

doi: 10.11799/ce201902028

## 褐煤对煤气化废水 COD 的吸附脱除特性

涂亚楠, 杨国枢, 郭 辉, 洪志松, 黄宇峰, 柳铭哲, 孙健翔

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 以褐煤作为吸附剂, 研究了不同反应时间、反应温度、COD 初始浓度、煤水比等条件下, 褐煤对煤气化分离水 COD 的吸附脱除能力, 并进行了吸附反应动力学和等温吸附热力学分析。研究结果表明: 褐煤对 COD 的吸附更为符合准二级动力学模型, 其吸附过程主要由液膜扩散步骤控制; Freundlich 等温吸附方程更能准确地描述褐煤对 COD 的吸附反应机制, 通过热力学分析可知, 该吸附反应为物理吸附, 且为自发、放热、熵减的反应; 褐煤对高浓度废水 COD 的吸附脱除率可达 90%, 但此时煤用量较大(研究达到了 400g/L), 说明采用褐煤对未经生化处理的废水进行完全的 COD 脱除是不现实的, 但可以较低的煤水比作为一种廉价的 COD 预脱除手段, 降低后续生化处理的难度。

**关键词:** 煤气化废水; COD; 褐煤; 吸附; 脱除

**中图分类号:** X784 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-0959(2019)02-0130-05

### Adsorption Behavior of COD in Coal Gasification Wastewater on Lignite

TU Ya-nan, YANG Guo-shu, GUO Hui, HONG Zhi-song, HUANG Yu-feng,

LIU Ming-zhe, SUN Jian-xiang

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** In this study, a lignite was used as the adsorbent to remove COD in coal gasification wastewater at controlled conditions of reaction time, temperature, initial concentration, coal loading, etc. The adsorption behaviors were analyzed with reaction kinetic models and isothermal models. The results indicated that the adsorption reactions of COD on the lignite could be explained well by pseudo-second-order model, and the reaction rate was controlled mainly by film diffusion. In isothermal tests, Freundlich model could describe the mechanism of the adsorption of COD on the lignite. Through calculating the thermodynamic parameters, the adsorption was found spontaneous, exothermic and entropy dropping. Although the removal rate of COD reached as high as about 90%, the coal loading was so large as to use this method to completely remove COD in actual coal gasification wastewater treatment. However, this method could be used at a lower coal loading as a pretreatment with the purpose of decreasing treating difficulty for the subsequent bio-chemical treatment.

**Keywords:** coal gasification wastewater; COD; lignite; adsorption; remove

现代煤化工以煤为原料生产加工成相关化学产品的过程中产生大量生产废水的主要来源是水煤气制备工艺、煤液化工艺、煤焦化工艺<sup>[1]</sup>。煤化工废水普遍特点是 COD 值高、污染物组分复杂、污染性大、毒性高、生化处理难度大<sup>[2]</sup>, 吸引了大批研究学者和单位进行了大量研究<sup>[3]</sup>, “预处理—生化处理—深度处理”的联合处置工艺是目前煤化工废水

能够得到较好处置的基本共识。而活性炭吸附、Fenton 氧化和催化臭氧化等与生物过程结合的技术是近年来研究的重点<sup>[4]</sup>。

活性炭吸附法对废水的处理效果较好, 但存在成本高、用量大、回收困难、二次污染等问题<sup>[5,6]</sup>。因此, 找到一种合适的吸附剂, 使其不仅能有效的吸附脱除 COD, 而且吸附后的复合物料可进行环保、

收稿日期: 2018-12-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51504261); 国家自然科学基金面上资助项目(51574251)

作者简介: 涂亚楠(1984—), 男, 山东潍坊人, 博士, 讲师, 主要研究方向为水煤浆制备技术、洁净煤技术, E-mail: 201315@cumtb.edu.cn。

引用格式: 涂亚楠, 杨国枢, 郭 辉, 等. 褐煤对煤气化废水 COD 的吸附脱除特性 [J]. 煤炭工程, 2019, 51(2): 130-134.

