



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109225138 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

(21) 申请号 201811289872.9

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2018.10.31

C01B 32/318 (2017.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C01B 32/348 (2017.01)

申请公布号 CN 109225138 A

C02F 1/28 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.01.18

C02F 101/34 (2006.01)

C02F 103/36 (2006.01)

(73) 专利权人 福州大学

(56) 对比文件

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇

CN 103663448 A, 2014.03.26

福州大学城学院路2号福州大学新区

杨琴淋等. 棉秸秆活性炭吸附水溶性有机污染物研究.《功能材料》.2012,第43卷(第16期),

(72) 发明人 袁珮 李晓玲 林章祥 鲍晓军

审查员 李延

岳源源 白正帅 朱海波 王廷海

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司

公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

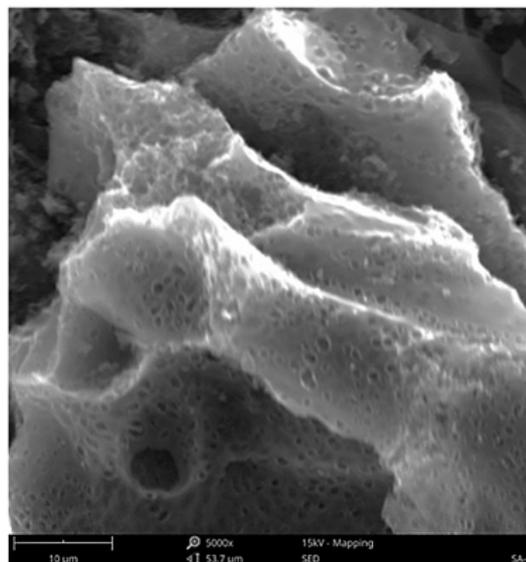
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高效吸附PTA废水中AOCs的改性活性炭及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高效吸附PTA废水中芳香酸(AOCs)的新型改性活性炭及其制备方法。本发明采用海藻酸类物质为原料,经高温炭化、碱高温活化、酸洗涤、烘干,制得具有丰富多级孔的新型碳材料,其对PTA废水中AOCs的吸附率能够达到90%以上,且受环境因素如温度和废水中共存离子的影响小。本发明制得的新型碳材料孔隙发达,性能稳定;且其制备方法简易,成本低,易于工业化应用。



1. 一种改性活性炭在吸附PTA工业废水中AOCs方面的应用,其特征在于:以海藻酸类物质为原料,经高温炭化、碱高温活化、酸洗涤、烘干,制得具有丰富多级孔的改性活性炭;

所述高温炭化是在惰性气体环境下,于500~1000℃炭化处理4~12 h;

所述碱高温活化是将高温炭化产物与碱按质量比1:0.5~1:10混合后,在惰性气体环境下,于300~1000℃活化处理2~12 h。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述海藻酸类物质包括海藻酸钠、海藻酸钾、海藻酸钙中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所用碱的种类包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾中的任意一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:酸洗涤时,活化产物与酸的体积比为1:0.5~1:50,酸的浓度为0.1~6 mol/L。

5. 根据权利要求1或4所述的应用,其特征在于:所用酸的种类包括硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、氢溴酸、醋酸,以及能给出H⁺的无水乙醇或去离子水。

一种高效吸附PTA废水中AOCs的改性活性炭及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环保新材料领域,具体涉及一种高效吸附PTA废水中AOCs的新型碳材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 精对苯二甲酸(PTA)是重要的大宗有机原料之一,它是生产聚对苯二甲酸乙二醇酯(简称聚酯,PET)及增塑剂、包装容器、饮料瓶的原料。在我国,随着工业化的进行,PTA的需求量随之增大。现今,我国已经成为世界上最主要的PTA生产基地,PTA总产能占亚洲产能的59%,占世界产能的41%。预计2018年我国的PTA产量将达到6000.0万吨/年以上。

[0003] 在PTA氧化、加氢精制单元会产生大量废水。生产1吨PTA就需要3~4吨的去离子水,即生产1吨的PTA相应地产生3~4吨的废水。该废水中的污染物主要包括两类:一是作为催化剂的Co(II)/Mn(II),二是包括产物对苯二甲酸(TPA)、副产物对羧基苯甲醛(4-CBA)和对甲基苯甲酸(*p*-TA)等芳香酸(AOCs)。其中,AOCs在废水中浓度高、含量大,如果随意排放到环境中,不仅会造成资源流失,还会造成水土污染,并最终对人类健康产生严重的威胁。为应对AOCs的资源回收利用和环境污染问题,人们迫切需要开发快速、高效、彻底处理和回收PTA废水中AOCs的技术。

