



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110075798 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201910375825.4

(22)申请日 2019.05.07

(71)申请人 安徽工大化工科技有限公司

地址 238000 安徽省马鞍山市和县乌江镇
省精细化工产业基地星光大道23号

(72)发明人 余谟鑫 张晨 王晓婷 万超
许立信 张贺新 李英杰

(74)专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理
事务所(普通合伙) 11562

代理人 宋平

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

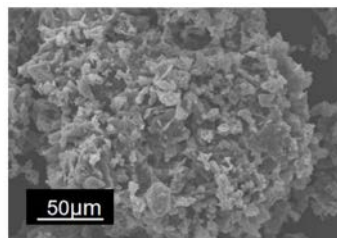
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种用于处理含金属离子废水的生物质吸
附剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,属于废水处理技术领域,该方法包括:将核桃青皮用蒸馏水清洗数次以去除其表面的杂质,然后用粉碎机粉碎,干燥至恒重备用。将核桃皮和草酸铵按比列混合,再次粉碎,搅拌均匀。最后在氮气保护条件下热解碳化。所得吸附剂具有较多空隙,含氧官能团、含氮官能团很多,对金属离子的化学吸附能力很强。本发明运行费用低、操作简单、运行稳定,并取得了高效去除金属离子的目的,可实现低成本下的化工行业含金属离子废水的深度处理和达标排放。



1. 一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,将预处理后的核桃青皮和草酸铵的混合物在惰性气体氛围下热解碳化制备得到所述用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂。

2. 根据权利要求1所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述预处理过程为将核桃青皮经过清洗、粉碎和干燥。

3. 根据权利要求1-2所述的用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,具体过程包括以下步骤:

(1) 将新鲜的核桃青皮用蒸馏水清洗干净,再将清洗过的核桃青皮用粉碎机粉碎成泥,将粉碎后的核桃青皮泥干燥;

(2) 将干燥的核桃青皮泥和草酸铵混合,再次充分粉碎混合;

(3) 在惰性气体氛围下,将上述核桃青皮泥、草酸铵的混合物加入到热解反应器中进行热解碳化,台阶式逐级升温至500-550℃,保温后即得。

4. 根据权利要求3所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述干燥温度为90℃,干燥时间2h。

5. 根据权利要求3所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氮气。

6. 根据权利要求3所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述核桃青皮与草酸铵的质量比为7:3。

7. 根据权利要求3所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述热解碳化温度为530℃。

8. 根据权利要求3所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述保温时间为6h。

9. 根据权利要求3所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中用球磨机粉碎混合至粒度为150-200目。

10. 根据权利要求3所述的一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,其特征在于,所述台阶式逐级升温过程为:升温速率为10℃/min,每升温50℃保温10min。

一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,特别是涉及一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法。

背景技术

[0002] 在工业生产和生活当中,会产生很多的含金属离子的废水,大部分的金属离子对人体或是对生态环境都是有危害的,而且重金属离子是不能被分解的,会积聚在生物的体内。所以如何除去水体环境中的金属离子是值得研究的一个课题。目前,对于金属离子的去除有诸多方法,比如:化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜分离法、电化学法等。

[0003] 化学沉淀法通常适合处理含有高浓度重金属离子的废水,当金属浓度较低时是无效的。而且化学沉淀法不经济,能够产生大量后处理很困难的污泥。离子交换已广泛应用在废水中重金属的除去。使用后的离子交换树脂要经化学试剂使其再生,这样会造成严重的二次污染。并且该方法成本很高,尤其在处理大量含有低浓度重金属的废水时,因此不能大规模的使用。膜过滤技术能高效的除去重金属离子,但是该方法的问题如成本高、过程复杂、膜污染和膜通量低限制了其在重金属分离中的应用。凝聚—絮凝重金属废水处理技术生成的污泥有很好的沉降性和脱水性,但是此法包含的化学成分能增加污泥的生成量。电化学重金属废水处理技术虽然具有反应迅速和便于控制,要求更少的化学药品,更少的还原收益率和产生更少的游泥等优点。不过,电化学技术较高的初始成本和昂贵的电力供应限制了其发展。对于严格的排放要求,可以牺牲一定的费用来获得废水金属离子的除去效果。但是对于低浓度金属离子的去除,金属阳离子很难充分和阴极材料接触,导致阴极的金属沉积不够充分。

