

# 微波改性活性炭深度处理 高盐废水性能研究

叶春松, 胡爱辉\*, 张弦, 叶小利  
(武汉大学动力与机械学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:**研究了活性炭微波改性前后对高盐废水中有机物的去除效果。通过单因素试验, 研究改性前后活性炭质量浓度、pH、吸附时间对高盐废水 TOC 的去除规律, 结果表明, 活性炭最佳质量浓度为 5 g/L, 平衡吸附时间为 180 min, 在酸性条件下吸附效果最佳, 且中性条件下改性效果最好。吸附分级试验表明, 活性炭主要吸附憎水性有机物, 且改性后对各类有机物的去除效果均有提升。动力学研究结果表明, 改性前后吸附过程均能很好的拟合准二级动力学模型, 改性后平衡吸附量提高 20.82%。

**关键词:**高盐废水; 活性炭改性; 动力学模型; 树脂吸附分级

**中图分类号:**X703

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)08-0133-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.032

## Study on high-salt waste water treated by activated carbon modified with microwave

YE Chun-song, HU Ai-hui\*, ZANG Xian, YE Xiao-li

(School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The activated carbon modified with microwave is used to treat the organics in the high-salt wastewater. The effects of activated carbon dosage, pH values and adsorption time on the removal of total organic carbon (TOC) in the high-salt wastewater before and after the modification of activated carbon are studied. The optimal removal effect can be achieved under acidic condition with 5 g/L of activated carbon and 180 minutes of equilibrium adsorption time. However, the best modification effect is obtained under neutral condition. The classification of resin adsorption experiment shows that the activated carbon mainly adsorbs hydrophobic organic compounds and the modified activated carbon improves the adsorption effect for all kinds of organic matters. The kinetics study shows that the adsorption processes are well-fitted with the pseudo-second order kinetics model, which is independent of activated carbon before and after the modification. The equilibrium adsorption capacity is increased by 20.82% after the modification of activated carbons.

**Key words:** high-salt waste water; activated carbon modified; kinetic model; classification of resin adsorption

采用反渗透膜处理的原水由于水质、回收率、预处理方式各不相同, 导致反渗透浓水中的污染成分具有一定差异<sup>[1]</sup>。反渗透浓水普遍存在含盐量高, 可生化性差, 水质复杂等问题, 呈现出高盐废水的相应特征, 其中的污染物总体可分为溶解性有机物和无机离子 2 类。其中, 溶解性有机物中的内分泌干扰素、药物和病原菌等环境优先控制污染物不仅会对高盐废水的排放和回用产生不利影响, 而且还会大大降低反渗透膜的膜通量。

反渗透浓水作为高盐废水的一种, 其有机物的去除方法主要包括混凝沉淀法、吸附法和高级氧化法, 其中, 活性炭吸附法的研究主要应用于一次反渗透浓水的预处理。Emmanuel 等<sup>[3]</sup>采用不同剂量的颗粒活性炭对反渗透浓水进行吸附处理, 处理时间

为 4 d, 当加药量为 5 g/L 时, DOC 去除率高达 91.3%。张叶来等<sup>[4]</sup>用粉末活性炭和颗粒活性炭对反渗透浓水进行预处理, 系统出水 COD 从 70 mg/L 降至 30 mg/L。顾平等<sup>[5]</sup>通过实验建立了粉末活性炭对反渗透浓水中有机物的吸附模型。

笔者对活性炭进行微波改性并利用改性前后的活性炭处理某高盐废水, 研究不同因素对活性炭吸附法去除有机物的影响规律, 优化试验条件, 并从动力学模型角度简要分析活性炭吸附法的动力学性能。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与材料

分析天平; 恒温摇床; 真空泵; 岛津总有机碳

收稿日期: 2016-01-01

基金项目: 科技型中小企业技术创新基金项目(11C26214202632)

作者简介: 叶春松(1961-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为应用化学, 027-68772266, 2249727751@qq.com; 胡爱辉(1989-), 女, 硕士, 研究方向为应用化学, 通讯联系人, 1270868566@qq.com。

