

# 双氧水改性活性炭及在焦化废水中的应用研究

辛莹娟, 蒋 绪, 于 雪

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 陕西 西咸新区 712046)

**摘 要:** 用双氧水对活性炭进行改性, 研究了改性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。结果表明: 改性后的活性炭比表面积有所提升, 表面含氧官能团含量增加明显, 对焦化废水的吸附效果也有所改善。在 308K 条件下, 在 50 mL 焦化废水中加入 4 g AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时, 以 200 r/min 的转速旋转 120 min, COD 去除率最高可达 94.52%; Langmuir 模型和 Freundlich 模型都可以更好地描述 AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对焦化废水的吸附过程, 吸附动力学可用拟二级动力学模型描述。

**关键字:** 活性炭; 双氧水; 改性; 焦化废水

**中图分类号:** X703

**文献标识码:** A

**文章编号:** 94047- (2019) 03-032-06

## 0 引言

焦化废水是炼焦、煤气净化、化工产品回收和精制过程中产生的难降解的工业废水<sup>[1]</sup>, 水中除了含有氨氮、氰及硫氰根等无机污染物外, 还含有酚类、萘、吡啶、喹啉等杂环及多环芳香族有机化合物<sup>[2]</sup>。这类废水成分复杂多变, 含有大量的难降解

物质, 可生化性较差, 而且具有很高的毒性, 如果不加以处理就肆意排放, 会对生态环境以及人体、水产物、农作物造成严重的危害。目前, 常用的焦化废水的处理方法有物理法、化学法和生化法<sup>[3]</sup>, 具体见表 1。其中, 吸附法因其工艺简单、成本低廉、易于控制、吸附剂可以重复利用等优点广泛用于焦化废水的处理过程<sup>[4]</sup>。

表 1 常见的焦化废水处理方法

处理方法	欲去除的污染物			
	悬浮物	无机物	有机物	灭菌
物理法	筛滤法	电渗析	曝气	超滤
	自然沉降	反渗透气析	萃取	
	自然浮上		活性炭吸附	
	粒状介质过滤		吹脱	
	超滤 微滤			
化学法	混凝沉降	酸碱中和		通臭氧
	混凝上浮	萃取		通氯
		离子交换		
		螯合吸附		
生物法	甲烷发酵法	生物硝化	活性污泥法	
	活性污泥法	生物反硝化	甲烷发酵法	
	生物过滤法		生物过滤法	

活性炭是一种具有巨大的比表面积、发达的孔隙结构和多样而可调的表面化学性质的多孔碳材料, 其性能稳定、易于再生, 是一种常用的吸附剂<sup>[5]</sup>。一般来说, 活性炭的吸附效果主要取决于孔隙结构和

表面化学性质, 孔隙结构决定了活性炭的吸附容量, 而表面化学性质决定了活性炭与吸附质之间的相互作用<sup>[6]</sup>。但是, 目前市售的活性炭普遍存在孔隙结构混乱、比表面积不一、孔径分布无序, 表面

收稿日期: 2019-06-04

作者简介: 辛莹娟 (1986—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事材料及油气田开发方面的研究工作。

化学性质局限等不足<sup>[7]</sup>, 使其在吸附应用过程中存在着投加大、适应性窄等缺点, 远不能满足市场的要求。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<sup>[8]</sup>。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。

笔者在前期工作的基础上, 从焦化废水的吸附处理出发, 在常温下用双氧水改性椰壳活性炭, 考察改

性过程对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, 以便为活性炭的使用效果的提升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 原料和试剂

实验用活性炭选用河南平顶山绿林活性炭有限公司生产的椰壳活性炭, 粒径4-8mm。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)	氨氮/(mg/g)	酚/(mg/g)	pH
焦化废水	3604	303.15	911.26	8.74

