

HNO₃改性兰炭基活性炭及其在焦化废水中的吸附研究

蒋 绪, 侯党社

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 咸阳 712000)

摘 要: 在不同温度下, 用HNO₃溶液对水蒸气活化制备的兰炭基活性炭进行改性, 再用比表面积及孔径分析仪、扫描电子显微镜和考察改性对材料孔隙结构和表面化学性质的影响, 并对焦化废水进行了吸附研究。结果表明: 改性后的兰炭基活性炭碘吸附值和比表面积均有所提升, 含氧官能团明显增多, 对焦化废水的吸附效果也明显增强, 60℃改性吸附效果最好。在50mL焦化废水中加入4g BAC-N60时, 以100r/min的转速吸附120min, 吸附率最高, 可达75.62%。动力学研究表明, 吸附过程符合拟二级动力学模型; 热力学研究表明, Langmuir模型可更好地描述BAC-N60对焦化废水的吸附平衡过程。吸附过程是一个物理吸附和化学吸附共同作用的过程。

关键字: 硝酸; 兰炭基活性炭; 焦化废水; 吸附

中图分类号: X784

文献标识码: A

文章编号: 94047-(2018)01-024-09

0 引言

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高固定碳的固体物质^[1], 因其具有固定碳、比电阻、化学活性高, 灰分、硫分、挥发分、磷分低(三高四低)的特点, 现已成为该地区最大的煤化工产业^[2]。

目前, 除了传统的木材、果壳、煤炭外^[3-5], 一些利用率低的炭质固体废弃物也越来越多的被用作生产活性炭的前驱体。兰炭末, 作为兰炭生产、运输、存放中会产生大量的粒度小于6mm的废弃材料, 不仅综合利用程度较低而且对环境污染显著, 严重影响兰炭产业的可持续发展^[6], 但其“三高四低”的特点又决定了它是生产活性炭的优质原料。课题组就此开展深入的研究, 800℃时, 用KOH活化制备出的活性炭碘吸附值可达733.482 mg/g^[2], 在微波条件下用KOH活化能制备出比表面积为513.62 m²/g的中孔活性炭^[6], 在900℃条件下, 用水蒸气活化法可以制备出比表面积达738.75 m²/g的活性炭^[7]。但是, 这些活性炭和市售其他活性炭一样, 普遍存在孔隙结构混乱、比表面积不一、孔径分布无序, 表面化学

性质局限等缺点, 使其在面对不同场合时使用效果差异较大。鉴于此, 根据不同的用途, 常用物理或化学方法对其改性, 调整其孔隙结构或改善其表面化学性质, 定制出满足使用要求的活性炭产品。

酸表面氧化改性是一种常用的改性手段, 在适当温度下, 酸氧化剂能丰富活性炭内部的孔隙, 改善其孔径, 疏通被堵塞的孔隙, 还能提高材料表面含氧官能团的含量, 增强材料表面的亲水性。HNO₃是一种常用的氧化剂^[8], 国内外许多学者都对HNO₃改性活性炭做了研究, 佟莉等^[9]用对活性炭进行表面氧化改性处理并应用于模拟烟气中的脱汞研究, 结果表明硝酸改性能增加活性炭表面含氧官能团和含氮官能团的含量, 能提升对汞的吸附效果。张志刚^[10]用HNO₃对活性炭进行改性并考察了改性前后活性炭对模拟汽油中苯并噻吩的吸附过程, 改性后活性炭吸附容量能提高33.7%。丁春生^[11]用不同浓度的HNO₃对木质颗粒活性炭进行改性并用于Cu²⁺的吸附, 结果表明经HNO₃改性的活性炭比表面积有所增大, 含氧官能团总量明显增加, 对水中Cu²⁺的去除率大大提高。LIU^[12]等比较了HNO₃和双氧水对活性炭改性对制药废水中的痕量的头孢氨苄的吸附效果, 结果表明硝酸氧化可以增强活性炭表面

收稿日期: 2017-11-27

作者简介: 蒋绪(1984—), 男, 陕西西安人, 讲师, 博士生, 主要从事化工方面的教学与研究。

含氧官能团数量, 进而发生静电吸附、疏水性作用、化学粘结等, 提升吸附效果。

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高浓度、高污染、有毒难降解的工业有机废水, 总体表现为NH₄⁺-N、酚类及油份浓度高、有毒及抑制性物质多、生化处理难以完全降解, 对环境危害严重^[3]。用活性炭作吸附剂具有操作简单, 吸附力强、稳定性好、方便再生等优点, 被广泛应用于与焦化废水的处理过程。笔者在不同温度下用HNO₃溶液改性水蒸汽活化兰炭末制备出的

