

褐煤及改性褐煤吸附处理含酚废水

张 崎, 曾丹林*, 刘胜兰, 朱涵庆, 赵 磊, 王光辉

(武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,
湖北 武汉 430081)

摘要:含酚废水是一种典型的有毒工业废水,利用褐煤处理含酚废水可降低处理成本。利用 KOH、浓 H_3PO_4 对褐煤进行改性来提高其吸附能力,并考察了吸附温度、苯酚溶液 pH 等对褐煤处理苯酚效果的影响。确定了苯酚的最佳吸附条件,并对褐煤吸附苯酚的机理进行了研究。

关键词:褐煤;吸附;苯酚;废水

中图分类号:TQ424.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0088-04

Adsorption treatment of phenolic wastewater using lignite and modified lignite

ZHANG Qi, ZENG Dan-lin*, LIU Sheng-lan, ZHU Han-qing, ZHAO Lei, WANG Guang-hui

(College of Chemical Engineering and Technology, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Phenol wastewater is a kind of typical and toxic industrial wastewater. The treatment of phenolic wastewater using lignite can reduce the cost. In this paper, the modified lignite treated by KOH and H_3PO_4 can improve the adsorption capacity of lignite. The effects of adsorption temperature and pH of mimic phenolic solutions on phenol removal are investigated. The results show that the best adsorption conditions are determined. The sorption mechanism of lignite is discussed as well.

Key words: lignite; adsorption; phenol; wastewater

随着我国工业经济的发展,我国每年排放的含酚类废水大约有 $8 \times 10^8 m^3$ ^[1],因此,水污染的治理迫在眉睫。目前,很多工厂的排放水都经过了一定处理,但某些有毒、有害物质,如苯酚,始终难以达到国家排放标准^[2]。如何经济有效地处理含酚废水一直是环境保护的难点。常见的废水处理工艺有电化学法^[3]、氧化法^[4]、AB法^[5]等,然而大多成本较高,难以在工业处理中广泛应用,因此选择工艺简单、成本低廉的吸附法是当今比较高效的方法。

褐煤是煤化程度最低的煤种,其资源丰富,总量约占我国煤炭总量的 13%^[6]。目前,我国褐煤主要用于燃烧发电,没有完全发挥其自身的附加值。褐煤具有密度低、比表面积大^[7]、富含腐植酸等特点^[8],是一种很好的吸附剂。可被用作吸附剂除去一些重金属离子、有机物等,但效果并不是特别理想,所以可通过对褐煤改性来提高其吸附能力^[9]。

笔者利用褐煤活性炭的吸附特性来处理含酚废

水,并对褐煤进行适当改性提高其吸附能力。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

褐煤(100目);苯酚,国药集团化学试剂有限公司生产;浓盐酸,信阳市化学试剂厂生产;浓磷酸,天津市天力化学试剂有限公司生产;氢氧化钾,国药集团化学试剂有限公司生产;4-氨基安替比林,天津市北联精细化学品开发有限公司生产;铁氰化钾,国药集团化学试剂有限公司生产;氯化铵,河南焦作市化工工厂生产;氨水,武汉市恒大化工厂生产。以上试剂均为分析纯。

721型分光光度计,上海精科生产;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,上海东玺制冷仪器有限公司生产;101-2A电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司生产;AL204电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司生产;Vertex 70红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;SHZ-D(III)循环水真空泵,河南省予华仪器有限公司生产。

收稿日期:2014-06-27

基金项目:国家自然科学基金(21473126);湖北省教育厅基金项目(B2014094);湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室开放基金项目(WKDM2013010)

作者简介:张崎(1991-),男,硕士生,2873954039@qq.com;曾丹林(1977-),男,博士,副教授,主要从事环境友好型固体酸催化材料,以及清洁能源和固体废弃物资源化利用的研究,通讯联系人,+86 27 68862181,zdanly@163.com。