[0004] 对于低浓度的金属离子如何除去,是目前较难把握的一项技术。吸附是一种可以被普遍接受的除去废水中重金属的方法。吸附法具有处理成本低,适用范围广,占地面积小,处理后废水可循环利用等优点,在处理重金属废水方面有广阔的应用前景。传统的活性炭吸附,由于活性炭的高成本限制了它们在吸附中的使用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,针对目前含锌、钴、镍废水处理存在工艺复杂、投资大、处理成本高的问题,本发明运行费用低、操作简单、运行稳定,能够除去大量金属离子、深度处理金属离子废水,可实现低成本下的化工行业含金属离子废水的深度处理和达标排放。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0007] 本发明提供一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,将预处理后的核桃青皮和草酸铵的混合物在惰性气体氛围下热解碳化制备得到所述用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂。

[0008] 草酸铵在加热的过程中会分解成气体,起到气体活化的作用,另一方面,草酸铵原

来占据的空间将变成气体空腔,使生物质炭材料为酥松多孔结构,能够提高比表面积,增加吸附能力。草酸铵还可以作为氮源,提高吸附剂的N元素含量。该生物质吸附剂以大孔和中孔为主,比表面积至少为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0009] 作为本发明的进一步改进,所述预处理过程为将核桃青皮经过清洗、粉碎和干燥。

[0010] 作为本发明的进一步改进,所述用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,具体过程包括以下步骤:

[0011] (1) 将新鲜的核桃青皮用蒸馏水清洗干净,再将清洗过的核桃青皮用粉碎机粉碎成泥,将粉碎后的核桃青皮泥干燥;

[0012] (2) 将干燥的核桃青皮泥和草酸铵混合,再次充分粉碎混合;

[0013] (3) 在惰性气体氛围下,将上述核桃青皮泥、草酸铵的混合物加入到热解反应器中热解碳化,台阶式逐级升温至 $500\text{--}550^\circ\text{C}$,保温后即得。

[0014] 作为本发明的进一步改进,所述干燥温度为 90°C ,干燥时间2h。

[0015] 作为本发明的进一步改进,所述惰性气体为氮气。

[0016] 作为本发明的进一步改进,所述核桃青皮与草酸铵的质量比为7:3。

[0017] 作为本发明的进一步改进,所述热解碳化温度为 530°C 。

[0018] 作为本发明的进一步改进,所述保温时间为6h。

[0019] 作为本发明的进一步改进,所述步骤(2)中用球磨机粉碎混合至粒度为150-200目。

[0020] 作为本发明的进一步改进,所述台阶式逐级升温过程为:升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,每升温 50°C 保温10min。

[0021] 所述热解温度为以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,每升温 50°C 保温10min的方式升温至 530°C ,大量实践证明,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温制得的吸附剂比表面积、总孔体积较好,如果升温速度过快,得到的吸附剂裂纹现象严重,内部微孔不能最大限度的膨胀扩大,产生的微孔数量较少,膨大后的孔隙结构不够均匀;升温速度过慢影响生产率,增加生产费用。升温至 530°C 保温6h可得到理想的吸附剂,如果温度过高保温时间太长,吸附剂的产率降低,灰分含量上升,随着裂解温度的升高,吸附剂的官能团总量逐渐减少;如果温度过低保温时间太短,得到的吸附剂比表面积、总孔体积和微孔孔容较小,达不到理想的使用效果。

[0022] 本发明公开了以下技术效果:

[0023] 本发明使用的生物质材料为核桃青皮,核桃青皮的主要成分:萘醌、多酚类、黄酮类、多糖类、萜类、甾体类,均为含氧元素非常丰富的有机物质,而且核桃在我国种植非常广泛,产量极大,因此核桃青皮作为原材料是非常可取的。作为对比,核桃壳主要成分:木质素0.38、纤维素0.31、半纤维素0.27、苯酚0.03、灰分0.06、水0.09。它也含有O元素,但是含O量远远低于核桃青皮。吸附实验表明,核桃壳作为吸附剂吸附金属Cr,吸附量很低,只有 $1\text{mg}/\text{g}$ 。

[0024] 本发明以核桃青皮为碳源,经过热解碳化,成功制备了具有发达的孔隙结构和丰富的含氮含氧官能团的生物质吸附剂,凭借发达的孔隙结构和丰富的官能团,所制备的生物质吸附剂对金属离子表现出良好的吸附性能。由核桃青皮制成的生物质吸附剂材料含有丰富的含氧官能团,主要为C-OH、C=O、C-O-C;丰富的含氮官能团,主要为C-N-C、N-(C)₃,少量的C-N-H,该吸附剂主要通过化学官能团吸附金属离子,增加吸附能力。其中C-OH、C-N-H