兰炭基活性炭, 考察改性过程对活性炭物理性质和表面官能团的影响, 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, 以便为活性炭定制改性技术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

实验所用兰炭粉来自陕北某兰炭企业, 工业分析数据如表1所示。

表1 兰炭粉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 _i	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某煤化工企业, COD为3604mg/L。

实验所用试剂有: HNO₃、NaOH、AgSO₄、Na₂S₂O₃、K₂Cr₂O₇、HCl、H₂SO₄、(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O、I₂、KI、淀粉指示剂、试亚铁灵指示剂, 均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 兰炭基活性炭的制备 兰炭基活性炭的制备按课题组前期研究的水蒸气活化法进行^[7], 活化温度900℃, 得到的试样记为BAC-0。

1.2.2 BAC-0的改性 在250mL锥形瓶中加入10g BAC-0和50mL、1mol/LHNO₃, 放入旋转水浴振荡器中(HY-8), 设置转速为100r/min, 分别在20℃、40℃、60℃、80℃条件下震荡4h, 经过滤后用去离子水洗涤至中性, 置于真空干燥箱中110℃下干燥12h, 密闭保存待用。成品分别记为BAC-N20、BAC-N40、BAC-N60、BAC-N80。

1.2.3 焦化废水吸附实验 在250mL锥形瓶中加入50mL焦化废水和不同质量BACs, 在不同温度、不同转速下震荡吸附一定时间, 过滤后测定滤液的COD, 计算吸附率和吸附量。

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

$$t\text{时刻吸附量: } q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

$$\text{平衡吸附量: } q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (3)$$

式中: c₀为废水原水的COD值(mg/L); c_e为吸附平衡后废水的COD(mg/L); c_t是t时刻的废水

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)。

1.3 性能表征

活性炭碘吸附值按GB/T 7702.7-2008测定; 表面形貌采用JSM-6700F型扫描电子显微镜观察; 比表面积和孔径分布采用美国迈克公司ASAP2420全自动物理吸附仪测定; 表面官能团用德国卡尔蔡司公司的BRUKER VERTEX70红外光谱仪测定; 焦化废水的COD按GB 11914-1989测定。

2 结果与讨论

2.1 改性对BAC-0的影响

2.1.1 对孔结构的影响 不同温度下BACs孔结构参数见表2。由表2可知, 经HNO₃改性后材料的碘值和孔结构参数均高于改性前, 且随着温度升高至60℃时, 活性炭的碘值、孔容积、比表面积和微孔比表面积随温度升高而增加。这可能是因为制备BAC-0的原料兰炭末中的灰分含量远远高于其他材料制备的活性炭, 这些大量残留在活性炭中灰分会对活性炭造成堵塞, 在一定温度下, HNO₃的改性能溶解这些灰分(起到通孔作用), 而且随着改性温度的提升反应加剧, 通孔作用提升。除此之外HNO₃和活性炭中的灰分反应还能生成大量气体,

这些气体会在活性炭中形成一部分新的微孔，导致材料比表面积增加。

但当改性温度升高到80℃时，材料的孔结构参数明显降低，其中比表面积比BAC-N60降低14.02%。这可能是由于80℃时HNO₃氧化作用增强，对炭的腐蚀加剧，对活性炭骨架的破坏超过了

通孔作用，孔道坍塌严重，造成材料的改性过度，孔容的降低也说明这一点。除此之外，HNO₃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，能使活性炭的比表面积和孔容减小^[14]。这和Gi1.A等^[15]研究结论类似，当改性温度达到333K时，微孔增多，比表面积也随之增加。

表2. 兰炭基活性炭的孔结构参数
Tab.2 Pore structure parameters of BACs

Sample	S_{BET} /m ² · g ⁻¹	S_{micro} /m ² · g ⁻¹	V_{total} /cm ³ · g ⁻¹	V_{micro} /cm ³ · g ⁻¹	V_{micro}/V_{total} /%	d_{ave} /nm	Iodine adsorption value / mg · g ⁻¹
BAC-0	641.84	469.17	0.3720	0.2011	54.06	2.3182	1395.74
BAC-N20	693.59	435.14	0.3427	0.2020	58.94	2.0083	1537.14
BAC-N40	739.14	483.69	0.3744	0.2209	59.00	2.0261	1501.99
BAC-N60	801.51	519.38	0.3977	0.2374	59.69	1.9846	1731.17
BAC-N80	689.13	448.47	0.3460	0.2077	60.03	1.9764	1415.70

