

试验研究

活性炭吸附处理含乳化油矿井水试验研究

肖艳

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

摘要:为考察活性炭吸附对乳化油的去除效果,分别采用煤质、木质和椰壳粉状活性炭进行对比试验研究。结果表明:矿井水原水油含量 0.66 mg/L,采用煤质、木质及椰壳活性炭投加量 60 mg/L、吸附 30 min 后,去除率分别为 81.71 %、63.13 %和 50.78 %,煤质活性炭吸附效果优于木质和椰壳活性炭;试验得出的煤质活性炭弗伦德利希(Fruendlich)吸附等温式,吸附时间 60 min,活性炭投加量 46 mg/L 时,出水含油量小于 0.1 mg/L;活性炭投加量 60 mg/L 时,出水含油量小于 0.05 mg/L,为实际工程应用提供设计工艺参数。

关键词:矿井水;乳化油;活性炭;静态吸附;吸附等温式

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)04-0038-03

EXPERIMENTAL STUDY ON TREATMENT OF COAL MINE DRAINAGE WATER WITH EMULSIFIED OIL ADSORBED BY ACTIVATED CARBON

XIAO Yan

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou Zhejiang 311201, China)

Abstract:In order to investigate the removal effects of emulsified oil existed in coal mine drainage water, the contrast tests were conducted by coal-based activated carbon, wood-based activated carbon and coconut shell-based activated carbon. The results shows that: Under the conditions of the influent oil concentration of 0.66 mg/L, the dosage of 60 mg/L of coal-based activated carbon, wood-based activated carbon and coconut shell-based activated carbon, and the adsorption time of 30 min, the removal rates are 81.71 %、63.13 % and 0.78 %, respectively. The adsorption effect of coal-based activated carbon is better than wood-based activated carbon or coconut sell-based activated carbon. From the Fruendlich adsorption isotherm formula of coal-based activated carbon by the adsorption time of 60 min, the oil concentration effluent would be less than 0.1 mg/L with the coal-based activated carbon dosage of 46mg/L, and the oil concentration effluent would be less than 0.05 mg/L with the coal-based activated carbon dosage of 60 mg/L. The experimental results could be as technological parameters for practical engineering.

Key words: Coal mine drainage water;Emulsified oil;Activated carbon;Static adsorption; Adsorption isotherm

乳化液是水中加入一定量的乳化油,以水包

油或油包水的形式稳定存在,目前应用较多的为水包油型。乳化液是维持井下液压支架正常工作、延长使用寿命的工作介质,跑冒滴漏及更换的乳化液随采煤废水一起进入矿井水中,给矿井水的处理利用带来困难。国内目前处理矿井水中乳化

收稿日期:2016-05-12

基金项目:中国煤炭科工集团科技创新基金面上项目(2014MS041)。

作者简介:肖艳(1984-),女,安徽濉溪人,副研究员,主要从事水处理方面的研究。

油的方法一般采用化学法,即先投加混凝剂进行破乳,然后通过混凝沉淀将其去除,这种方法乳化油去除率较低,处理含极少量乳化油的矿井水是可行的。实际上矿井水中乳化油在不同时期呈一定的波动性,煤矿开采初期和液压支架乳化油更换时,大量乳化油进入矿井水中,矿井水呈乳白色,这种周期性的水质不合格成为矿井水处理利用过程中的一大难题。活性炭是一种具有高度发达孔隙的含炭物质,化学性能稳定,吸附能力强,对水中的油类物质及其他难生物降解的有机物具有较强的吸附能力。本文通过静态吸附试验,考察吸附效果,为实际工程应用提供设计工艺参数。

1 试验装置与材料

1.1 试验水质

试验原水按矿井水水质采用矿用乳化油、煤粉、水配制,原水:pH=7.8,油 0.66 mg/L。

1.2 试验装置

采用 ZR4-6 六联混凝试验搅拌机。

1.3 试验材料

试验活性炭由活性炭厂提供,煤质活性炭、木质活性炭和椰壳活性炭粒径 200 目,碘吸附值 900,比表面积 1 000 m²/g。控制实验室内温度 25℃左右,用量筒量取 500 ml 水样,加入反应筒中,向反应筒中加入不同量的粉状活性炭,调整搅拌速度 200 r/min,过滤后,测定含油量。在试验中,为避免滤纸对水中乳化油的吸附,采用砂芯漏斗进行过滤。

