

有机/无机酸改性兰炭基活性炭及其对焦化废水的吸附研究

辛莹娟¹, 蒋 绪^{1,2}, 张 昭¹, 冯伟帅¹

(1. 咸阳职业技术学院 能源化工研究所, 陕西 咸阳 712000; 2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 兰炭因其固定碳和化学活性高, 且保留了低变质煤丰富的微孔结构, 是一种优质且廉价的活性炭原料。但兰炭末制成的兰炭基活性炭具有孔径分布无序、表面化学性质局限等缺点, 限制了其应用效果, 而化学法改性可以弥补这一不足。笔者研究对比了无机酸和有机酸改性对兰炭基活性炭孔隙结构和表面化学性质的影响。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, 采用碘吸附试验、N₂ 吸附/脱附试验、扫描电子显微镜和 Boehm 滴定等方法考察改性过程对活性炭孔隙结构和表面化学性质的影响, 并对焦化废水进行吸附, 分别研究了吸附剂投加量、吸附时间和转速对吸附效果的影响, 用 Langmuir 和 Freundlich 模型模拟等温吸附过程。结果表明: 改性后的兰炭基活性炭表面亲和力大的活性点由于受到酸的刻蚀发生了扩孔作用, 导致其碘吸附值、比表面积和孔结构参数均降低, 又因为活性炭边缘的高活性碳原子遇酸氧化后会结合氧原子形成含氧官能团, 故表面含氧官能团含量升高, 且氧化性越强的酸, 结合的氧原子越多, 硝酸改性后含氧官能团升高最明显, 含量是改性前的 2.41 倍。焦化废水吸附试验表明, 经酸改性后的兰炭基活性炭对焦化废水的吸附效果明显优于改性前, 其中无机酸改性较有机酸更好, 硝酸改性效果最佳, COD 去除率比改性前最多可提升 31.34%。这是因为焦化废水中污染物的主要是有较大分子量和分子直径的有机污染物, 而酸改性使兰炭基活性炭平均孔径增加, 中大孔比例提升, 这有利于大分子有机污染物被吸附, 而且改性后活性炭表面所增加的含氧官能团也提高了对污染物的亲水性和对极性有机物的亲和力。等温吸附试验表明, 318 K 条件下, 50 mL 焦化废水中加入 4 g 硝酸改性兰炭基活性炭吸附 90 min 后, COD 去除率可达 86.79%, 吸附过程符合 Langmuir 模型。

关键词: 有机酸; 无机酸; 兰炭基活性炭; 改性; 焦化废水

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)04-0196-07

Adsorption research on blue coke-activated carbon modified by organic acid/inorganic acid on coking wastewater

XIN Yingjuan¹, JIANG Xu^{1,2}, ZHANG Zhao¹, FENG Weishuai¹

(1. Research Institute of Energy and Chemical Industry, Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, China;

2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Blue coke is a kind of high-quality and cheap raw material for activated carbon (AC) production because of its high fixed-carbon content, chemical activity, as well as the rich microporous structure of low metamorphic coal. However, the properties of AC prepared by blue coke powder, such as pore structure irregularity, low surface area, disordered pore size distribution, and limited surface chemical properties, limit its application effect, which can be made up by chemical modification. In this paper, the affection of blue coke-activated carbon (BAC) modified by organic acid inorganic acid on the pore structure and the surface chemical properties was investigated. The BAC

收稿日期: 2019-12-02; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19120201

基金项目: 陕西省教育厅专项资助项目 (20JK0980); 咸阳市科学技术研究攻关计划项目 (2018K02-19)

作者简介: 辛莹娟 (1986—), 女, 陕西咸阳人, 讲师, 硕士, 主要从事油气田开发、固体废弃物资源化利用等技术工作。

E-mail: 983718543@qq.com

引用格式: 辛莹娟, 蒋绪, 张昭, 等. 有机/无机酸改性兰炭基活性炭及其对焦化废水的吸附研究 [J]. 洁净煤技术, 2020, 26 (4): 196-202.