[0004] 目前工业上处理PTA废水的主要技术为物化法和生物法。生物法可将废水中的AOCs降解成二氧化碳,使得废水满足COD排放的要求。但其将有价值的AOCs降解,造成资源的浪费。物化法包括酸析法、絮凝法、吸附法和膜分离法。其中,吸附法因操作简便、吸附剂容易分离、不会产生二次污染、被吸附的AOCs可回收利用等优势,而成为一种很有前景的处理技术。专利(CN 101058674B)报道了一种CHA-101树脂,其对PTA废水的吸附容量为45.2 mg/mL。Khachane等(Separation Science and Technology, 2003, 38:93-111)报道了一种用INDION 1014 MN-2树脂吸附*p*-TA、BA和*o*-PA处理PTA废水的方法,其吸附容量分别为4.04、3.03和0.01 mol $\times 10^{-4}$ /g。专利(CN 102616879B)报道了一种壳聚糖- β -环糊精聚合物吸附剂,其对苯甲酸的吸附率为92.3%。专利(CN 1041556369B)报道了一种多类型氨基修饰硅胶吸附剂,其对苯甲酸的吸附率为76.37%。专利(CN 101058674B)报道了一种分子筛吸附剂,采用超滤-反渗透工艺吸附对二甲苯,其吸附容量为46.64 mg/g。专利(CN 101058674A)报道了一种有机金属骨架材料吸附剂的制备方法,其对对苯二甲酸表现出良好的吸附效果。与PTA废水的高COD含量相比,这些吸附剂的吸附容量有限,且对废弃后树脂的处理也是一大问题。

[0005] 活性炭作为一种广泛研究和应用的吸附剂,其吸附容量较高、价格较低,是一种较佳的吸附剂。管庆等(“吸附法处理对苯二甲酸精制单元的废水”,南京工业大学学报,2007, 29:41-44)采用颗粒活性炭(granular activated carbon,GAC)吸附预处理过的PTA废水,GAC的动态吸附容量为63.46 mg/g。杨琴淋等(“棉秸秆活性炭吸附水溶性有机污染物研究”,功能材料,2012,43:2196-2202)以棉花秸秆为原材料,采用“炭化+活化”工艺,制备了棉秸秆活性炭,其对苯酚、苯胺和苯甲酸的静态和饱和吸附容量分别为450、321、298 mg/g,

但其对AOCs的吸附受pH值影响较大,很难适用于实际废水。Anbia等(“Synthesis of polyelectrolyte-modified ordered nanoporous carbon for removal of aromatic organic acids from purified terephthalic acid wastewater”, Chemical Engineering Research & Design, 2012, 90:975-983)采用聚二烯丙基二甲基氯化铵(polydiallyldimethylammonium chloride, PDDA)改性介孔碳,再对PTA废水中的主要芳香化合物*p*-TA、4-CBA、BA、*o*-PA和TPA进行间歇吸附研究,其去除率分别为76.1%、70.47%、60.77%、74%和53.18%。但在活性炭吸附AOCs的过程中,废水的温度、pH值等会对吸附容量产生极大的影响;另外,在吸附AOCs的过程中,Co(II)/Mn(II)可能被同时吸附,使得解吸后的AOCs含有Co(II)/Mn(II),不利于AOCs的直接回收利用。因此,制备一种受温度影响小、不吸附Co(II)/Mn(II)、又可以高效吸附AOCs的吸附剂具有重大意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高效吸附PTA废水中AOCs的新型碳材料及其制备方法,其吸附容量高,且受环境因素如温度和共存Co(II)/Mn(II)影响小。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种高效吸附PTA废水中AOCs的改性活性炭,其是以海藻酸类物质为原料,经高温炭化、碱高温活化、酸洗涤、烘干,制得的一种表面具有丰富多级孔结构的新型碳材料。

[0009] 其中,所述海藻酸类物质包括海藻酸钠、海藻酸钾、海藻酸钙中的任意一种。

[0010] 所述高温炭化是在惰性气体环境下,于500~1000℃炭化处理4~12 h。

[0011] 所述碱高温活化是将高温炭化产物与碱按质量比1:0.5~1:10混合后,在惰性气体环境下,于300~1000℃活化处理2~12 h;所用碱的种类包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾中的任意一种或几种。