1.2 标准曲线的绘制

分别移取 100 mg/L 的苯酚溶液 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 于 6 只容量瓶中,加水定容至 50 mL,加 0.5 mL 缓冲溶液,1.0 mL 4-氨基安替比林,混匀,再加 1.0 mL 铁氰化钾溶液^[10],充分混匀后,密封放置 10 min。然后将溶液移入 1 cm 比色皿中,在 510 nm 波长处,以蒸馏水为参比,测量吸光度。以吸光度为纵坐标,苯酚浓度为横坐标作图,即得苯酚标准曲线。得出标准方程为 $y = 0.1418x + 0.0392$, $R^2 = 0.9970$ 。

1.3 实验流程

将煤样在 100℃ 下烘干。在室温下,称取 1 g 煤样,置于 100 mL 的烧杯中。取质量浓度为 1 000 mg/L 的苯酚溶液于 100 mL 烧杯中,将混合物充分搅拌一定时间,然后进行离心,取出离心液用 721 型分光光度计进行检测。其主要实验流程如图 1 所示。

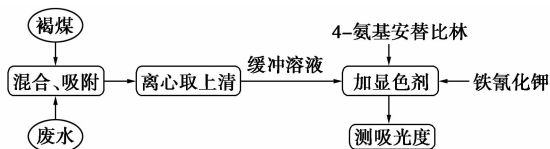


图 1 实验流程

1.4 改性褐煤的制备

称取一定质量的原褐煤,并向其中加入氢氧化钾进行混合(质量比为 1:3)。加入适量蒸馏水调成糊状,分别装入 3~4 个坩埚后,放入马弗炉中焙烧一定时间后,取出用蒸馏水洗至中性烘干即可^[11]。

称取一定质量褐煤并与浓磷酸在质量体积比为 1:2 下进行混合,搅拌均匀,放入马弗炉中焙烧一段时间,取出用蒸馏水洗至中性,烘干。

为表述方便,文章中分别用 L0、L1 和 L2 表示为未改性褐煤(即原褐煤)、KOH 改性褐煤和浓 H_3PO_4 改性褐煤。

1.5 吸附性能实验

准确称取一定量的样品褐煤样(L0、L1 和 L2),分别量取一定量的苯酚溶液于烧杯内,将烧杯置于 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器内一段时间后,离心取上清液测定吸附后苯酚的浓度,煤样对苯酚的吸附量及吸附率分别为:

$$\text{吸附量} = [(c_1 - c_2) \times v] / m$$

$$\text{吸附率} = [(c_1 - c_2) / c_1] \times 100\%$$

式中, c_1 为初始质量浓度, mg/L; c_2 为吸附后质量浓度, mg/L; m 为褐煤用量, g。

2 结果与讨论

2.1 褐煤样的性质表征

2.1.1 褐煤酸量

采用 Boehm 滴定法^[12-13]测定褐煤改性后表面官能团的变化,滴定分析如表 1 所示。

表 1 褐煤样 Boehm 滴定

样品	总酸的质量	羧基的质量	内酯基的质	酚羟基的质
	摩尔浓度/ (mmol·g ⁻¹)	摩尔浓度/ (mmol·g ⁻¹)	量摩尔浓度/ (mmol·g ⁻¹)	量摩尔浓度/ (mmol·g ⁻¹)
L0	2.444	0.823	0.290	0.871
L1	2.130	0.992	0.654	0.097
L2	4.066	1.162	1.694	0.677

由表 1 可知,褐煤表面有许多含氧官能团,经过 2 次改性,褐煤表面的羟基和内酯基等官能团明显增多,这些酸性官能团的增加可使褐煤具有良好的亲水性和很强的阳离子交换性,增加了褐煤的极性,有利于增强褐煤对极性物质的吸附性能。

