



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106693895 B

(45)授权公告日 2019.03.22

(21)申请号 201710034543.9

C10B 53/02(2006.01)

(22)申请日 2017.01.17

B01J 20/30(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106693895 A

(56)对比文件

CN 103613253 A,2014.03.05,

CN 104909421 A,2015.09.16,

CN 104312601 A,2015.01.28,

CN 104549154 A,2015.04.29,

CN 102358649 A,2012.02.22,

娄梅生.“生物质炭活性炭的制备及其对苯酚废水吸附的研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2014,B027-784.

(43)申请公布日 2017.05.24

(73)专利权人 上海理工大学

地址 200093 上海市杨浦区军工路516号

(72)发明人 张守玉 李昊 慕晨 张一帆

王才威 江锋浩

审查员 孙圣楠

(74)专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司 31204

代理人 郁旦蓉

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺

(57)摘要

本发明提供了一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,采用混合低质炭对褐煤提质后的废水中的有害酸性和脂类物质进行吸附处理,其特征在于:其中,混合低质炭采用煤焦炭以及石油焦炭中的任意一种与生物炭混合制得,采用生物炭与煤焦炭混合制得混合低质炭时,生物炭与煤焦炭混合的质量比为1:0.2~1:5;采用生物炭与石油焦炭混合制得混合低质炭时,生物炭与石油焦炭混合的质量比为1:0.2~1:5。由于采用了混合低质炭,能对褐煤提质后的废水中的有害酸性和脂类物质进行物理吸附和化学反应,有效地去除有害酸性和脂类物质。

1. 一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,采用混合低质炭对褐煤提质后的废水中的有害酸性、脂类和酚类物质进行吸附处理,其特征在于:

其中,所述混合低质炭采用煤焦炭以及石油焦炭中的任意一种与生物炭混合制得,

采用所述生物炭与所述煤焦炭混合制得所述混合低质炭时,所述生物炭与所述煤焦炭混合的质量比为1:0.2~1:5;

采用所述生物炭与所述石油焦炭混合制得所述混合低质炭时,所述生物炭与所述石油焦炭混合的质量比为1:0.2~1:5,

所述生物炭由生物质碳化制备得到,其碳化制备过程包括如下步骤,

步骤2.1,将所述生物质放入间歇式碳化器中,在限氧条件下,加热所述间歇式碳化器使其内部温度在40~60分钟内从20℃升至400~500℃,

步骤2.2,在500℃~550℃之间保温20~40分钟,再将所述间歇式碳化器冷却至室温,得到固体产物,

步骤2.3,采用去离子水清洗所述固体产物,再进行干燥、破碎得到所述生物炭,

所述吸附处理包括如下步骤,

步骤3.1,将所述混合低质炭加入所述废水中,

步骤3.2,采用40~120转/分的振动器上进行混合,所述混合持续10~24h,

步骤3.3,采用离心分离出固体吸附剂,所述离心持续10~40分钟。

2. 根据权利要求1所述的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,其特征在于:

其中,采用所述生物炭与所述煤焦炭混合制得所述混合低质炭时,所述生物炭与所述煤焦炭混合的质量比为1:1。

3. 根据权利要求1所述的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,其特征在于:

其中,采用所述生物炭与所述石油焦炭混合制得所述混合低质炭时,所述生物炭与所述石油焦炭混合的质量比为1:1。

## 一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种煤提质废水处理工艺,具体涉及一种利用混合低质炭对褐煤提质后的废水中的有害酸性和脂类物质进行吸附处理的工艺。

### 背景技术

[0002] 煤炭一直是支撑我国发展的最为重要的化石能源,而且在未来很长一段时间内,其地位都不会发生改变,其中又以褐煤最为重要。但是,由于褐煤煤质较差,想要充分高效地加以利用,就需要进行提质处理。水热处理作为一种高效的褐煤提质方法,近几年,在我国发展迅速,但是该工艺会产生难处理的水热废水。随着环保标准的不断提高,水热废水的处理变得十分重要。由于各种原因,目前国内外对水热废水的处理还缺乏必要的研究。

[0003] 同时,在煤化工和各种新型生物质处理的过程中,都会产生大量的低质(焦)炭类物质,许多也难以处理。

### 发明内容

[0004] 为解决上述问题,本发明采用了如下技术方案:

[0005] 本发明提供了一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,采用混合低质炭对褐煤提质后的废水中的有害酸性和脂类物质进行吸附处理,其特征在于:其中,混合低质炭采用煤焦炭以及石油焦炭中的任意一种与生物炭混合制得,采用生物炭与煤焦炭混合制得混合低质炭时,生物炭与煤焦炭混合的质量比为1:0.2~1:5;采用生物炭与石油焦炭混合制得混合低质炭时,生物炭与石油焦炭混合的质量比为1:0.2~1:5。

[0006] 本发明提供的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺中,还可以具有这样的特征:其中,采用所述生物炭与所述煤焦炭混合制得所述混合低质炭时,所述生物炭与所述煤焦炭混合的质量比为1:1。

