(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101631609 B
(45)授权公告日 2013.01.02

(21)申请号 200780038943.1

(22)申请日 2007.10.18

(30)优先权数据
0620923.3 2006.10.20 GB

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.04.20

(86)PCT申请的申请数据
PCT/GB2007/003981 2007.10.18

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/047132 EN 2008.04.24

(73)专利权人 阿维亚科技有限公司
地址 英国曼彻斯特

(72)发明人 N·W·布朗 E·P·L·罗伯茨
K·T·埃克尔斯通

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 王磊 过晓东

(51)Int.Cl.
B01J 20/20(2006.01)
C02F 1/28(2006.01)

(56)对比文件
RU 2117635 C1,1998.08.20,
US 5376450 A,1994.12.27, 说明书第3－6栏.
US 4350576 A,1982.09.21,
US 6406612 B1,2002.06.18,
US 5308493 A,1994.05.03,
EP 0435766 A2,1991.07.03,
金为群等. 石墨插层复合材料制备及应用现状.《中国非金属矿工业导刊》.2005,(第4期),第8-12页.
肖丽等. 膨胀石墨与柔性石墨及其应用.《中国非金属矿工业导刊》.2005,(第6期),第17－18页.
N.W. Brown et al..Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration.《Water Research》.2004,第38卷(第13期),第3067－3074页.

审查员 张宁

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

用于处理被污染的液体的吸附剂

(57)摘要

本发明公开了特别地用于处理被污染的流体的吸附剂产品。所述产品包含微粒形式的未膨胀的插层石墨,并能够电化学再生。所述微粒形式可以是粉末或片。

CN 101631609 B

1. 片状形式的未膨胀的插层石墨作为用于处理被污染的流体的吸附剂微粒产品的应用，所述产品能够电化学再生。

2. 如权利要求 1 所述的应用，其中所述石墨已用选自硫酸、磷酸、硝酸、三氟乙酸和高氯酸的前体插层。

3. 如权利要求 2 所述的应用，其中所述前体是硫酸。

4. 如权利要求 1-3 之一所述的应用，其中所述被污染的流体是液体。

5. 如权利要求 1-3 之一所述的应用，其用于处理被污染的流体以从其中去除污染物。

6. 如权利要求 1-3 之一所述的应用，其包括将所述被污染的流体与所述产品接触。

用于处理被污染的液体的吸附剂

技术领域

[0001] 本发明涉及通过与吸附剂物质接触来处理被污染的液体的产品。在处理液体以除去有机污染物中，其具有特殊的、但不是唯一的应用。本发明所述的产品适合于在我们的第PCT/GB2007/001544号国际专利申请中所述种类的液体处理装置中使用，相关的整个公开通过引用并入本文。

背景技术

[0002] 吸附剂物质常用于液体处理装置。以碳为基础的这种物质是特别有用的，并且能够通过通入电流来再生。由University of Manchester Institute of Science andTechnology(现为University of Manchester)在2004年出版的下列论文中描述了以碳为基础的吸附剂在处理被污染的水中的应用，其通过引用并入本文：

[0003] Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violetdye，N W Brown，E P L Roberts，AA Garforth和R A W Dryfe

[0004] Electrachemica Acta 49(2004)3269-3281

[0005] Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration，N W Brown，E P L Roberts，A Chasiotis，T Cherdron和N Sanghrajka

[0006] Water Research 39(2004)3067-3074

发明内容

[0007] 本发明特别地涉及石墨作为吸附剂产品用于处理被污染的液体的应用。根据本发明，该产品包括微粒形式，优选粉末状或片状(flake)的未膨胀的插层(intercalated)石墨。可以使用多种石墨插层化合物(GIC)，但本发明的优选的产品包括用选自硫酸、磷酸、硝酸、三氟乙酸和高氯酸的前体插层的石墨。优选的前体是硫酸。

[0008] 相对于在液体和流体处理装置和设备中常用作吸附剂物质的类型的活性炭，微粒形式的未膨胀的插层石墨可以显示出明显更高的电导率。本发明的典型的产品具有为活性炭的电导率的5至10倍的电导率，使得能够进行快速的电化学再生(相对于活性炭所必需的热再生)。不过由于在所述物质中缺少内部的孔，其有效的表面积显著降低。我们发现，在其中在再生之后将吸附剂回收的处理过程中，再生方便带来的益处大于用于吸附污染物的有效表面积的损失。如上所述，本发明的产品可以以粉末状或片状的形式提供。

[0009] 降低吸附剂物质的粒径将显著地增加可用于吸附的表面积。然而，降低粒径将使得固相的分离更加困难。在本发明的实践中，典型的粒径为0.25-0.75mm。在粉末形式中，典型的平均粒径的范围为127至184微米，提供2.75m^2g^{-1}的表面积。在片状形式中，表面积增加约25％。如果使用有机聚合物作为絮凝剂(flocculent)以促进自经处理的液体中的分离，则可以使用非常细的粉末(＜50微米)作为吸附剂物质。随后通过再生将该有机絮凝剂破坏。

