

金属有机骨架材料在吸附分离 CH₄/N₂ 中的研究进展

任新宇^{1,2}, 孙天军¹, 胡江亮^{1,2}, 王树东^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室, 催化基础国家重点实验室, 辽宁大连116023; 2. 中国科学院大学, 北京100049)

摘要: 简单介绍了金属有机骨架材料的发展, 主要从甲烷选择型 MOF 吸附剂、氮气选择型 MOF 吸附剂 2 个方面综述了金属有机骨架材料在 CH₄/N₂ 分离中的研究进展, 并对 MOFs 吸附剂与传统吸附剂的 CH₄/N₂ 分离性能进行了比较, 同时展望了 MOFs 吸附剂在低品质煤层气脱 N₂ 过程的应用前景。

关键词: 金属有机骨架材料; 吸附分离; 甲烷; 氮气; 煤层气

中图分类号: TQ028.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0023-05

Development of metal-organic frameworks in adsorptive separation of CH₄/N₂

REN Xin-yu^{1,2}, SUN Tian-jun¹, HU Jiang-liang^{1,2}, WANG Shu-dong^{1*}

(1. Dalian National Laboratory for Clean Energy, State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The development of metal-organic frameworks is briefly introduced. The studies on MOFs for the separation of CH₄/N₂ are mainly reviewed from the aspects of methane-selective and nitrogen-selective MOF adsorbents. The MOF adsorbents are compared with the traditional adsorbents as well. In the end, the prospects of upgrading the coal-bed methane by pressure swing adsorption using MOFs as adsorbents are proposed.

Key words: metal-organic frameworks; adsorptive separation; methane; nitrogen; coal-bed methane

金属有机骨架材料 (metal-organic frameworks, MOFs) 是由金属离子与含羧酸、含氮、含磷等有机配体通过自组装配位连接而成的具有丰富孔道的多维网状结构材料。经过近 20 多年的发展, MOFs 的研究从早期的新材料的设计、开发逐渐发展到功能化修饰、性能应用等方面^[1-2]。目前, MOFs 材料的研究集中于催化、气体存储与分离、传感器、生物载药等领域的开发与优化, 主要的研究单位有美国的 O. M. Yaghi、Hong-Cai Zhou、Jeffrey R. Long, 法国的 Gérard Férey, 日本的 Susumu Kitagawa, 中国的陈小明、裘式纶等课题组以及 BASF 公司^[3-5]。MOFs 材料具有密度小、比表面积大、孔径均一、表面性质可调等优点, 在气体吸附分离领域得到普遍关注, 是近年来发展较快的新型多孔吸附剂^[5]。

天然气是当今国际公认的低碳洁净能源, 而非常规天然气作为其中的重要组成部分备受各国关注, 积极开发利用非常规天然气也是我国最重要的能源发展战略之一。我国煤层气储量丰富, 具有极大的开发利用潜力, 但是矿井众多、地质情况复杂、

煤层透气性较差等因素导致当前的煤层气开采主要以井下抽放为主。这种煤层气中 CH₄ 浓度较低, 往往直接排空, 造成了大量的资源浪费和环境污染^[6]。因此, 对抽放煤层气中 CH₄ 进行浓缩净化, 提高其综合利用价值具有重大意义。然而, 此类煤层气的脱氮工艺已成为制约其大规模开发的瓶颈, 即煤层气浓缩净化的难点在于 CH₄/N₂ 的高效分离。CH₄ 与 N₂ 因其物理性质极为接近而极难分离, 如何有效分离 CH₄/N₂ 是气体吸附分离领域最具有挑战性的工作之一^[7]。实现 CH₄/N₂ 的高效分离是有效利用煤层气、提高天然气产量、保障国家能源安全的重要研究方向。

目前报道的 CH₄/N₂ 分离方法主要有深冷法、膜分离法、吸收法以及吸附法。其中, 变压吸附 (pressure swing adsorption, PSA) 技术因其工艺简单、投资少、高效节能而使得分离提纯 CH₄ 变得更为经济有效。采用 PSA 技术分离 CH₄/N₂ 的关键在于吸附剂的分离性能。传统的吸附剂如活性炭、硅胶、碳