1.4 分析方法

pH 值的测定采用 PHS-25 型 pH 计,油的萃取采用四氯化碳,油含量的测定采用红外分光测油仪。

2 结果和讨论

2.1 不同种类活性炭的吸附效果

将反应筒中装入 500 ml 原水,依次分别加入 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 mg 煤质、木质、椰壳活性炭,吸附 30 min 后,结果见表 1。

表 1 不同活性炭投加量出水含油量

活性炭种类	投加量(mg/L)	10	20	30	40	50	60
煤质炭	出水油含量	0.49	0.34	0.26	0.15	0.13	0.12
	去除率	24.85%	48.17%	60.37%	76.98%	80.18%	81.71%
木质炭	出水油含量	0.46	0.42	0.33	0.30	0.25	0.24
	去除率	29.88%	35.66%	49.64%	54.94%	61.69%	63.13%
椰壳炭	出水油含量	0.53	0.45	0.41	0.37	0.34	0.32
	去除率	19.21%	31.40%	37.36%	43.40%	48.32%	50.78%

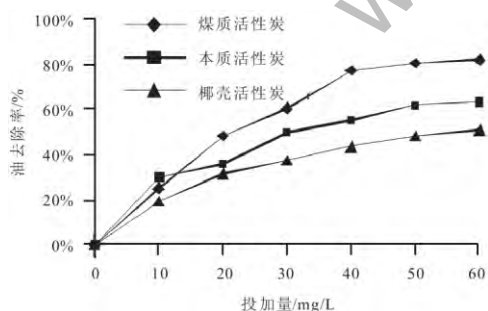


图 1 活性炭投加量对出水含油量的影响

由图 1 可以看出,随着活性炭投加量的不断增加,水中油去除率逐渐提高,当活性炭投加量 0~30 mg/L 时,去除率快速增长,30 mg/L 以后去除率增长缓慢。活性炭投加量较小时,乳化油快速被去除,这是由于乳化油中有一部分物质很容易被吸附去除,随着活性炭投加量的增加,乳化油被

去除的速率逐渐减慢,主要是乳化油成分复杂,有一部分难被吸附的物质需要更长的吸附时间。从表 1 可以看出,当煤质、木质及椰壳活性炭投加量 60 mg/L 时,去除率分别达 81.71%、63.13% 和 50.78%,煤质活性炭吸附效果明显好于木质和椰壳活性炭。

2.2 吸附时间对吸附效果的影响

为考察吸附时间对吸附效果的影响,试验中测定了煤质活性炭投加量 60 mg/L 时不同吸附时间的吸附效果,结果见图 2。

由图 2 可知,随着吸附时间的逐渐延长,油去除率逐渐增加,0~30 min 油去除率增加速度最快,30 min 以后吸附速度缓慢,60 min 以后油去除率不再增加,此时吸附达到平衡,最佳吸附时间为 60 min。活性炭吸附是一种动态平衡,难吸附的物

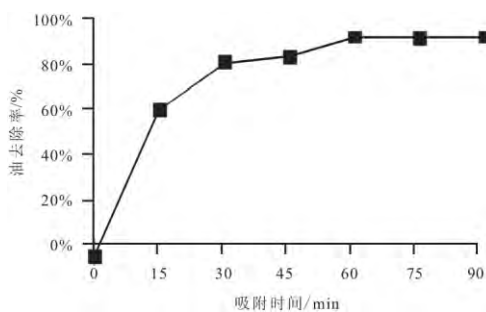


图2 吸附时间对出水含油量的影响

质被吸附后还会被容易吸附的物质替换下来,同时吸附能力弱的物质也会发生深层吸附,出现吸附移层,随着时间的延长,吸附逐渐趋于平衡。

2.3 吸附等温曲线

吸附等温线能够反映煤质活性炭对矿井水中乳化油的吸附特性,为实际工程应用提供工艺参数。试验在恒温的条件下,向配制原水中分别投加10、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0 mg/L 煤质活性炭,吸60 min后,试验结果如表2。

表2 不同活性炭投加量下平衡浓度和平衡吸附容量

投加量(mg/L)	平衡浓度 C_e (mg/L)	平衡吸附容量 q_e (mg 油/mg 炭)
10	0.488	0.017
20	0.335	0.016
30	0.220	0.015
40	0.135	0.013
50	0.080	0.012
60	0.050	0.010