实验所用试剂见表3。

表3 实验用主要试剂  
Tab.3 The main reagents

试剂	规格	生产厂家
双氧水	分析纯	广东光华科技股份有限公司
重铬酸钾	分析纯	天津市北联精细化学品开发有限公司
可溶性淀粉	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
碘	分析纯	广东光华科技股份有限公司
硫酸银	分析纯	广东光华科技股份有限公司
硫酸亚铁铵	分析纯	天津市东丽区天大化学试剂厂
碘化钾	化学纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
硫酸亚铁	分析纯	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
1, 10-邻菲罗啉	分析纯	上海试剂三厂
硫酸汞	分析纯	天津市北联精细化学品开发有限公司
浓硫酸	分析纯	漂阳市东方化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	天津市瑞金特化学品有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市瑞金特化学品有限公司

### 1.2 实验方法

1.2.1 活性炭的预处理 将活性炭在蒸馏水中煮沸10min, 冷却后再用大量蒸馏水反复冲洗数次, 洗净后过滤置于真空干燥箱(DZF-6053)中110℃下干燥12h, 密闭保存待用。

1.2.2 改性活性炭的制备 在锥形瓶中加入20g预处理后的活性炭和100mL体积比为10%的双氧水溶液, 置于旋转水浴振荡器(HY-8)中以100r/min转速恒温震荡8h, 用去离子水反复洗净, 抽

滤, 置于真空干燥箱(DZF-6053)中110℃下干燥12h, 密闭保存待用。式样记为AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 用GB/T 7702.7-2008测定其碘吸附值; 用美国麦克仪器公司ASAP2420全自动物理吸附仪做N<sub>2</sub>吸附/脱附实验, 并根据模型计算比表面积及孔结构参数; 用Boehm滴定测定活性炭的表面官能团含量。

1.2.3 焦化废水吸附实验 投加量影响和等温吸附实验: 298K、308K和318K条件下, 分别将不同质量的AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加入装有50mL焦化废水的锥形瓶中, 封

口后置于旋转水浴振荡器中，在在转速 100 r/min 条件下吸附 4h，按 GB 11914-198 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  $q_e$ 。

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

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

用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型拟合等温吸附过程，其表达式为(3)-(4)。

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m a c_e} \quad (3)$$

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

式中：

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

震荡速度影响及吸附动力学实验：最佳吸附温度下，在 50 mL 焦化废水中加入最佳用量的 AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，分别在不同转速条件下进行吸附，并于不同时刻取样并测定吸附后废水的 COD，计算 COD 去除率和  $t$  时刻吸附量 ( $q_t$ )，最后用不同动力学模型拟合吸附过程。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (5)$$

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)。

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，表达式见(6)-(9)。

$$\text{准二级动力学模型: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (7)$$

$$\text{Elovich 模型: } q_t = A + K_e \ln t \quad (8)$$

$$\text{Bangham 模型: } \lg q_t = \lg k + \frac{1}{m} \lg t \quad (9)$$

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。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双氧水改性对活性炭性质的影响

改性前后的活性炭孔结构参数和 Boehm 滴定结果见表 4 和表 4。从表 4 可以看出，经双氧水改性后活性炭的碘吸附值、比表面积和其他孔结构比改性前有所增加，这主要由于改性过程的通孔作用所致，活性炭中会存在少量的灰分杂质，这些杂质会堵塞在活性炭的微孔之中。双氧水具有强氧化作用，它能够与活性炭中的灰分反应，孔隙得以疏通。Boehm 滴定法是一种便捷的活性炭表面化学分析技术，可以对其表面含氧官能团含量进行分析<sup>[9]</sup>。从表 5 可以看出，经双氧水改性后，活性炭表面含氧官能团浓度明显增加，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<sup>[7, 10]</sup>。

表 4 兰炭基活性炭的性能参数  
Tab.4 Performance parameters of Acs

式样	$S_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{micro}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{total}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{micro}$ / $cm^3 \cdot g^{-1}$	$d_{ave}$ /nm	Iodine number/ $mg \cdot g^{-1}$
AC-0	641.84	469.17	0.372	0.201	2.39	838.75
AC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	689.67	481.09	0.398	0.258	2.32	912.33

表 5 活性炭表面含氧官能团浓度  
Fig.5 Concentration of oxygen functional groups on the surface of BACs