[0010] 吸附剂物质的电导率越高，再生所需要的电压和相应的能量消耗越低。典型的

单个 GIC 颗粒将具有超过 10,000 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 的电导率。然而，由于在颗粒 / 颗粒边界存在电阻，因此在颗粒床中该电导率将显著降低。因此，期望使用尽可能大的颗粒以保持尽可能低的电阻。因此，与较大颗粒床具有的 0.32 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 的电导率相比，细湿颗粒床显示出具有 0.16 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 的电导率。作为比较，颗粒状和粉状的活性炭床通常分别具有 0.025 和 0.012 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 的电导率。

[0011] 本发明实践中使用的优选 GIC 是片状形式，并且通常具有至少 95％的碳的组成以及约 2.225gcm^{-3} 的密度。然而片状碳可作为起始原料用于制备具有显著较低的碳含量 (80％或更低) 的 GIC。也可以使用这些化合物，但其在电化学再生阶段可能会导致较高的电压。其它元素也将存在于 GIC 内，这些化合物取决于片状石墨的初始组成和用于将这些片转化为插层形式的化学品。不同来源的石墨可以制备具有不同吸附性能的 GIC。

[0012] 虽然表面积的减少降低了吸附能力，但插层石墨显示出优先吸附特定的有机化合物。这是特别受关注的，因为氯化的有机物比非氯化的有机物类优先被吸附，该优先去除随着氯化作用的增加而增加。由于氯化的化合物往往比非氯化的化合物更具毒性，因此这是意义重大的。此外，存在对于高分子量和低溶解度的化合物的优先去除。

[0013] 石墨作为液体物质的吸收剂的应用是众所周知的，且其膨胀形式具有非常高的吸附能力。在第 0 435 766 号欧洲专利说明书和第 3 357 929 号美国专利中公开了蠕虫状膨胀石墨为此目的的应用。由于具有在一定的条件下大大地增加它们的体积的能力，石墨插层化合物 (GIC) 在这些应用中是有用的。然而，我们发现其未膨胀的微粒形式在被污染的液体的处理中是特别有用的。以这种形式，它们能够电化学再生，使得它们能够在上面提及的我们的申请中所描述类型的装置内在用于处理受被污染的液体的过程方法中被再循环回收。尽管其未膨胀形式的 GICs 的吸附能力降低，但由于从处理的液体中吸附污染物后的多重再生能力提高，从而抵消了该缺陷。特定的优势是它的再生能够相当快地完成。

[0014] 插层石墨化合物已成为相当多的研究的主题。参考文献涉及下列论文，例如 :

[0015] Electrochemical Synthesis of Co-intercalation Compounds in the Graphite-H_2SO_4-H_3PO_4 System，V S Leshin，N E Sorokina，和 V V Avdeev.

[0016] Russian Journal of Electrochemistry，Vol41，No :5，2005.

[0017] Graphite Intercalation in the Graphite-H_2SO_4-R

[0018] (R = H_2O，C_2H_5OH，C_2H_5COOH) Systems，O N Shornikova，N E Sorokina，N VMaksimova，和 V V Avdeev

[0019] Inorganic Materials，Vol.41，No.2，2005，pp 120-126.

[0020] 插层石墨是由石墨片形成的产品，其中其它化合物插入到片状晶体结构的堆叠层之间。例如，可以通过在氧化条件下用硫酸处理石墨片而获得硫酸氢盐 - 插层产品。已提出了许多插层石墨的方法，包括电化学和氧化技术。例如，US-A-4350576 教导了插层石墨的方法，其中石墨颗粒放置于阳极室的电解液中，并且施加阳极和阴极之间的电位，同时施加压力以将阳极表面压在石墨颗粒上。

[0021] 在制备适于本发明的插层石墨的优选的方法中，形成石墨和期望的插层物质的前体的混合物，将该混合物放置在阳极和阴极之间。该混合物可以是单相或多相，优选固 / 液混合物。前体优选为硫酸，使得插层物质为石墨硫酸氢盐，但是应该意识到，如果需要，也可以使用其它前体。实例为磷酸、硝酸、三氟乙酸和高氯酸，但也可使用许多其它能够进行化

学插入的化合物。

[0022] 石墨与前体在混合物中的比例可以变化，例如从 25 重量％到 75 重量％，优选 45 重量％到 55 重量％。石墨的尺寸可以是细粉到大的片，例如多至 1mm，但这不是关键。

实施例

[0023] 已显示一系列的有机污染物通过吸附到硫酸氢盐插层的（片状和粉状的）石墨上而被去除。这些包括实验室制备的溶液（实施例 1、2、5 和 6）和工业排放物（实施例 3、4、7 和 8）。实验表明，在约 15 分钟之内建立了液相和固相之间的平衡，因此所有试验都包括将吸附剂和液体混合 30 分钟以确保实现平衡。