XIN Yingjuan, JIANG Xu, ZHANG Zhao, et al. Adsorption research on blue coke-activated carbon modified by organic acid/inorganic acid on coking wastewater [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26 (4): 196-202.



移动阅读

was modified by nitric acid, phosphoric acid, oxalic acid and acetic acid respectively. By using iodine adsorbed, cryogenic N_2 adsorption techniques, scanning electron microscopy (SEM), and Boehm titration, the properties of BAC were studied, and the adsorption of coking wastewater was carried out. The effects of modification on the adsorption behaviors of coking wastewater onto BACs at different temperatures and amount were researched, and the adsorption isotherms experiment has been studied by Langmuir model and Freundlich model. The results show that the active point with high affinity on the surface of the modified activated carbon is enlarged due to the etching of acid, resulting in the decrease of the iodine adsorption value, specific surface area and pore structure parameter. And because the high active carbon atoms on the edge of activated carbon will combine with oxygen atoms to form oxygen-containing functional groups after being oxidized by acid, the content of oxygen-containing functional groups on the surface will increase, and the stronger the oxidizing acid is, the more oxygen atoms are, and the oxygen-containing functional groups will increase most obviously after nitric acid modification, and the number is 2.41 times as many as unmodified. The adsorption test of coking wastewater shows that the adsorption effect of the acid modified activated carbon on coking wastewater is obviously better than that before modification, among which the inorganic acid is better than the organic acid, and the best adsorption effect can be obtained when the nitric acid modification and the COD removal rate increase to 31.34% at most. This is because the pollutants in coking wastewater are mainly organic pollutants with large molecular weight and molecular diameter, and the acid modification makes the average pore diameter of the activated carbon based on Lan can increase, and the proportion of the medium and large pore increase, which is conducive to the adsorption of the organic pollutants, and the oxygen-containing functional groups added on the surface of the modified activated carbon also improve the hydrophilicity of the pollutants and the affinity to polar organic matters. The isothermal adsorption test shows that when 4 g BAC-N is added into 50 mL coking wastewater in 90 min at 318 K, the COD removal efficiency reaches to 86.79%, and the adsorption process is in accordance with Langmuir model.

Key words: organic acid; inorganic acid; blue coke-activated carbon; modification; coking wastewater

0 引 言

活性炭是含碳物质在高温缺氧条件下活化制成的一种固体炭质材料^[1],因其具有发达的孔隙结构、巨大的比表面积、易于改性调控等特点,在环保、冶金、催化、化工等方向有广泛用途。现阶段,除了传统的椰壳、秸秆、煤炭^[2]外,一些廉价的含碳材料也更多地作为制备活性炭的前驱体。兰炭是陕甘宁蒙晋五省(区)接壤地区的侏罗纪不黏煤和弱黏煤中低温干馏生产的一种灰黑色块状固体^[3],其固定碳和化学活性高,并保留了原料煤丰富的微孔结构,是一种优质的制备活性炭的原料。近年来,国内学者研究了以粒度小于 6 mm 的兰炭末为原料制备兰炭基活性炭,并取得了一定的效果。宋永辉等^[4-5]分别用 KOH 活化法和水蒸气活化法制备出碘吸附值 733.482 mg/g、比表面积 738.75 m²/g 的兰炭基活性炭。田宇红等^[6]以酚醛树脂作黏结剂,水蒸气活化制备出了碘吸附值 1 157.4 mg/g、抗压强度 9.9 MPa 的柱状活性炭,在微波条件下用 KOH 活化,得到比表面积 513.62 m²/g 的中孔活性炭^[7]。蒋绪等^[8]以 CO₂ 为活化剂,在 1 000 °C 下制备出比表面积和总孔体积分别为 636.91 m²/g 和 0.363 cm³/g 的中孔活性炭。由于原料兰炭末灰分高且炭化温度低,兰炭基活性炭存在孔径分布无序、表面化学性质局限等不足,使其在吸附过程中有投加量大、适应性窄等缺点。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

