

褐煤热萃取残渣处理含酚废水

崔咏梅¹,赵风云¹,刘彦华²,许永权¹,袁中凯¹,胡永琪¹

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018;2. 河北工业职业技术学院计算机系,河北石家庄 050090)

摘要:针对焦化行业中难以解决的含酚废水问题,提出了利用褐煤热萃取残渣处理含酚废水的新思路。研究了残渣对模拟含酚废水中苯酚的去除效果,考察了吸附时间、水样中苯酚溶液的 pH 值等对残渣去除苯酚效果的影响。结果证明,当投加量为 1 g、溶液的 pH 值为 6、吸附时间为 2 h 时,用褐煤残渣进行吸附,苯酚的去除率可以达到 41.85%。

关键词:褐煤;热萃取残渣;苯酚;废水

中图分类号:TQ523.59 文献标志码:A

Treatment of phenolic wastewater using lignite thermal extraction residue

CUI Yongmei¹, ZHAO Fengyun¹, LIU Yanhua², XU Yongquan¹, YUAN Zhongkai¹, HU Yongqi¹

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Department of Computer, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang Hebei 050090, China)

Abstract: Phenolic wastewater is difficult to handle in coking industry. Lignite Thermal Extraction Residue (LHER) is proposed as adsorbent. The effects of LHER, adsorption time and pH of mimic phenolic solutions on phenol removal are investigated. Results show that the phenol removal can reach 41.85% when 1.0 g LHER is added into the solution at pH 6 for 2 h.

Key words: lignite; thermal extraction residue; phenol; wastewater

含酚废水量大、水质复杂,是典型的有毒工业废水,尤其是焦化厂、煤气厂产生的大量含酚废水。据统计,中国每年排放出的含酚废水约为 $8 \times 10^8 \text{ m}^3$,其含酚量(挥发分)可达 1 600~3 200 mg/L。另外,炼油厂、页岩油厂、石油工厂等排出废水中的含酚量都很高。中国水污染已经相当严重,水污染治理迫在眉睫。许多焦化厂的外排水虽经过了溶剂脱酚、生物脱酚等净化工艺处理,但某些有毒、有害物质的浓度仍居高不下,常常难以达到国家允许的排放标准^[1]。如何经济有效地处理含酚废水一直是环境保护中的一个热点问题。

文献已有很多关于含酚废水处理方法的报道,而且随着技术的不断发展,各种处理方法间还进行着相互渗透组合,以达到更好的治理目的。含酚废水的处理方法综合起来主要包括物理处理法、化学处理法和生化处理法 3 大类^[2-3]。物理处理法中,刘俊峰等利用吸附法将废水用炉渣过滤后,再用 H-103 大孔树脂吸附,酚的去除率达到 99%^[4]。化学处理法中, VATKAJ 等利用不同方式制备 Cu-ZSM-5 沸石催化剂对苯酚进行

收稿日期:2012-11-16;修回日期:2012-12-03;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(B2011208089);河北科技大学博士科研启动基金资助项目(QD201045);河北科技大学校立科研基金资助项目(XL201116)

作者简介:崔咏梅(1969-),女,河北阳原人,副教授,博士,主要从事煤化工、绿色化学与工业催化方面的研究。

通讯作者:胡永琪教授。E-mail:ymcui@hebust.edu.cn

降解^[5]。结果表明,因活性因子流失较少,直接热合成的催化剂活性与稳定性均高于离子交换法。在生化处理法中,活性污泥法的基本原理是利用活性污泥中的好氧菌及其他原生动植物对水中的酚等物质进行吸附和氧化分解,把有害物质转化为稳定的无害物质。自 1914 年由 ARDEN 和 LOCKET 开创以来,活性污泥法已逐渐成为废水处理中应用最广泛的生化技术^[6-9]。目前多采用生化法或活性炭吸附法处理含酚废水,但处理成本高,再生费用昂贵。使用具有多孔结构的低阶煤代替活性炭吸附处理含酚废水,具有原料来源广、使用方便、成本低等优点^[10]。

中国煤炭资源中低变质煤所占的比例大,褐煤和次烟煤等低阶煤占国内煤炭资源的 40% 以上^[11]。邓昌亮等利用龙口褐煤处理含酚废水,在室温下,酸洗龙口褐煤对试验 pH 值和酚浓度范围内的含酚废水中酚的吸附率均在 90% 以上^[12]。范垂甫等利用水作为活化剂,将褐煤在一定温度下活化,结果表明活化褐煤具有较强的吸附酚能力,是一种物美价廉的吸附材料,对污水中的 COD 也有一定的去除作用^[13]。褐煤煤化程度低,具有丰富的孔结构,价格低廉,被用作吸附剂处理含酚废水后的吸附煤饱和后不必再生,直接用于锅炉燃烧,对于矿区小型焦化厂、气化站含酚废水的治理有投资省、成本低、以煤治废的优点,具有很好的开发应用前景^[8]。

