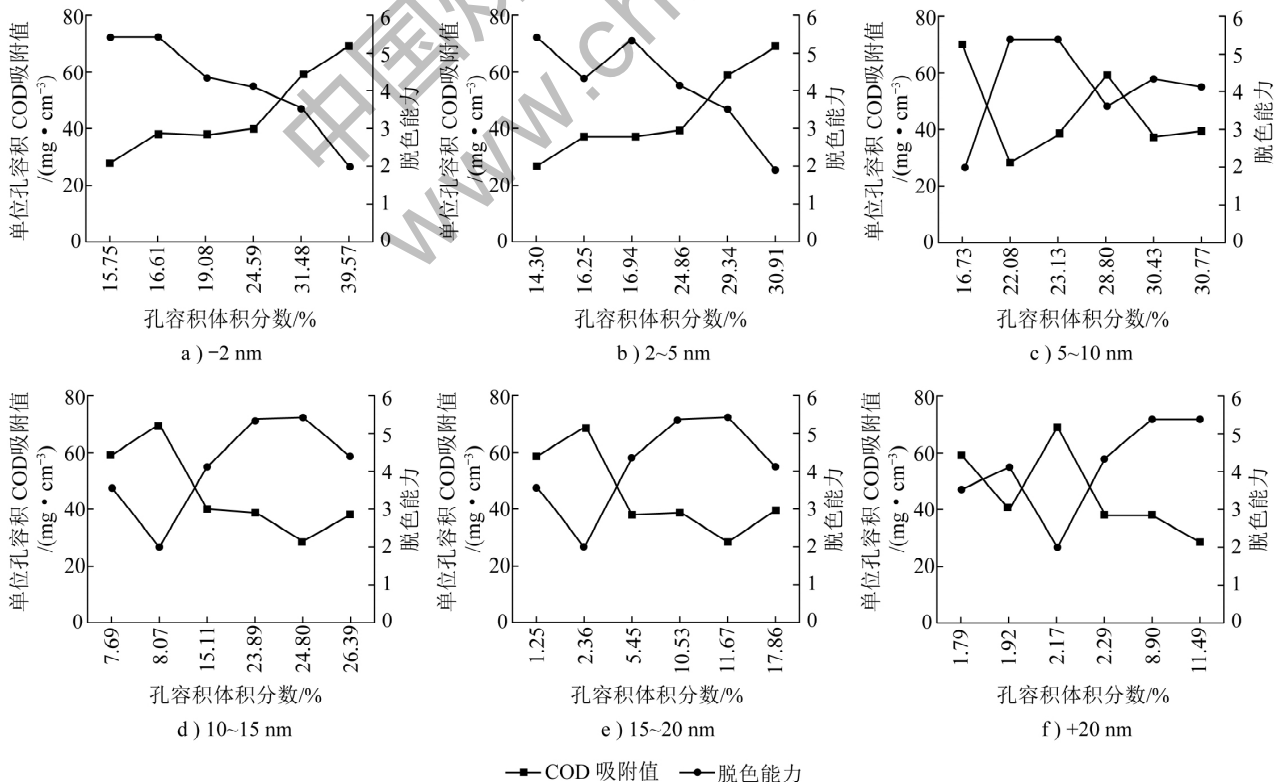


图 4 活性焦归一化孔径分布与 COD 吸附值及脱色能力的关系

活性焦归一化孔径分布与 COD 吸附值及脱色能力的关系如图 4 所示。由图 4 可知, -2 nm 微孔越多, 单位孔容积吸附 COD 的能力越大, 脱色能力却越差。说明原水 COD 中很大一部分被微孔吸收, 但有色分子基本不被微孔吸收。 $2\sim 5\text{ nm}$ 孔径吸附 COD 的能力与 -2 nm 微孔相似, 脱色能力略有好转。说明吸附 COD 的有效孔径主要集中在 -5 nm 。 $5\sim 10\text{ nm}$ 孔径的 COD 吸附能力和脱色能力无规律可循; $10\sim 15\text{ nm}$ 与 $15\sim 20\text{ nm}$ 孔径的 COD 吸附能力和脱色能力相近, 这部分孔径的比例越大, 吸附 COD 能力越差, 而脱色能力则越强; $+20\text{ nm}$ 孔径对 COD 吸附能力影响不明显, 但脱色能力明显上升。

3 结 语

近年来, 随着中国煤化工项目的全面开展, 废水处理问题日益突出, 其中难降解物质很难脱除, 且色度也很难达标^[11-16]。笔者通过分析水蒸气活化法制得褐煤活性焦的孔隙结构和相关性能, 得到活性焦孔径结构与 COD 吸附能力和脱色能力的关系。研究表明: 对于煤化工废水而言, 活性焦吸附 COD 的有效孔径主要集中在 -5 nm , 而脱色能力则在 10 nm 以上。以上结果可为活性焦生产企业提供理论支持, 对解决中国废水处理问题, 推动活性焦行业快速发展具有重要意义。

参考文献:

[1] 孟得娟. 煤化工废水处理的方法分析[J]. 煤炭技术, 2012, 31

(4): 250-251.