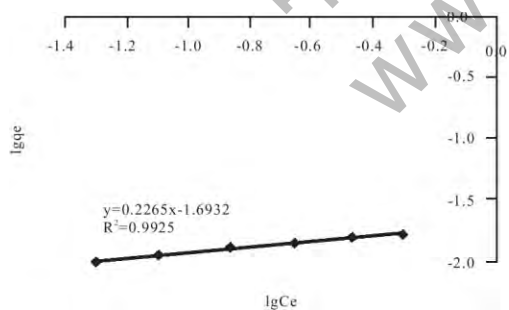


图3(a) Freundlich 等温式对试验数据拟合

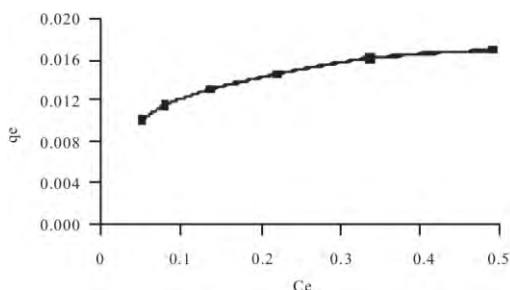


图3(b) Freundlich 吸附等温线

以表2的数据为基础,采用弗伦德利希(Freundlich)等温式对试验数据进行拟合,得到如图3(a)和(b)。

由图3(a)可以看出,采用 Freundlich 等温式对试验数据拟合的相关系数 R^2 为 0.9925。可用于实际工程应用中工艺参数确定的参考。将数据代入公式: $Igq_e = Igk + \frac{1}{n} IgC_e$,得出吸附等温式为: q_e

$$= 0.02C_e^{\frac{1}{4.415}}$$

通过上式可得出,要使矿井水出水乳化油含量满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)类标准,达到小于 0.05 mg/L 的要求,需要投加活性炭 60 mg/L,要使矿井水出水满足反渗透进水,乳化油含量小于 0.1 mg/L 的要求,需要投加活性炭 46 mg/L。

由图3(b)可以看出,随着水中平衡浓度的不断增加,平衡吸附容量不断增加,到达一定值后,平衡吸附容量不再增加,由此可见,水中油含量越高,活性炭利用率就越高。

3 结论

静态吸附去除矿井水中乳化油,原水含油量 0.66 mg/L,煤质、木质、椰壳活性炭投加 60 mg/L、吸附 30 min 去除率分别为 81.71%、63.13% 和 50.78%,煤质活性炭较木质和椰壳活性炭好。

煤质活性炭吸附去除矿井水中乳化油,最佳吸附时间 60 min。

试验得出的煤质活性炭 Freundlich 吸附等温曲线相关系数为 0.9925,可为实际工程应用提供工艺参数。

利用等温吸附试验数据及吸附等温曲线得出煤质活性炭吸附等温式为: $q_e = 0.02C_e^{\frac{1}{4.415}}$ 。

由吸附等温式得出矿井水原水油含量 0.66 mg/L,煤质活性炭投加量 46 mg/L 时出水油含量小于 0.1 mg/L,投加活性炭量 60 mg/L 时出水油含量小于 0.05 mg/L。

参考文献

- [1]刘伯元,陈学伟.矿井水净化站自动化除油技术的研究与应用[J].山东煤炭科技,2016(01):12-13
- [2]Metcalf and Eddy INC. Wastewater Engineering: Treatment and