意义。

活性炭的改性主要包括表面物理结构(比表面积、孔结构及分布等)和表面化学性质(表面官能团及亲和力等)的改性,常用的方法有物理改性、氧化改性、还原改性、负载改性等^[9]。酸表面氧化改性既改变了活性炭的孔结构,还能改善其表面化学性质,国内外学者对无极酸改性进行大量研究。Liu 等^[10]研究得出活性炭用硝酸和双氧水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,但这些官能团预热后会分解,能促进大量中孔形成^[11]。Girgis 等^[12]研究表明, H₃PO₄ 改性活性炭对 Pb²⁺ 的吸附量是改性前的 2 倍。刘剑等^[13]比较得出盐酸改性比改性前和硝酸改性对 EDTA 废水有更好的吸附效果,吸附率最高达 93.8%。相比于无机酸,活性炭的有机酸改性则相对较少。梁鑫等^[14]研究得出经有机酸经改性后活性炭的比表面积及总孔容减小,其中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 Chen 等^[15]发现柠檬酸改性可以提升对铜离子的吸附。

酸改性活性炭已有广泛研究,但鲜见有机酸和无机酸改性效果的比较及兰炭基活性炭的改性。笔者在前期工作的基础上,分别用无机酸和有机酸改性兰炭基活性炭,考察改性过程对活性炭孔隙结构和表面化学性质的影响,并对焦化废水进行吸附研究,为活性炭的改性技术和吸附应用提供参考。

1 试验

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 原料的工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of blue-coke powder

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	O_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$
2.15	16.77	12.07	69.01	72.88	0.32	1.06	0.88	0.61

试验用焦化废水来自陕西黄陵煤化工有限责任公司,废水 pH=8.74, COD、氨氮(NH_4^+-N)、酚含量分别为 3 604、303.15、911.26 mg/g。

1.2 兰炭基活性炭的制备

兰炭基活性炭按水蒸气活化法制备^[5],制备出的试样记为 BAC-0。

1.3 BAC-0 的改性

298 K 下,将 10 g BAC-0 加入至 50 mL、浓度为 1 mol/L 的硝酸、磷酸、草酸和乙酸溶液中,100 r/min 条件下在旋转水浴振荡器(HY-8)中震荡 4 h,过滤后干燥待用。成品分别记为 BAC-N、BAC-P、BAC-OX、BAC-AC。

1.4 焦化废水吸附

改性条件影响:298 K、100 r/min 转速下,5 g BACs(BAC-N、BAC-P、BAC-OX、BAC-AC 的统称)震荡吸附 50 mL 焦化废水 4 h,隔段时间取样,测定吸附后废水的 COD,并按式(1)计算 COD 去除率 r 。

$$r = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, c_0 为废水原水的 COD 含量,mg/L; c_e 为吸附平衡后废水的 COD 含量,mg/L。

投加量影响及等温吸附试验:分别在 298、308 和 318 K,100 r/min 下,用 0.5、1、2、3、4、5、6 g 吸附剂震荡吸附 50 mL 焦化废水 4 h,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。

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

式中, 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。

1.5 性能表征

活性炭碘吸附值(Iodine adsorption value)按

GB/T 7702.7—2008《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》测定。收率 Y 按改性前后质量之比计算。将试样在 150 °C、0.001 kPa 下抽真空 3 h 后,用美国麦克仪器公司 ASAP2420 全自动物理吸附仪进行 N_2 吸附/脱附试验,并采用 BET 模型计算总比表面积,用 BJH 模型计算总孔体积,T-图法计算微孔比表面积和微孔体积。表面形貌采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜测试,将干燥后的试样颗粒用导电胶带黏在样品台上,将待观察面朝上进行观察。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《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》测定。