[0012] 酸洗涤时,活化产物与酸的体积比为1:0.5~1:50,酸的浓度为0.1~6 mol/L;所用酸的种类包括硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、氢溴酸、醋酸,以及能给出H⁺的无水乙醇或去离子水。

[0013] 本发明所得具有丰富多级孔的改性活性炭可在常温常压条件下高效吸附PTA废水中的AOCs;且吸附后的改性活性炭先在水乙醇中浸泡,再在高温惰性气氛下焙烧,可实现AOCs的解吸及改性活性炭的再生利用。

[0014] 本发明的显著优点在于:

[0015] (1) 本发明所得网状大孔的新型碳材料制备方法简单,仅通过对海藻酸类物质进行炭化、活化和洗涤即可完成,而且材料性能稳定。

[0016] (2) 本发明所得具有丰富多级孔的新型碳材料对AOCs的吸附容量大,吸附速率快。

[0017] (3) 本发明所得具有丰富多级孔的新型碳材料对AOCs的吸附容量受环境影响极小。

附图说明

[0018] 图1为实施例3所制备新型碳材料SAC-3的SEM图。

[0019] 图2为实施例3所制备的SAC-3对*p*-TA的吸附容量图。

[0020] 图3为加入Co(II)、Mn(II)后,实施例3所制备的SAC-3对*p*-TA的吸附容量图。

[0021] 图4为吸附温度对实施例3所制备的SAC-3吸附*p*-TA的影响情况图。

具体实施方式

[0022] 为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

[0023] 实施例1

[0024] 在N₂保护下,将一定量的海藻酸钠粉末于600 °C炭化处理6 h,再将炭化产物与碳酸钾按照质量比1:1混合,在400 °C保温活化6 h,所得活化产物用其体积20倍的3mol/L的盐酸进行酸洗,然后抽滤,120 °C烘干,即得新型碳材料SAC-1。

[0025] 吸附PTA废水中AOCs的实验:选用PTA废水中典型的AOCs之一*p*-TA作为模型化合物,检验制备的碳材料对*p*-TA的吸附去除率,以及在有Co (II)、Mn (II)共存时对*p*-TA的吸附性能:

[0026] 1. 取175 mL初始浓度为100 ppm的*p*-TA标准液于250 mL锥形瓶中,加入0.175 g制备好的新型碳材料SAC-1,置于30 °C、转速为140 rpm的恒温水浴振荡器中,间隔一定时间取样,采用紫外可见分光光度计测定*p*-TA的含量。

[0027] 2. 取175 mL初始浓度分别为100 ppm的*p*-TA、Co (II)和Mn (II)的混合溶液于250 mL锥形瓶中,加入0.175 g制备好的新型碳材料SAC-1,置于30 °C、转速为140 rpm的恒温水浴振荡器中,间隔一定时间取样,采用紫外可见分光光度计测定*p*-TA的含量,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES,Optima 8000,PerkinElmer)测定Co (II)、Mn (II)离子浓度。

[0028] 实施例2

[0029] 在N₂条件下,将一定量的海藻酸钠粉末于800 °C炭化处理6 h,再将炭化产物与碳酸钾按照质量比1:1混合,在600 °C保温活化6h,所得活化产物用其体积20倍的3mol/L的盐酸进行酸洗,然后抽滤,120 °C烘干,即得新型碳材料SAC-2。

[0030] 吸附实验与实施例1一致。

[0031] 实施例3

[0032] 在N₂条件下,将一定量的海藻酸钠粉末于600 °C炭化处理6 h,再将炭化产物与碳酸钠按照质量比1:3混合,在400 °C保温活化6 h,所得活化产物用其体积30倍的3mol/L的硫酸进行酸洗,然后抽滤,140 °C烘干,即得新型碳材料SAC-3。

[0033] 吸附实验与实施例1一致,但对于SAC-3增加吸附温度影响实验:取175 mL初始浓度为100 ppm的*p*-TA标准液于250 mL锥形瓶中,加入0.175 g制备好的新型碳材料SAC-3,分别置于温度为20、30和40 °C的恒温水浴振荡器中,转速保持为140 rpm,间隔一定时间取样,采用紫外可见分光光度计测定*p*-TA的含量,考察SAC-3对*p*-TA的吸附效果。