2.1.2 FTIR 结果和讨论

3 种褐煤样的红外检测对比图如图 2 所示。

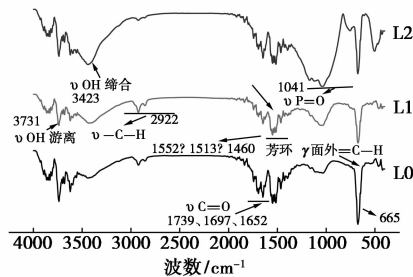


图 2 不同改性条件所得褐煤红外检测对比图

从图 2 可以看出,在 3 700~3 600 cm^{-1} 处有非缔合的—OH 伸缩振动峰,表明褐煤中含有游离态的—OH,这是由于褐煤中存在很多羟基。经 KOH 改性后,L1 的红外谱图变化不大,在 2 922 cm^{-1} 处的—CH₂—振动和 665 cm^{-1} 处芳环上的 C—H 发生了较小变化,这是由于褐煤在与 KOH 高温煅烧过程中,将褐煤表面原来旧的官能团破坏且增大了褐煤的孔径,然后在水洗过程中,新的含氧官能团与褐煤结合。相比老的官能团,新官能团极性更强,在一定程度上可以提高褐煤吸附性能。经浓磷酸改性后,L2 的红外谱图发生明显变化,在 3 423 cm^{-1} 处,因为分子间 O—H 的缔合作用形成羧基,使 O—H 伸缩振动频率移向低频 3 423 cm^{-1} 处,谱带变宽。且在 1 697 cm^{-1} 左右处出现了三处波形,这是对应内

酯基和羧基中 C=O 的振动吸收峰。在 $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 P=O 的伸缩振动,这说明浓磷酸改性引入了新的官能团,改性非常地成功。

2.1.3 XRD 结果和讨论

原褐煤和改性褐煤的 XRD 对比图如图 3 所示。从图 3 中可以看到,3 种褐煤均在 2θ 为 25° 出现 1 个明显衍射峰,该峰为碳 002 峰,说明改性并不能根本改变褐煤本身的微晶结构。经 KOH 改性的褐煤 L1,其表面杂质峰均消失,说明杂质在改性中被去除;经浓 H_3PO_4 改性的褐煤 L2,在 2θ 为 $15 \sim 30^\circ$ 出现了许多峰值,这是由于引入了新的官能团。

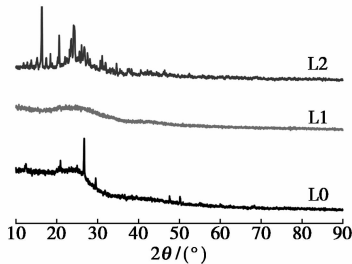


图 3 不同改性条件所得褐煤 XRD 对比图

2.2 结果与讨论

2.2.1 吸附温度对褐煤吸附性能的影响

准确移取 30 mL 1 000 mg/L 的苯酚标准溶液,分别加入 1 g 煤样 L0、L1 和 L2,在不同温度下摇匀后搅拌 1 h。用分光光度法测其残液吸光度,计算相应吸附率。温度对 3 种褐煤吸附率的影响如图 4 所示。

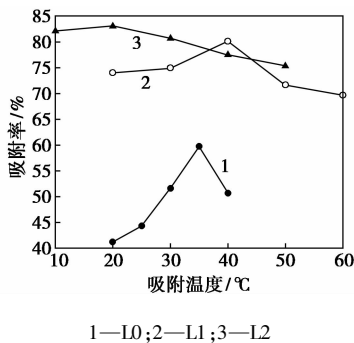


图 4 吸附温度与吸附率关系

由图 4 可以看出,褐煤 L0、L1 和 L2 的最佳吸附温度分别为 35°C 、 40°C 和 20°C ,且 3 种褐煤吸附率均随温度增加呈先增大后减小趋势,这是由于褐煤吸附苯酚是 1 个单分子层吸附,随着温度升高,吸附过程中的范德华力不稳定,发生了解吸^[14]。因此可以推测褐煤吸附苯酚的过程是伴随物理化学吸附的放热反应。