[0007] 本发明提供的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺中,还可以具有这样的特征:其中,采用所述生物炭与所述石油焦炭混合制得所述混合低质炭时,所述生物炭与所述石油焦炭混合的质量比为1:1。

[0008] 本发明提供的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺中,还可以具有这样的特征:其中,生物炭由生物质碳化制备得到,其碳化制备过程包括如下步骤,

[0009] 步骤2.1,将生物质放入间歇式碳化器中,在限氧条件下,加热间歇式碳化器使其内部温度在40~60分钟内从20℃升至400~500℃,

[0010] 步骤2.2,在500℃~550℃之间保温20~40分钟,再将间歇式碳化器冷却至室温,得到固体产物,

[0011] 步骤2.3,采用去离子水清洗固体产物,再进行干燥、破碎得到生物炭。

[0012] 本发明提供的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺中,还可以具有这样的特征:其中,吸附处理包括如下步骤,

[0013] 步骤3.1,将混合低质炭加入废水中,

[0014] 步骤3.2,采用40~120转/分的振动器上进行混合,混合持续10~24h,

[0015] 步骤3.3,采用离心分离出固体吸附剂,离心持续10~40分钟。

[0016] 发明作用与效果

[0017] 根据本发明提供一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,由于采用了混合低质炭,能对褐煤提质后的废水中的有害酸性和脂类物质进行物理吸附和化学反应,有效地去除有害酸性和脂类物质。

### 具体实施方式

[0018] 以下结合实施例来说明本发明的具体实施方式。

[0019] <实施例1>

[0020] 本实施例的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,包括如下步骤:

[0021] 步骤1,将生物质放入间歇式碳化器中,在限氧条件下,加热间歇式碳化器使其内部温度在40~60分钟内从20℃升至400~500℃。

[0022] 步骤2,在500℃~550℃之间保温20~40分钟,再将间歇式碳化器冷却至室温,得到固体产物。

[0023] 步骤3,将固体产物用去离子水清洗,再进行干燥、破碎得到生物炭。

[0024] 步骤4,称取3g生物炭作为吸附剂,加入酸性物质的质量摩尔浓度分别为4mmol/ml的废水试剂中。

[0025] 步骤5,在40~120转/分的振动器上持续进行10~24h混合,得到混合液。

[0026] 步骤6,在离心分离器上持续10~40分钟离心混合液,分离出固体吸附剂,得到反应后的溶液。

[0027] 步骤7,检测反应后的溶液并记录。

[0028] 本实施例中的废水试剂在经过上述吸附处理试验后,测得其中酸性物质减少了93%。

[0029] <实施例2>

[0030] 在本实施例2中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0031] 本实施例中步骤4中选取3g煤焦炭作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0032] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了65%。

[0033] <实施例3>

[0034] 在本实施例3中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0035] 本实施例中步骤4中选取3g石油焦炭作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0036] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了58%。

[0037] <实施例4>

[0038] 在本实施例4中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0039] 本实施例中步骤4中选取选取生物炭和煤焦炭质量比为1:1的混合低质炭3g作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0040] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了90%。

[0041] <实施例5>

[0042] 在本实施例5中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0043] 本实施例中步骤4中选取选取生物炭和煤焦炭质量比为1:2的混合低质炭3g作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0044] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了85%。

[0045] <实施例6>

[0046] 在本实施例6中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0047] 本实施例中步骤4中选取选取生物炭和煤焦炭质量比为2:1的混合低质炭3g作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0048] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了91%。

[0049] <实施例7>

[0050] 在本实施例7中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0051] 本实施例中步骤4中选取选取生物炭和石油焦炭质量比为1:1的混合低质炭3g作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0052] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了87%。

[0053] <实施例8>

[0054] 在本实施例8中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0055] 本实施例中步骤4中选取选取生物炭和石油焦炭质量比为1:2的混合低质炭3g作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0056] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了83%。

[0057] <实施例9>

[0058] 在本实施例9中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0059] 本实施例中步骤4中选取选取生物炭和石油焦炭质量比为2:1的混合低质炭3g作为吸附剂,废水试剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0060] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了87%。

[0061] <实施例10>

[0062] 在本实施例10中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0063] 本实施例中步骤4中选取选取选取酸性物质浓度为2mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0064] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了53%。

[0065] <实施例11>

[0066] 在本实施例11中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0067] 本实施例中步骤4中选取选取选取酸性物质浓度为2mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例2完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0068] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了43%。

[0069] <实施例12>

[0070] 在本实施例12中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0071] 本实施例中步骤4中选取选取选取酸性物质浓度为2mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例3完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0072] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了41%。

[0073] <实施例13>

[0074] 在本实施例13中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0075] 本实施例中步骤4中选取选取选取酸性物质浓度为2mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例4完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0076] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了47%。

[0077] <实施例14>

[0078] 在本实施例14中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0079] 本实施例中步骤4中选取选取选取酸性物质浓度为2mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例5完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0080] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了45%。

[0081] <实施例15>

[0082] 在本实施例15中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0083] 本实施例中步骤4中选取选取选取酸性物质浓度为2mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例6完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0084] 实验结果检测反应后的溶液,其中酸性物质减少了48%。