[0034] 实施例4

[0035] 在N₂条件下,将一定量的海藻酸钠粉末于800 °C炭化处理6 h,再将炭化产物与碳酸钠按照质量比1:3混合,在600 °C保温活化6 h,所得活化产物用其体积30倍的3mol/L的硫酸进行酸洗,然后抽滤,140 °C烘干,即得新型碳材料SAC-4。

[0036] 吸附实验与实施例1一致。

[0037] 实施例5

[0038] 在N₂条件下,将一定量的海藻酸钾粉末于600 °C炭化处理6 h,再将炭化产物与碳酸钾按照质量比1:3混合,在400 °C保温活化6 h,所得活化产物用其体积30倍的3mol/L的硝酸进行酸洗,然后抽滤,140 °C烘干,即得新型碳材料SAC-5。

[0039] 吸附实验与实施例1一致。

[0040] 实施例6

[0041] 在N₂条件下,将一定量的海藻酸钙粉末于600 °C炭化处理6 h,再将炭化产物与碳酸钠按照质量比1:3混合,在500 °C保温活化6 h,所得活化产物用其体积30倍的3mol/L的硝酸进行酸洗,然后抽滤,140 °C烘干,即得新型碳材料SAC-6。

[0042] 吸附实验与实施例1一致。

[0043] 对比例1

[0044] 商业购买的竹制活性炭材料。

[0045] 吸附实验与实施例1一致。

[0046] 对比例2

[0047] 商业购买的椰壳制活性炭材料。

[0048] 吸附实验与实施例1一致。

[0049] 表1 不同样品对不含Co(II)、Mn(II)的*p*-TA及含Co(II)、Mn(II)的*p*-TA的吸附率对比

样品	AOCs 去除率(%) (不含 Co(II)、Mn(II))	AOCs 去除率(%) (含 Co(II)、Mn(II))
SAC-1	86.28	87.73
SAC-2	88.39	86.82
SAC-3	91.42	89.95
SAC-4	89.90	88.25
SAC-5	81.06	79.61
SAC-6	82.38	80.49
对比例 1	75.37	50.23
对比例 2	82.83	45.11

[0050]

[0051] 由表1结果可知:本发明所得新型碳材料对*p*-TA的吸附率很高,且Co(II)、Mn(II)的加入对其吸附去除率几乎没有影响。

[0052] 由图1可知:本发明制备的新型碳材料表面具有丰富的孔隙,并具有大孔、介孔、微孔等级孔结构。

[0053] 由图2可知:SAC-3对*p*-TA的吸附速率较快,5 min可达到60%,60 min可达到平衡。吸附容量最高可达90 mg/g。

[0054] 由图3可知:加入Co(II)、Mn(II)离子后,SAC-3对*p*-TA的吸附速率仍然较快,而且吸附容量基本不变,说明Co(II)、Mn(II)对于SAC-3吸附*p*-TA没有明显的影响。

