



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108479727 A

(43)申请公布日 2018.09.04

(21)申请号 201810227039.5

*C02F 101/36*(2006.01)

(22)申请日 2018.03.20

*C02F 101/38*(2006.01)

(71)申请人 中山大学惠州研究院

地址 516081 广东省惠州市大亚湾西区科  
技创新园科技路5号研发楼A栋205室

(72)发明人 纪红兵 李秋如 杨祖金

(74)专利代理机构 广州市深研专利事务所  
44229

代理人 姜若天

(51) Int. Cl.

*B01J 20/26*(2006.01)

*B01J 20/30*(2006.01)

*B01J 20/34*(2006.01)

*C02F 1/28*(2006.01)

*C02F 101/34*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种水杨酸改性的苯乙烯聚合物及其吸附回收工业废水中苯胺类组分的方法

(57)摘要

本发明公开了一种水杨酸改性的苯乙烯聚合物及其吸附回收工业废水中苯胺类组分的方法。该方法利用合成的水杨酸改性的苯乙烯聚合物作为吸附材料对废水中的苯胺、对甲苯胺、对氯苯胺和对氨基苯甲酸等苯胺类组分进行吸附，其最大吸附容量分别可达到132、155、229、113 mg/g。实验结果表明，其吸附容量明显高于活性炭、粉煤灰、改性沸石等吸附材料对苯胺类化合物的最大吸附容量。本发明方法具有材料制备工艺简单、可重复使用、吸附条件温和、节能环保、成本低廉等优点。

1. 一种水杨酸改性的苯乙烯聚合物,其特征在于由如下步骤制成:

(1) 将聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂与1,2-二氯乙烷溶液按1:30~1:80质量比例混合,溶胀过夜;

(2) 向溶胀产物加入催化剂和改性剂水杨酸,加入的催化剂与聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂的质量比例为1:8~1:12;加入的改性剂与聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂的质量比例为1:40~1:60;在1~2 h内升温至105~125℃继续反应11~15 h;

(3) 反应完毕后,过滤产物,将产物用1%盐酸水溶液和无水乙醇交替洗涤至洗涤液呈透明状,然后再用蒸馏水洗涤至洗涤液的pH为中性,过滤树脂,80~85℃真空干燥10~14 h,得到水杨酸改性的苯乙烯聚合物。

2. 如权利要求1所述水杨酸改性的苯乙烯聚合物,其特征在于,所述催化剂为氯化锌或氯化铁。

3. 利用权利要求1所述水杨酸改性的苯乙烯聚合物作为吸附材料来吸附回收工业废水中的苯胺类组分的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将吸附材料水杨酸改性的苯乙烯聚合物投入到含有苯胺类组分的工业废水中,室温下振荡或搅拌,过滤分离,溶液中苯胺类组分被吸附留于吸附材料中;

(2) 将吸附饱和的吸附材料投入到脱附剂中,室温下振荡或搅拌,过滤分离,回收得到含有苯胺类组分的脱附剂溶液和吸附剂;

(3) 将回收得到吸附剂置于75~85℃烘箱内烘干,干燥8~10 h,储存以备下次重复使用。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述苯胺类组分中至少含有苯胺、对氯苯胺和对氨基苯甲酸中的一种。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,吸附材料与工业废水的质量体积比为1:12~18:1 g/ml,振荡时间为10~24 h,温度为15~45℃。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述脱附剂为无水乙醇或工业酒精;脱附时间为8~18 h,温度为15~35℃。

## 一种水杨酸改性的苯乙烯聚合物及其吸附回收工业废水中苯胺类组分的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于吸附剂的合成和污水处理技术领域,具体地说,涉及一种吸附回收工业废水中苯胺类组分的方法及其吸附材料的制备。

### 背景技术

[0002] 随着现代工业的发展恶性水污染事故频繁发生。据统计,2000-2011年共发生水污染事故1176起,这些污染事故的发生威胁水源安全。在这些事故中,有机物污染占相当大的比例。例如2005年发生吉林石化公司双苯厂车间发生爆炸后100吨苯类物质(苯、硝基苯等)流入松花江,造成了江水严重污染,沿岸数百万居民的生活受到影响,使得哈尔滨经历长达五天的停水,是一起工业灾难。2012年12月又发生了一起严重事故,当时约有8.7吨苯胺泄漏到浊漳河中,邯郸市的供水被切断,造成100多万人的供水不足。所以治理水污染问题已成为全球人类共同关注的问题。