[0085] <实施例16>

[0086] 在本实施例16中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0087] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为1mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0088] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了87%。

[0089] <实施例17>

[0090] 在本实施例17中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

- [0091] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为1mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例2完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。
- [0092] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了80%。
- [0093] <实施例18>
- [0094] 在本实施例18中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。
- [0095] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为1mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例4完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。
- [0096] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了83%。
- [0097] <实施例19>
- [0098] 在本实施例19中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。
- [0099] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为1mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例5完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。
- [0100] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了76%。
- [0101] <实施例20>
- [0102] 在本实施例20中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。
- [0103] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为1mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例6完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。
- [0104] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了86%。
- [0105] <实施例21>
- [0106] 在本实施例21中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。
- [0107] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为0.5mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例1完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。
- [0108] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了72%。
- [0109] <实施例22>
- [0110] 在本实施例22中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。
- [0111] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为0.5mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例2完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。
- [0112] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了65%。
- [0113] <实施例23>
- [0114] 在本实施例23中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。
- [0115] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为0.5mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例4完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。
- [0116] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了69%。

[0117] <实施例24>

[0118] 在本实施例24中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0119] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为0.5mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例5完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0120] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了67%。

[0121] <实施例25>

[0122] 在本实施例25中,对于和实施例1中相同的结构及步骤,给予相同的符号并省略相同的说明。

[0123] 本实施例中步骤4中选取选取选取酚类物质浓度为0.5mmol/ml的废水试剂,吸附剂与实施例6完全相同,其余实施步骤和条件与实例1相同。

[0124] 实验结果检测反应后的溶液,其中酚类物质减少了70%。

[0125] 以上实施例重复进行了3~5次的试验,其结果也有一定的波动,试验过程中吸附剂量、反应时间和条件、混合质量配比和废水试剂浓度都会影响处理结果。具体结果见下表1。

[0126] 表1 利用不同质量比的混合低质炭处理不同酸性和酚类物质浓度的废水试验结果

[0127]

浓度变化		酸的质量摩尔浓度 (mmol/g)		酚的质量摩尔浓度 (mmol/g)	
		4	2	1	0.5
(单一) 单一生物炭		83%~98%	45%~55%	80%~90%	65%~75%
(单一) 煤焦炭		55%~65%	35%~45%	70%~85%	55%~70%
(单一) 石油焦炭		50%~60%	30%~43%	67%~82%	53%~65%
生物炭:煤焦炭 (质量比)	1:1	75%~92%	38%~50%	74%~83%	60%~70%
	1:2~1:5	70%~88%	35%~46%	70%~77%	57%~68%
	1:0.2~1:0.5	80%~94%	40%~48%	77%~86%	62%~73%
生物炭:石油焦炭 (质量比)	1:1	73%~90%	36%~45%	73%~82%	58%~67%
	1:2~1:5	67%~83%	33%~43%	68%~78%	57%~68%
	1:0.2~1:0.5	78%~90%	38%~47%	70%~85%	60%~72%

[0128] 实施例作用与效果

[0129] 根据本实施例的一种利用低质炭处理褐煤提质废水的工艺,由于采用了混合低质炭处理褐煤提质废水中的污染性有机物(主要为酸和酚类),其中酸性和酚类有害物质均能有效地减少,酸性和酚类物质的吸附率的波动和变化趋势相类似,酸性与酚类物质的含量越高,吸附效果越好。其原理是物理吸附和化学反应共同作用的结果,其中以物理过程为主。类似于活性炭的吸附原理,无论是生物炭还是化石类的焦炭,都是通过其微观孔隙和内部分布的活性炭质进行物理处理的,同时生物炭和化石类焦炭的纳米孔隙率也有助于有机酸和酚的吸收。

[0130] 其中,由表1可知,单一生物炭的作用效果优越于单一煤焦炭或者单一石油焦炭。分析表明,生物炭的BET表面积是化石类焦炭的5倍,这在很大程度上提高了它的吸附性能;另外,在许多生物炭的结构中我们又发现了Si结,这些Si结中包含有质子活性硅烷醇官能



团,它们在金属和极性有机物的吸附中起到了一定的促进作用。所以吸附剂中生物炭含量越高,无论是酸性还是酚类物质,吸附率都较其他物质高。

[0131] 实施例1和实施例16中采用单一生物炭作为吸附剂的试验结果分别为酸性物质减少93%和酚类物质减少87%。实施例4中采用生物炭和煤焦炭质量比为1:1的混合吸附剂,和实施例1同样的废水试剂,试验结果为酸性物质减少90%,接近实施例1的效果。实施例18中采用石油焦炭质量比为1:1的混合吸附剂,和实施例16同样的废水试剂,试验结果为酚类物质减少83%,接近实施例16的效果。考虑到混合低质炭的性价比,采用生物炭和煤焦炭质量比为1:1或者生物炭和石油焦炭质量比为1:1为最合理比例。

[0132] 此外,各实施例中使用的生物炭来自农林废弃物为原料,煤质焦炭和石油焦炭主要为工业废料,在对褐煤提质废水处理的同时,对这些废料还进行了再利用,因此本发明还能达到以废治废的目的。