- [2] 李全, 张永奇, 王洋. 流化床制活性焦用于水处理的研究[J]. 煤炭转化, 2008, 31(2): 74-77.
- [3] 沈渊玮, 陆善忠. 活性炭在水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(4): 13-16.
- [4] 张守玉, 吕俊复, 岳光溪, 等. 煤种及炭化条件对活性焦孔隙结构的影响[J]. 煤炭学报, 2003, 28(2): 167-172.
- [5] 范艳青, 陈雯, 蒋训雄, 等. 褐煤半焦水蒸气活化法制备活性炭的工艺研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2005(3): 35-40.
- [6] Martin R. Activated carbon product selection for water and wastewater treatment [J]. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1980, 19(3): 435-441.
- [7] 苏燕, 王铎, 李春虎, 等. 活化半焦处理含油废水的性能研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(9): 23-25, 35.
- [8] 戴伟娣, 汪陶林, 刘汉超. 活性焦在水处理方面的应用研究[J]. 林产化工通讯, 1996(3): 10-12.
- [9] 滕济林, 张萌, 李若征, 等. 褐煤活性炭吸附处理焦化废水[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 117-120.
- [10] 张旭辉, 白中华, 张恒, 等. 褐煤基活性炭制备工艺研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(2): 54-56.
- [11] 张萌. 褐煤活性炭吸附处理焦化废水实验研究[D]. 保定: 华北电力大学(河北), 2010.
- [12] 李艳芳, 梁大明, 刘春兰. 国内外活性炭应用发展趋势分析[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(1): 5-8, 13.
- [13] 张旭辉, 刘振强, 苗文华, 等. 中国褐煤在活性焦制备及应用方面的发展前景[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 59-61.
- [14] 梁霞, 王学江. 活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 1-6.
- [15] 宋梅. 活性炭在水处理中的应用[J]. 黑龙江科技信息, 2011(30): 61.
- [16] 王艳青. 煤化工废水处理的方法分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012(16): 38.

(上接第46页)

- [3] Mengxiang Fang, Zhongyang Luo, Xuantian Li, et al. A multi-product cogeneration system using combined coal gasification and combustion [J]. Energy, 1998, 23(3): 203-212.
- [4] 梁鹏, 巩志坚, 田原宇, 等. 固体热载体煤热解工艺的开发与进展[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2007, 26(3): 32-36, 40.
- [5] 郭树才, 罗长齐, 张代佳, 等. 褐煤固体热载体干馏新技术工业性试验[J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(1): 46-50.
- [6] 李文英, 邓靖, 喻长连. 褐煤固体热载体热解提质工艺进展[J]. 煤化工, 2012(1): 1-5.
- [7] 刘长林, 雒和明, 苟国俊. 焦粉成型技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(12): 73-75.
- [8] 韩壮, 郭树才, 罗长齐, 等. 神府煤固体热载体法快速热解的研究[J]. 煤炭转化, 1992, 15(3): 56-62.
- [9] 梁鹏, 王志锋, 董众兵, 等. 固体热载体热解淮南煤实验研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 257-262.
- [10] 李翔, 侯玉杰, 陈松涛. 改性水溶性树脂焦粉冷固成型粘结

剂的研制[J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2005, 35(3): 37-39.

- [11] 刘长林, 王毅, 蔺谦. 工业废弃焦粉成型技术[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(1): 73-75.
- [12] 张林生. 型煤粘结剂研究现状[J]. 广州化工, 2012, 40(11): 62-64, 71.
- [13] 王进先, 赵海, 曹其华. 以焦粉为主制备大块型焦[J]. 燃料与化工, 2001, 32(4): 172-174.
- [14] 徐振刚, 刘随芹. 型煤技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001.
- [15] Bika D, Tardos G I, Panmai S, et al. Strength and morphology of solid bridges in dry granules of pharmaceutical powders [J]. Powder Technology, 2005, 150(2): 104-116.
- [16] 常鸿雁. 粉煤成型机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2002.
- [17] 刘柱. 型煤粘结剂作用原理及分析浅析[J]. 内蒙古煤炭经济, 1994(S1): 39-40, 52.