简便、有效的加工处理,是一种可以参考的工艺路径。其中,褐煤因其发达的孔隙结构已被很多学者研究作为吸附剂的可能性,Polat 等人研究了褐煤对苯酚的吸附能力,研究表明褐煤具备完全吸附脱除苯酚的可能性<sup>[7]</sup>。Qi 及 Hassani 等人分别研究了褐煤作为吸附剂,发现吸附亚甲基蓝的效果与活性炭的吸附能力相近<sup>[8,9]</sup>。吸附污染物后的褐煤可以考虑直接浓缩制备为水煤浆,通过高效雾化燃烧或气化的方法实现对污染物的深度降解,并利用系统原有的气体净化和粉尘净化装置对燃烧过程产生的粉尘或小分子气态产物加以处置,从而避开单纯吸附剂回收可能产生的二次污染。

然而,褐煤作为吸附剂吸附真实煤化工废水的研究较少,尚不够系统。本文研究了褐煤作为吸附剂对一种未经生化处理的煤气化分离水进行 COD 吸

附脱除的效果,并进行了动力学和热力学分析,以进一步解释其对 COD 吸附的过程。本研究的结果可以为褐煤吸附处理煤化工废水 COD 提供一定的参考价值。

## 1 样品与方法

### 1.1 样品

试验所用煤样为内蒙古锡林郭勒盟褐煤。煤质分析见表 1。原煤经空气干燥后,利用颚式破碎机破碎至 3mm 以下,而后通过球磨机研磨至 -0.5mm。所得到的煤粉通过真空干燥箱干燥在 105℃ 下干燥 10h 作为试验用吸附剂。试验用废水来自唐山某煤化工工厂采用鲁奇炉气化工艺产出的未经生化处理的气化分离水,其水质分析见表 2。可见,该废水 COD 和氨氮含量均很高,污染能力大。

表 1 褐煤的工业分析和元素分析

工业分析/%				$Q_{gr,ad}/$	元素分析/%				
$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	$FC_d$	( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$C_{ad}$	$H_{ad}$	$N_{ad}$	$S_{ad}$	$O_{ad}$
19.71	15.54	45.48	43.97	17540	45.00	2.66	0.77	1.57	15.90

表 2 煤气化分离废水水质分析

COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	挥发酚/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	氨氮/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	颜色
13400	79.8	4340	深褐色

### 1.2 方法

取 60g 煤粉的 500mL 置于锥形瓶中,加入 300mL 废水,磁力搅拌恒温水浴锅温度设置为 298.15K,转速设置为 300r/min。分别在 5min、20min、40min、60min、90min、120min 六个时间点,用针筒和针式过滤器(孔径为 0.45 $\mu\text{m}$ )抽取上清液测量废水的剩余 COD 指数,用于研究吸附量随反应时间的变化,并找到吸附平衡时间。

分别投加煤粉量控制为 1、5、10、15、20g 于 150mL 具塞锥形瓶中,缓慢加入废水 50mL,进而获得煤水比分别为 20g/L、100g/L、200g/L、300g/L 和 400g/L 的反应条件,并在磁力搅拌恒温水浴锅中(反应温度为 298.15K)搅拌反应 120min,考察煤水比对吸附效果的影响。将原始废水稀释为原来的 100%、75%、50%、25%、12.5%,获得对应 COD 浓度分别为 13400mg/L、10050mg/L、6700mg/L、3350mg/L、1675mg/L 的废水,在 298.15K 条件下进行吸附反应 120min,考察废水 COD 初始浓度的影响。将温度分别设置为 298.15K、308.15K、

318.15K 和 328.15K,反应时间 120min,以探究反应温度对吸附效果的影响。

COD 浓度使用哈希 DR3900 可见光分光光度计,配合哈希 DRB200 消解器,COD 高浓度快速消解试剂(20~1500mg/L)进行测量。其中,消解温度设定为 150℃,时间设定为 120min。

