



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113019317 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(21) 申请号 202110073057.4

(22) 申请日 2021.01.20

(71) 申请人 桂林理工大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市七星  
区建干路12号

(72) 发明人 何慧军 刘勇攀 张衿潇 王敦球  
刘杰 程燕 刘丹霞

(51) Int.Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

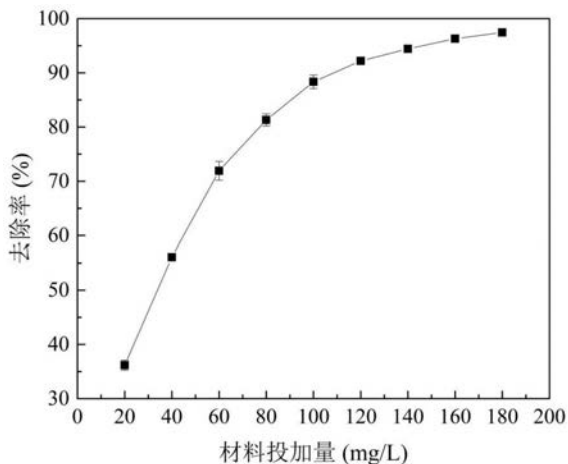
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种负载双金属的活性炭高性能吸附剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种负载双金属钴/锆活性炭高性能吸附剂的制备方法,及其在有机农药废水处理中的应用。以多孔和比表面积大的活性炭为载体,通过溶液浸渍法将钴离子和锆离子负载在活性炭上,然后通过高温煅烧将两种金属离子稳定地固定在活性炭孔隙内外表面,最后通过研磨方式将煅烧后的固体磨成粉末,以获得负载双金属活性炭高性能吸附剂Co/Zr@AC。制得的吸附剂具有高稳定性,能有效去除水中有机农药阿特拉津。该吸附剂经解吸再生后可重复使用,重复使用5次的负载双金属活性炭对阿特拉津的去除率仍高于93%。所制备的负载双金属活性炭是一种很有前途的环境功能材料,在有机废水处理领域具有较高的实用性和推广性。



1. 一种负载双金属的活性炭高性能吸附剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将预处理过的活性炭粉末浸置于含钴离子和锆离子的双金属混合液中,并以30~100rpm的转速搅拌,经过2~12小时后将浸置的活性炭过滤并在60~95℃条件下烘干;

(2) 将步骤(1)得到的活性炭置于200~800℃煅烧2~7小时,冷却后研磨并过50~150目标准样筛,得到负载双金属活性炭高性能吸附剂Co/Zr@AC。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,含钴离子溶液可用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{CoSO}_4$ 的任意一种配制,含锆离子溶液可用 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 的任意一种配制,双金属混合液按钴离子和锆离子的质量比值为0.2~6.0进行配制,活性炭和双金属混合液按照固液比(g:mL)为(1~6):100进行浸置处理。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述负载双金属活性炭高性能吸附剂,其特征在于,该吸附剂可用于去除水中的难降解有机农药阿特拉津。

4. 根据权利要求3中所述的一种负载双金属活性炭高性能吸附剂,其特征在于,所述吸附剂去除水中难降解有机农药阿特拉津的步骤为:调节阿特拉津溶液pH为2~11,按照负载双金属活性炭和阿特拉津的质量比(g:g)为(2~20):1的方式,将负载双金属活性炭与阿特拉津溶液混合,在15~45℃条件反应20~180分钟。

5. 根据权利要求4中所述的负载双金属活性炭高性能吸附剂,其特征在于:反应后的负载双金属活性炭经0.45 $\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,依次经过甲醇和超纯水反复清洗,并在60~95℃下干燥10~24小时,得到解吸再生后的负载双金属活性炭。

6. 根据权利要求5所述的负载双金属活性炭高性能吸附剂的应用,其特征在于:清洗液甲醇的含量为80%~99.5%,清洗次数3~5次,超纯水清洗次数3~5次。

## 一种负载双金属的活性炭高性能吸附剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料技术和污水处理技术领域,具体涉及一种负载双金属钴/锆的活性炭高性能吸附剂的制备方法及其用于去除难降解有机农药阿特拉津的技术。

### 背景技术

[0002] 在全世界农业中,阿特拉津能够防治和去除阔叶杂草和禾本科杂草,还可以作为非选择性除草剂在休耕地和非农田土地上使用,其全球年用量高达7~9万吨。由于技术的局限性以及不合理的使用,导致阿特拉津进入环境的量非常可观。据推算,我国受阿特拉津污染土地的面积已超过 $1.0 \times 10^{10}$ hm。由于阿特拉津会破坏哺乳动物、甲壳类动物、爬行动物和两栖动物的生殖和免疫系统,甚至危害人体健康。鉴于阿特拉津的广泛使用、环境稳定性以及对生态系统的影响,研究如何去除环境中的阿特拉津是目前的研究重点。