褐煤因其难洗选、易风化、易自燃、不适合远距离输送,应用受到很大限制,价格也很低廉,多被用作燃料、气化或低温干馏的原料,也可用来提取褐煤蜡、腐殖酸,制取磺化煤或活性炭等。现有的褐煤提质技术可以降低褐煤中的水分,提高其发热量,甚至降低其氧含量,但是不能改变其无任何黏结性的特性,因而不能用于配煤炼焦。

配合煤中的灰分是惰性物质,配合煤灰分高则黏结性减弱,焦炭的强度降低。煤的溶剂热萃取具有脱灰、脱惰性物质和脱氧的特点。因此,利用有机溶剂提取弱、非黏结煤中分子质量相对集中、黏度较大的成分,得到的提取物超纯煤灰分低于 0.1%。研究表明,无论由高阶煤还是低阶煤得到的超纯煤都具有显著的熔融性,这就为只用无黏结煤、弱黏结煤炼焦提供了可能。

本课题组自 2009 年开始进行超纯煤技术的研究和开发工作,自主设计了热萃取实验装置,并成功地获得了灰分为 0.02% (daf) 的超纯煤,其具有优良的熔融性、流动性和热塑性。热萃取剩余的残渣依然含有较高的 C 和 H,可以直接用作燃料。

笔者利用内蒙古乌海褐煤热萃取残渣作为吸附剂处理含酚废水,国内外尚无研究和应用。所以对于褐煤热萃取残渣(简称残渣)处理含酚废水的深入研究很有意义。

1 实验部分

1.1 褐煤热萃取残渣的制备

将粒径为 180 μm (80 目) 干燥后的内蒙古乌海褐煤在 380 $^{\circ}\text{C}$ 、焦化洗油为溶剂、氮气气氛下进行热萃取后,经过滤得到残渣。

1.2 静态吸附实验及检测方法

将残渣在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。在室温条件下,称取 1 g 残渣,置于 250 mL 的烧杯中。将配置的质量浓度为 8.083 mg/L 的苯酚溶液 100 mL 倒入 250 mL 的烧杯中,将混合物充分搅拌 2 h, 然后进行抽滤,直至滤液没有煤残渣后,将所得的滤液用 TU-1810 紫外可见分光光度计进行检测。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附结果的影响

残渣吸附时间与吸附量关系如图 1 所示。该吸附过程是一个物理过程,苯酚到达残渣表面和孔隙内部才能有效地被吸附,所以吸附时间对处理效果是一个很重要的因素。由图 1 可以看出,在一定时间范围内,吸附处理时间越长,吸附处理效果越好,当吸附时间达到 2 h 时,吸附基本达到平衡,吸附量不再随吸附时间的增加而增加。

吸附时间与去除率的关系见图 2。从图 2 可知,随着吸附时间的增加,去除率和吸附量的变化趋势相似。因此确定 2 h 是最佳吸附时间。

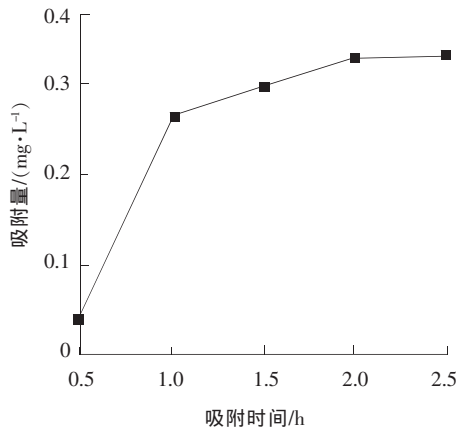


图1 吸附时间与吸附量的关系

Fig.1 Relationship between adsorption time and the amount of adsorption

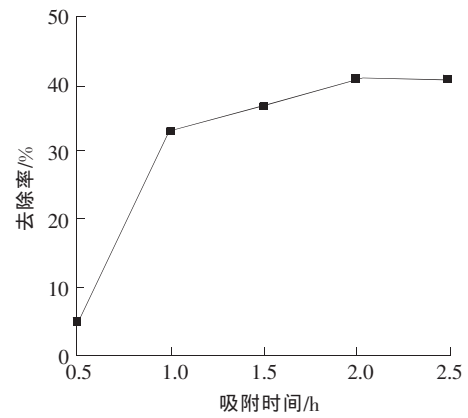


图2 吸附时间与去除率的关系

Fig.2 Relationship between adsorption time and removal rate

2.2 pH 值对吸附结果的影响

pH 值与吸附量的关系见图 3。由图 3 中 pH 值对苯酚吸附量的影响可知,当 pH 值 ≤ 6 时,苯酚的去除率很好,且基本不变;当 pH 值 >6 时,吸附量急剧降低。