### 1.3 数据计算与修正

由于煤粉浸入水中本身也将溶出部分污染物,造成反应体系实际 COD 浓度的提高。因此,在进行废水吸附试验的同时,也在相同条件下开展去离子水浸润煤粉的对照试验,并取出上清液也进行 COD 测试。此时,相当于参与反应的废水 COD 初始浓度的提高了。故采用如下方法加以修正:

$$C_0 = C_{ini} + C_{adj}$$

式中, $C_0$  为修正废水 COD 初始浓度,mg/L; $C_{ini}$  为废水 COD 初始浓度,mg/L; $C_{adj}$  为相同反应条件下,去离子水浸泡煤粉后,上清液的 COD 浓度,mg/L。

相应的,吸附量和去除率的计算方法选用如下:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_{ini}} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_t$  为  $t$  时刻废水 COD 的浓度, mg/L;  $Q_t$  为  $t$  时刻 COD 在褐煤粉上的吸附量, mg/g;  $m$  为投加褐煤干粉的质量, g;  $V$  为废水的体积, L;  $R$  为废水 COD 去除率, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间的影响

不同反应时间条件下, 褐煤对废水 COD 的吸附效果如图 1 所示。可见, 废水 COD 的吸附量和去除率均随着反应时间的增加而逐渐增加。其中, 0~40min 是一个快速吸附的过程, 褐煤外表面的大量的空白吸附位被快速占据, 吸附反应速率高。40~60min 时进入一个慢速吸附的过程, 主要是因为褐煤颗粒外表面的吸附位基本被完全占据, 而废水向颗粒内部的渗透尚未完成, 颗粒内表面尚未与污染物充分接触, 所以吸附速率变慢。60~90min 时又进入一个较快速吸附的阶段, 表明废水向颗粒内部的渗透基本完成, 此时主要表现为污染物在新增位点的占据过程, 因此反应较快。而在超过 90min 后, 吸附反应大幅减缓, 在 120 min 时反应近似达到平衡。此时, 废水 COD 的吸附量约为 50mg/g, 去除率约为 74.60%。

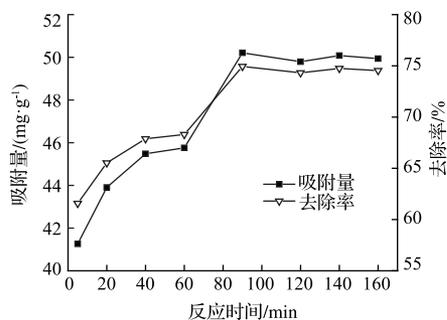


图 1 反应时间对废水 COD 吸附效果的影响

采用准一级吸附速率方程(式 3)<sup>[10]</sup>、准二级吸附速率方程(式 4)<sup>[11]</sup>、颗粒内部扩散模型(式 5)<sup>[12]</sup>对图 1 中的数据点进行拟合。拟合分析结果见表 3。

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (4)$$

$$Q_t = k_3 t^{0.5} + m \quad (5)$$

式中,  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $Q_{eq}$  为平衡吸附量, mg/g;  $t$  为吸附反应时间, min;  $k_1$  为分别为准一级动力学模型的吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学模型的吸附速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;

颗粒内扩散模型参数;  $k_3$  为颗粒内扩散速率常数,  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ ;  $m$  为表征吸附边界层厚度的参数, mg/g。  $m$  值为 0 时, 表明吸附反应速率由颗粒内部扩散步骤控制, 否则由液膜扩散和颗粒内扩散步骤共同控制。

表 3 废水吸附动力学分析

模型	参数			
准一级动力学模型	$Q_{eq}(\text{exp}) = 50.00 \text{mg/g}$	$Q_{eq}(\text{calc}) = 13.67 \text{mg/g}$	$k_1 = 0.0313 \text{min}^{-1}$	Adjusted $R^2 = 0.9560$
准二级动力学模型	$Q_{eq}(\text{exp}) = 50.00 \text{mg/g}$	$Q_{eq}(\text{calc}) = 51.02 \text{mg/g}$	$k_2 = 0.00572 \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	Adjusted $R^2 = 0.9990$
颗粒内扩散模型	$k_3 = 0.8920 \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$	截距 $m = 39.72$		Adjusted $R^2 = 0.9216$