式样	Carboxyl/ $mmol \cdot g^{-1}$	Pheno/ $mmol \cdot g^{-1}$	Acidity/ $mmol \cdot g^{-1}$
AC	0.0754	0.0585	0.1784
AC-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.3862	0.2214	0.6091

## 2.2 对焦化废水的吸附性能

2.2.1 改性对焦化废水处理效果的影响 改性前后对COD去除率的影响如图1所示。

由图2可知, 改性后的活性炭对焦化废水COD的去除率从83.72%上升至94.52%, 这一方面因为改性后活性炭的比表面积和孔容积有所增加, 另

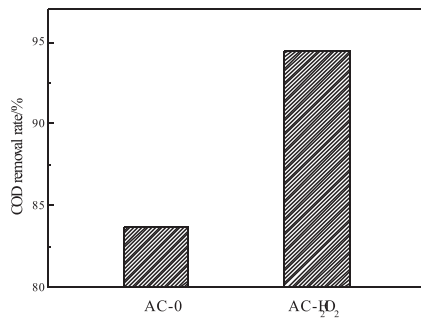


图1 改性条件对吸附效果影响  
Fig.1 Effects of modification condition of BAC on COD removal rate

2.2.2 投加量的影响和等温吸附线 在50mL焦化废水中分别加入1g, 2g, 3g, 4g, 5g AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进行吸附实验, 结果见图2。由图2可知, 当吸附剂从1g增加到4g时, COD去除率先明显增加, 投加量超过4g, 去除率几乎不再变化。这是因为随着加入量的增加吸附剂上的活性点位也随之增加, 吸附效果提升。当加入5g AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时, 吸附剂与吸附质中的污染物浓度梯度降低, 扩散推动力下降<sup>[13]</sup>, COD去除率趋

一方面双氧水氧化改性后活性炭表面酸性含氧官能团含量增多, 这些含氧官能团增加相当于增加了表面的活性点位<sup>[11]</sup>, 有研究也认为氧化改性还会提升活性炭表面的亲水性并降低零电荷点值<sup>[12]</sup>, 这些改变都有利于焦化废水吸附效果的提升。

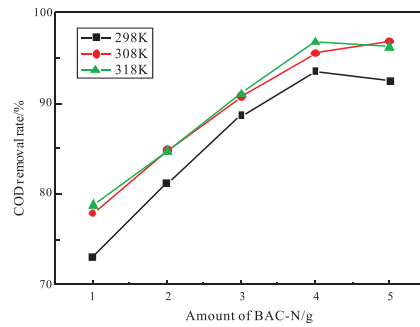


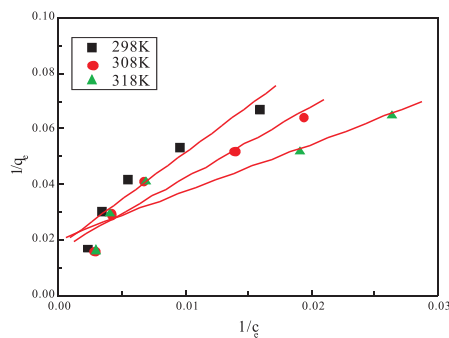
图2 投加量对吸附效果影响  
Fig.2 Effects of dosage on COD removal rate

于稳定。从图中还可以看出, 当温度从298K升高到308K时, COD去除率有所升高, 但温度继续升高, 去除率几乎不再变化。实验选择50mL焦化废水AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加量为4g, 吸附温度为308K。

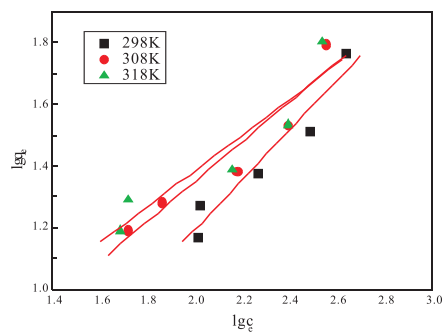
吸附等温线常用来描述吸附剂对吸附质的吸附特性<sup>[14]</sup>。用Langmuir和Freundlich两种模型拟合的AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>吸附焦化废水的结果见图3和表6。