2.1.2 对表面形貌的影响 不同改性温度下得到的材料的SEM照片如图1所示。

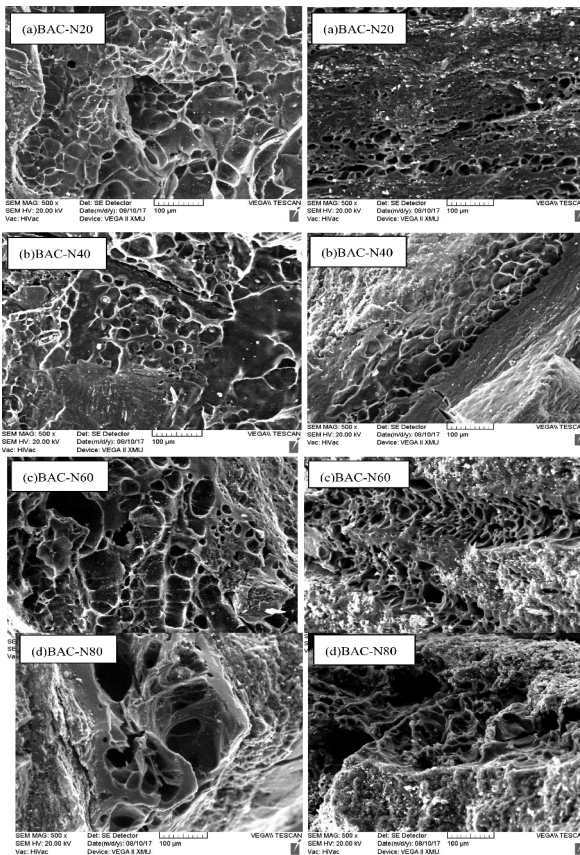


图1 活性炭的SEM像

Fig.1 SEM photographs of BACs

从图1可知，由于HNO₃的刻蚀作用，改性后材

料内部的孔隙主要以层状且不规则的椭圆形为主，呈蜂窝状镂空状，形态粗糙，表面也凹凸不平。随着改性温度升高，材料表面形貌有着明显的差别。由于HNO₃的刻蚀作用主要由表面向内部纵深发展，材料表面局部地区的层状结构和蜂窝状孔隙更大也更明显，改性温度越高，刻蚀作用越剧烈，活性炭孔隙越丰富，孔径也越大。当改性温度到80℃时，HNO₃氧化作用非常剧烈，刻蚀作用也愈发明显。此时BAC-N80内部大量中孔、大孔坍塌，部分孔隙被堵塞，活性炭表面已经很难看出规律的孔隙结构，而且出现了部分直径更大的孔隙，这直接造成了成品比表面积的降低。

2.3 BACs对焦化废水的吸附性能

2.3.1 改性条件的影响 在50mL焦化废水中分别加入3g BAC-0、BAC-N20、BAC-N40、BAC-N60、BAC-N80，测定吸附后废水的COD，并计算吸附量，结果如图2所示。

由图2可知，经HNO₃改性后的材料均比改性前对焦化废水有更好的吸附效果，随着改性温度的上升，COD去除率先增加后减小。其中60℃改性对废水吸附效果最好，去除率可达78.70%，比改性前增加了22.78%。这是因为改性后的活性炭孔结构参数和碘值均高于改性前，而且BAC-N60孔结构参数最高，故其吸附效果最好。

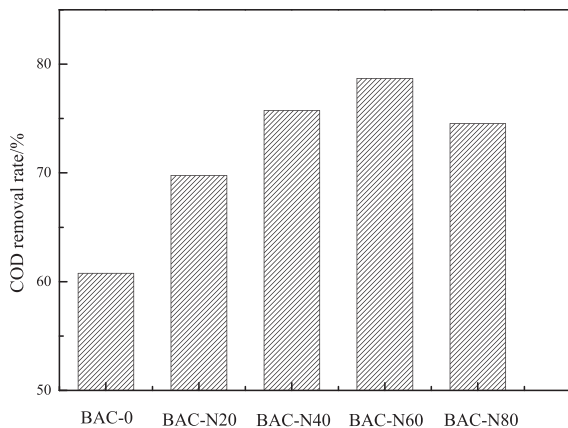


图2改性条件对吸附效果影响
Fig.2 Effects of modification condition of BAC on COD removal rate

除了孔隙结构的影响外, 改性还能改变活性炭的表面化学性质和表面的亲水性以及对极性有机物的亲和力, 进而影响吸附过程^[16]。对BAC-0和BAC-60的FT-IR分析结果见图3。