可见准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗粒内部扩散三个模型的拟合相关系数  $R^2$  均能达到 0.9 以上。其中, 准二级动力学模型更适合解释褐煤吸附废水 COD 的反应, 且通过模型计算的平衡吸附量与实际测量值差距最小, 而准一级动力学方程的拟合结果则显著偏离了实际测量值。颗粒内部扩散模型拟合结果中,  $m \neq 0$ , 且其值较大, 表明褐煤吸附废水 COD 的吸附速率受液膜扩散、颗粒表面扩散、颗粒内部扩散共同控制, 且液膜扩散在速率控制步骤中占较大的比重<sup>[5]</sup>。

### 2.2 煤用量的影响

不同煤水比的情况下, 废水 COD 的吸附量和去除率变化如图 2 所示。可见, 随着煤水比的增加, 平衡吸附量逐渐降低, 而相应的去除率则逐渐升高。这主要是由于煤水比较低时, 煤粉的表面吸附位不足, 且被污染物分子充分占据而饱和后, 阻碍了其他污染物分子的吸附, 因此单位吸附量高但去除率低; 而煤水比较高时, 煤粉表面的吸附位点增加, 提供了充足的吸附位点, 从而提高了废水 COD 的去除效率, 但相应地煤粉上的吸附位没有被完全占满, 所以单位吸附量逐渐降低。相应地, 随着煤水比从 20g/L 提高到 400g/L 后, 平衡吸附量从约 160mg/g 变为约 30mg/g, 而去除率则是从约 24% 升高到约 90%。

不同煤水比的条件下, 废水 COD 变化趋势如图 3 所示, 随着煤水比的增高, 废水的 COD 逐渐降低。随着煤水比的增加, 吸附后废水 COD 从 13400mg/L 降低到 1700mg/L 左右 (COD 去除率达到 90% 左右)。可见, 利用褐煤作为吸附剂可以实现约 90% 的 COD 去除率。但此时煤粉投加量过大, 在实践中不易实现, 说明采用褐煤对未经生化处理的废水进行完全

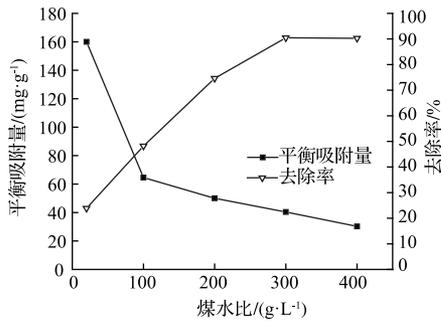


图2 煤水比对废水 COD 吸附的影响

的 COD 脱除是不现实的。但可以考虑利用较低的煤水比，作为一种廉价的 COD 预脱除手段，以降低后续生化处理的难度。

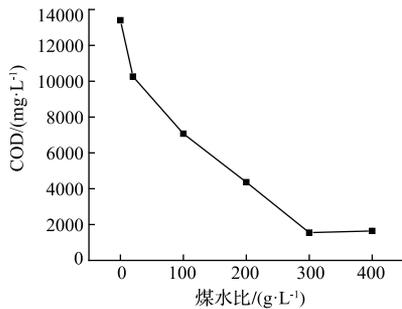


图3 不同煤水比废水 COD 的变化

### 2.3 初始浓度的影响

不同浓度条件下褐煤对废水 COD 的平衡吸附量与去除率的变化趋势如图 4 所示。可见，平衡吸附量随着废水 COD 初始浓度的升高而升高，废水 COD 浓度从 1893mg/L(修正值)升高至 13618mg/L(修正值)时，平衡吸附量从 7.37mg/g 升高为 50.00mg/g。吸附过程的反应动力主要来源于溶液中 COD 的浓度与煤粉表面 COD 浓度的差值。高浓度时，浓度差大则污染物分子向煤粉迁移的动力大，所以平衡吸附量较高。而去除率从 87.94%降低到 74.63%，是由于煤粉表面的吸附位有限，高浓度条件下吸附位被占据地更满，从而对溶液中的污染物分子具有更强的排斥作用，阻碍了污染物分子的迁移。