TOC 分析仪;GC-MS 联用仪和家用微波炉等。颗粒活性炭;Amberlite DAX-8 树脂和 XAD-4 树脂。

## 1.2 废水来源及水质

试验所用高盐废水来自某煤制烯烃回用水车间的二次反渗透浓水(以下简称 SROC),水质指标如表 1 所示。

表 1 SROC 浓水水质分析

| 水质指标  | 测定值     |
|---|---------|
| pH  | 7.04    |
| 电导率/( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )                            | 9800    |
| $\rho(\text{氯化物})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$                    | 3159.16 |
| $\rho(\text{硫酸盐})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$                    | 3795.60 |
| 总硬度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) as $\text{CaCO}_3$            | 1038.04 |
| 全碱度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) as $\text{CaCO}_3$            | 430.51  |
| 总有机碳(TOC)/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )                         | 30.06   |
| 化学需氧量( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 111.04  |
| $\rho(\text{硝酸盐})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$                    | 377.20  |
| $\rho(\text{氟化物})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$                    | 4.73    |
| $\rho(\text{氨氮})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$                     | 2.08    |
| $\rho(\text{总磷})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$                     | 0.77    |

利用 GC-MS 联用仪对其中的有机物进行检测,分析出 34 种特征有机物组分,其分子量分布在 114~604 之间。

## 1.3 试验步骤

### 1.3.1 活性炭微波改性

将活性炭用除盐水反复冲洗 3 次后放入 80℃ 的除盐水中浸泡 2 h 除去其中的杂质,于 105℃ 条件下恒温干燥 48 h,对其进行研磨和筛分,置于干燥器中备用。将一定量经预处理的活性炭置于氮气流 U 型石英管内,于 500 W 微波炉内微波辐照 6 min,氮气流中冷却后置于干燥器备用<sup>[6]</sup>。

### 1.3.2 活性炭吸附试验

25℃ 条件下,在 100 mL SROC 中加入活性炭,于 200 r/min 的摇床中震荡吸附,吸附完成后,经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,测定滤液的 TOC 值。通过单因素试验,即控制活性炭的加入量,调节 SROC 的初始 pH,控制吸附时间,确定活性炭的最佳加入量、最佳初始 pH 和最佳吸附时间,并对比分析活性炭改性前后对有机物的吸附效果。

### 1.3.3 树脂吸附分级试验

通过树脂吸附分级试验研究活性炭对 SROC 中不同种类有机物的吸附规律。分级流程如图 1 所

示。分离水样的形态及各形态物质 TOC 质量分数如表 2 所示。

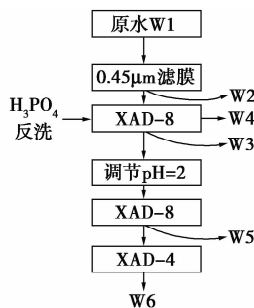


图 1 吸附分级流程图

表 2 分离水样的形态与含量

| 有机物形态          | TOC/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) |
|----------------|---------------------------------------|
| 憎水中性有机物(HoN)   | W2-W3-W4                              |
| 憎水碱性有机物(HoB)   | W4                                    |
| 憎水酸性有机物(HoA)   | W3-W5                                 |
| 弱憎水酸性有机物(WHoA) | W5-W6                                 |
| 亲水性物质(HiM)     | W6                                    |

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波改性对活性炭理化性能的影响

活性炭微波改性前后的理化性能指标如表 3 所示。

表 3 活性炭理化性能指标

| 测定项目                                    | 改性前     | 改性后     |
|---|---------|---------|
| 粒度/直径                                   | 40~60 目 | 50~80 目 |
| 材质                                      | 椰壳      | 椰壳      |
| 等电点                                     | 7.5     | 7.5     |
| 碘吸附值/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )  | 547.32  | 736.96  |
| 亚甲基蓝值/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 296.08  | 391.22  |
| 灰分(最大值)/%                               | 1.61    | 0.69    |