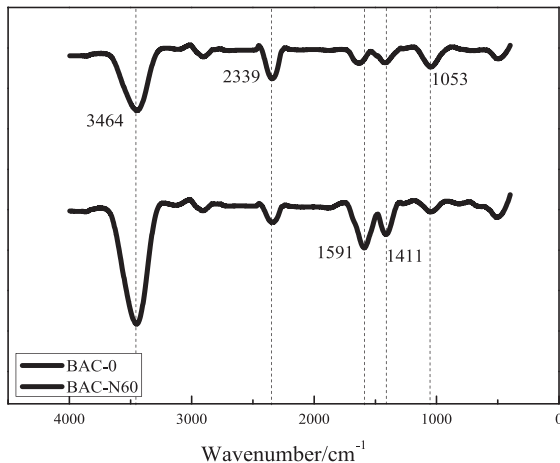


图3活性炭的红外图
Fig.3 The FT-IR of BACs

结果表明, BAC-0和BAC-N60在波长3250-3650 cm⁻¹范围内出现了明显的吸收峰, 这是水蒸气活化过程中吸附的水分子产生的, 或是由表面羟基O-H键的伸缩振动和羟基官能团或羧基中的O-H引起的; 在波长在1500-1700 cm⁻¹范围内出现了强度不是非常明显的特征吸收峰, 这可能是由活性炭表面存在的羧基、内脂基、不饱和烃上的C=O和C=C的伸缩振动所引起的, 这部分波长在HNO₃改性后特征峰强度有所增强, 这说明改性过程使BAC-N60表面和内部产生了更多的羧基及其衍生基团; 波长为1000-1250 cm⁻¹归属为C-O键的伸缩振动, 可能是由醚键引起的, 但经HNO₃氧化后强度有所降低, 可

能是因为HNO₃的氧化作用使醚键继续被氧化^[17]。由于活性炭边缘的碳原子有着更高的活性, 在HNO₃氧化作用后会结合更多的氧原子, 形成种类和数量更多的含氧官能团^[18], 导致经改性后活性炭各个吸收峰的强度均有所增强, 含氧官能团含量明显增加。El-Hendawy^[19]的研究也得出了相同结论, 而且通过TG/DTG曲线分析了改性前后活性炭表面官能团的变化情况。范延臻等^[20]认为HNO₃改性后的活性炭对活性炭有机污染物的吸附产生明显影响不仅因为活性炭表面羧基、内酯基等酸性基团的含量的增加, 还取决于活性炭的表面亲水性的提高和零电荷点值的降低。除此之外, 佟莉等^[9]还认为活性炭上的含氧官能团可能是活性吸附位点, 含氧官能团的增加相当于吸附位点增加, 这也能显著提升吸附效果。

综上所述, HNO₃因其的对材料孔隙结构和表面化学性质的改变, 都会提升其对焦化废水的处理效果, 根据结果, 选择改性温度为60℃。

2.3.2 投加量的影响 在50mL焦化废水中加入不同质量的BAC-N60, 测定吸附后废水的COD并计算吸附率, 结果如图4所示。

由图4可知, 随着BAC-N60投加量的增加, COD吸附率的变化趋势可分为三个阶段: 当投加量从0.5g增加到2g时, COD吸附率显著增加, 从29.58上%升至65.76%, 增加65.31%; 随着投加量继续增加至4g, COD吸附率增速放缓, 此时吸附率为72.92%; 投加量进一步增加至5g时, COD去除率几乎不再增加。

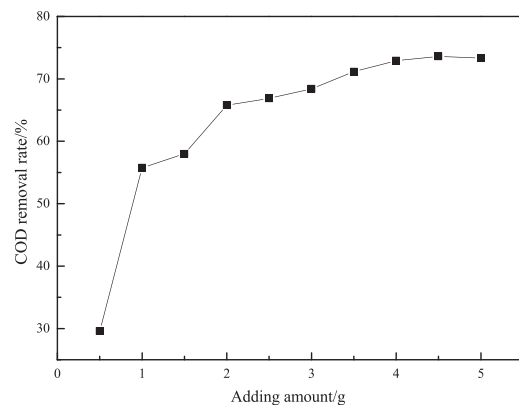


图4投加量对吸附效果影响
Fig.4 Effects of dosage on COD removal rate

这是因为废水中污染物的吸附主要受活性炭上

的吸附点位数量的制约,投加量越多,吸附点位就越多。当投加量小于2g时,废水中易被吸附的污染物迅速附着在活性炭表面,此时COD去除率增速很快。但是随着投加量进一步增加,活性位点虽然增多了,但是废水中能被吸附的污染物降低,而且吸附剂及吸附质中的污染物浓度变得接近,导致扩散推动力减少^[21],所以COD去除率增幅变缓;投加量进一步增大到4g时,COD去除率几乎不再变化。综合吸附效果和成本因素,选择50mL焦化废水BAC-N60投加量为4g。