通过离子交换作用进行金属离子的吸附,而C=O、C-O-C、C-N-C、N-(C)₃与金属离子之间会产生阳离子- π 电子作用,从而形成稳定的结构,吸附金属离子。

[0025] 等温吸附实验表明该生物质吸附剂对锌的最高吸附量为120mg/g、对钴的最高吸附量为71mg/g、对镍的最高吸附量为72mg/g。在金属离子吸附领域,该吸附剂的吸附量很高。

[0026] 本发明制备方法的成本低廉,原料主要是农林废弃物核桃青皮,材料廉价易得;辅料草酸铵也是廉价物质。整个制备过程只需消耗少量电费,是廉价高效的吸附剂材料。

附图说明

[0027] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0028] 图1为实施例1制备的生物质吸附剂的扫面图;

[0029] 图2为实施例1制备的生物质吸附剂的透射图;

[0030] 图3为实施例1制备的生物质吸附剂XPS的全谱图;

[0031] 图4为实施例1制备的生物质吸附剂的O1s轨道分析;

[0032] 图5为实施例1制备的生物质吸附剂的N1s轨道分析;

[0033] 图6为实施例1制备的生物质吸附剂对金属离子的等温吸附实验结果。

具体实施方式

[0034] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0035] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0036] 实施例1

[0037] 一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0038] (1) 将新鲜的核桃青皮用蒸馏水清洗干净,再将清洗过的核桃青皮用粉碎机粉碎,将粉碎后的核桃青皮泥在90℃下进行干燥2h,方便长时间储备及使用;

[0039] (2) 将干燥的核桃青皮泥和草酸铵按照7:3的质量比混合,再次充分粉碎混合,使草酸铵、核桃皮混合均匀;

[0040] (3) 在氮气氛围下,将上述核桃青皮泥、草酸铵的混合物加入到热解反应器中热解碳化,以10℃/min的升温速率,每升温50℃保温10min的方式升温至530℃,保温6h,制得所需用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂。

[0041] 其形貌特征见扫描图、透射图,分别为图1,图2,由图1、图2可知,该生物质吸附剂为多空结构,能够提高比表面积,增加吸附能力。该生物质吸附剂以大孔和中孔为主,比表面积至少为8m²/g。该生物质吸附剂,由于加入了草酸铵作为造孔剂,草酸铵和核桃皮粉

末充分的混合在一起,草酸铵受热会分解成为气体,一方面有气体活化作用,另一方面草酸铵原来占据的空间将成为气体空腔,所以会呈现酥松多空腔的结构,在一定程度上增加了该生物质炭材料的比表面积,提供了更多化学官能团的附着位点,因此对提高吸附量有着比较重要的作用。

[0042] 对实施例1制备的用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂进行XPS分析,结果如图3所示,图中可以看出,该吸附剂中主要含碳、氧两种元素,除此之外还含有少量氮元素。

[0043] 对该生物质吸附剂进行O1s轨道分析和N1s轨道分析,结果如图4、图5所示。从图4可以看出,O1s大部分以C-OH,C-O-C (533.4eV) 形式存在,少部分以C=O (531.8eV) 形式存在、几乎没有以COOH,H₂O (535.5eV) 的形式存在;从图5可以看出,N1s大部分以C-N-C (398.3eV) 形式存在,和C-(N)₃ (400.5eV) 形式存在,少量以C-N-H (401.8eV) 的形式存在。

[0044] 对实施例1制备的生物质吸附剂和商品活性炭吸附剂的元素组成进行对比,如表1,其中,HTP₇₃为本发明生物质吸附剂,CAC是商品活性炭吸附剂。对比可知,本发明的生物质吸附剂的O元素、N元素的含量非常大,O元素的含量是商品活性炭吸附剂的3.6倍,N元素是商品活性炭吸附剂的64倍。其中C=O官能团含量为11.91%,是商品活性炭吸附剂的2.4倍;C-OH官能团含量为17.70%,是商品活性炭吸附剂的12.73倍;C-N-C含量为2.99%,N-(C)₃含量为2.64%,C-N-H含量为0.14%。这些官能团的存在,极大的提高了吸附剂的吸附能力。

[0045] 表1核桃青皮生物质吸附剂、商品炭活性炭吸附剂的元素表

[0046]