收稿日期: 2014-07-16; 修回日期: 2014-11-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21476231); 国家“863”计划基金资助项目 (2009AA050902)

作者简介: 任新宇 (1987-), 男, 博士生, 研究方向为煤层气的提浓和净化; 王树东 (1965-), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为能源与环境相关基础研究和应用开发, 通讯联系人, 0411-84379052, wangsd@dicp.ac.cn。

分子筛、沸石等因其 CH_4/N_2 的分离因子低(一般 <3),不能真正满足 CH_4/N_2 高效吸附分离的工业需求,因而新型吸附剂的研发一直备受关注^[8]。金属有机骨架材料与传统多孔材料相比,最显著的优势在于可以通过对孔道大小、形状和表面化学性质调控,从而改变其吸附性能和选择性。因此,MOFs 材料的发展为 CH_4/N_2 这一极难分离体系的高效分离带来新的契机,是一类极具发展前途的高效吸附分离材料^[5]。

根据吸附分离的原理不同,金属有机骨架材料可分为 2 类:一类是甲烷选择型吸附剂,此类吸附剂对 CH_4 的吸附作用力更强,吸附量更大,其吸附分离是基于平衡吸附原理进行的,一般用作低甲烷含量的煤层气提浓;第二类是氮气选择型吸附剂,此类材料优先吸附 N_2 ,其吸附分离是基于动力学效应或位阻效应进行的,对高浓度煤层气的甲烷富集更具有经济性。

1 甲烷选择型 MOF 吸附剂

CH_4 和 N_2 同为非极性分子, CH_4 的极化率大于 N_2 ,从而使得 CH_4 在多数多孔 MOFs 材料中优先被吸附。 Cu-BTC 、 Al-BDC 、 MOF-5 和 ZIF-8 是 4 种具有代表性的、研究最为广泛的 MOFs 材料,也是 BASF 公司已经工业化的几种多孔材料,在 CH_4/N_2 的吸附分离方面有较多报道。

Cu-BTC 又名 HKUST-1 、 MOF-199 或 $\text{Basolite}^{\text{®}} \text{C300}$,是由 Cu^{2+} 与均苯三甲酸配位聚合而成的具有八面体三维结构的多孔晶体材料。 Cu-BTC 的具体骨架结构是首先由 4 个 BTC 单元通过 6 个二聚铜单元连接而成具有 Pocket 状的次级结构单元, Pocket 之间相互连接进一步构成包含空腔的三维结构。 Cu-BTC 的主孔道由空腔之间连通而成,其正方形交叉孔的孔径为 $9 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$, Pocket 通过 4.6 \AA 的三角形孔道与空腔连通^[9]。 Cu-BTC 骨架结构中 Cu^{2+} 配位不饱和,完全活化后具有暴露的铜离子极性吸附位点,对 CO 等极性分子和 CO_2 等具有较大四极距的非极性分子具有较强的吸附。Wang 等^[10]系统地测量了 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO_x 、 CH_4 等气体在 Cu-BTC 上的吸附等温线。根据亨利系数之比, CH_4/N_2 的理想分离选择性为 3.68,与活性炭相当。Liu 等^[11]采用分子模拟的方法计算并比较了 Cu-BTC 与其他 6 种 MOFs 材料(MIL-47-V 、 IRMOF-1 、 IRMOF-12 、 IRMOF-14 、 IRMOF-11 、 IRMOF-13)在

298 K、0~2.0 MPa 下对 CO_2/N_2 和 CH_4/N_2 的分离选择性。结果显示, Cu-BTC 、 MIL-47-V 、 IRMOF-11 、 IRMOF-13 的选择性为 2.5~5.0,而 IRMOF-12 和 IRMOF-14 的选择性均低于 2.5。