2.3.3 震荡速度的影响 在50mL焦化废水中加入4gBAC-N60,考察震荡速度(0r/min、100r/min、200r/min)对COD去除率的影响。结果见图5。由图5可知,震荡速度由0r/min增加至100r/min或200r/min后,BAC-60对焦化废水的吸附效果明显增加。

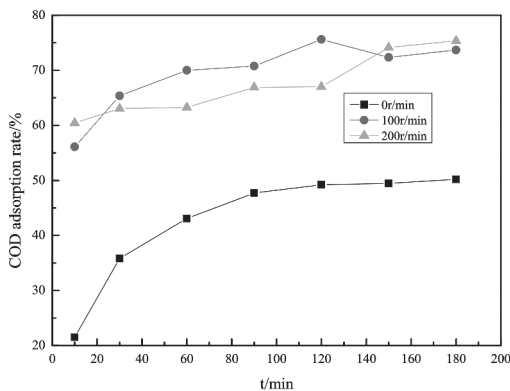


图5震荡速度对吸附效果影响

Fig.5 Effects of speed of BAC on COD removal rate

在静态条件下,吸附90min后基本达到吸附平衡,吸附率只有43.07%;震荡速度为100r/min时,吸附120min后达平衡,吸附率为75.62%,这比静态下提升了34.91%,吸附时间再增加,COD去除率有下降趋势;震荡速度为200r/min时,吸附150min可达平衡,吸附率为72.34%,仅比100r/min时增加了2.4%。这是因为快速的振荡增加了活性炭和废水的接触能力,使吸附点位与废水中的污染物接触更充分,但并不能增加吸附位点的数量,继续增大振荡速度影响不再明显。因此综合吸附效果和能耗因素,选择震荡速度为100r/min,吸附时间120min。

2.3.4 等温吸附线及吸附热力学分析 吸附等温线指在恒定温度下,达到吸附平衡时,溶液中剩余浓度与吸附剂吸附量之间的关系曲线^[22]。用Freundlich和Langmuir两种热力学模型描述BAC-N60对焦化废水

的等温吸附过程,对吸附数据进行拟合,结果见图6和表3。

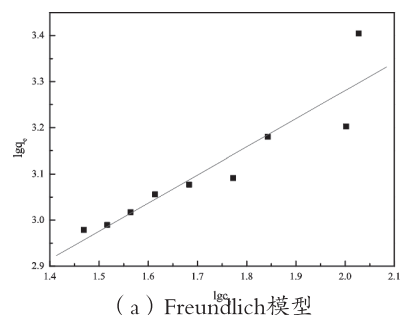
$$\text{Freundlich 模型: } \lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F \quad (4)$$

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m a c_e} \quad (5)$$

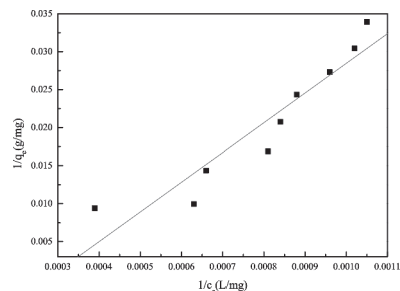
式中:

q_m 为平衡时最大吸附量(mg/g); a 为Langmuir常数($L \cdot \text{mg}^{-1}$); q_e 为平衡吸附量(mg/g); c_e 为吸附平衡时的COD(mg/L); K_F 和 $1/n$ 为吸附常数。其中 K_F 与吸附剂用量、吸附剂性质、吸附温度有关; $1/n$ 表示吸附剂对金属的亲合力大小^[21]。