2 结果与讨论

2.1 改性对兰炭基活性炭性质的影响

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2。由表2可知,经酸改性后成品的总比表面积 S_{BET} 、微孔比表面积 S_{micro} 、总孔容 V_{total} 和微孔孔容 V_{micro} 等参数均不同程度下降,其中 BAC-N 和 BAC-OX 降低更明显。这一方面是由于酸分子会与兰炭基活性炭表面的活性点位发生反应,对其表面造成刻蚀,使微孔坍塌,大量中孔或大孔形成。由于兰炭末本身灰分较高,这部分灰分会在水蒸气活化时转移至成品活性炭中,大部分灰分经酸改性后溶解,这也会加速孔结构的坍塌。尤其是酸性和氧化性最强的硝酸,经改性后的 BAC-N 孔结构参数不仅降幅较大,收率也最小(81.35%)。除 BAC-OX 外,改性后材料的微孔孔容占比 α ($\alpha = V_{micro}/V_{total}$) 相较于改性前均增大,这是因为酸会与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,气体向外逸出会打通部分被堵塞的孔隙,但这一通孔作用的效果远低于活性炭骨架结构受到侵蚀所导致的孔结构参数降低。此外,酸氧化产生的含氧官能团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^[16]。值得注意的是,草酸的酸性不是最高,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骨架坍塌,反而在浸渍过程中形成部分晶体,这些晶体附着在活性炭孔隙内壁会降低孔径甚至堵塞孔隙,造成孔结构参数下降。虽然 BAC-OX 的比表面积等孔结构参数最低,但收率较高,微孔率也仅为 35.78%。

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

表2 改性前后兰炭基活性炭的性能参数

Table 2 Property parameters of BACs before and after modification

样品	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\alpha/\%$	平均孔径 $d_{\text{ave}}/$ nm	碘吸附值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Y/\%$	$A_{\text{ad}}/\%$
BAC-0	641.84	469.17	0.372	0.201	50.06	2.22	838.75	—	16.64
BAC-N	519.67	341.09	0.298	0.158	52.85	2.39	612.33	81.35	2.16
BAC-P	601.47	401.95	0.339	0.186	54.90	2.32	776.22	89.35	3.53
BAC-OX	504.34	273.47	0.352	0.126	35.78	2.85	600.24	92.56	6.98
BAC-AC	625.13	404.55	0.366	0.187	51.14	2.34	792.98	90.67	5.91

示。由图1可知,BAC-0表面分布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,孔隙分布规律不再明显,这主要是因为酸对炭的刻蚀作用及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、更明显,孔径也越大,表面微孔数量明显减少,孔隙结构基本没有明显规律。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,阻碍孔隙发展,堵塞在孔道内部,影响其吸附效果,这与表2结果一致。

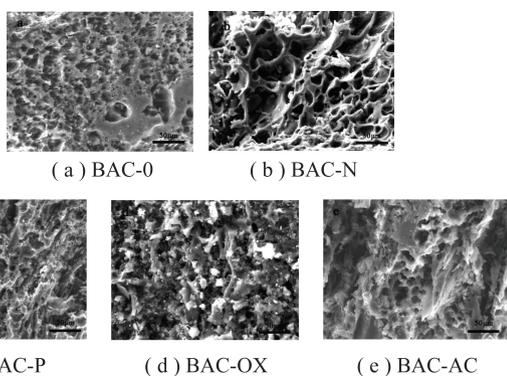


图1 兰炭基活性炭的SEM照片

Fig.1 SEM photographs of BACs

2.1.3 对表面化学性质的影响

兰炭基活性炭改性前后的 Boehm 滴定结果见表3。可知经酸改性后,材料表面羧基、酚羟基和总含氧官能团浓度明显增加,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,遇氧化后会结合氧原子形成含氧官能团^[17],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含氧官能团含量增加了2.41倍,远高于其他酸的改性,这与El-Hendawy^[18]、刘寒冰等^[19]研究结果一致。

表3 活性炭表面含氧官能团浓度

Table 3 Concentration of oxygen functional groups on the surface of BACs

样品	羧基含量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	酚羟基含量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	总含氧官能团含量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
BAC-0	0.075 4	0.058 5	0.178 4
BAC-N	0.386 2	0.221 4	0.609 1
BAC-P	0.197 2	0.137 1	0.316 3
BAC-OX	0.257 1	0.179 8	0.412 4
BAC-AC	0.158 7	0.125 2	0.299 1