Al-BDC 又名 MIL-53-Al 或 $\text{Basolite}^{\text{®}} \text{A100}$,是以 Al^{3+} 为中心,通过与对苯二甲酸配位连接而成的八面体结构,具有优良的气体吸附性能。研究发现, Al-BDC 具有 $8.5 \text{ \AA} \times 8.5 \text{ \AA}$ 的一维孔道,同时其三维骨架具有柔性结构,吸附气体后其孔径会发生一定程度的改变,具有“呼吸效应”,在 CO_2/CH_4 的分离方面引起关注^[12-13]。Rallapalli 等^[13]测量了 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 N_2 、 O_2 和 Ar 在 MIL-53-Al 上的吸附等温线,发现 MIL-53-Al 对 CO_2 有较强的吸附能力,吸附强弱顺序为 $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO} > \text{N}_2 > \text{Ar} > \text{O}_2$,其中 CH_4/N_2 的理想选择性为 2.7。Möllmer 等^[14]研究了不同温度下在 $\text{Basolite}^{\text{®}} \text{A100}$ 和 $[\text{Cu}(\text{Me-4py-trz-ia})]$ 这 2 种微孔 MOFs 上 CH_4 和 N_2 的吸附性能。通过静态吸附法测定了 CH_4 和 N_2 的单组分和不同组成的双组分吸附等温线,从而得到了在 298 K 下 CH_4/N_2 的分离因子分别为 3.4~4.4 和 4.0~4.4。

MOF-5 (IRMOF-1)是 $\text{IRMOF-}n$ 系列中最典型的 MOF 材料,由 Zn^{2+} 与对苯二甲酸配位络合而成,其三维骨架结构是由 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 四面体与 $[\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2]^{2-}$ 通过八面体形式连接而成。 MOF-5 是立方晶体,孔径为 11.2 \AA ,比表面积高达 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$,具有丰富的孔隙,在储氢和储甲烷方面有良好的性能。Saha 等^[15]对比了 MOF-5 和 MOF-177 2 种大孔容 MOFs 与 5A 分子筛对 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 和 N_2 的吸附平衡和动力学,发现 MOF-5 、 MOF-177 和 5A 分子筛对 CH_4/N_2 的理想选择性分别为 1.13、4.00 和 0.94。虽然 2 种 MOFs 对 CH_4 的吸附量较大,利于甲烷储存,但是在 CH_4/N_2 的选择性分离方面的优势不明显。

类沸石咪唑脂骨架材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)是由金属离子与咪唑及其衍生物通过桥连组装而形成的具有类沸石结构的配位聚合物。ZIFs 材料由于具有较小的窗口开孔和较大的孔容,是优异的 CO_2 选择性吸附剂,在 CH_4/N_2 分离方面选择性较低^[6,16-17]。其中 ZIF-8 又称 $\text{Basolite}^{\text{®}} \text{Z1200}$,作为 ZIFs 材料的典型代表,是由 Zn^{2+} 与 2-甲基咪唑配位连接而成,其骨架结构中每个 Zn 与 4 个甲基咪唑环上 N 原子配位,形成 ZnN_4 四面

体团簇, ZnN₄ 团簇进一步通过 2-甲基咪唑环连接成方钠石型拓扑结构。ZIF-8 的最大笼半径为 11.6 Å, 六元环窗口通道孔径为 3.4 Å, 其比表面积高达 1 900 m²/g。当温度为 303 K 时, ZIF-8、ZIF-69 和 ZIF-76 的 CH₄/N₂ 理想选择性分别为 2.8、3.08 和 1.19^[16]。胡江亮等^[6]以三乙胺为导向剂, 水为溶剂优化了 ZIF-8 的制备方法, 并采用固定床动态吸附法和反相气相色谱法考察了 ZIF-8 的 CH₄/N₂ 吸附分离性能和热力学参数, 并与活性炭、5A、13X 分子筛进行了对比。结果显示, 在 298 K、0.1~0.9 MPa 下, ZIF-8 的 CH₄/N₂ 分离因子为 2.0~3.5, 与活性炭相当, 高于 5A (1.5~2.0) 和 13X (1.5~2.5) 的选择性。Liu 等^[18]采用 GCMC 模拟得到 298 K 下, ZIF-68 和 ZIF-69 的 CH₄/N₂ 的分离因子在 3~4, 但是该理论值高于实验测定值。Banerjee 等^[19]通过控制孔径和表面官能团制备了一系列 ZIFs 材料以提高其 CO₂ 的选择性吸附。根据其报道的 CO₂、CH₄ 和 N₂ 的吸附等温线数据, 可以推测材料对 CH₄/N₂ 分离的理想选择性。结果显示, ZIF-78、ZIF-81、ZIF-79、ZIF-69、ZIF-68、ZIF-82、ZIF-70 的孔径从 7.1 Å 到 15.9 Å 依次增大, 而 CH₄/N₂ 分离选择性却依次下降, 从 2.70 降低到 1.70, 因此孔径的增大对 CH₄/N₂ 的分离是不利的。根据吸附势理论, 吸附剂中超微孔 (<7 Å) 所占孔容越大, 对特定气体分子的吸附量越大, 对吸附分离越有利。因为接近气体分子大小的超微孔内壁产生的吸附势场会相互叠加, 形成超孔壁效应, 导致内壁与气体分子的作用力显著增大, 进而提高吸附分离性能^[7,14,20]。