由表3可知, Freundlich和Langmuir模型均能较好的描述焦化废水在BAC-N60上的吸附过程,但Langmuir方程拟合的相关系数更大($R=0.9394$)。Langmuir吸附模型是基于吸附位均匀的分布在吸附剂表面的假设,并且吸附剂对吸附质的吸附属于单分子层吸附^[23,24]。根据文献^[23,24], Freundlich吸附模型是基于吸附剂表面不均匀性的假设,吸附剂对污染物吸附过程可看做是在单层与多层之间同时进行,一般认为,当 $0.1 < n^{-1} < 1.0$ 时,有利于吸附,而当 $n^{-1} > 1.0$ 时,吸附作用力变弱,不利于吸附,通过拟合计算的 $n^{-1}=0.6096$,所以焦化废水中的污染物更容易在BAC-N60上形成吸附。



(a) Freundlich模型



(b) Langmuir模型

图6 BAC-60对焦化废水吸附等温线(a)Freundlich模型; (b)Langmuir模型
Fig.6 Adsorption isotherm of coking wastewater onto BAC-N60

表3.BAC-N60吸附焦化废水过程的吸附等温线参数
Tab.3 Adsorption isotherm parameter for coking wastewater onto BAC-N60

Freundlich			Langmuir		
K _F	n ⁻¹	R	q _m /(mg·g ⁻¹)	a/(L·mg ⁻¹)	R
115.20	0.6096	0.92455	-93.985	-0.27×10 ⁻³	0.9394

AC-N60对焦化废水的吸附热力学参数可通过以下关系式求得:

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

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

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

式中: c_{ad}是吸附平衡时焦化废水中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, ΔG是吸附过程的吉布斯自由能, kJ/mol; ΔH为吸附过程焓变, kJ/mol; ΔS为吸附过程熵变, J/(mol·K)。

由K_c求得不同温度下BAC-N60吸附焦化废水过程自由能, 并作ΔG-T图(图7), 经拟合计算得BAC-N60吸附焦化废水过程热力学参数, 见表4。由表4可知, ΔG为负值, 说明吸附过程是自发进

行, 而且其值越小吸附的推动力越强^[19]; ΔH>0, 说明吸附为化学吸附过程, 而且温度越高, 吸附越容易发生^[26, 27]; ΔS>0, 说明BAC-N60对焦化废水的吸附过程自发进行。

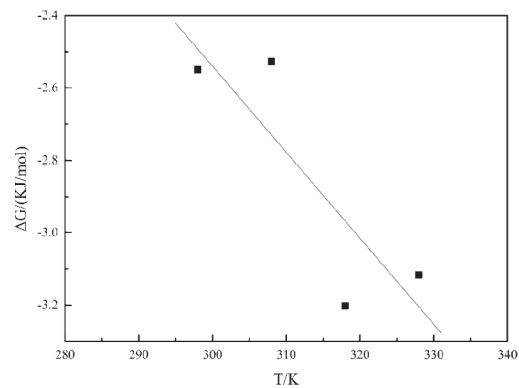


图7 ΔG与T关系图
Fig.7 ΔG-T

表4 BAC-60吸附焦化废水过程热力学参数

Tab.4 Thermodynamics parameter for coking wastewater onto BAC-60

T/K	ΔG ⁰ /(kJ/mol)	ΔH ⁰ /(kJ/mol)	ΔS ⁰ /(J/mol·K)
298	-2.5494		
308	-2.5271		
318	-3.2018	4.5854	2.75
328	-3.1162		

2.3.5 吸附动力学分析 在不同转速下, 分别采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8和表5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:

Q_t和q_e分别为t时刻和吸附平衡是BAC-N60对焦化废水中COD的吸附量 (mg/g); K₂为准二级模型吸附速率常数[g/(mg·h)]; m⁻¹和K_e为吸附速率常数, k和A为常数。

由图8和表5可知, 拟二级动力学模型拟合系数最高, 其值几乎接近于1, 而且拟二级吸附过程所拟合的平衡吸附量与实验测得的吸附量非常接近 (0r/min下 22.18mg/g、100r/min下 34.07mg/g、200r/min下33.39mg/g), 因此BAC-N60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，并且认为BAC-N60的吸附焦化废水是一个物理和化学吸附共同作用的过程。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，Maryam^[28]等认为拟二级动力学方程的主要控制因素为吸附剂和吸附剂间的离子键或共价键所形成的化学吸附。综合热力学分析结果，BAC-N60对焦化废水的吸附过程是一个物理吸附和化学吸附共同作用的过程。

