



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104927063 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201510343871. 8

B01J 20/26(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 21

B01J 20/30(2006. 01)

(71) 申请人 中山大学惠州研究院

C02F 101/34(2006. 01)

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

C02F 103/36(2006. 01)

(72) 发明人 纪红兵 黄小楠 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.

C08G 81/02(2006. 01)

C08B 37/16(2006. 01)

C08F 212/08(2006. 01)

C08F 212/14(2006. 01)

C08F 212/36(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

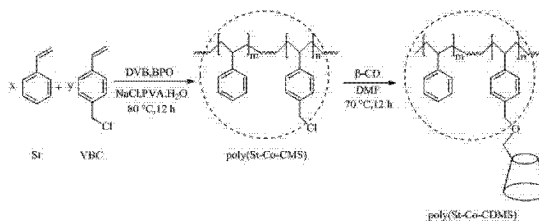
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种吸附回收工业废水中酚类化合物的方法及吸附材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种吸附回收工业废水中酚类化合物的方法及吸附材料的制备方法。该方法利用氯甲基化聚苯乙烯固载β-环糊精形成的聚合物为吸附剂,工业废水中的酚类物质选择性地被吸附于聚合物中,然后通过简单的脱附处理即可实现吸附材料的再生及重复使用。利用该吸附剂对含有苯酚、水杨酸等有酚羟基的酚类工业废水进行吸附,其最大吸附量分别可以达到24mg/g、532mg/g。实验结果表明,其吸附量明显高于聚酰胺、DM301等已商品化吸附材料对酚类的最大吸附量。本发明具有材料制备工艺简单且可重复使用、成本低廉、操作简单、节能环保以及可以回收酚类等优点。



1. 一种吸附材料的制备方法,其特征包括如下步骤:(1)将苯乙烯或其他含有苯环的烯烃类和对氯甲基苯乙烯按质量比 1:1~3:1 比例混合的单体做为聚合单体,将分散剂溶解在水中,在室温下,加入交联剂、聚合单体、引发剂,在 30~80℃进行反应;反应完毕后即得到聚合物,经热水洗涤数次后,将得到的产物进行干燥,得到聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯;各物质的重量份数比为:单体 10~40 份,交联剂:1~2 份,分散剂:0.1~1 份,引发剂:0.1~2 份,水:50~400 份;(2)将  $\beta$ -环糊精与 N,N-二甲基甲酰胺按 1:10~1:50 比例混合,使  $\beta$ -环糊精溶解,在 30~90℃温度下,加入上步制得的聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯进行反应;加入的聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯与  $\beta$ -环糊精比例为 1:1~3:1;反应完毕后即得到所需聚合物,经热水洗涤数次后,将得到的产物进行干燥,得到高分子聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述含有苯环的烯烃类为苯乙烯、甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯或对氯甲基苯乙烯。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的分散剂为聚乙烯醇、聚乙二醇、明胶、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或甲基纤维素。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的引发剂为过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的一种或两种的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸羟丙酯。

6. 利用权利要求 1 所述的吸附材料来吸附回收工业废水中的酚类化合物的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)将吸附材料加入到含有酚类化合物的工业废水中,室温下振荡或搅拌,过滤分离,废水中酚类化合物被吸附在吸附材料中;

(2)将已吸附酚类化合物的吸附材料加入到脱附剂中,室温下振荡或搅拌、过滤,使酚类化合物脱附,回收得到酚类化合物和吸附剂;

(3)将回收的吸附剂置于 60~70℃烘箱内烘干,然后置于 50~70℃的真空干燥箱内,干燥 5~6h,储存以备下次使用。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,酚类废水中至少有水杨酸、苯酚中的一种。

8. 如权利要求 6 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 1:10 ~ 10:1。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,脱附剂为乙醇与氢氧化钠的混合物。

## 一种吸附回收工业废水中酚类化合物的方法及吸附材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于废水后处理技术领域,具体地说,涉及一种吸附回收工业废水中酚类化合物的方法及吸附材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着我国工业化的迅速发展,给人类社会带来巨大财富,但是工业排放的废水却给人类赖以生存的环境造成了严重的污染和极大的伤害。而工业废水中酚类废水对人体及其他生物的危害极大:酚进入人体后,会引起蛋白质变性和凝固,若长期饮用含酚的水会引起头晕、贫血及神经系统病症;酚类废水进入江河湖海会影响水生生物的生长和繁殖;若用含酚过量的水质进行灌溉也会对农作物产生极大的伤害。同时,酚也是公认的致癌物质,目前它已被美国国家环保局列入 129 种优先控制的污染物黑名单。我国含酚废水主要来源于焦化厂、石化厂、树脂厂、化工厂、塑料厂等,其中化工厂中以苯酚为原料生产水杨酸过程中会不可避免产生大量苯酚和水杨酸等酚类物质,而这些物质若能回收重新利用将会实现工厂企业的社会效益、经济效益和环境效益的统一。