Bhunia 等^[21]以三氮杂苯基为配体合成了一系列超微孔多孔共价骨架材料 (porous covalent triazine-based framework, PCTF), 并测定了 H₂、CO₂、N₂ 和 CH₄ 的单组分吸附等温线, 通过理想吸附溶液理论得到 273 K 下 CO₂/N₂、CO₂/CH₄ 和 CH₄/N₂ 的理想选择性分别为 14~41、5~7 和 3~6。实验中还发现, 虽然此类吸附剂的 CH₄/N₂ 分离选择性较高, 但对 CH₄ 的吸附量却较低, 这对实际的分离过程是不利的。PSA 分离过程中的吸附剂不仅需要具有高的吸附选择性, 而且需要具有合适的吸附容量^[7]。

此外, 一些 MOFs 材料具有柔性结构, 在一定的条件下其孔道结构发生变化, 对气体产生独特的吸附性能。Kitaura 等^[22]采用 2,5-二羟基苯甲酸 (2,5-dihydroxybenzoic acid, Hdhbc) 和 4,4'-联吡啶 (4,4'-bipyridine, 4,4'-bpy) 作为双配体合成了新型

金属有机骨架材料 [Cu(dhbc)₂(4,4'-bpy)]·H₂O。该 MOF 材料所具有的穿插骨架结构使其呈现柔性特征, 如图 1 所示, 在 298 K、<3.5 MPa 下, 只对 CO₂ 和 CH₄ 有较大的吸附量, 而对 N₂ 和 O₂ 几乎没有吸附, 当压力增大到 5 MPa 时, N₂ 分子才能进入 MOF 孔道中。在此基础上, Yang 等^[23]详细研究了温度分别为 298、273、203 K 下 [Cu(dhbc)₂(4,4'-bpy)] 对 CO₂、CH₄ 和 N₂ 的吸附性能。随着温度的降低, [Cu(dhbc)₂(4,4'-bpy)] 对 N₂ 吸附的“分子门”打开压力降低。当压力为 0.1 MPa, 温度为 203 K 时, [Cu(dhbc)₂(4,4'-bpy)] 对 CH₄ 的吸附量为 80.2 cm³/g, 而对 N₂ 的吸附量只有 1.9 cm³/g, 吸附量之比高达 42, 表现出独特的吸附选择性。但是, 在常温下该吸附剂对 CH₄、N₂ 的吸附量之比只有 2.2, 分离性能严重下降, 而维持高耗能的低温操作是不经济的, 因此开发常温下具有高的 CH₄/N₂ 吸附选择性的吸附剂仍然是一个挑战。

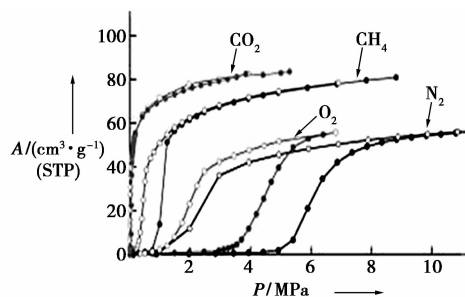
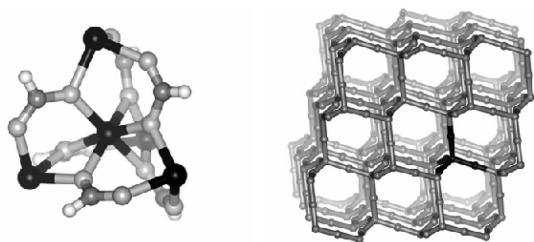