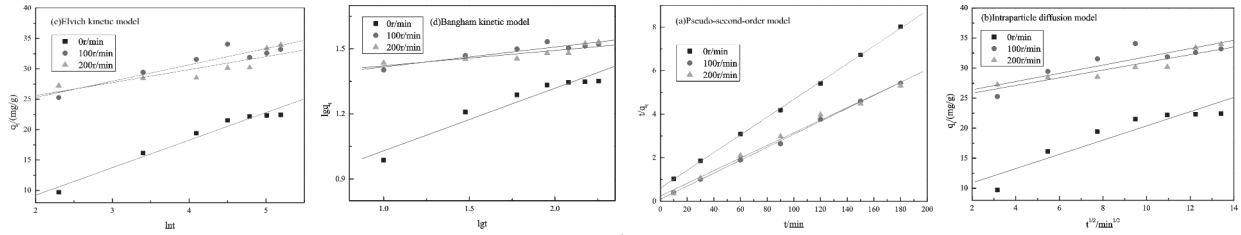


图8 吸附动力学方程拟合曲线

Tab.8 Fitting curves of adsorption kinetic equations

表5 吸附动力学参数

Tab.5 Kinetic parameters for the adsorption

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	24.528	0.0028	0.9997	1.1853	8.5144	0.9275
100	33.602	0.0089	0.9993	0.6866	25.009	0.8554
200	34.483	0.0034	0.9959	0.6412	24.534	0.0921

Speed (r/min)	Elvich kinetic model			Bangham kinetic model		
	k_e	A	R	k	m	R
0	4.5270	0.1538	0.9831	5.5101	3.4642	0.9641
100	2.6838	19.909	0.9279	21.125	10.903	0.9298
200	2.1392	21.308	0.8602	22.434	14.126	0.8733

3 结论

在不同温度下，采用HNO₃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，研究了改性温度、活性炭投加量、转速和吸附时间对吸附过程的影响，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) BAC-0经HNO₃活化后，碘吸附值和比表面积均有所提升，含氧官能团明显增多，对焦化废水的吸附效果也明显增强，在60℃下改性效果最佳，吸附率增加22.78%；

(2) 50mL焦化废水中加入4gBAC-N60，以

100r/min的转速旋转120min，吸附效果最好，吸附率可达75.62%。

(3) 吸附动力学符合拟二级动力学模型；Freundlich模型可更好地描述BAC-N60对焦化废水的吸附平衡过程， $\Delta G < 0$ ， $\Delta H > 0$ 及 $\Delta S > 0$ 表明吸附为自发吸热的单分子层吸附过程。

参考文献

[1] GB/T25212-2010, 兰炭产品品种及等级划分[s]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
 [2] Song Yonghui, Ma Qiaona, Li Xin et al. The Influence of Activation Temperature on Structure and Properties of Semi-coke-based Activated Carbon[J]. Mater Rev. 2016, 30(1):34-37(in Chinese).