[0003] 工业废水是主要的水体污染源,工业废水水体中存在着数百万种有毒化合物,其中就有苯胺类组分,它们广泛存在于染料制造、纺织印染工业、塑料加工和制药工业等行业。苯胺类组分作为一种重要的有机化工原料是主要的污染源之一,即使浓度非常低,也会危害水生生物及污染水源。事实上,从这些行业排放的含苯胺类组分的废水已经成为了一个严峻的环境问题。应该开发一种快速有效的方法将其从工业废水中除去。迄今为止,国内外报道的处理含苯胺类废水的方法主要分为三类:第一类是物理法,该法是通过物理作用处理废水中的含酚组分,主要包括吸附法、溶剂萃取法、膜分离法等,其中吸附法应用最多;第二类是化学法,主要包括 Fenton 氧化法、紫外/双氧水高级氧化法、光催化降解法等;第三类是生物法,主要包括活性污泥法、生物降解、酶处理等方法。但大多数方法的处理效果都不理想,普遍存在成本高、二次污染严重、排放不达标等问题。

[0004] 例如公开号为CN102001765A的发明专利文献公开的采用臭氧氧化—改性活性炭/改性蒙脱土吸附联合工艺来处理苯胺废水,是先用臭氧对废水初步氧化,而后将废水先后流入改性活性炭吸附池和改性蒙脱土吸附池,苯胺污染物被吸附除去,是物理法联合化学法的处理技术,其中臭氧对苯胺的氧化程度很有限,所使用的改性活性炭、改性蒙脱土吸附剂制备较复杂,且吸附剂再生困难,易出现废水排放不达标的问题。例如公开号CN102001765A的采用臭氧氧化—改性活性炭/改性蒙脱土吸附联合工艺来处理苯胺废水,是先用臭氧对废水初步氧化,而后将废水先后流入改性活性炭吸附池和改性蒙脱土吸附池,苯胺污染物被吸附除去,是物理法联合化学法的处理技术,其中臭氧对苯胺的氧化程度很有限,所使用的改性活性炭、改性蒙脱土吸附剂制备较复杂,且吸附剂再生困难,易出现废水排放不达标的问题。此外,公开号CN103420475A和CN103663831A均采用Fenton催化降解反应处理苯胺废水,它们通过催化分解 $H_2O_2$ 产生的羟基自由基,将大分子苯胺降解为小分子有机物或矿化为 $CO_2$ 和  $H_2O$ 等无机物,达到净化废水的目的。然而,该方法具有最大的缺点是,在苯胺废水净化过程中,会产生大量污泥,从而增大了企业二次处理的难度和成本。因

此,找到一种能真正经济高效地处理苯胺类废水的方法迫在眉睫。

[0005] 吸附法在污水处理领域应用较广泛,而且采用吸附法具有可重复性使用、操作简便、成本低廉、环境友好、能实现资源的回收利用等特点,因此吸附法应用于清除废水中的苯胺类组分符合近年来环境工程界提倡的绿色、高效主题。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术中存在的问题,提供一种经济、环保的清除工业废水中的苯胺类组分的方法及其吸附剂。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

本发明是在聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯聚合物的基础上,利用Friedel-Crafts反应对其进行超交联的同时,对其负载水杨酸分子从而制备对废水中苯胺类组分具有高吸附性能的水杨酸改性的苯乙烯聚合物。

[0008] 一种水杨酸改性的苯乙烯聚合物,由如下步骤制成:

(1)将聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂与1,2-二氯乙烷溶液按1:30~1:80质量比例混合,溶胀过夜;

(2)向溶胀产物加入催化剂和改性剂水杨酸,加入的催化剂与聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂的质量比例为1:8~1:12;加入的改性剂与聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂的质量比例为1:40~1:60。在1~2 h内升温至105~125℃继续反应11~15 h;