图 1 [Cu(dhbc)₂(4,4'-bpy)]·H₂O 在 298 K 时对 N₂、CH₄、CO₂ 和 O₂ 的吸脱附曲线

[M₃(HCOO)₆] 是以 HCOO⁻ 为配体与金属离子络合形成的多孔甲酸骨架材料, 其结构是以 MM₄ 四面体为节点的金刚石骨架, 具有 5~6 Å 的超微孔。如图 2 所示。骨架中每个 MM₄ 四面体由处于中心的 M 金属离子通过 6 个位于四面体边的 HCOO⁻ 与 4 个位于顶点的 M 以 syn-anti 或者 syn-syn 的配位方式连接^[24]。[M₃(HCOO)₆] 骨架结构中的开放孔道呈六角形, 该孔道表面由 C-H 和 O 原子交替排列, 同时 6 个 HCOO⁻ 的取向不同导致 b 轴方向的孔道呈“之”字形延伸^[25]。多重的配位方式和特殊的孔道性质导致了其骨架结构具有优异的电子传输能力和特殊的极性势场, 对 CH₄/N₂ 的选择性分离产生积极的影响。通过 CH₄、N₂ 在 [M₃(HCOO)₆] (M = Ni, Co) 上的单组分吸附和双组分穿透分离实验发现, 在 298 K、0~1 MPa 下, [Ni₃(HCOO)₆] 和 [Co₃(HCOO)₆] 的 CH₄/N₂ 分离

因子分别高达 6.0~6.5 和 5.1~5.8, 是活性炭的 2 倍^[26]。优良的分选性能使 $[M_3(HCOO)_6]$ 在采用 PSA 法富集低浓度煤层气甲烷的过程中具有潜在的应用价值。

(a) MM_4 四面体

(b) 多孔骨架结构

图 2 $[M_3(HCOO)_6]$ 的结构表 1 MOFs 材料与其他吸附剂的 CH_4/N_2 分离选择性对比

吸附剂	选择性 α_{CH_4/N_2}	吸附剂	选择性 α_{CH_4/N_2}
$[Ni_3(HCOO)_6]$	6.0~6.5	ZIF-79	2.5
$[Co_3(HCOO)_6]$	5.1~5.8	ZIF-81	2.4
Cu-BTC	2.9~3.1	ZIF-82	2.1
Al-BDC	3.8~4.8	ZIF-90	1.1
Basolite® A 100	3.4~4.4	UMCM-1	2.0
$[Cu(Me-4py-trz-ia)]$	4.0~4.4	活性炭	2.8~3.0
MIL-53-Al	2.7	BPL 活性炭	2.57
ZIF-8	2.0~3.5	β 分子筛	1.75~2.0
ZIF-68	2.2	5A 分子筛	1.9~2.2
ZIF-69	2.2~3.1	13X	1.5~2.5
ZIF-70	1.7	SAPO-34	2.4~3.0
ZIF-71	1.2	菱沸石	1.9
ZIF-78	2.7	硅胶	1.9

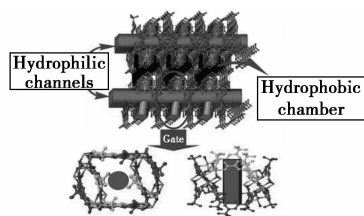
表 1 对比了传统的活性炭和沸石分子筛以及报道的 MOFs 材料在 CH_4/N_2 分离中的性能。通过比较其结构和分离性能可以发现, 活性炭的表面是非极性或非弱极性的, 且孔道复杂、孔径分布过宽, 导致其 CH_4/N_2 的选择性较低; 而沸石分子筛虽然孔道均一, 但由于表面暴露的带有负电荷的阴离子氧和孤立阳离子的存在使其骨架内具有较强的电场。相对于活性炭, 沸石分子筛对极化率更高的 CH_4 产生强吸附的同时, 对具有较高四极距的 N_2 的作用力也增强, 导致其平衡吸附选择性下降。因此, 多孔材料的骨架结构的极性势场过高或者过低都对 CH_4/N_2 的分离不利, 寻求一种孔道尺寸合适且极性势场适中的多孔材料成为 CH_4/N_2 高效分离的关键。在目前的 MOFs 材料中, Cu-BTC、Al-BDC、MOF-5、