表6 等温吸附参数  
Tab.6 The parameters of isotherm models

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$a/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$K_f$	$n^{-1}$	$R^2$
298	57.31	0.0052	0.95449	0.3719	0.8086	0.96638
308	60.82	0.0064	0.95618	1.1399	0.6466	0.95536
318	50.50	0.0115	0.93764	1.6828	0.5788	0.93171



(a)langmuir模型



(b)freundlich模型

图3 等温吸附线  
Fig.3 The isotherms

由表6可知,用Langmuir方程和Freundlich方程均能较好的模拟AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对焦化废水的吸附过程。在Freundlich方程中,可以用n<sup>-1</sup>来衡量体系中吸附质与吸附剂之间的亲和力,进而体现吸附过程的难易程度<sup>[15]</sup>。一般来说,当0.1 < n<sup>-1</sup> < 0.5时,吸附较容易发生,当n<sup>-1</sup> > 0.5时,吸附作用力变弱,吸附变得困难。从表6可以看出,通过拟合计算的n<sup>-1</sup>值均 < 0.5,表明污染物更容易被吸附,吸附过程较容易进行。

2.2.3 震荡速度的影响 308K条件下震荡速度和时间对吸附效果的影响见图4。可以看出,随着震荡速度的加快,COD去除率基本呈增加趋势,这是因为快速的振荡能使吸附剂和废水接触的更充分,提升了二者接触的概率。若如果转速继续增加,会有部分吸附剂出现破碎现象,所以选择转速为200r/min。除此之外还可以看出,在不同转速下吸

附120min后去除率趋于稳定,可以说此时达到了吸附平衡。因此综合吸附效果,选择震荡速度为200 r/min,吸附时间120 min。

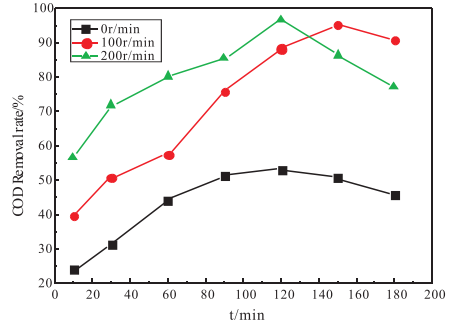


图4 震荡速度对吸附效果影响  
Fig.4 Effects of shaking speed on COD removal rate

2.2.4 吸附动力学分析 在不同转速下,用准二级动力学方程、颗粒内吸附模型、Elovich模型和Bangham模型对吸附过程的拟合结果如图5和表6所示。

表7 吸附动力学参数  
Tab.6 Kinetic parameters for the adsorption

转速/(r/min)	准二级动力学方程模型			颗粒内吸附模型 I		
	q <sub>e</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> /[(g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )]	R <sup>2</sup>	k <sub>p</sub>	C	R <sup>2</sup>
0	10.533	0.00914	0.9877	-41.30	1283.49	0.8575
100	21.853	0.00140	0.9820	-92.07	1283.76	0.9742
200	16.975	0.0407	0.9881	-40.87	697.52	0.7410
Speed/(r/min)	Elvich 模型			Bangham 模型		
	k <sub>c</sub>	A	R <sup>2</sup>	k	m	R <sup>2</sup>
0	-159.11	1580.24	0.9172	1774.19	-6.173	0.9016
100	-323.00	1812.78	0.9489	9418.90	-1.248	0.8548
200	-164.70	1021.48	0.8290	2089.30	-2.035	0.9167