2.2 焦化废水吸附试验

2.2.1 对焦化废水COD去除率的影响

为研究改性过程对活性炭吸附能力的影响,分别用改性前后的活性炭处理焦化废水,结果如图2所示。可知改性过程对兰炭基活性炭的吸附作用明显提升,COD去除率均高于改性前,其中无机酸改性效果更好,经硝酸改性的兰炭基活性炭COD去除率比改提升前提升了31.34%,吸附效果最佳。这是由于焦化废水中污染物的主要成分是氨氮、酚类、萘等具有较大分子量和分子直径的有机物,而改性造成的兰炭基活性炭内部平均孔径增加和中孔及大孔比例提升,有利于大分子有机污染物进入孔隙内部,有助于提升吸附效果。改性后活性炭表面增加的含氧官能团也提高了本身对污染物的亲水性和对极性有机物的亲和力^[20]。研究表明含氧官能团增加相当于增加了材料表面的吸附位点数量^[21-23],使得更多的污染物分子被吸附。兰炭基活性炭吸附90 min基本达到吸附平衡,COD去除率增加不明显。

2.2.2 投加量影响及吸附等温试验

在50 mL焦化废水中分别投加量BAC-N 0.5、1、2、3、4、5、6 g,研究298、308和318 K下BAC-N投加量对焦化废水COD去除率的影响,结果如图3所示。由图3可知,随着BAC-N投加量的增加,焦

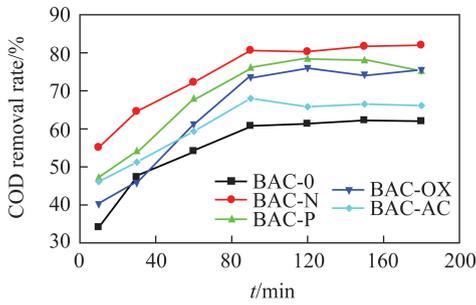


图2 改性条件对吸附效果影响

Fig.2 Effects of modification condition of BAC on adsorption effect

化废水的 COD 去除率先增加再趋于平稳。

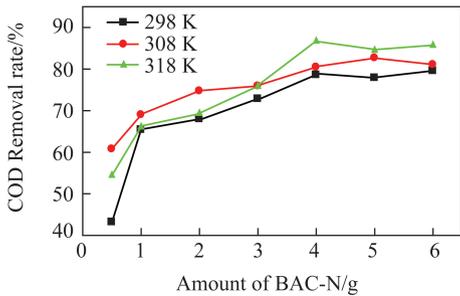


图3 BAC-N 投加量对 COD 去除率影响

Fig.3 Effects of BAC-N dosage on COD removal rate

污染物能附着在吸附剂表面及孔隙内部是由于吸附剂上活性点位的作用,而活性点位的数量由吸附剂投加量直接决定,所以活性点位越多,吸附效果越好。由图3可知,投加量从0.5 g增至4 g时,COD去除率增速较快,这时污染物在废水中的浓度高于活性点位上的浓度,污染物迅速附着在活性炭表面,吸附快速完成。投加量增加超过4 g时,虽然活性位点的数量继续增多,但废水中能被吸附的污染物减少,吸附剂上及废水中的污染物浓度梯度降低,扩散推动力下降^[24],所以此时COD去除率逐渐趋于稳定,最佳BAC-N投加量为每50 mL焦化废水4 g。

在固体颗粒吸附剂对溶液中吸附质微界面吸附的研究中,Langmuir和Freundlich是经典的吸附等

温线模型,其中,Langmuir吸附模型假设吸附位点均匀分布在吸附剂表面上,且吸附过程属于单分子层吸附;Freundlich吸附模型基于吸附剂表面不均匀性的假设,其表达式见式(3)、(4)。

Langmuir模型:

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

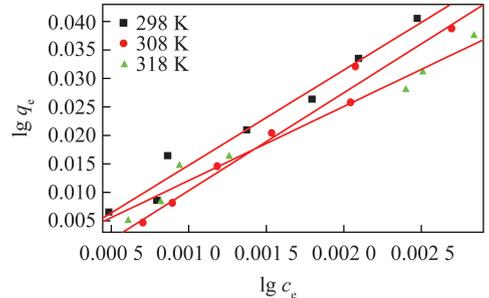
式中, q_m 为最大吸附量,mg/g; a 为Langmuir常数,L/mg。

Freundlich模型:

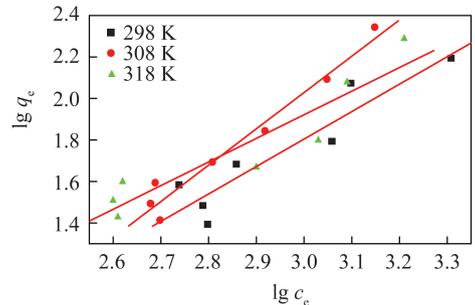
$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F, \quad (4)$$

式中, K_F 、 n 为吸附常数。

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,结果如图4所示,拟合的参数值见表4, R^2 为拟合度。



(a) Langmuir模型



(b) Freundlich模型

图4 吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm

表4 BAC-N 吸附焦化废水过程的吸附等温线参数

Table 4 Adsorption isotherm parameter for coking wastewater onto BAC-N

温度/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}	0.985 54	0.006 81	0.379 4	0.932 3
308	204.08	4.97×10^{-4}	0.989 24	0.000 60	0.350 3	0.981 0
318	206.56	5.32×10^{-4}	0.985 52	0.032 06	0.438 5	0.930 0

由表4可知,在不同温度下,Langmuir吸附模型对BAC-N吸附焦化废水的等温吸附线的拟合效果均优于Freundlich模型,所以吸附过程属于单分子

层吸附。随着吸附温度的升高,吸附剂的最大吸附量增加,吸附效果提升,说明吸附是吸热过程。Freundlich方程中,可以用 n^{-1} 来衡量体系中吸附质与

吸附剂之间的亲和力,体现吸附过程的难易程度^[25]。一般来说,0.1 < n^{-1} < 0.5 时,吸附较容易发生, n^{-1} > 2 时,吸附作用力变弱,吸附变得困难。通过拟合计算的 n^{-1} 值均 < 0.5,表明污染物更容易被吸附,吸附过程较易进行。综上所述,318 K 下,50 mL 焦化废水中加入 4 g BAC-N 吸附 90 min 后吸附效果最好,COD 去除率可达 86.79%。

3 结 论

1) 兰炭基活性炭经无机/有机酸改性后,BAC-0 比表面积和孔容积等孔结构参数有所降低,碘吸附值减小,材料表面不再平整光滑,出现了凹凸不平的刻蚀痕迹。

2) 改性后,兰炭基活性炭表面含氧官能团浓度明显提升,且增幅与酸性和氧化性成正比,硝酸改性提升最显著,含氧官能团含量增加了 2.41 倍。

3) 酸改性明显促进兰炭基活性炭吸附焦化废水的 COD 去除率,无机酸改性效果优于有机酸,硝酸改性效果最好,COD 去除率最高可提升 31.34%,吸附 90 min 基本平衡。

4) 318 K 下,50 mL 焦化废水中加入 4 g BAC-N 时,以 100 r/min 转速吸附 90 min,COD 去除率最高可达 86.79%,Langmuir 模型可更好地描述吸附过程。

参考文献 (References):

- [1] 蒋绪,兰新哲,景兴鹏,等.不同介质下物理法活化制备兰炭基活性炭实验研究[J].煤炭转化,2019,42(2):65-71.
JIANG Xu, LAN Xinzhe, JING Xingpeng, et al. Research on experiment of blue coke-based activated carbon by physical activation with different media[J]. Coal Conversion, 2019, 42(2): 65-71.
- [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.
WANG Juan, LI Haihong, XUE Hui. Preparation and pore structure analysis of cotton fiber based activated carbon with K₂CO₃[J]. Chemical Engineering, 2018, 46(7): 17-22.
- [3] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.兰炭产品品种及等级划分:GB/T 25212-2010[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.
SONG Yonghui, MA Qiaona, LI Xin, et al. The influence of activation temperature on structure and properties of semi-coke-based activated carbon [J]. Materials Reports, 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.
SONG Yonghui, ZHANG Lei, JIANG Xu, et al. Effect of reaction