2.3 pH 对褐煤吸附性能的影响

准确移取 30 mL 1 000 mg/L 的苯酚标准溶液,分别加入 1 g 煤样 L0、L1 和 L2,在各自最佳吸附温度下摇匀后搅拌 1 h。用分光光度法测其残液吸光度,计算相应吸附率。pH 与吸附率的关系如图 5 所示。

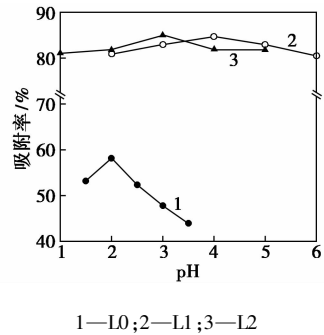


图 5 pH 与吸附率关系

由图 5 可以看出,L0、L1 和 L2 的最佳吸附率 pH 分别为 2.0、4.0 和 3.0,且 3 种褐煤对苯酚的吸附率在最佳吸附 pH 前一直增大,在最佳吸附 pH 后急剧降低。原因是褐煤中含有大量的腐植酸,腐植酸上具有许多酸性基团,在 pH 较低的时候,有利于酸性官能团对苯酚的吸附;当溶液 pH 发生变化后,褐煤内的腐植酸溶出到溶液中^[15],且褐煤表面的酸性基团将被碱中和,改变了褐煤表面的荷电状态^[16],使褐煤的吸附能力发生改变。且随着 pH 升高,腐植酸物质的极性增大会改变其结构,并影响其对苯酚的吸附能力^[17]。

2.4 吸附时间对褐煤吸附苯酚的影响

准确移取 30 mL 1 000 mg/L 的苯酚标准溶液,分别加入 1 g 的煤样 L0、L1 和 L2,在各自最佳温度和 pH 条件下混合后搅拌 1~6 h。用分光光度法测其残液吸光度,计算相应吸附率。吸附时间与吸附率的关系如图 6 所示。

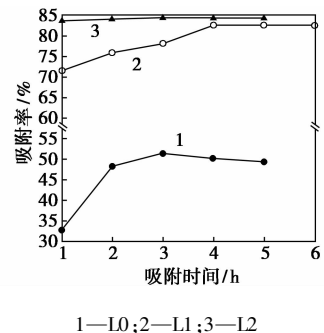


图 6 吸附时间对原褐煤及改性褐煤吸附率的影响

由图6可知,在一定时间范围内,吸附时间越长,吸附率越大。当L0、L1和L2对苯酚分别吸附3、4 h和3 h后,吸附饱和达到平衡,即达到最佳吸附时间。可以发现,与原褐煤相比,改性褐煤吸附能力更强。这是由于L1在KOH作用下,孔径被扩大,在相同吸附时间内,更多的苯酚分子可以进入到内孔进而增强了原褐煤的吸附能力;而L2在浓磷酸作用下,由于增加了更多的新极性基团(如P=O)而增强了褐煤对苯酚的吸附。

2.5 苯酚用量与褐煤吸附的影响

准确移取3组1 000 mg/L的苯酚标准溶液20、30、40、50 mL和60 mL,每组分别加入1 g的煤样L0、L1和L2,在各自最佳温度和pH条件下混合后搅拌3、4 h和3 h。用分光光度法测其残液吸光度,计算相应吸附率。苯酚用量对褐煤吸附的影响如图7所示。

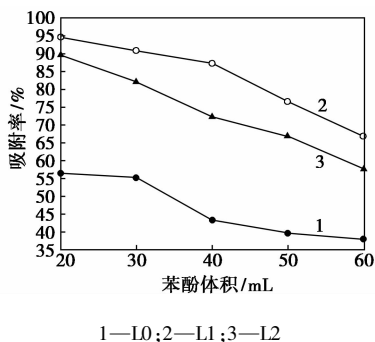


图7 苯酚体积与褐煤的吸附关系

由图7可以看出,随着苯酚体积的增加,3种褐煤对苯酚的吸附率均逐渐减小。为了比较3种褐煤的吸附能力并考虑成本等因素,实验中均取30 mL苯酚。因此,在实际处理苯酚废水中,可根据废水的体积来确定合适的褐煤用量。