由表 3 可知,氮气流中微波改性后,活性炭的粒度和灰分减小,碘吸附值和亚甲基蓝值分别提高 34.65% 和 32.13%。理论上,微波改性后,灰分质量分数应增加,实际测得灰分质量分数减少,这是由于灰分随氮气流流失所致。碘吸附值和亚甲基蓝吸附值增加,是由于微波的快速加热作用,使得活性炭的碳结构发生变化,微孔体积增大。碘吸附值可近似表征活性炭对小分子的吸附能力<sup>[7]</sup>;亚甲基蓝吸附值可粗略反应活性炭对大分子的吸附能力<sup>[8]</sup>;水分、灰分、粒度等是活性炭的基本物理性质<sup>[9]</sup>。由

此可知,微波改性会增强活性炭的吸附能力。

## 2.2 单因素试验

### 2.2.1 活性炭加入量的影响

活性炭加入量对有机物吸附效果的影响如图2所示<sup>[10]</sup>。

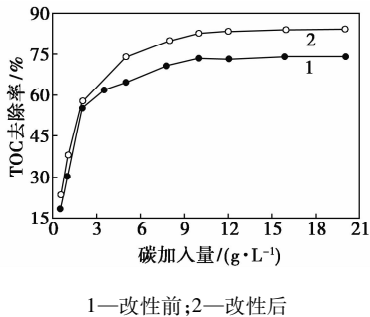


图2 活性炭加入量对废水中有机物的吸附效果

由图2可知,当活性炭加入量在较低水平时,对TOC的去除率均较低,这是因为水中有机物的含量一定,少量活性炭上的吸附位点很容易达到饱和。当活性炭加入量逐渐增加时,TOC的去除率增加不明显,此时水中有机物被活性炭吸附完全。对比2条曲线可知,在任意活性炭加入量条件下,改性后活性炭的TOC去除率均优于改性前,对TOC的去除率最大能提高10%,这是由于改性后活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值均有所增加,吸附量也随之加大。通过试验结果及实际运行成本考虑,确定最终活性炭最佳加入量为5 g/L。

### 2.2.2 初始pH的影响

体系的pH直接决定着活性炭与有机物所带的电荷,控制吸附质与吸附剂之间的静电作用<sup>[11]</sup>。活性炭表面含有各种含氧基团,他们通常是活性炭化学吸附的活性中心<sup>[12]</sup>。同时,溶液中的有机物也会随着pH的变化而以不同的解离形态呈现。初始pH对有机物吸附效果的影响如图3所示。

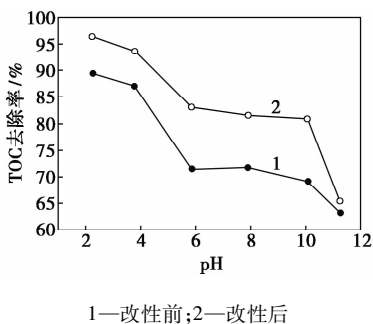


图3 pH对废水中有机物的吸附效果

由图3可知,pH越低,TOC去除率越高。当pH=2时,活性炭表面官能团离解,表面带正电

荷<sup>[10]</sup>,而水中的有机物以阴离子形式存在,此时静电作用力最大,水中有机物也最容易被活性炭吸附。对比2条曲线可知,在相同pH条件下,改性后活性炭的TOC去除率均优于改性前。在实际应用中,溶液pH太低,不符合排放标准。因此,可在不调节pH条件下进行活性炭吸附试验。