pH 值对苯酚去除率的影响见图 4。由图 4 可以看出,当 pH 值 ≤ 6 时,残渣对苯酚的吸附性能很好,吸附能力基本不变;当 pH 值 >6 时,随着含酚废水中 pH 值的不断增大,苯酚的去除率也急剧降低。产生这种现象的原因是褐煤热萃取残渣表面有许多酸性或碱性基团,当溶液的 pH 值发生变化后,这些基团将不同程度地被酸或碱中和,从而改变了残渣表面的荷电状态^[14],使残渣的吸附能力发生改变。吸附变为负值的原因推测如下:褐煤经过热萃取后大分子会分解为小分子,但是仍然存在大量的大分子物质,经处理后的残渣在碱性条件下会部分分解生成苯酚,致使吸附后苯酚的吸附量和去除率出现负值;另外一个原因是残渣中仍存在微量洗油,洗油结构复杂,其本身就含有酚类化合物,碱性条件下可能会游离出来,使得吸附量和去除率出现负值的情况。综上所述,选择吸附的最佳 pH 值为 6。

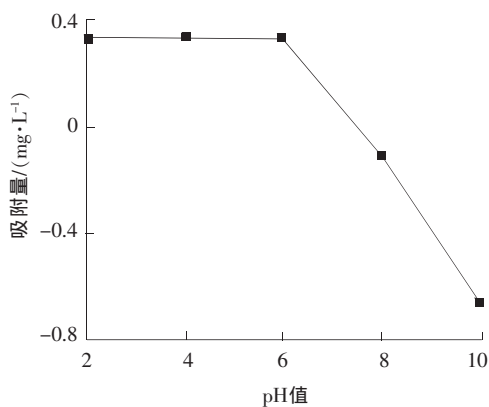


图3 pH 值与吸附量的关系

Fig.3 Relationship between the value of pH and adsorption volume

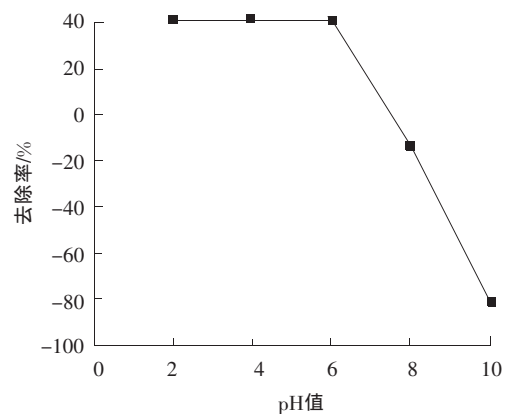


图4 pH 值与去除率的关系

Fig.4 Relationship between the value of pH and removal rate

2.3 残渣的比表面积测定

残渣的比表面积采用美国 Quantachrome 公司 NOVA2000 型气体吸附分析仪测定, N_2 为吸附质,高纯氮作载气。结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,残渣的吸附比表面积和孔容积较小,这是造成吸

表1 褐煤热萃取残渣比表面积测定值

Tab.1 BET of LHER

项目	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
测定值	6.491 5	0.009 522

附量和去除率较低的主要原因。

2.4 褐煤原煤与残渣的性质对比(见表 2)

由表 2 可以看出,褐煤经热萃取后其残渣的 H 含量基本不变,C 含量略有升高。研究表明,所选择的热萃取溶剂对煤有很强的溶解性,会有微量的溶剂在残渣中残留^[15]。因此可以推测,在用焦化洗油进行热萃取后,依然会有微量的洗油残留在残渣中,从而导致了残渣 C 含量的升高。但是这说明残渣依然具有良好的可燃性,因此吸附后的残渣其可燃性与原煤相近。

表 2 褐煤及褐煤热萃取残渣的元素分析值

项目	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%	w(O)/%	w(S)/%
褐煤	61.57	3.48	0.90	21.95	0.80
残渣	68.08	3.14	1.41	14.02	0.45