[0003] 基于以上原因,对这类酚类化合物的回收成了当前研究的热点。中国专利(公布号 CN 101306861 A 2008)公开了一种先利用三氯化铁与水中酚类物质络合,然后用过氧化氢氧化酚铁络合物的方法,进行酚类废水的处理,该法处理快速,无二次污染,但此法并不能回收酚类以达到经济与环保的统一,且不能重复利用。中国专利(公布号 CN 101209957A 2008)报道了一种利用酰胺类离子液作为萃取剂,从废水中萃取出酚类化合物,此法改善了萃取效果,萃取后易于循环利用等优点,但是离子液体的价格昂贵,并且对环境有未知毒性,很难实现大规模工业应用。最近,中国专利(公布号 CN 103864197A 2014)公布了一种利用有光催化等特定装置的反应池对酚类废水进行降解,此法增强了废水中有害有毒物质以及有机物的降解效率,提高了废水的处理效果,但是此法需要特定的装置,占地面积大,且不能回收酚类等缺点。

[0004] 基于主客体之间的弱相互作用及相互作用力的协同可以适当提高对客体的吸附以进行吸附回收废水中有害成分的研究在近几年备受关注,这类材料对特定的有机物质具有明显的吸附效果,但是,在此基础上,开发出专门针对水中酚类化合物的吸附回收方法及吸附材料的制备却没有相应的报道。

### 发明内容

[0005] 本发明目的在于克服现有技术的不足,提供一种吸附回收工业废水中酚类化合物的方法及吸附材料的制备方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

本发明在聚氯甲基苯乙烯聚合物骨架含有苯环基团的基础上,固载有疏水空腔和亲水表面的  $\beta$ -环糊精,结合酚类物质的酚羟基亲水和苯环疏水性质,合成了对酚类化合物有

选择性吸附的高分子聚合物即固载  $\beta$ -环糊精的聚氯甲基苯乙烯聚合物。

[0007] 一种吸附材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将苯乙烯或其他含有苯环的烯烃类和对氯甲基苯乙烯按质量比 1:1~3:1 比例混合的单体做为聚合单体,将分散剂溶解在水中,在室温下,加入交联剂、聚合单体、引发剂,在 30~80℃ 进行反应;反应完毕后即得到聚合物,经热水洗涤数次后,将得到的产物进行干燥,得到聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯;各物质的重量份数比为:单体 10~20 份,交联剂:1~2 份,分散剂:0.1~1 份,引发剂:0.1~2 份,水:50~400 份;

(2) 将  $\beta$ -环糊精与 N,N-二甲基甲酰胺按 1:1~1:3 比例混合,使  $\beta$ -环糊精溶解,在 30~90℃ 温度下,加入上步制得的聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯进行反应;加入的聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯与  $\beta$ -环糊精比例为 1:1~3:1;反应完毕后即得到所需聚合物,经热水洗涤数次后,将得到的产物进行干燥,得到高分子聚合物。

[0008] 在上述制备方法中,所述含有苯环的烯烃类为苯乙烯、甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、氟苯乙烯或对氯甲基苯乙烯。本发明采用常见低廉的苯乙烯,与对氯甲基苯乙烯进行悬浮聚合,首先合成有高反应活性的苜基氯的聚氯甲基苯乙烯聚合物。

[0009] 所述的制备方法中,所述的分散剂为聚乙烯醇、聚乙二醇、明胶、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素或甲基纤维素。

[0010] 所述的制备方法中,所述的引发剂为过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的一种或两种的混合物。

[0011] 所述的制备方法中,所述的交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸羟丙酯。

[0012] 利用上述的吸附材料来吸附回收工业废水中的酚类化合物的方法,包括如下步骤:

(1) 将吸附材料加入到含有酚类化合物的工业废水中,室温下振荡或搅拌,过滤分离,废水中酚类化合物被吸附在吸附材料中。

[0013] (2) 将已吸附酚类化合物的吸附材料加入到脱附剂中,室温下振荡或搅拌、过滤,使酚类化合物脱附,回收得到酚类化合物和吸附剂。

[0014] (3) 将回收的吸附剂置于 60~70℃ 烘箱内烘干,然后置于 50~70℃ 的真空干燥箱内,干燥 5~6h,储存以备下次使用。

[0015] 在上述的方法中,吸附材料与工业废水的质量体积(克:升)比为 1:10 ~ 10:1。

[0016] 在上述的方法中,脱附剂为乙醇+氢氧化钠。

[0017] 在上述吸附回收酚类化合物中,所得到的洗脱液中的酚类化合物及洗脱剂可以通过酸化、重结晶回收。经过吸附回收后的工业废水中酚类物质含量极低,按比例扩大吸附剂用量以及废水用量,可以达到排放标准。吸附材料可以回收并重复使用,这对此吸附剂的商品化以及在工业中的应用扩大有促进作用。