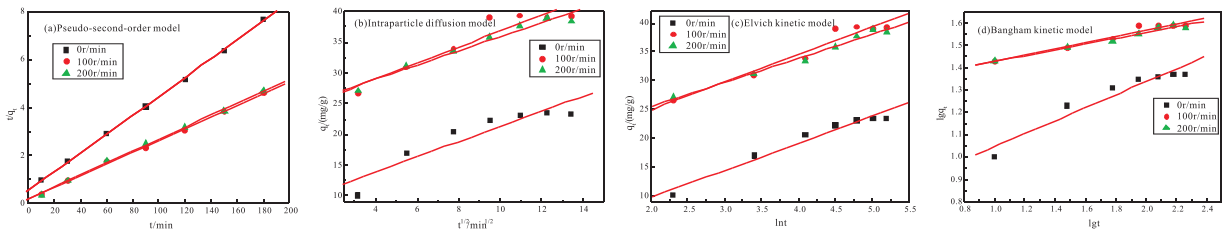


图5 吸附动力学方程拟合曲线  
Tab.5 Fitting curves of adsorption kinetic equations

由图5和表6可知,用拟二级动力学模型拟合不同转速下的AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对焦化废水的吸附过程的相关系数最高,所以该动力学模型可以更好地拟合吸附过程。拟二级动力学吸附过程的主要影响因素为化学吸附,由此可以推测AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对焦化废水的吸附过程为两者间通过离子键或共价键结合形成的化学

吸附<sup>[16]</sup>。

### 3 结论

常温下采用双氧水对活性炭进行改性,分析改性过程对活性炭的孔隙结构和表面化学性质的影响,并比较了改性对焦化废水处理效果的影响,探



明了吸附剂投加量、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AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>上的吸附动力学和热力学,得到如下结论:

(1) 经双氧水改性后,活性炭比表面积和孔结构参数有所增加,AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>表面的含氧官能团数量明显升高。

(2) AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对焦化废水中COD的去除率相比于改性前有明显的提升。308K下,50 mL焦化废水中加入4 g AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时,以200 r/min的转速旋转120 min, COD去除率最高可达94.52%;

(3) 吸附动力学符合拟二级动力学模型,Langmuir模型和Freundlich模型都可以更好地描述AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对焦化废水的吸附过程。

#### 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]闫博华,李希龙,蒋庆等.焦粉吸附深度处理焦化废水研究[J].洁净煤技术,2019, 25(1): 160-167.
- [3]Ren Yuan, Li Ting, Wei Chaohai. Competitive adsorption between phenol, aniline and heptane in tailrace coking waste water[J]. Water Air & Soil Pollution, 2012, 224(1): 1-11.
- [4]黄源凯,韦朝海,吴超飞等.焦化废水污染指标的相关性分析[J]. 环境化学,2015,34(9):1661-1670.
- [5]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.
- [6]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.
- [7]蒋绪,兰新哲,宋永辉等.酸改性兰炭基活性炭吸附焦化废水中COD研究[J],非金属矿,2019,42(3): 96-99.
- [8]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.
- [9]毛磊,童仕唐,王宇.对用于活性炭表面含氧官能团分析的Boehm滴定法的几点讨论[J],炭素技术,2011, 30(2): 17-19.
- [10]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.
- [11]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.
- [12]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.
- [13]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.
- [14]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.
- [15]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.
- [16]高雯雯,苏婷,闫龙等.负载锰活性炭对苯酚吸附性能的研究[J].非金属矿,2017,40(2):79-82.

[责任编辑 王军利]

## Adsorption of COD in Coking Wastewater on Hydrogen Peroxide Modified Activated Carbon

XIN Ying-juan, JIANG xu, Yu xue

( Research Institute of Energy and Chemical Industry, Xianyang Vocational & Technical College, Xianyang 712046 )

**Abstract:** The activated carbon (AC) which modified by hydrogen peroxide was used as adsorbent to remove COD from coking wastewater. Characterization of AC was performed using iodine adsorbed, cryogenic N<sub>2</sub> adsorption techniques, and Boehm titration; the properties of AC were studied. The effects of modification on the adsorption behaviors of coking wastewater onto ACs were researched. The removal rate was to reach 94.52% when 4g AC-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added into 50mL coking wastewater in 120 mins with shaking speed of 200 r/min at 308K. Both Langmuir and Freundlich model could describe equilibrium adsorption data better, and the kinetic study showed that the adsorption process was best fitted by the pseudo-second order kinetics model.

**Key words:** activated carbon; hydrogen peroxide; modification; coking wastewater