(3)反应完毕后,过滤产物,将产物用1%盐酸水溶液和无水乙醇交替洗涤至洗涤液呈透明状,然后再用蒸馏水洗涤至洗涤液的pH为中性,过滤树脂,80~85℃真空干燥10~14 h,得到水杨酸改性的苯乙烯聚合物。

[0009] 在上述水杨酸改性的苯乙烯聚合物中,作为优选的,所述催化剂为氯化锌或氯化铁。

[0010] 利用上述水杨酸改性的苯乙烯聚合物作为吸附材料来吸附回收工业废水中的苯胺类组分的方法,包括如下步骤:

(1)将吸附材料水杨酸改性的苯乙烯聚合物投入到含有苯胺类组分的工业废水中,室温下振荡或搅拌,过滤分离,溶液中苯胺类组分被吸附留于吸附材料中;

(2)将吸附饱和的吸附材料投入到脱附剂中,室温下振荡或搅拌,过滤分离,回收得到含有苯胺类组分的脱附剂溶液和吸附剂;

(3)将回收得到吸附材料置于75~85℃烘箱内烘干,干燥8~10 h,储存以备下次重复使用。

[0011] 在上述的方法中,作为优选的,所述苯胺类组分中至少含有苯胺、对氯苯胺和对氨基苯甲酸其中的一种。

[0012] 在上述的方法中,作为优选的,吸附材料与工业废水的质量体积比为1:12~18:1 g/ml。振荡时间为10~24 h,温度为15~45℃。

[0013] 在上述的方法中,作为优选的,所述脱附剂为无水乙醇或工业酒精。脱附时间为8~18 h,温度为15~35℃。经脱附后,吸附材料干燥后可回收并重复使用。

[0014] 与现有的技术相比,本发明具有如下有益效果:

1、本发明所采用的合成吸附材料的方法,是常规吸附分离树脂的合成工艺和条件,方

法简单、无二次污染、易实现工业化生产、生产成本低。在吸附回收苯胺类组分的方法中,所洗脱下来含有苯胺类组分的洗脱液可通过减压蒸馏的方式回收,不会造成二次污染。此外,经过吸附处理后的工业废水中的苯胺类组分含量低。而且制备的吸附材料具有较好的稳定性,可以循环反复使用,这对在工业中应用扩大生产有重要意义。

[0015] 2、本发明制备所得的吸附材料,具有不溶于酸、碱、有机溶剂等性质,并且具有良好的机械强度,可重复多次使用,易于贮藏和运输。

[0016] 3、本发明吸附分离方法是直接将吸附材料投入到含有苯胺类组分的工业废水中,在常温常压下即可完成吸附分离过程。

[0017] 4、本发明使用无水乙醇或工业酒精作为脱附剂,吸附材料的再生工艺简单、回收成本低。

[0018] 5、本发明所得的吸附材料,在常温下对废水中的苯胺类组分进行静态和动态吸附,具有很好的吸附效果和脱附效果,且脱附活化后,再次使用,吸附容量基本不发生变化。

[0019]

### 具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明,但本发明的保护范围并不局限于此。

[0021] 实施例1:

水杨酸改性的苯乙烯聚合物吸附材料的制备(1):

取苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂(5 g)于50ml三口圆底烧瓶内,加入25 mL的1,2-二氯乙烷溶胀过夜。向该溶胀产物中加入催化剂氯化锌(0.6 g)和改性剂水杨酸0.1 g,缓慢搅拌至体系混合均匀。在1.5 h内,缓慢升温至115 °C,在该温度下继续反应12 h。反应完毕后,过滤产物,将产物用1 %盐酸水溶液和无水乙醇交替洗涤至洗涤液呈透明状,然后再用蒸馏水洗涤至洗涤液的pH为中性。过滤树脂,将产物置于真空干燥箱中,80 °C减压干燥12 h,得到最终产物水杨酸改性的苯乙烯聚合物吸附材料。

[0022] 实施例2:

水杨酸改性的苯乙烯聚合物吸附材料的制备(2):