[0055] 由图4可知:SAC-3对*p*-TA的吸附受温度影响较小,在20°C~40°C温度范围内均可使用。

[0056] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

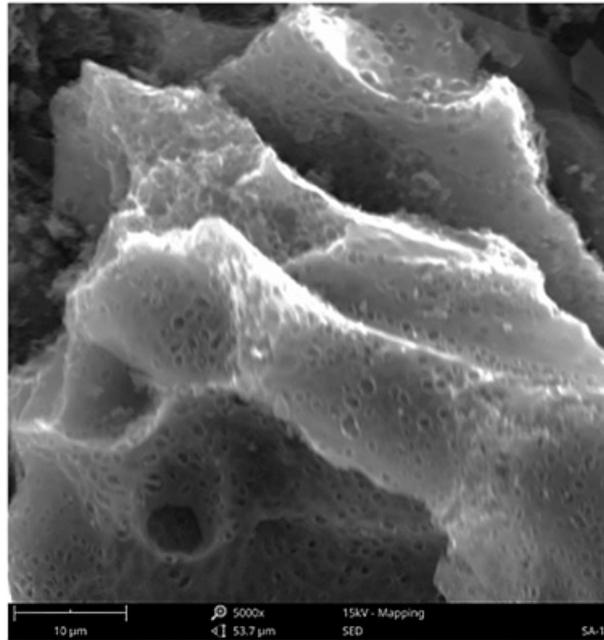


图1

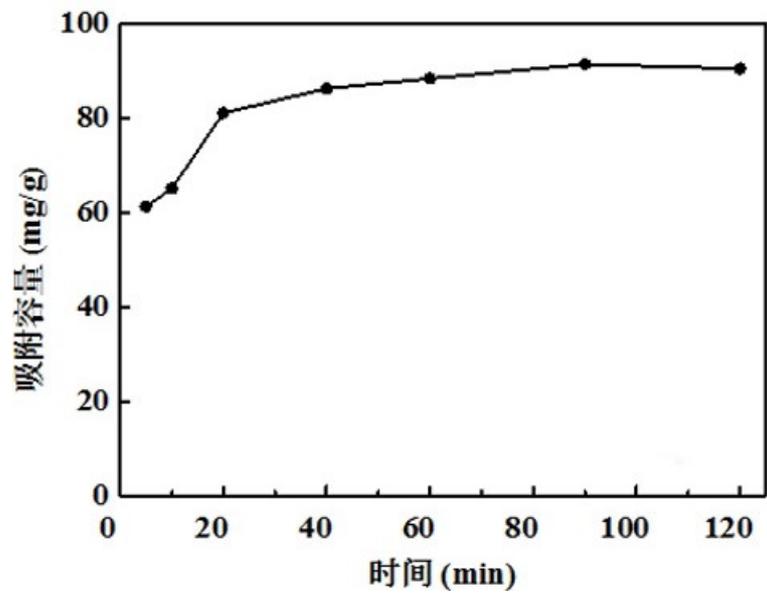


图2

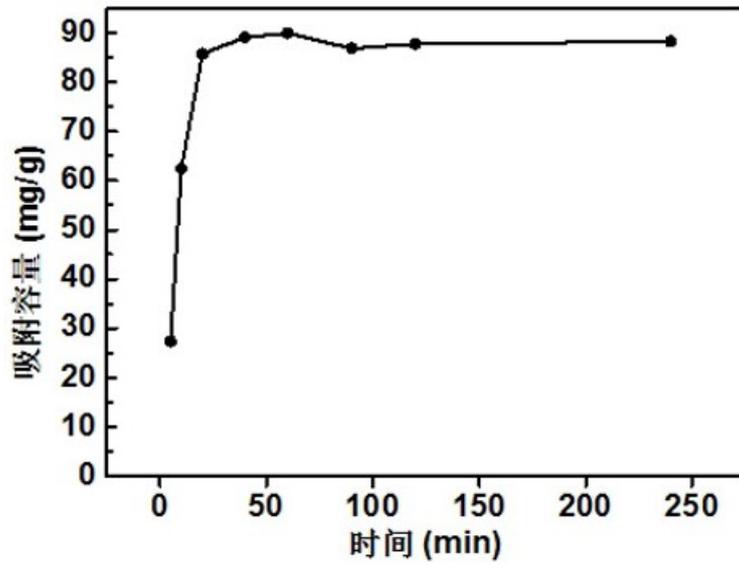


图3

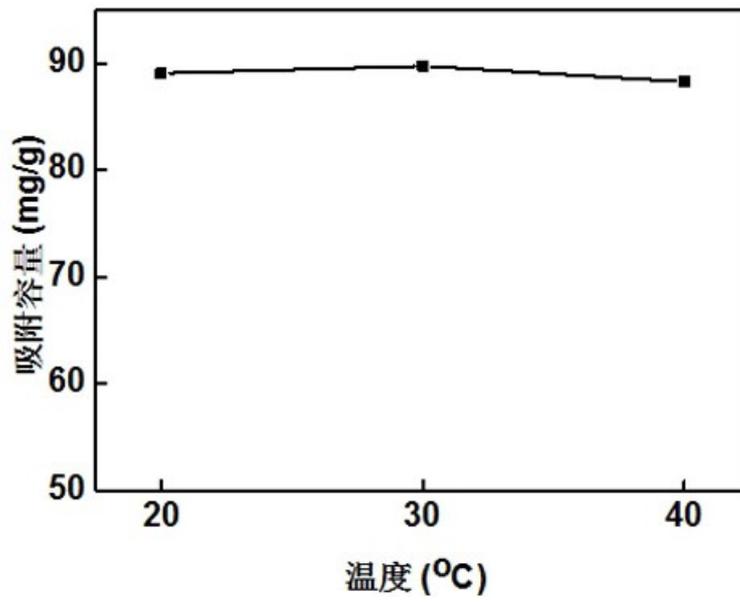


图4