ZIF-8 等 MOFs 材料显然均不符合这一条件, 而多孔甲酸骨架材料 $[M_3(HCOO)_6]$ ($M = Ni, Co$) 具有 5~6 Å 的超微孔, 同时配位方式的多样化和孔道性质的特殊性使其骨架结构具有优异的电子传输能力和适中的极性势场, 从而有利于 CH_4/N_2 的选择性分离。

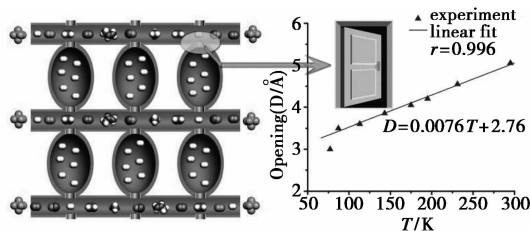
2 氮气选择型 MOF 吸附剂

相对于 CH_4, N_2 分子的尺寸小且四极距大, 在一些 MOFs 材料的孔道里扩散快, 甚至在孔道尺寸适合 (~3.7 Å) 的情况下, 只有 N_2 分子能够进入孔道而被吸附, CH_4 分子则被阻挡在孔道外。经研究发现, 一些具有柔性骨架结构的 MOFs, 在一定的条件下骨架结构可发生伸缩, 对 N_2 具有选择性吸附作用。

Ma 等^[27] 使用两性配体 5-叔丁基-1,3-间苯二甲酸 (bbdc) 和 Ni^{2+} 合成了筛孔连续可调的 MAMS-1 并将其用于气体分离。如图 3^[27] 所示, 该 MOF 材料骨架具有一定的弹性, 通过精确控制温度可连续调节其孔径在 2.9~5.0 Å 变化, 从而分离不同分子尺寸的混合气体, 表现出“分子门”效应。温度为 113 K 时, MAMS-1 的孔径为 3.7 Å 左右, 此时对 N_2 的吸附量为 2.4 mmol/g, 对 CH_4 的吸附量不足 0.7 mmol/g。



(a) MAMS-1 的结构



(b) MAMS-1 的选择性气体吸附和温度相关的分子门效应

图 3 MAMS-1 的结构及其分子门效应

Lee 等^[28] 通过对 M-MOF-74 ($M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, V^{2+}$) 模拟计算发现, V-MOF-74 骨架中开放的 V^{2+} 位点可能与 N_2 分子中不饱和的 π 轨道形成 π 络合作用, 从而选择性吸附分离 N_2/CH_4 。但是 V-MOF-74 的合成极其困

难,目前尚未成功,因此该结论还未被实际的分离实验所证实。

总之,MOFs材料因其结构多样、性质可调等优点使其在CH₄/N₂分离方面存在独特的优势,多数MOFs材料优先选择性吸附CH₄,以[Ni₃(HCOO)₆]和[Co₃(HCOO)₆]为代表的甲酸盐多孔骨架材料具有较高的CH₄/N₂分离选择性,而具有柔性结构的MAMS-1的“分子门效应”也为天然气选择性脱氮的研究带来新的思路,在煤层气甲烷提浓、天然气净化方面存在潜在的应用价值。

3 结论与展望

随着我国对天然气需求的不断加大和煤层气开采技术的不断进步,采用吸附分离工艺富集煤层气中甲烷、提升天然气品质将具有较广阔的应用前景。目前,采用变压吸附法分离甲烷氮气的关键在于高效吸附剂的开发。MOFs材料因其自身结构的独特性,具有比传统吸附剂更优良的CH₄/N₂分离选择性,从而为CH₄/N₂的高效分离提供了新的发展方向,也使MOFs材料具有更广阔的发展空间。总体来看,MOFs吸附剂在CH₄/N₂分离体系中的研究还相对较少,处于初始阶段。针对目前存在的问题,提出了今后的发展方向:①研究不同类型的MOFs材料的结构特点,结合CH₄和N₂的性质来选择高性能MOFs吸附剂;②针对不同的分离机理,借助分子模拟等手段定向设计具有优良分离性能的MOFs材料,实现高性能MOFs材料的可控制备;③提高已有的分离性能优良的MOFs材料的稳定性,开发PSA系统,优化工艺参数,为采用MOFs材料高效分离CH₄/N₂、富集低浓度煤层气甲烷的工业应用提供基础数据和科学依据。

参考文献

[1] Czaja A U, Trukhan N, Müller U. Industrial applications of metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1284 - 1293.