PC _S	Cls(%)	Ols(%)	Nls	Ols						Nls	
				C=O (%)	C-OH	COOH ₂	C-N-C	N-(C) ₃	C-N-H		
					(%)	H ₂ O	(%)	(%)	(%)		
						(%)					
HTP ₇₃	64.61	29.61	5.77	11.91	17.70	0	2.99	2.64	0.14		
CAC	91.71	8.20	0.09	4.93	1.39	1.88	-	-	-		

[0047] 对实施例1制备的生物质吸附剂进行等温吸附实验,结果如图6所示,由图可知,该吸附剂对锌的吸附量最高,可达120mg/g,对钴、镍的吸附量差别不大,均为71mg/g、72mg/g。吸附随平衡浓度的增大,一开始快速升高,然后吸附量变化缓慢,为典型的化学吸附。说明该吸附剂对金属离子的吸附主要由化学官能团起作用。

[0048] 实施例2

[0049] 一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1) 将新鲜的核桃青皮用蒸馏水清洗干净,再将清洗过的核桃青皮用粉碎机粉碎,将粉碎后的核桃青皮泥在90℃下进行干燥2h,方便长时间储备及使用;

[0051] (2) 将干燥的核桃青皮泥和草酸铵按照7:3的质量比混合,再次充分粉碎混合,使草酸铵、核桃皮混合均匀;

[0052] (3) 在氮气氛围下,将上述核桃青皮泥、草酸铵的混合物加入到热解反应器中,以10℃/min的升温速率,每升温50℃保温10min的方式升温至500℃,保温6h,制得所需用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂。

[0053] 实施例3

[0054] 一种用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0055] (1) 将新鲜的核桃青皮用蒸馏水清洗干净,再将清洗过的核桃青皮用粉碎机粉碎,将粉碎后的核桃青皮泥在90℃下进行干燥2h,方便长时间储备及使用;

[0056] (2) 将干燥的核桃青皮泥和草酸铵按照7:3的质量比混合,再次充分粉碎混合,使草酸铵、核桃皮混合均匀;

[0057] (3) 在氮气氛围下,将上述核桃青皮泥、草酸铵的混合物加入到热解反应器中,以10℃/min的升温速率,每升温50℃保温10min的方式升温至550℃,保温6h,制得所需用于处理含金属离子废水的生物质吸附剂。

[0058] 对比例1

[0059] 与实施例1的不同之处在于,对比例1不加入草酸铵。

[0060] 对比例2

[0061] 与实施例1的不同之处在于,对比例2将核桃青皮替换为核桃壳作为原料。

[0062] 对比例3

[0063] 与实施例1的不同之处在于,对比例3升温速率为20℃/min。

[0064] 对比例4

[0065] 与实施例1的不同之处在于,对比例4升温速率为10℃/min,不包含每升温50℃保温10min的操作。

[0066] 对实施例1-3及对比例1-3制备得到的生物质吸附剂进行等温吸附实验,结果如表2所示。

[0067]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
锌的吸附量	120	115	110	43	56	72	75

[0068]

mg/g							
钴的吸附量	71	68	65	20	34	39	42
mg/g							
镍的吸附量	72	69	66	18	31	38	41
mg/g							