化,打破国外技术垄断,也具有的重要意义。

参考文献

- [1] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18: 1–36.
- [2] 李春雨. SCR 脱硝催化剂研究及产业现状分析 [J]. *能源工程*, 2014, 1: 60–64.
- [3] 赵永椿, 马斯鸣, 杨建平, 等. 燃煤电厂污染物超净排放的发展及现状[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(11): 2629–2640.
- [4] 中国大唐集团科技工程有限公司. 燃煤电站 SCR 烟气脱硝工程技术[M]. 中国电力出版社, 2009.
- [5] 李想, 李俊华, 何煦, 等. 烟气脱硝催化剂中毒机制与再生技术 [J]. *化工进展*, 2015, 34(12): 4129–4138.
- [6] 王静, 沈伯雄, 刘亨, 等. 钒钛基 SCR 催化剂中毒及再生研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(9): 97–101.
- [7] 曾瑞, 郝永利. 废弃 SCR 催化剂回收利用项目建设格局的分析 [J]. *中国环保产业*, 2014, 9: 41–45.
- [8] 崔力文, 宋浩, 吴卫红, 等. 电站失活 SCR 催化剂再生试验研究[J]. *能源工程*, 2012, 3: 43–46.
- [9] 吴凡, 段竞芳, 夏启斌, 等. SCR 脱硝失活催化剂的清洗再生技术[J]. *热力发电*, 2012, 41(5): 95–98.
- [10] 王春兰, 宋浩, 韩东琴, 等. SCR 脱硝催化剂再生技术的发展及应用[J]. *中国环保产业*, 2014, 4: 22–25.
- [11] 王德永. 煤中砷含量分布特征与分级研究[J]. *煤质技术*, 2000, 6: 27–30.
- [12] 吕帅, 马施民, 孔祥如, 等. 中国煤种砷的含量分布及分级研究[J]. *中国矿业*, 2014, 23(3): 125–129.
- [13] Hums E. A catalytically highly active, arsenic oxide resistant V–Mo–O phase—results of studying intermediates of the deactivation process of V₂O₅–MoO₃–TiO₂ (anatase) DeNO_x catalysts [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 1993, 19(5): 419–441.
- [14] Senior C L, Lignell D O, Sarofim A F, et al. Modeling arsenic partitioning in coal-fired power plants [J]. *Combustion and Flame*, 2006, 147: 209–221.
- [15] 张淑会, 吕庆, 胡晓. 吸附剂烟气脱砷的研究现状 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(3): 197–204.
- [16] Peng Yue, Si Wenzhe, Li Xiang, et al. Comparison of MoO₃ and WO₃ on arsenic poisoning V₂O₅/TiO₂ catalyst: DRIFTS and DFT study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 181: 692–698.
- [17] Kong M, Liu Q C, Wang X Q, et al. Performance impact and poisoning mechanism of arsenic over commercial V₂O₅–WO₃/TiO₂ SCR catalyst[J]. *Catalysis Communication*, 2015, 72: 121–126.
- [18] 孙克勤, 钟秦, 于爱华. SCR 催化剂的砷中毒研究 [J]. *中国环保产业*, 2008, 1: 40–42.
- [19] Hilbrig F, Gobel H E, Knozinger H, et al. Interaction of arsenic oxide with DeNO_x–catalysts: An X–Ray absorption and diffuse reflectance infrared spectroscopy study[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 129: 168–176.
- [20] Hums E. Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufacturers [J]. *Catalysis Today*, 1998, 42: 25–35.
- [21] Lange F C, Schmelz H, Knozinger H. Infrared–spectroscopic investigations of selective catalytic reduction catalysts poisoned with arsenic oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1996, 8: 245–265.
- [22] 沈伯雄, 熊丽仙, 刘亨. 负载型 V₂O₅–WO₃/TiO₂ 催化剂的砷中毒研究[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(11): 856–859.
- [23] Peng Yue, Li Junhua, Si Wenzhe, et al. Insight into deactivation of commercial SCR catalyst by arsenic: An experiment and DFT study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 13895–13900.
- [24] Li Xiang, Li Junhua, Peng Yue, et al. Regeneration of commercial SCR catalysts: Probing the existing forms of arsenic oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 9971–9978.
- [25] Peng Y, Li J H, Si W Z, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 168–169: 195–202.
- [26] 王朋, 洪挺, 代永强, 等. 一种砷中毒选择性催化还原脱硝催化剂的再生方法[P]. CN103894240A, 2014.
- [27] 尉长生, 王银和, 王占修, 等. 一种用于脱硝催化剂再生用的清洗液及清洗方法[P]. CN104162456A, 2014.
- [28] 李俊华, 李想, 何煦, 等. 一种用于 As 中毒脱硝催化剂的高效再生方法[P]. CN104857998A, 2015.
- [29] Shigeru Nojima, Kozo Iida, Yoshiaki Oyayashi. Method for the regeneration of a denitration catalyst[P]. USP6395665, 2002.
- [30] Neufert, Ronald. Process for regenerating a deactivated catalyst [P]. USP6596661, 2001.
- [31] Kiyosawa Masashi, Kobayashi Norihisa. Method for removing arsenic compound, method for regenerating NO_x removal catalyst, and NO_x removal catalyst[P]. USP 9114391, 2012.
- [32] Reuse[M]. McGraw–Hill Book Company, 2002: 1152–1156.
- [33] Tomaszewska M, Mozia S. Removal of organic matter from water by PAC/UF system[J]. *Water Research*, 2002, 36: 4137–4143.
- [4] 刘芳, 胡绍伟, 陈鹏等. 活性炭吸附法处理含微油循环水的实验研究[A]. 全国冶金节水与废水利用技术研讨会[C], 2013
- [5] 陈晓玲. 活性炭处理含油废水技术试验 [J]. *实验科学与技术*, 2006(05): 27–28
- [6] Vinod K Gupta, Tawfik A Saleh. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene—An overview [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20(5): 2828–2843.
- [7] 高良敏, 黄周满. 矿井水中微量油的处理研究[J]. *煤炭科学技术*, 2007, 35(11): 77–80

(上接第 40 页)