[0018] 与现有技术相比,本发明有如下有益效果:

1、本发明所采用的合成吸附材料的方法,合成步骤简单,合成条件也不苛刻,过程安全,不需要特定合成器具;而且此吸附材料,不溶于酸、碱、有机溶剂,具有良好的机械强度,可重复多次使用,生产成本低,常温常压下保存即可。

[0019] 2、本发明吸附分离方法直接将吸附剂投入到含有酚类化合物的工业废水中,在常

温下即可完成高选择性的吸附分离过程。

[0020] 3、本发明使用碱和醇混物质进行脱附,吸附剂的再生工艺简单,回收成本低。

[0021] 4、本发明所得到的吸附材料,在常温下对酚类化合物进行静态和动态等温吸附,具有很好的吸附效果,且脱附活化后,再次使用,吸附量基本保持不变。

[0022]

#### 附图说明

[0023] 图 1 为聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯负载  $\beta$ -环糊精吸附材料合成示意图。

[0024]

#### 具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 实施例 1:

吸附材料的制备(1):

将 0.12 g 聚乙烯醇溶解在 50 mL 的纯水中,加入 2.6g 氯化钠,在室温下向该溶液中缓慢加入 10 g 苯乙烯、1 g 二乙烯基苯、3.6g 对氯甲基苯乙烯及 0.16g 过氧化苯甲酰的混合溶液,反应 30 min,然后升温至 60°C 下,反应 2 h,继续升温至 80°C,反应 10h,得到的产物冷却,过滤,用 60~80°C 的温水洗涤数次后,在 70°C 的鼓风干燥箱内干燥 6 h,再在 70°C 的真空干燥箱中干燥 2h,得到浅黄色最终产品聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯;将 1.185g  $\beta$ -环糊精溶于 15mLN,N-二甲基甲酰胺,加入 0.5mL 吡啶,室温下搅拌 1h,然后加入 2.5g 聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯,在 60°C 下反应 24h,得到的产物冷却,过滤,用 60~80°C 的温水洗涤数次后,在 70°C 的鼓风干燥箱内干燥 6h,再在 70°C 的真空干燥箱中干燥 2h,得到黄色且表面光滑的最终产品即固载了  $\beta$ -环糊精的聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯吸附剂。

[0027] 实施例 2:

吸附材料的制备(2):

将 0.48 g 聚乙烯醇溶解在 200 mL 的纯水中,加入 6.4g 氯化钠,在室温下向该溶液中缓慢加入 30 g 苯乙烯、4 g 二乙烯基苯、10g 对氯甲基苯乙烯及 0.64g 过氧化苯甲酰的混合溶液,反应 30 min,然后升温至 60°C 下,反应 2 h,继续升温至 80°C,反应 10h,得到的产物冷却,过滤,用 60~80°C 的温水洗涤数次后,在 70°C 的鼓风干燥箱内干燥 6 h,再在 70°C 的真空干燥箱中干燥 2h,得到黄色最终产品聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯;将 1.5g  $\beta$ -环糊精溶于 72mLN,N-二甲基甲酰胺,加入 1.5mL 吡啶,室温下搅拌 1h,然后加入 3.75g 聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯,在 90°C 下反应 24h,得到的产物冷却,过滤,用 60~80°C 的温水洗涤数次后,在 70°C 的鼓风干燥箱内干燥 6 h,再在 70°C 的真空干燥箱中干燥 2h,得到砖红色且表面粗糙的最终产品即固载了  $\beta$ -环糊精的聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯吸附剂。

[0028] 实施例 3:

吸附材料的制备(3):

将 0.24 g 聚乙烯醇溶解在 100 mL 的纯水中,加入 3.2g 氯化钠,在室温下向该溶液中缓慢加入 15 g 苯乙烯、2 g 二乙烯基苯、15g 对氯甲基苯乙烯及 0.32g 过氧化苯甲酰的混合溶液,反应 30 min,然后升温至 60°C 下,反应 2 h,继续升温至 80°C,反应 10h,得到的产