[0069] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行

限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

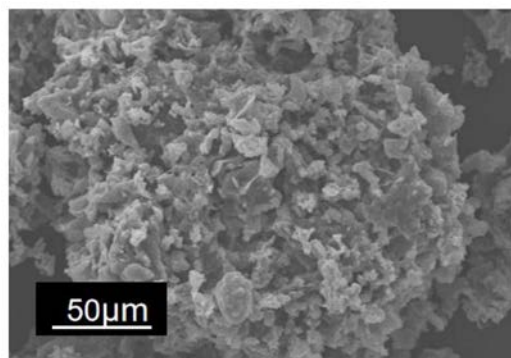


图1

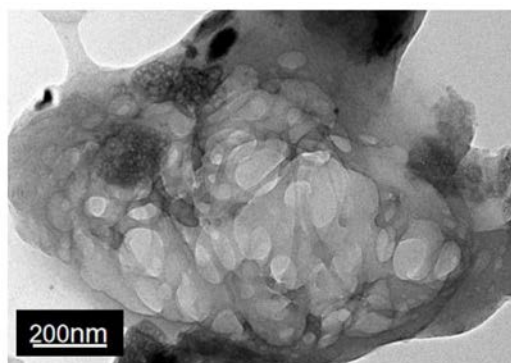


图2

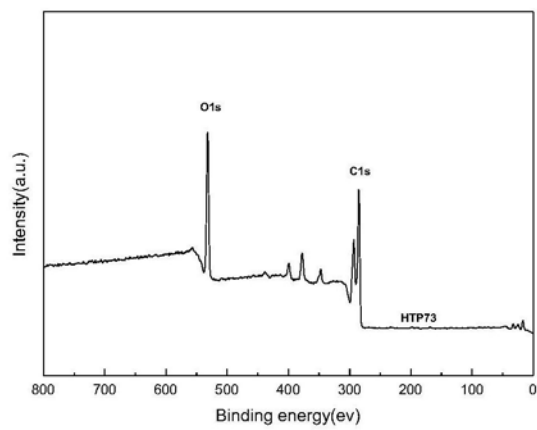


图3

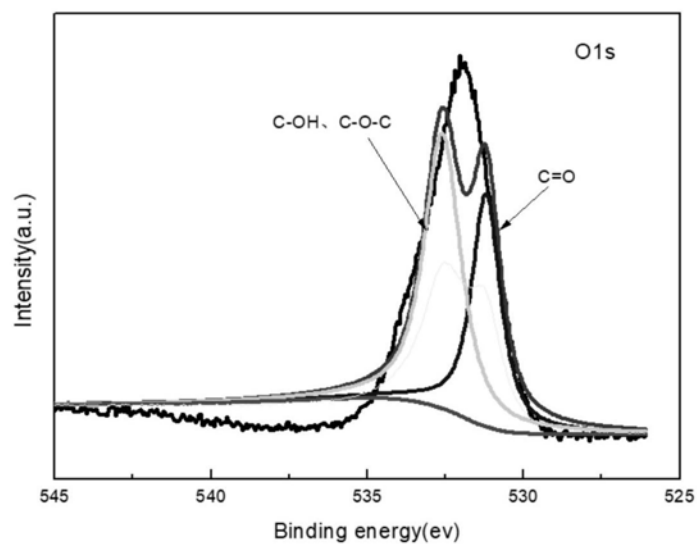


图4

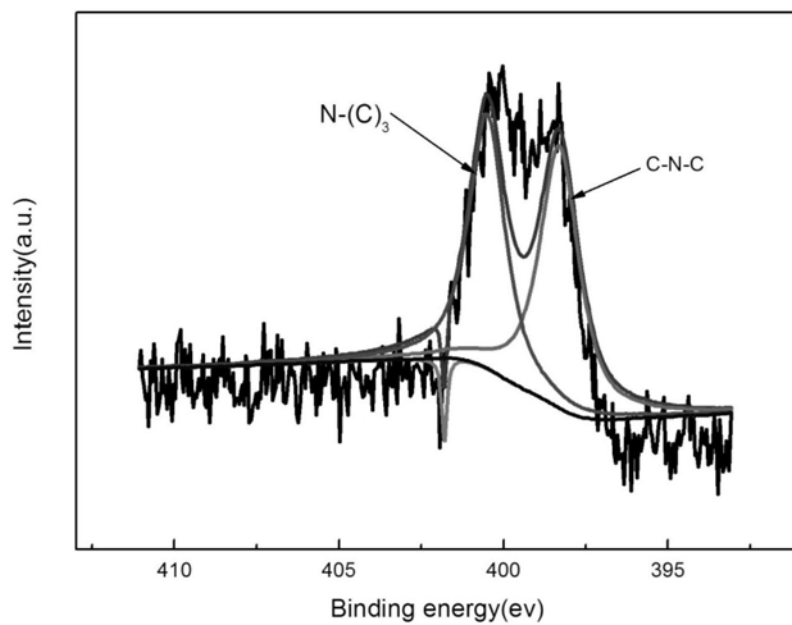


图5

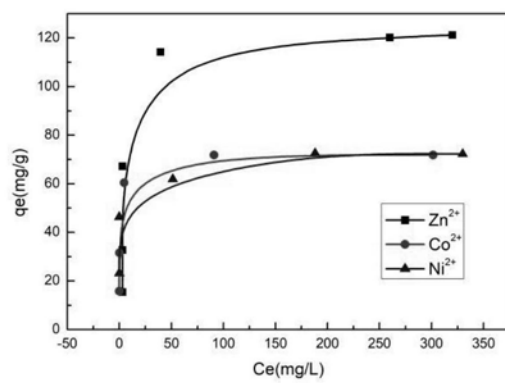


图6