[0024] 实施例 1

[0025] 通过从掺入了 100mg/l 有机染料的去离子水中去除有机染料来说明使用粉状的硫酸氢盐插层的石墨的脱色。通过将不同量的硫酸氢盐插层的石墨添加到染料溶液中生成两种有机染料的吸附等温线。结果发现这些等温线可以使用 Freundlich 模型来建模，其中 Q 是固相平衡负载 (mg/g)，C_e 是液相平衡浓度 (mg/l)。表 1 显示了使用许多不同染料生成的 Freundlich 吸附等温线。

[0026]

有机染料	Freundlich 等温线	注释
结晶紫	$Q = 1.362C_e^{0.2086}$	pH7
结晶紫	$Q = 1.458C_e^{0.172}$	pH3
活性黑 5	$Q = 0.731C_e^{0.3171}$	pH11
活性黑 5	$Q = 0.79C_e^{0.2878}$	pH3
活性黑 5	$Q = 0.561C_e^{0.3156}$	pH6.5
结晶紫	$Q = 1.459C_e^{0.2086}$	在 NaCl 存在下

[0027] 表 1 染料吸附的 Freundlich 等式

[0028] 实施例 2

[0029] 通过从掺入了 100mg/l 结晶紫染料的去离子水中去除结晶紫染料来说明使用片状硫酸氢盐插层的石墨的脱色。如实施例 1 所述建立 Freundlich 吸附等温线，并发现 $Q = 0.34C_e^{0.0547}$。

[0030] 实施例 3

[0031] 通过向染坊排放物中添加粉状的硫酸氢盐插层的石墨来说明从工业排放物中脱色。每 100ml 的排放物添加 23g，去除了几乎所有的颜色（超过 97％）和 78％的化学需氧量 (COD)。

[0032] 实施例 4

[0033] 向切削油废弃物中添加 10g/l 的片状硫酸氢盐插层的石墨，去除 12.2％的 COD。

[0034] 实施例 5

[0035] 通过添加7g/l的粉状的硫酸氢盐插层的石墨，可将莠去津从10μg/l溶液中去除到低于0.5μg/l。

[0036] 对于氯化有机物的优先吸附已通过测试含有氯化的和非氯化的排放物的实验室混合物（实施例6）和工业排放物（实施例7和8）来说明。

[0037] 实施例6

[0038] 制备包含约60mg/l的苯酚、4-氯苯酚、2,4-二氯苯酚和2,4,6-三氯苯酚的实验室溶液。将一定范围的已知质量的粉末状硫酸氢盐插层的石墨与该溶液混合30分钟，以达到平衡。该溶液通过真空过滤，并通过GC进行分析。以下的表2显示每种污染物的去除率，说明更多的氯化的三氯苯酚被最强地吸附，同时一些二氯和单氯苯酚被吸附，很少的苯酚被吸附。

[0039]

剂量率(g)	三氯苯酚	二氯苯酚	单氯苯酚	苯酚
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.50	21.66	18.18	5.36	6.34
1.26	54.26	30.99	7.30	6.24
2.36	81.54	49.96	16.61	7.37
4.77	100.00	78.57	39.82	12.43
7.85	100.00	91.59	69.78	25.00

[0040] 表2-氯化的和非氯化的苯酚在不同剂量率下的去除%

[0041] 实施例7

[0042] 处理包含高有机物含量（过滤后COD 11,070mg/l）和低水平的氯化的化合物（其中98%是二氯甲烷(DCM-137mg/l)）的工业排放物。将100cm^3的该排放物与12.5g的粉状的硫酸氢盐插层的石墨混合并混合30分钟。

[0043] 对这些之前和之后的样品的COD和DCM进行分析（表3）。这些结果表明，大多数DCM被去除(96.7%)，而只有17.7%的整体有机物含量（通过COD测量）被去除。

[0044]

	COD (mg/l)	DCM (mg/l)
之前	11,070	137
之后	9,115	4.49
去除%	17.7	96.7

[0045] 表3-从工业排放物中去除COD和DCM

[0046] 实施例 8

[0047] 处理包含大量三氯苯酚 (TCP) 以及高有机物负载 (COD 超过 25,000mg/l) 的工业排放物。将 250 毫升的排放物与 17.7g 的片状硫酸氢盐插层的石墨混合 30 分钟。81.5％的 TCP 被去除，而只有 4.1％的 COD 被去除 (表 4)。

[0048]

	TCP (mg/l)	COD (mg/l)
之前	32.50	27,15
之后	6.01	26,05
去除％	81.5	4.1

[0049] 表 4- 从工业排放物中去除三氯苯酚和 COD

[0050] 尽管已参照液体的处理描述了本发明，但该吸附剂可用于处理气体或空气以去除气味及其它污染物。这可以直接实现，或者通过首先将污染物溶于液体中然后再将其与吸附剂接触以自其中分离该污染物来间接实现。上面提到的国际申请第 PCT/GB2007/001544 号中所公开的类型的装置可用于这一目的。