### 2.2.3 吸附时间的影响

吸附时间对有机物吸附效果的影响如图4所示。

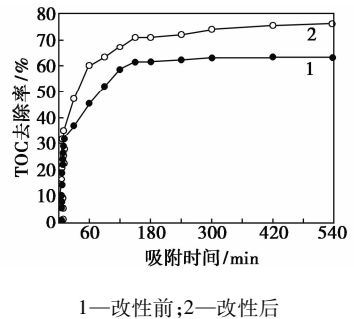


图4 吸附时间对废水中有机物的吸附效果

由图4可知,在约180 min时TOC去除率趋于稳定。改性后TOC去除率为71.52%,改性前TOC去除率为60.53%,改性后的效果明显优于改性前。

### 2.2.4 活性炭对不同种类有机物的吸附效果

采用树脂吸附分级法<sup>[14]</sup>将SROC中有机物分为憎水碱HoB、憎水中性物质HoN、憎水酸HoA、弱憎水酸WWhoA和亲水性物质HiM 5个部分。通过吸附分级试验得原水中上述5种物质的质量浓度分别为0.58、9.59、9.91、1.15 mg/L和9.43 mg/L。改性前后活性炭对SROC中各类有机物的吸附效果如表4所示。TOC去除率大于100%是由仪器的系统误差造成。

表4 改性前后活性炭对不同种类有机物的吸附效果

| 活性炭 | TOC去除率/% |     |       |       |       |
|-----|----------|-----|-------|-------|-------|
|     | HoB      | HoN | HoA   | WhoA  | HiM   |
| 改性前 | 51.72    | 100 | 80.22 | 41.74 | 23.12 |
| 改性后 | 87.93    | 100 | 100   | 66.96 | 47.61 |

由表4可知,活性炭对各类有机物的去除率由大到小的顺序均为:HoN、HoA、HoB、WWhoA、HiM。活性炭主要吸附水中的憎水性物质,尤其是憎水物质HoN和憎水酸HoA。对比改性前后活性炭的吸附效果,活性炭对各组分有机物的去除效果均有明显提高。

### 2.3 活性炭吸附动力学研究

活性炭上有机物吸附量随时间的变化关系如图 5 所示。在吸附反应前期,2 种活性炭对有机物的吸附呈指数上升,改性前、后活性炭平衡吸附量分别为 3.872 mg/g 和 4.678 mg/g。

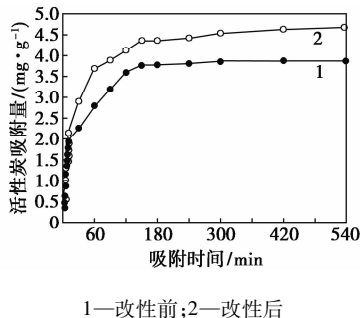


图 5 活性炭吸附量随时间的变化曲线

活性炭吸附水中有机物的过程包括 3 个阶段:液膜内扩散、孔隙扩散和化学反应过程<sup>[2]</sup>。其吸附速率由吸附过程中最慢的一步控制。固体吸附剂对溶液中溶质的吸附动力学过程可以用准一级和准二级动力学模型来描述。

#### 2.3.1 准一级动力学模型

基于固体吸附量的 Lagergren 一级速率方程是最常见的<sup>[15]</sup>,应用于吸附质与吸附剂间的物理吸附作用,其动力学模型公式为:

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$

积分整理得:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$$

式中: $q_e$  为平衡吸附量,mg/g; $q_t$  为时间为  $t$  时的吸附量,mg/g; $k_1$  为准一级动力学吸附速率常数。以  $\ln(q_e - q_t)$  为纵坐标,时间  $t$  为横坐标,用 Origin 进行拟合,拟合结果如图 6 所示。

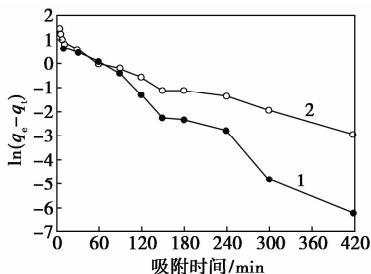


图 6 准一级动力学线性拟合

#### 2.3.2 准二级动力学模型

基于吸附质与吸附剂间的物理化学作用<sup>[16]</sup>,其动力学模型公式为:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$$

积分整理得:

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k_2 t$$

将其整理为线性得<sup>[15]</sup>:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) \cdot t$$

式中, $k_2$  为准二级动力学吸附速率常数。以时间  $t$  为横坐标, $t/q_t$  为纵坐标作图,用 Origin 进行线性拟合,拟合结果如图 7 所示。

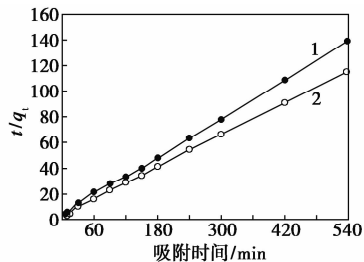


图 7 准二级动力学线性拟合

准一级和准二级动力学模型线性拟合的好坏通常由线性相关系数  $R^2$  和  $\chi^2$  判定。 $\chi^2$  为动力学模型的线性拟合度,表达式为<sup>[17]</sup>:

$$\chi^2 = (q_e^{exp} - q_e)^2/q_e$$

式中: $q_e^{exp}$  为试验测得的平衡吸附容量; $q_e$  为线性拟合计算得到的平衡吸附容量。当  $R^2$  越大, $\chi^2$  越小时,表明拟合度越高,越符合相应的动力学模型。动力学拟合参数如表 5 所示。

表 5 动力学拟合参数

| 活性炭 | 准一级动力学                  |       |        |                      |
|-----|-------------------------|-------|--------|----------------------|
|     | $q_e/(mg \cdot g^{-1})$ | $k_1$ | $R^2$  | $\chi^2$             |
| 改性前 | 2.903                   | 0.018 | 0.9850 | 0.323                |
| 改性后 | 3.022                   | 0.011 | 0.9473 | 0.907                |
| 活性炭 | 准二级动力学                  |       |        |                      |
|     | $q_e/(mg \cdot g^{-1})$ | $k_2$ | $R^2$  | $\chi^2$             |
| 改性前 | 3.994                   | 0.018 | 0.9990 | $3.7 \times 10^{-3}$ |
| 改性后 | 4.755                   | 0.015 | 0.9994 | $1.2 \times 10^{-3}$ |

比较改性前后活性炭吸附过程的准一级动力学拟合  $R^2$  可知,其均有较好的拟合结果,说明液膜内扩散对有机物吸附具有一定的控制作用<sup>[18]</sup>,在一定程度上受物理吸附作用的影响。通过动力学模型计算改性前后活性炭的平衡吸附量  $q_e$  分别为 2.903 mg/g 和 3.022 mg/g,与试验测得的平衡吸附量偏差  $\chi^2$  较大,因此,SROC 中有机物在活性炭中的吸附过程对准一级动力学模型的拟合度不高。

比较改性前后活性炭吸附过程的准二级动力学

拟合  $R^2$  可知,其均有相当好的拟合结果,拟合线性相关系数分别高达 99.90% 和 99.94%。通过动力学模型计算改性前后活性炭的平衡吸附量与实验测得的平衡吸附量近乎相同。进一步说明,改性前后活性炭吸附有机物的过程符合准二级动力学模型。由以上分析可知,活性炭的吸附过程是一个物理和化学吸附复合的过程。另外,由于在氮气环境下微波改性提高活性炭的微孔数量,对官能团的影响不大<sup>[13]</sup>,微波改性过程对化学反应过程影响不大。