[2] Cohen S M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 970 - 1000.

[3] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444 - 1 - 1230444 - 12.

[4] Férey G, Serre C, Devic T, et al. Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(2): 550 - 562.

[5] Li J R, Sculley J, Zhou H C. Metal-organic frameworks for separa-

tions[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 869 - 932.

[6] 胡江亮, 孙天军, 任新宇, 等. ZIF-8 吸附剂上 CH₄/N₂ 的吸附分离性能与热力学性质[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(6): 754 - 760.

[7] Yang R T. Adsorbent: Fundamentals and applications[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.

[8] 杨江峰, 赵强, 于秋红, 等. 煤层气回收及 CH₄/N₂ 分离 PSA 材料的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 793 - 800.

[9] Chui S S. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n[J]. Science, 1999, 283(5405): 1148 - 1150.

[10] Wang Q M, Shen D, Bulow M, et al. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 55: 217 - 230.

[11] Liu B, Smit B. Comparative molecular simulation study of CO₂/N₂ and CH₄/N₂ separation in zeolites and metal-organic frameworks[J]. Langmuir, 2009, 25(10): 5918 - 5926.

[12] Loiseau T, Serre C, Huguénard C, et al. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration[J]. Chemistry—European Journal, 2004, 10(6): 1373 - 1382.

[13] Rallapalli P, Prasanth K P, Patil D, et al. Sorption studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53(Al)] [J]. Journal of Porous Materials, 2010, 18(2): 205 - 210.

[14] Möllmer J, Lange M, Möller A, et al. Pure and mixed gas adsorption of CH₄ and N₂ on the metal-organic framework Basolite® A100 and a novel copper-based 1,2,4-triazolyl isophthalate MOF[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(20): 10274.

[15] Saha D, Bao Z, Jia F, et al. Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1820 - 1826.

[16] Pérez-Pellitero J, Amrouche H, Siperstein F R, et al. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations[J]. Chemistry—European Journal, 2010, 16(5): 1560 - 1571.

[17] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. Science, 2008, 319(5865): 939 - 943.

[18] Liu B, Smit B. Molecular simulation studies of separation of CO₂/N₂, CO₂/CH₄, and CH₄/N₂ by ZIFs [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(18): 8515 - 8522.

[19] Banerjee R, Furukawa H, Britt D, et al. Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11): 3875 - 3877.

[20] Do D D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics[M]. London: Imperial College Press, 1998.

[21] Bhunia A, Boldog I, Möller A, et al. Highly stable nanoporous covalent triazine-based frameworks with an adamantane core for carbon dioxide sorption and separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(47): 14990 - 14999.

要为萘、蒽、菲及其衍生物,酚类主要为苯酚、甲酚、二甲酚等。国外研究煤炭地下气化有机污染物组分与此相似^[6-7]。本文中对烟煤地下气化模拟实验发现,地下气化对地下水的有机污染物可达100余种,且多为脂肪烃、多环芳烃、酚和苯及其衍生物等。地下水有机污染的处理有物理法、化学法、水力法、抽出处理法及生物修复法,其中原位生物修复技术处理好、环境影响小、费用低,被认为是最有前途的地下水污染修复方法。所使用的菌种可以是地下水环境中原有细菌、外来菌种或基因工程菌,处理方法也分为好氧处理和厌氧处理^[8]。因此,地面气化及焦化废水的微生物处理方法对处理煤炭地下气化造成的地下水有机污染具有借鉴意义。

2 地面气化、焦化废水的生物处理技术

2.1 生物强化技术

生物强化技术是向生物处理系统中投加具有特定功能的微生物,增强对目标污染物的降解能力,在煤化工废水处理中得到广泛应用。

朱顺妮等^[9]分离出1株能以喹啉为唯一碳源、氮源、能源生长的菌株QL2。该菌株在喹啉初始浓度150 mg/L时,经8 h将喹啉完全降解,14 h内总有机碳(TOC)去除率达70%。QL2还能降解苯酚、邻苯二酚、萘、吡啶、吡啶等有机物。