物冷却,过滤,用 60 ~ 80℃的温水洗涤数次后,在 70℃的鼓风干燥箱内干燥 6 h,再在 70℃的真空干燥箱中干燥 2h,得到黄色最终产品聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯;将 2g  $\beta$ -环糊精溶于 25mLN, N-二甲基甲酰胺,加入 1.5mL 吡啶,室温下搅拌 1h,然后加入 2g 聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯,在 30℃下反应 24h,得到的产物冷却,过滤,用 60 ~ 80℃的温水洗涤数次后,在 70℃的鼓风干燥箱内干燥 6h,再在 70℃的真空干燥箱中干燥 2h,得到淡黄色且粉末的最终产品即固载了  $\beta$ -环糊精的聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯吸附剂。

[0029] 实施例 4:

含苯酚废水溶液的处理:

将实施实例一的吸附材料 0.15 g,投入 100 mL 350mg/L 的苯酚废水溶液中置于 25℃下,以 200 rpm 的转速振荡的全温培养摇床振荡 8 h,振荡完毕后,过滤分离,使用紫外-可见光分光光度计测溶液中苯酚的含量,由结果得知,吸附剂对苯酚的吸附量为 24mg/g;然后用 10%氢氧化钠+30%乙醇进行洗脱,使用紫外-可见光分光光度计测溶液中苯酚钠的含量,由结果可知洗脱率为 90%。

[0030] 实施例 5:

含水杨酸废水溶液的处理:

将实施例 1 的吸附材料 0.15 g,投入 100 mL 1500mg/L 的水杨酸废水溶液中置于 25℃下,以 200 rpm 的转速振荡的全温培养摇床振荡 4 h,振荡完毕后,过滤分离,使用紫外-可见光分光光度计测溶液中水杨酸的含量,由结果得知,吸附剂对苯酚的吸附量为 532mg/g;然后用 10%氢氧化钠+30%乙醇进行洗脱,使用紫外-可见光分光光度计测溶液中苯酚钠的含量,由结果可知洗脱率为 87%。

[0031] 实施例 6:

含对水杨酸废水溶液的处理:

将实施例 1 的吸附材料 1.8 g,装入内径为 8mm 玻璃柱,脂层高为 6cm,柱体积为 3mL,然后把浓度为 500mg/L 的水杨酸以 3mL/min 的流速通过树脂柱,不断的检测流出水中水杨酸的浓度,当达到 500mg/L 时为吸附饱和,计算吸附量,由计算结果可知吸附量为 43.33g/L(每升树脂可以吸附 43.33g 水杨酸);然后用 50mL 纯水,快速冲洗,再用 10%氢氧化钠+30%乙醇以 1.5mL/min 的流速通过已吸附水杨酸的饱和树脂柱,不断的检测流出水中水杨酸的浓度,计算洗脱率,由结果可得洗脱率达到 90%。

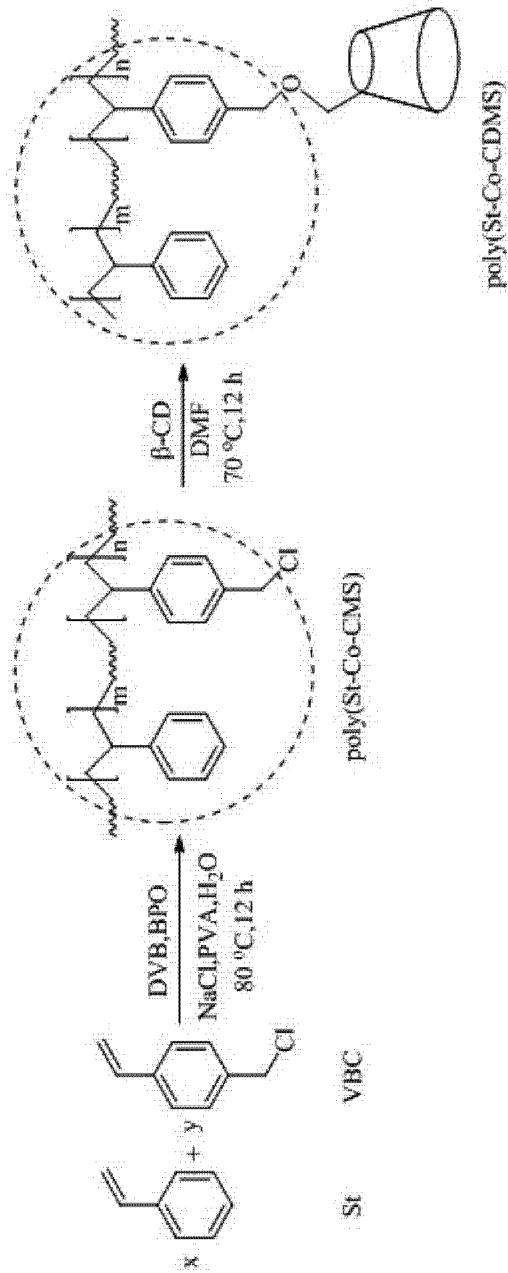


图 1