利用 Langmuir 吸附等温模型(式 6)和 Freundlich 吸附等温模型(式 7)<sup>[13]</sup>进行拟合分析，结果见表 4。

$$Q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6)$$

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

式中， $C_{eq}$ 为吸附反应平衡时吸附质(COD)在液相中的浓度，mg/L； $c_{eq}$ 为吸附反应平衡时吸附质在液相中的质量浓度，mg/g； $q_m$ 为饱和吸附量； $K_L$ 为

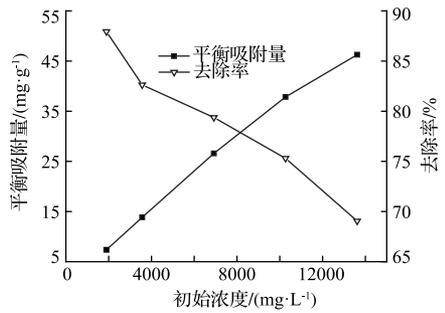


图4 不同初始浓度对废水 COD 吸附的影响

Langmuir 等温吸附模型参数； $K_F$ 、 $1/n$  为 Freundlich 等温吸附模型吸附平衡常数。其中， $1/n$  值在 0.1 至 1 之间时，表明吸附反应易发生；等于 1 时，为线性吸附过程；大于 2 时，吸附反应难以发生。

可知，研究所采用的褐煤煤粉对废水 COD 的饱和吸附容量理论值达到 180mg/g 以上。Freundlich 模型的 Adjusted  $R^2$  值大于 Langmuir 模型，超过了 0.99，表明 Freundlich 模型可以更好地描述废水 COD 的吸附过程。此外，Freundlich 模型中  $1/n$  的值在 0.7~0.9 之间，表明吸附反应为较易发生。

表4 废水等温吸附分析

模型	参数		
Langmuir 模型	$K_L = 0.0001004$	$q_m = 185.19 \text{ mg/g}$	Adjusted $R^2 = 0.9293$
Freundlich 模型	$K_F = 0.03776$	$1/n = 0.8794$	Adjusted $R^2 = 0.9964$

### 2.4 反应温度的影响

不同温度条件下褐煤对废水 COD 平衡吸附量的变化趋势如图 5 所示。可见，随着温度的增加，废水 COD 的平衡吸附量逐渐降低，从 298.15K 升温至 328.15K 时，平衡吸附量从 50mg/g 降低为 41.98mg/g，表明温度升高不利于废水 COD 的去除。利用式(8)、式(9)和式(10)<sup>[14]</sup>，对褐煤吸附废水 COD 反应的熵变、焓变以及吉布斯自由能进行计算，见表 5。

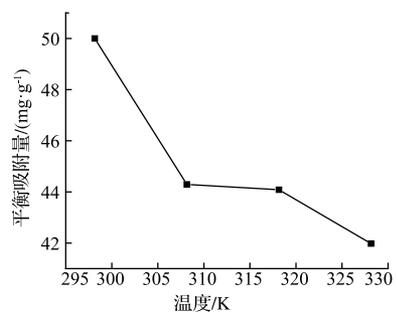


图5 温度对废水 COD 吸附的影响

$$k_0 = \frac{Q_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}}} \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

式中,  $c_{\text{eq}}$  为吸附反应平衡时吸附质在液相中的质量浓度, mg/g;  $k_0$  为平衡分配系数;  $\Delta G$  为吉布斯自由能, kJ/mol;  $\Delta H$  为反应焓变, kJ/mol;  $\Delta S$  为反应熵变, J/(K·mol);  $R$  为理想气体常数, 8.314J/(K·mol);  $T$  为反应温度, K。