### 3 结论

(1) 利用微波法对活性炭改性,对高盐废水中有机物的去除具有显著效果。

(2) 改性后活性炭的吸附效果均优于改性前;活性炭最佳质量浓度为 5 g/L。

(3) 在任意 pH 条件下,改性后吸附效果优于改性前,中性条件下,吸附效果提升最大;随着 pH 的增加,吸附效果降低。

(4) 在 180 min 达到吸附平衡状态,动力学研究表明,活性炭改性前后均符合准二级动力学模型。

(5) 活性炭主要去除高盐废水中的憎水性有机物。

### 参考文献

- [1] 郭瑞丽. 反渗透浓水的预处理实验研究[D]. 山西:太原理工大学,2013.
- [2] 崔航宇. 反渗透浓水中有机污染物去除方法的研究[D]. 天津:天津大学,2012.
- [3] Dialynas E, Mantzavinos D, Diamadopoulos E. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater[J]. *Water Research*, 2008, 42(18):4603 - 4608.
- [4] 张叶来,张玉先,何辉,等. RO 浓水回用的处理技术研究[J]. *中国给水排水*, 2010, (01):70 - 73.
- [5] 顾平,崔航宇,赵春霞,等. 粉末活性炭处理反渗透浓水的吸附模型[J]. *土木建筑与环境工程*, 2011, (06):129 - 134.
- [6] 邹学权. 水处理用活性炭的微波改性与再生[D]. 浙江:浙江大学,2008.
- [7] 山西新华化工厂. 山西 煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定[S]. 1987.
- [8] 山西新华化工厂. 山西 煤质颗粒活性炭试验方法 亚甲蓝吸附值的测定[S]. 1987.
- [9] 山西新华化工厂. 山西 煤质颗粒活性炭试验方法 灰分的测定[S]. 1997.
- [10] Xing W, Ngo H H, Kim S H, *et al.* Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18):8674 - 8678.
- [11] 孟冠华,李爱民,张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2007, (01):88 - 94.
- [12] 汪昆平,张昱,齐嵘,等. 活性炭表面含氧官能团对水中卤乙酸吸附去除的影响[J]. *化工学报*, 2006, (07):1659 - 1663.
- [13] 卜龙利,王晓昌,陆露. 活性炭的微波净化与再生及其吸附性能研究[J]. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2008, (03):413 - 417.
- [14] 董秉直,张庆元,冯晶. 粉末活性炭预处理对超滤膜通量的影响[J]. *环境科学学报*, 2008, (10):1981 - 1987.
- [15] Hekmatzadeh A A, Karimi-jashni A, Talebbeydokhti N. Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin[J]. *Desalination*, 2013, 326(125 - 134).
- [16] 刘祎源. A400 和 D301 离子交换树脂去除饮用水中硫酸盐的比较研究[D]. 陕西:西安建筑科技大学,2013.
- [17] Namasivayam C, Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste[J]. *Dyes and Pigments*, 2002, 54(1):47 - 58.
- [18] 周强,段钰锋,冒咏秋,等. 活性炭汞吸附动力学及吸附机制研究[J]. *中国电机工程学报*, 2013, (29):10 - 17. ■

## 中石油研发成功成套 FCC 烟气脱硝技术

2016年6月中旬,经过168h初期连续稳定运行,由中国石油天然气集团公司石油化工研究院自主研发的催化裂化(FCC)烟气SCR脱硝催化剂PDN-102,在庆阳石化年160万t FCC烟气脱硝装置上一次开车成功。这次工业试验成功标志着中石油拥有了完全自主知识产权的成套FCC烟气脱硝技术。

在线监测结果表明,烟气量为18万m<sup>3</sup>/h,经脱硝装置处理,氮氧化物从180~350mg/m<sup>3</sup>降至50mg/m<sup>3</sup>,氨逃逸小于每升1.5mL,催化剂床层压降小于300Pa,各项技术指标均达到国内领先水平。

据悉,成套FCC烟气脱硝技术可在中石油其他FCC装置上推广应用。对催化剂配方和生产工艺进行调整后,还可应用于干气锅炉、工艺加热炉、乙烷裂解炉及燃煤锅炉等烟气脱硝,具有良好的环保和经济效益。

选择性催化还原法(SCR)因其脱硝效果好,被广泛应用于烟气脱硝,催化剂是这项技术的核心。目前,中国石油FCC装置有近40套,SCR脱硝催化剂以外购为主,且需支付工艺包使用费。因此,研发具有中国石油自主知识产权的FCC烟气脱硝催化剂十分迫切。(石阳)