取苯乙烯-氯甲基苯乙烯树脂(5 g)于50ml三口圆底烧瓶内,加入25 mL的1,2-二氯乙烷溶胀过夜。向该溶胀产物中加入催化剂氯化铁(0.6 g)和改性剂水杨酸约0.15 g,缓慢搅拌至体系混合均匀。在1.5 h内,缓慢升温至115 °C,在该温度下继续反应12 h。反应完毕后,过滤产物,将产物用1 %盐酸水溶液和无水乙醇交替洗涤至洗涤液呈透明状,然后再用蒸馏水洗涤至洗涤液的pH为中性。过滤树脂,将产物置于真空干燥箱中,80 °C减压干燥12 h,得到最终产物水杨酸改性的苯乙烯聚合物吸附材料。

[0023] 实施例3:

含苯胺废水溶液的处理:

将50 mL的1000mg/L的苯胺废水溶液置于100 mL的锥形瓶内,然后向该锥形瓶内投入实施例1的吸附材料0.05 g,置于20 °C、以200 rpm的转速振荡的全温培养摇床振荡18 h。振荡完毕后,取上清液,利用紫外-可见光分光光度计对吸附前后的该废水溶液苯胺的浓度进行分析。由结果得知,吸附材料对苯胺的吸附容量为132 mg/g;然后用无水乙醇进行洗脱,使用紫外-可见光分光光度计测脱附溶液中苯胺的含量,由结果可知洗脱率为93 %。

**[0024] 实施例4:**

含对甲苯胺废水溶液的处理:

将50 mL的1000mg/L的对甲苯胺废水溶液置于100 mL的锥形瓶内,然后向该锥形瓶内投入实施例1的吸附材料0.05 g,置于20 °C、以200 rpm的转速振荡的全温培养摇床振荡18 h。振荡完毕后,取上清液,利用紫外-可见光分光光度计对吸附前后的该废水溶液对甲苯胺的浓度进行分析。由结果得知,吸附材料对对甲苯胺的吸附容量为155 mg/g;然后用无水乙醇进行洗脱,使用紫外-可见光分光光度计测脱附溶液中对甲苯胺的含量,由结果可知洗脱率为95 %。

**[0025] 实施例5:**

含对氯苯胺废水溶液的处理:

将50 mL的1000mg/L的对氯苯胺废水溶液置于100 mL的锥形瓶内,然后向该锥形瓶内投入实施例2的吸附材料0.05 g,置于20 °C、以200 rpm的转速振荡的全温培养摇床振荡18 h。振荡完毕后,取上清液,利用紫外-可见光分光光度计对吸附前后的该废水溶液对氯苯胺的浓度进行分析。由结果得知,吸附材料对对氯苯胺的吸附容量为229 mg/g;然后用无水乙醇进行洗脱,使用紫外-可见光分光光度计测脱附溶液中对氯苯胺的含量,由结果可知洗脱率为95 %。

**[0026] 实施例6:**

含对氨基苯甲酸废水溶液的处理:

将50 mL的1000mg/L的对氨基苯甲酸废水溶液置于100 mL的锥形瓶内,然后向该锥形瓶内投入实施例2的吸附材料0.05 g,置于20 °C、以200 rpm的转速振荡的全温培养摇床振荡18 h。振荡完毕后,取上清液,利用紫外-可见光分光光度计对吸附前后的该废水溶液对氨基苯甲酸的浓度进行分析。由结果得知,吸附材料对对氨基苯甲酸的吸附容量为113 mg/g;然后用无水乙醇进行洗脱,使用紫外-可见光分光光度计测脱附溶液中对氨基苯甲酸的含量,由结果可知洗脱率为96 %。

**[0027] 实施例7:**

吸附材料的再生及重复使用性能:

将实施例6中脱附后的吸附材料在80 °C真空干燥6 h后得到灰黑色圆球状吸附剂。将50 mL的1000mg/L的对氨基苯甲酸废水溶液置于100 mL的锥形瓶内,然后向该锥形瓶内投入以上吸附剂,置于20 °C、以200 rpm的转速振荡的全温培养摇床振荡18 h。振荡完毕后,取上清液,利用紫外-可见光分光光度计对吸附前后的该废水溶液对氨基苯甲酸的浓度进行分析。由结果得知,吸附材料对对氨基苯甲酸的吸附容量为109 mg/g。吸附脱附共重复5次后,发现制备的吸附剂对对氨基苯甲酸的吸附性能基本保持不变。