Chen等^[10]用内生真菌 *Phanerochaete liquidambari* 降解氮杂环吡啶,研究显示以吡啶为唯一碳源、氮源,吡啶最佳质量浓度为100 mg/L时,经120 h吡啶降解率为41.7%;当增加外源物质(植物凋落物)时,吡啶降解率在60 h内达到99.1%。

Geng等^[11]以活性污泥为菌源,分离出1株醋酸钙不动杆菌EDP3,可降解苯酚、苯、乙苯等有机物。最适生长温度为25℃,可降解1 000 mg/L的含酚废水。国内外对苯酚及酚类降解菌的筛选进行了

大量研究,得到多种高效微生物资源,如类产碱菌(*Alcaligenes faecalis*)、根瘤菌(*Rhizobium*)、长矛杆菌(*Funalia trogii*)、芽孢杆菌(*Bacillus brevis*)、假单胞菌(*Pseudomonas*)、恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)等^[12-17]。

2.2 固定化微生物技术

固定化微生物技术是通过化学或物理手段将游离微生物固定在载体上,以提高微生物密度并保持其活性。其优点在于可选择性地固定优势菌种,保持高效菌种数量,增强固定细胞抗毒性,有效去除氨氮和某些难降解有机物,有利于反应器的固液分离。

Liu等^[18]从活性污泥中分离出苯酚降解菌 *Acinetobacter sp.* XA05 和 *Sphingomonas sp.* FG03,并用聚乙烯醇(PVA)固定化处理,进行固定化菌种和悬浮相菌种对苯酚的降解实验。在30℃,pH 7.2,苯酚初始质量浓度800 mg/L的条件下,经35 h苯酚降解率都达到95%,固定处理后的细菌比以悬浮相存在的细菌具有更宽的pH和温度耐受范围,且固定化处理后在4℃下保存50 d对苯酚的降解率仍能达到93%,而悬浮相细菌在10 d后降解率开始下降,50 d后对苯酚几乎不能降解。

王坤等^[19]用焦化废水对活性污泥进行驯化,分离出2株优势菌TYZ-1和TYZ-2,用海藻酸钠包埋法固定后处理焦化废水。当COD起始质量浓度低于600 mg/L时COD降解率在90%以上,COD质量浓度1 200 mg/L时降解率达到62%,COD质量浓度1 500 mg/L时降解率很低。

周春雨^[20]用生物活性炭技术处理苯酚,苯酚首先被活性炭快速吸附,再通过微生物降解被彻底去除,使活性炭得到再生。微生物经苯酚驯化后,在室温、水力停留时间22 h、进水苯酚和COD浓度分别为550 mg/L和1 350 mg/L时,降解率分别为99.9%和97.0%,该技术在苯酚进水浓度和处理效

(上接第27页)

[22] Kitaura R, Seki K, Akiyama G, et al. Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, 42(4): 428-431.

[23] Yang J, Yu Q, Zhao Q, et al. Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on two different spacing flexible layer MOFs[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 161: 154-159.

[24] Wang Z, Zhang B, Zhang Y, et al. A family of porous magnets, [M₃(HCOO)₆] (M = Mn, Fe, Co and Ni) [J]. *Polyhedron*, 2007, 26(9/10/11): 2207-2215.

[25] 王哲明. 多孔磁体甲酸盐 [M₃(HCOO)₆] (M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺/Zn²⁺) 的研究[J]. *分子科学学报*, 2008, 24

(2): 75-86.

[26] Ren X, Sun T, Hu J, et al. Highly enhanced selectivity for the separation of CH₄ over N₂ on two ultra-microporous frameworks with multiple coordination modes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 186: 137-145.

[27] Ma S, Sun D, Wang X S, et al. A Mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(14): 2458-2462.

[28] Lee K, Isley W C, Dzubak A L, et al. Design of a metal-organic framework with enhanced back bonding for separation of N₂ and CH₄[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(2): 698-704. ■