表5 废水吸附热力学计算结果

$T/K$	$\Delta H/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S/$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
298.15			-6.32
308.15			-6.06
318.15	-13.95	-25.60	-5.80
328.15			-5.55

可见,  $\Delta G < 0$ , 表明废水吸附是一个自发进行的过程。 $\Delta H < 0$ , 表明废水吸附的过程是一个放热反应, 反应温度升高, 平衡吸附量下降。 $\Delta H$  绝对值在 0~20kJ/mol 的范围, 表明褐煤吸附 COD 的反应总体上属于物理吸附。但由于未对废水中的每种物质进行单独的测试, 因此不能排除有含量很低的物质发生的是化学吸附。 $\Delta S < 0$ , 表明分子被吸附到煤表面之后运动受到限制, 故使吸附熵变小。

### 3 结论

1) 褐煤吸附废水 COD 反应随时间经历了“快速—慢速—快速—平衡”四个阶段, 反应过程更符合准二级动力学模型; 吸附反应速率受液膜扩散、颗粒表面扩散以及颗粒内部扩散共同控制, 且液膜扩散在速率控制步骤中所占比重较大。

2) 废水中 COD 浓度与褐煤表面废水浓度的浓度差及褐煤的吸附位总量间的匹配, 使褐煤对废水 COD 的平衡吸附量随废水初始浓度的增大而不断增加, 而相应 COD 的去除率逐渐降低; 褐煤吸附废水 COD 的过程较容易发生, 理论饱和吸附量达到 180mg/g; Freundlich 模型可更好地描述等温吸附过程。

3) 升高反应温度不利于褐煤对废水 COD 的吸附, 通过热力学计算发现: 褐煤对废水 COD 的吸附

反应为放热、熵减、自发的反应, 且总体上属于物理吸附过程。

4) 褐煤对废水 COD 的平衡吸附量随煤水比的提高而降低, 但相应的去除率会提高。利用褐煤作为吸附剂可以实现约 90% 的去除率, 但此时煤粉投加量过大, 在实践中不易实现。故在工业上可以考虑利用较低的煤水比实现高 COD 浓度废水的预减量化, 以降低后续生化处理的难度。

### 参考文献:

- [1] 晋远, 魏刚. 煤化工废水的处理技术及应用 [J]. 化工管理, 2018(27): 197-198.
- [2] 贾瑞民. 煤化工废水处理技术面临的问题与技术优化研究 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(20): 170-171.
- [3] 吴唯民, 杜松. 现代煤化工废水处理研究进展及展望 [J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 1-3.
- [4] 张卢娇, 杜崇, 赵悦. 煤化工废水处理工艺研究现状及发展前景 [J]. 水利科学与寒区工程, 2018, 1(9): 22-26.
- [5] 徐宏祥. 有机废水的煤吸附净化机理研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.
- [6] 范明霞, 皮科武, 龙毅, 等. 吸附法处理焦化废水的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 102-106.
- [7] Polat H, Molva M, Polat M. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 79(4): 264-273.
- [8] Qi Y, Hoadley A F A, Chaffee A L, et al. Characterisation of lignite as an industrial adsorbent [J]. Fuel, 2011, 90(4): 1567-1574.
- [9] Hassani A, Vafaei F, Karaca S, et al. Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 2615-2624.
- [10] Gerente C, Lee V K C, Le Cloirec P, et al. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2007, 37(1): 41-127.
- [11] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115-124.
- [12] 蔡昌凤, 郑西强, 高辉, 等. 煤粉对焦化废水二级出水中有机物的吸附动力学研究 [J]. 煤炭学报, 2010(2): 299-302.
- [13] Qi Y, Hoadley A F A, Chaffee A L, et al. Characterisation of lignite as an industrial adsorbent [J]. Fuel, 2011, 90(4): 1567-1574.
- [14] 杨炳飞, 林海, 董颖博, 等. 复合改性沸石颗粒吸附氨氮过程及特征 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(1): 103-109.

(责任编辑 杨蛟洋)