3 结 语

1)将褐煤热萃取后的残渣用作处理含酚废水的吸附剂。结果表明:在残渣投加量为 1 g,pH 值为 6 以及吸附时间为 2 h 时,苯酚的去除率为 41.85%。

2)残渣处理含酚废水后再进行燃烧,为残渣的综合利用以及焦化废水的处理途径拓宽了渠道,因而具有极高的环保及经济价值。

参考文献/References:

- [1] 刘 红,张林霞,吴克明. 吸附-氧化法处理焦化废水的研究[J]. 工业水处理, 2003, 23 (5): 35-37.
LIU Hong, ZHANG Linxia, WU Keming. Study on the treatment of coke plant wastewater by adsorption catalytic oxidation process[J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23 (5): 35-37.
- [2] 张芳西,周淑芬,田晓东,等. 聚铁絮凝澄清工艺在焦化废水深度处理中的应用[J]. 水处理技术, 1995, 21 (6): 355-357.
ZHANG Fangxi, ZHOU Shufen, TIAN Xiaodong, et al. Application of poly-ferric flocculation clarification process in coking plant wastewater advanced treatment[J]. Technology of Water Treatment, 1995, 21 (6): 355-357.
- [3] 计中坚,孟祥庆,尹承龙. 焦化污水的现代净化技术[J]. 现代化工, 2002, 22 (1): 43-48.
JI Zhongjian, MENG Xiangqing, YIN Chenglong. Modern technology of purifying coking wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2002, 22 (1): 43-48.
- [4] 刘俊峰,易平贵,胡爱国. 过滤-树脂吸附法处理焦化废水的研究[J]. 煤化工, 2002, 30 (3): 59-62.
LIU Junfeng, YI Pinggui, HU Aiguo. Study on treatment of distilled ammonia wastewater from coke plant with filtration and adsorption methods[J]. Coal Chemical Industry, 2002, 30 (3): 59-62.
- [5] VATKAJ K M, KATOVIC A, ZMCEVIC S. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over diferent types of Cu-ZSM-5 catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144: 663-667.
- [6] BAILEY A D, HANAFORD G S, DOLD P L. The use of cross-folw micro-filtration to enhance the performance of an activated sludge reactor[J]. Water Resource, 1994, 28: 297-201.
- [7] GUAN Baohong. Kinetics of aerobically activated sludge on terylene arti ficial silk printing and dyeing wastewater treatment[J]. Journal of Zhejiang University Science, 2004, 5(4): 441-449.
- [8] 崔节虎,郑宾国,杜秀红,等. 配合萃取技术在有机工业废水中的应用[J]. 化工时刊,2008,22(5):61-64.
CUI Jiehu,ZHENG Binguo,DU Xiuhong,et al. Extraction technique based on chemical complexation and its application in organic industry wastewater treatment[J]. Chemical Industry Times, 2008,22(5):61-64.
- [9] 杨敏利. 粉煤灰在印染废水处理中的应用研究[J]. 河北工业科技,2007,24(1):46-48.
YANG Minli. Application of fly ash in treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2007,24(1):46-48.
- [10] 王文铭,陈福清. 用低阶煤处理焦化厂含酚废水的研究[J]. 煤矿环境保护, 1996, 10 (3): 28-30.
WANG Wenming, CHEN Fuqing. Study on the treatment of coking-phenolcontaining wastewater by low rank coal[J]. Environmental Protection of Coal Mine, 1996,10 (3): 28-30.
- [11] 石智杰. 煤的溶剂热萃取及萃取物加氢液化的研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2009.
SHI Zhijie. Study on Thermal Extraction of Coal and Hydrogenation Liquefaction Behavior of Extract[D]. Beijing:Coal Science Research Institute,2009.
- [12] 邓昌亮,徐海宁. 褐煤处理含酚废水的研究[J]. 山东师范大学学报(自然科学版), 1997, 12 (3): 350-353.
DENG Changliang, XU Haining. Study on the treatment of phenolcontaining wastewater by lignite[J]. Journal of Shandong Normal University(Natural Science), 1997,12(3): 350-353.
- [13] 范垂甫,周蔚然. 活化褐煤处理含酚污水的研究[J]. 环境保护科学, 1996, 22 (1): 25-27.
FANChuiyu ZHOU Weiran. Study on the treatment of phenolcontaining wastewater by means of activation lignite[J]. Environmental Protection Science, 1996, 22 (1): 25-27.
- [14] 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.
- [15] PARK S W, JANG C H. Effects of carbonization and solvent-extraction on change in fuel characteristics of sewage sludge[J]. Biore-source Technology, 2011, 102: 8 205-8 210.