- 宋永辉,马巧娜,李欣.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.
- [3] Sivakkumar S, Pandolfo PL. Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode [J]. Carbon, 2012, 65(30):280.
- [4] Ye Y N, Chen L J, Liu L Q, et al. Effect of preparation procedure of coal-based activated carbons on iodine adsorption [J]. Mater Rev., 2015, 29(S1):327 (in Chinese).
叶云娜, 谌伦建, 刘林勤, 等. 制备工艺对煤基活性炭碘吸附性能的影响[J]. 材料导报, 2015, 29(专辑25):327.
- [5] Wang M X, Wang C Y, Chen M M, et al. Preparation of high-performance activated carbons for electric double layer capacitors by KOH activation of mesophase pitches [J]. New Carbon Mater, 2010, 25(4):285.
- [6] Tian Yu-hong, Lan Xin-zhe, Zhou Jun, et al. Preparation of activated carbon from blue coke powder by microwave irradiation and KOH activation [J]. Chemical Engineering (China), 2010, 38(10):225-228 (in Chinese).
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.
- [7] Song Yonghui, Zhang Lei, Jiang Xu. Effect of Reaction Temperature on Activated Carbon by Steam Activation from Blue-coke Powder [J]. Coal conversion. 2017, 40(5):56-62 (in Chinese).
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.
- [8] Wibowo N, Setyadi L, Wibowo D, et al. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2):237-242.
- [9] Tong Li, Xu Wen-qing, Qi Hao, et al. Enhanced Effect of O/N Groups on the Hg⁰ Removal Efficiency over the HNO₃-Modified Activated Carbon [J]. Acta Phys-Chim. Sin. 2015, 31(3):512-518 (in Chinese).
佟莉, 徐文青, 齐昊等. 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.
- [10] 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 (in Chinese).
张志刚, 马研研, 范俊刚. 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.
- [11] Ding Chun sheng, Peng Fang, Huang Yan, et al. Preparation and Cu²⁺ Adsorption ability of Nitric Acid Modified Granular Activated Carbon [J]. Metal Mine. 2011(10):135-138 (in Chinese).
丁春生, 彭芳, 黄燕等. 硝酸改性活性炭的制备及其对Cu²⁺的吸附性能 [J]. 金属矿山. 2011(10):135-138.
- [12] Liu Wei Feng, Xie Hui Jun, Zhang Jian, et al. Sorption removal of cephalixin by HNO₃ and H₂O₂ oxidized activated carbons [J]. Sci China Chem, 2012, 55(9):1959-1967.
- [13] Wei C H, He M H, Ren Y, et al. Pollution characteristics of coking wastewater and control strategies: biological treatment process and technology [J]. Acta Scientiae Circumstantiae. 2007, 27(7):1083-1093 (in Chinese).
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.
- [14] Ma Guangyou, Zhao Xiaolin, Zhang Fang. Effect of Nitric Acid Modification on Adsorption Desulfurization Properties of Activated Carbon [J]. Advance In Fine Petrochemicals. 11(10):55-58 (in Chinese).
马光友, 赵晓林, 张方. 硝酸改性对活性炭吸附脱硫性能的影响 [J]. 精细石油化工进展. 11(10):55-58.
- [15] Gil A, de La Puente G, Grange P. Evidence of textural modifications of an activated carbon on liquid phase oxidation treatments [J]. Microporous Mater, 1997, 12(1-3):51-61.
- [16] SEREDYCH M, LISON J, JANS U, et al. Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel [J]. Carbon, 2009, 48(10):2491-2500.
- [17] Langley Laura A, Fairbrother D Howard. Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials [J]. Carbon, 2007, 45(1):47-54.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Fan Yanzhen, Wang Baozhen, Wang Lin, et al. Adsorption of Organic Micropollutants on Modified Activated Carbons [J]. Environmental Chemistry. 2001, 20(5):444-448 (in Chinese).
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.
- [21] GAO Wen-wen, GONG Ying, GAO Yan-ning, 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 (in Chinese)
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.
- [22] Liu Jian, Feng Yi, Tian Xiongwen, et al. Adsorption of EDTA Wastewater by Acid Modified Activated Carbon[J]. Mater Rev. 2015, 29(10): 81-86 (in Chinese).
刘剑, 凤依, 谭雄文. 酸改性活性炭对 EDTA 废水的吸附[J]. 材料导报. 2015, 29(10): 81-86.
- [23] Liang Xin, Li Liqing, Liu Zheng, et al. Effect of microwave and alkaline solution modification activated carbons on adsorption properties of acetone acetone[J]. Journal of Central South University (Science and Technology). 2015, 46(2): 743-750. (in Chinese).
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.
- [24] 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.
- [25] Vimonses V, LEI Shaomin, Jin B, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2/3): 354-364.
- [26] Liu Jian, Zhu Qiu-xiang, Tan Xiong-wen, et al. Adsorption of Methyl Orange on Modified Activated Carbon[J]. The Chinese Journal of Process Engineering. 2016, 16(2): 222-227.
刘剑, 朱秋香, 谭雄文. 改性活性炭对甲基橙的吸附[J]. 过程工程学报. 2016, 16(2): 222-227.
- [27] He Jiangling. The Adsorption Thermodynamics Study on Phenylacetic by The New Adsorption Resins[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004, 20(2): 131-137. (in Chinese)
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.
- [28] 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]

Research on Modification of Blue Coke-based Activated Carbons by Nitric Acid and Its' Adsorption in Coking Wastewater

JIANG Xu, HOU Dang-she

(Research Institute of Energy and chemical industry,
Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712000)

Abstract: The modified blue coke-activated carbon was obtained from blue coke-activated by using nitric acid as modification agent. By using Specific surface area and pore distribution analyzer, and scanning electron microscope, the effects of modification on physical structure of blue coke-activated carbons were studied. The results show that, after modification, the BET specific surface area and total pore volume and the total quality of acid functional group of activated carbons increase, the adsorption effect of coking wastewater is also obviously enhanced, and BAC-N60 enjoys best The adsorption rate which reaches 75.62% when 4g BAC-N60 added into 50mL coking wastewater in 120min with shaking speed of 100r/min. The adsorption kinetics fitted pseudo-second-order model, Freundlich model could better describe adsorption of semi-coking waste water by BAC-N60, which indicates that the adsorption process is a process of both physical and chemical adsorption..

Key words : nitric acid, blue coke-activated carbon, coking waste water, adsorption