

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/28

C02F 1/48



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02149357. X

[43] 公开日 2004 年 6 月 2 日

[11] 公开号 CN 1500736A

[22] 申请日 2002. 11. 13 [21] 申请号 02149357. X

[71] 申请人 中国科学院生态环境研究中心

地址 100085 北京市海淀区双清路 18 号

[72] 发明人 曲久辉 武荣成 雷鹏举 刘会娟

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 用于水处理的磁性活性炭的制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种新型磁性活性炭的制备方法，属于水处理应用技术领域。该磁性活性炭具有较大比表面积及良好吸附性能，易于用磁分离，方便回收。本发明提供了一种新的磁性活性炭在水处理中去除有机物及无机砷的应用方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种具有较大比表面积及良好吸附性能、易于用磁分离方法方便回收的磁性活性炭的制备及其在水处理中的应用方法。

2、按照权利要求1所述，其特征在于，所制备的磁性活性炭为 $MnFe_2O_4$ 或 $CuFe_2O_4$ 与活性炭的复合物，特别是与粉状活性炭的复合物。

3、按照权利要求2所述，其特征在于， $MnFe_2O_4$ 或 $CuFe_2O_4$ 与活性炭的复合物是用相应的金属盐溶液与活性炭混合后，加碱中和，再经陈化、洗涤、烘干而得。

4、按照权利要求3所述，其特征在于，所用金属盐为铜、锰、铁的硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐、醋酸盐等能溶于水、通过碱能够沉淀的任何相应盐。

5、按照权利要求3所述，其特征在于，调PH值所用的碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、碳酸钠、碳酸钾。

6、按照权利要求3所述，其特征在于，混合液中和至PH6-11，最好8-10；陈化水浴温度90-100℃、时间1-4小时；然后烘干温度先在50--60℃下低温烘1-3小时，除去大部分水份，再升温到120℃烘8-24小时；或在120℃烘1-2小时，再N₂保护下，于400-500℃加热1-2小时。

7、按照权利要求1所述，其特征在于，所制备的磁性吸附剂可以去除水中的有机物及砷、铬、镉等无机物。

8、按照权利要求7所述，其特征在于，所制备的磁性吸附剂与含污染物的水混合后，可以用磁分离方法进行分离、回收。

用于水处理的磁性活性炭的制备方法

本发明涉及一种用于水处理的、具有较大比表面积及良好吸附性能、易于用磁分离方法方便回收的具磁性活性炭的制备方法。

粉状活性炭由于粒度小、孔结构发达，具有巨大的比表面积，用做吸附材料时具有吸附速度快、容量高等优点，而且粉状活性炭制备工艺较为简单，原料来源广泛，价格相对较低，所以在化工、环保等领域有广泛应用；在水处理中可用于去除水中的有机或无机污染物。

但正是由于粉状炭的粒度小，使其在水处理应用中难以分离回收，容易造成资源浪费及二次污染，影响处理效果，增加运行成本，使其应用受到极大限制。为解决这一问题，将活性炭赋予磁性，用磁分离方法进行分离回收是一种简便可行的方法。但目前制备的磁性炭都是以 Fe_3O_4 为磁性材料的 Fe_3O_4 -活性炭复合物，其制备要用亚铁盐为原料，而亚铁很不稳定，容易被空气中或水中的氧气氧化，所以在 Fe_3O_4 -活性炭复合物的制备过程中反应条件苛刻，不易精确控制。而且 Fe_3O_4 本身不够稳定、可被空气氧化，使其磁性逐渐减弱。

本发明目的是，提供用易于制备、性能稳定的 MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 做为磁性材料，制备磁性吸附剂 MFe_2O_4 -活性炭复合物 (M=Mn, Cu) 的方法，以及该吸附剂在水处理中的应用。 MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 本身做为吸附剂对许多有机物和无机物有很强的吸附能力，与活性炭复合后形成的磁性吸附剂具有更优异的性能。