- temperature on activated carbon by steam activation from blue-coke powder [J]. Coal Conversion, 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.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.
TIAN Yuhong, LAN Xinzhe, ZHOU Jun, et al. Reproduction of activated carbon from blue coke powder by microwaver adiation and KOH activation [J]. Chemical Engineering (China), 2010, 38(10): 225-228.
- [8] 蒋绪,兰新哲,景兴鹏,等.不同介质下物理法活化制备兰炭基活性炭实验研究[J].煤炭转化,2019,42(2):65-71.
JIANG Xu, LAN Xinzhe, JING Xingpeng, et al. Research on experiment of blue coke-based activated carbon by physical activation in different medium [J]. Coal Conversion, 2019, 42(2): 65-71.
- [9] 谭心,刘勃,洪卫,等.活性炭表面性质定向调控技术研究进展[J].现代化工,2016,36(4):42-45.
TAN Xin, LIU Bo, HONG Wei, et al. Research progree of directional control techniques for activated carbon surface [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(4): 42-45.
- [10] LIU W F, XIE H J, ZHANG J, et al. Sorption removal of cephalexin by HNO₃ and H₂O₂ oxidized activated carbons [J]. Science China Chemistry, 2012, 55(9): 1959-1967.
- [11] LIU S X, WANG R. Modified activated carbon with an enhanced nitrobenzene adsorption capacity [J]. Journal of Porous Materials, 2011, 18: 99-106.
- [12] GIRGIS B S, ATTIA A A, FATHY N A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₂PO₄ under flowing [J]. Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineer Aspects, 2007, 299(1/3): 79-87.
- [13] 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.
LIU Jian, FENG Yi, TAN Xiongwen, et al. Adsorption of EDTA wastewater by acid modified activated carbon [J]. Material Reports, 2015, 29(10): 81-86.
- [14] 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].中南大学学报(自然科学版),2015,46(11):4316-4324.
LIANG Xin, LI Liqing. Effects of organic acid modification on activated carbon and its adsorption of methanol and regenera [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(11): 4316-4324.
- [15] CHEN J P, WU S N, CHONG K H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption [J]. Carbon, 2003, 41(10): 1979-1986.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] EL-HENDAWY A N. Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 713-722.
- [19] 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(95): 3670-3678.
LIU Hanbing, YANG Bing, XUE Nandong. Effects of acidic and basic modification on activated carbon for adsorption of toluene[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(95): 3670-3678.
- [20] 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.
FAN Yanzhen, WANG Baozhen, WANG Lin, et al. Adsorption of organic micropollutants on modified activated carbons[J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(5): 444-448.
- [21] 佟莉, 徐文青, 亓昊, 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.
TONG Li, XU Wenqing, QI Hao, et al. Enhanced effect of O/N groups on the Hg^0 removal efficiency over the HNO_3 -modified activated carbon[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(3): 512-518.
- [22] 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.
ZHANG Zhigang, MA Yanyan, FAN Jungang, et al. Adsorption of benzothiophene in simulated gasoline on nitric acid modified activated carbon[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2014, 30(1): 47-52.
- [23] RYSZARD Dobrowolski, MAGDALENA Otto. Study of chromium(VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application[J]. *Adsorption*, 2010, 16(4/5): 279-286.
- [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.
GAO Wenwen, GONG Ying, GAO Yanning, et al. Adsorption of semi-coking wastewater on activated carbon loaded cerium and manganese[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(1): 197-204.
- [25] 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.
LIU Jian, ZHU Qiuxiang, TAN Xiongwen, et al. Adsorption of methyl orange on modified activated carbon[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2016, 16(2): 222-227.