3 结语

(1)用KOH和浓 H_3PO_4 处理褐煤可以使改性后的褐煤具有更大的比表面积和更多的活性吸附位点,吸附能力已超过原褐煤1倍以上。

(2)在一定温度下,褐煤L0、L1和L2对苯酚的吸附平衡时间分别为3、4 h和3 h。在一定pH的范围内,褐煤L0、L1和L2随pH增大而增大,而pH大于一定值后吸附率开始下降。这是由于pH升高,中和了褐煤表面的酸性基团,改变了褐煤的荷电状态,因此褐煤L0、L1和L2对苯酚的最佳吸附pH分别为2、4和3。当褐煤用量一定时,随着苯酚用量

的增大,吸附率逐渐减小。因此在实际处理苯酚废水中,褐煤的用量和苯酚用量比应选取最佳值,以便达到最佳去除效果。

(3)我国褐煤存储量大、分布广、品种多,研究褐煤吸附苯酚的能力有利于今后吸附更多的污染物,因此具有很高的环保经济价值。

参考文献

- [1] 崔咏梅,赵风云,刘彦华,等.褐煤热萃取残渣处理含酚废水[J].河北科技大学学报,2013,34(1):40-43.
- [2] 郑玉建,张杰,依不拉音.微生物在水体重金属污染治理中的应用[J].国外医学(医学地理分册),2006,27(1):39-41.
- [3] Rodgers James D, Bunce Nigel J. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives [J]. Water Research, 2001, 35(9):2101-2111.
- [4] 郭新超,周军,黄永勤,等.物化法处理炸药废水研究进展[J].工业给排水,2001,27(7):45-49.
- [5] 王菊思,赵丽辉,匡欣,等.某些芳香化合物生物降解性的研究[J].环境科学学报,1995,15(4):406-415.
- [6] 赵振新,朱书全,马明杰,等.中国褐煤的综合优化利用[J].洁净煤技术,2008,14(1):28-29.
- [7] 易荣.褐煤热解过程孔隙结构研究[J].内江科技,2013,34(5):23-25.
- [8] 周俊,宗志敏,魏贤.褐煤中可溶有机质的分离和检测研究进展[J].化工进展,2013,32(9):2085-2090.
- [9] 郝娇,魏铭泉,孔样波,等.改性褐煤活性炭吸附TNT红水溶液的实验研究[J].高新技术,2010,(32):14-16.
- [10] 蔡裕丰,吴春妍.4-氨基安替比林直接光度法测定污水中高浓度挥发酚[J].干旱环境监测,2012,26(1):59-62.
- [11] 黄镇,马正飞,刘晓勤.活性炭孔结构的混合碱改性[J].南京工业大学学报,2012,34(3):51-55.
- [12] Issa I Salame, Teresa J Bandosz. Study of water adsorption on activated carbons with different degree of surface oxidation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 210(2):367-374.
- [13] 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,2011,2(30):17-19.
- [14] 辛颖.菲在泥炭、褐煤和有机粘土复合物上的吸附行为研究[D].天津:南开大学,2009.
- [15] 许端平,诸海艳,石萍.褐煤对废水中酸性红B的结合吸附作用研究[J].安全与环境学报,2011,11(6):35-38.
- [16] Compton R G, Eklund J C, Page S D, et al. Voltammetry in the presence of ultrasound: Mass transport effects [J]. Electronic Chemistry, 1996, 26(8):775-784.
- [17] Schlautman M A, Morgan J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27:961-969. ■