本发明制备磁性活性炭的具体方法为：以 Mn(或 Cu)和 Fe 的硫酸盐、盐酸盐或硝酸盐为原料，配成摩尔比为 Mn(或 Cu): Fe=1: 2 的溶液，加入活性炭，搅拌，同时滴加碱液至 pH6-11。继续搅拌 30—60 分钟，然后置于 90-100℃水浴中静置、陈化 1-4 小时。倒掉上层水溶液，用水（最好去离子水）反复洗涤，用磁分离或过滤方法进行固液分离，直至洗到中性；或先用酸、碱调到中性，再用水洗至无阴离子检出。将上述所得固体吸附剂在 50--60℃下低温烘 1-3 小时，除去大部分水份，再升温到 120℃烘 8-24 小时。或在 120℃烘 1-2 小时，再 N_2 保护下，于 400-500℃加热 1-2 小时，即获得磁性活性炭吸附剂。

本发明所涉及的铜、锰、铁盐可以是能溶于水、通过碱能够沉淀的任何相应盐，包括硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐、醋酸盐等。

本发明调 pH 值所用的碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、碳酸钠、碳酸钾等。并且最后 pH 值应调至 6-11，最好 8-10，否则将影响吸附剂的磁性。

本发明所用活性炭可以是木质、椰壳、煤质或其它材料制成的、任何孔径的粉状、粒状或活性炭纤维，其中优选中孔或大孔粉状活性炭。

本发明制得的磁性活性炭中，根据所加活性炭量，可获得含磁性材料 $MnFe_2O_4$ 或 $CuFe_2O_4$ 的重量百分比为 10—50%，活性炭 90%--50%。磁性材料越多，则磁响应性能越好，越容易进行磁分离；而活性炭越多，则吸附能力越强。

本发明所制备的磁性活性炭具有良好的磁响应性，可以用磁分离方法进行分离、回收；还具有巨大的表面积，对有机或无机污染物有很好的吸附性能，可用于给水或污水的净化处理。

本发明特点是，制备工艺简单，所制备的磁性活性炭具有吸附速度快、容量大、易于回收等优点，具有优异的水质净化效能。

实施例

例 1、磁性活性炭粉的制备：取 0.01mol $MnSO_4$ 和 0.02mol $Fe(NO_3)_3$ ，溶于 150ml 水中，加入 5g 木质活性炭（100-200 目，BET 比表面积 $750\text{ m}^2/\text{g}$ ），快速搅拌下滴加浓度为 4mol/l 的 NaOH 溶液，直至 $H=8-10$ 。继续搅拌 30 分钟，然后移至水浴中加热切到 $90-100^\circ\text{C}$ ，静置、保温 2 小时。经 2 小时的陈化，此时所得复合吸附剂已有较好的磁反应性，倾去上面的大量水，再加入 200ml 去离子水，搅拌、洗涤 10 分钟，用磁分离或过滤方法进行固液分离，固体吸附剂继续加去离子水洗涤 3-4 次，分离出吸附剂后，将其置于烘箱中于 $50-60^\circ\text{C}$ 下烘 2 小时，再升温至 120°C 烘 24 小时，即得磁性活性炭粉。其中含 $MnFe_2O_4$ 30%，BET 比表面积 $500-600\text{ m}^2/\text{g}$ 。

例 2、含 30% $CuFe_2O_4$ 的磁性活性炭粉的制备：以 $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 取代 $MnSO_4$ ，其它操作同上；在高温加热时采用 N_2 保护下，在 450°C 烘 2 小时即可得到目标物，BET 比表面积 $500-600\text{ m}^2/\text{g}$ 。

例 3、磁性活性炭在废水处理中的应用：某染料废水，主要含酸性红 B 200mg/l, H5.2, 取 1 升废水，加入 5g 含 MnFe_2O_4 25%的磁性活性炭粉吸附剂，搅拌混合 30 分钟后进行磁分离，测得出水酸性红 B 浓度小于 5 mg/l。吸附剂经加热再升后可以循环使用。

例 4、某含砷废水，含砷(V) 10mg/l, H5.2, 取 1 升废水，加入 5g 含 CuFe_2O_4 30%的磁性活性炭粉吸附剂，搅拌混合 60 分钟后进行磁分离，测得出水砷的浓度小于 10 $\mu\text{g/l}$ 。