[0003] 目前,国内外对水中阿特拉津的处理技术可分为物理方法、化学方法和生物方法。其中,物理方法处理周期短、方便快捷,但是不能从根本上去除污染物,会产生二次污染。化学方法能够实现对阿特拉津的高效、快速降解,但是其运行成本较高,在实际应用中还存在一定的局限性。生物方法操作简单、对环境影响小,但降解周期相对较长。因此,研发新型的有机农药处理材料和技术尤为重要。

[0004] 活性炭具有较大的比表面积、多孔结构以及丰富的表面官能团,经常被用来去除水中的各种污染物,其中已有不少关于利用活性炭来去除水中阿特拉津的报道,但现有结果发现其对阿特拉津的去除未达到预期效果,且还存在难以重复利用的问题。为了提高活性炭的去除能力,通过技术手段对活性炭进行改性处理是目前的研究热点,许多学者做了不少研究。例如文献“浸渍沉淀法制备活性炭负载Co-Mo双金属脱硫催化剂”(燃料化学学报,2012,40(10):1252-1257)研究了负载双金属Co/Mo的活性炭催化剂,并用于催化CO还原SO<sub>2</sub>。专利CN109967041B“一种双金属改性磁性生物质活性炭吸附剂及其制备方法与在废水处理上应用”公开了一种负载双金属Fe/Mg活性炭的制备方法,并应用于孔雀石绿染料的处理。文献“负载纳米零价铁/钯(ZVI/Pd)双金属活性炭去除水中三氯乙烯(TCE)的研究”(净水技术,2013,32(1):67-73)研究了将纳米零价铁/钯负载于活性炭上,并用于去除水中的三氯乙烯。文献“Mn-Ce双金属/活性炭催化臭氧氧化处理亚甲基蓝废水”(工业水处理,2019,39(8):60-65)制备了负载双金属Mn-Ce的活性炭材料,并用于处理亚甲基蓝废水。上述文献在用双金属负载活性炭材料处理污染物方面有一定的研究,但此类双金属负载型活性炭的制备成本较高、工序复杂,重复使用率低,同时对去除难降解污染物特别是有机农药还有一定不足,且其去除效果也有待进一步提高。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题,在于克服现有技术的不足,提出了一种负载双金属钴/锆活性炭高性能吸附剂的制备方法,以及用于去除难降解有机农药阿特拉津。为了达到以上目的,本发明提出的一种负载双金属活性炭高性能吸附剂的制备方法,其步骤如下:

[0006] (1) 活性炭预处理:将经过50~150目的标准样筛过筛后的活性炭粉末浸泡在0.5mol/L的氢氧化钠溶液浸泡24小时,活性炭和氢氧化钠溶液按固液比(g:mL)为(1~4):10配制,过滤后的活性炭用超纯水冲洗至中性,然后在60~95℃条件下烘干;之后按照固液比(g:mL)为(1~4):10的配比,将上述烘干的活性炭置于1.0mol/L的盐酸溶液中浸泡24小时,过滤后的活性炭同样用超纯水冲洗至中性,并在60~95℃条件下烘干。

[0007] (2) 双金属负载活性炭:通过溶液浸渍法将预处理后的活性炭按照固液比(g:mL)为(1~6):100浸渍于含钴离子和锆离子的双金属混合液中,并以30~100rpm的转速搅拌2~12小时,然后将活性炭过滤并在60~95℃条件下烘干,得到负载双金属活性炭,其中,双金属混合液按照钴离子和锆离子的质量比值为0.2~6.0进行配制。

[0008] (3) 负载活性炭高温煅烧:将上述步骤得到的负载双金属活性炭置于200~800℃条件下煅烧2~7小时,冷却后研磨并过50~150目标标准样筛,得到负载双金属活性炭高性能吸附剂Co/Zr@AC。

[0009] 本发明提供一种利用上述的负载双金属活性炭对难降解农药阿特拉津的去除技术,其特征为:调节阿特拉津溶液pH为2~11,按照负载双金属活性炭和阿特拉津的质量比(g:g)为(2~20):1的方式,将负载双金属活性炭与阿特拉津溶液混合,在15~45℃条件反应20~180分钟。

[0010] 本发明还提供一种将上述反应后的负载双金属活性炭解吸再生的技术,其特征为:反应后的负载双金属活性炭经0.45um的滤膜过滤后,依次经过80%~99.5%的甲醇和超纯水清洗3~5次,在60~95℃下干燥10~24小时,得到解吸再生后的负载双金属活性炭。将解吸再生后的负载双金属活性炭用于对阿特拉津的去除,重复使用5次后,该负载双金属活性炭对阿特拉津的去除率仍高于93%。

[0011] 本发明利用溶液浸渍和高温煅烧技术,选用具有较大比表面积和丰富表面官能团的活性炭作为载体,将双金属钴/锆负载于活性炭上,制成负载双金属活性炭高性能吸附剂,提高了活性炭对难降解有机农药阿特拉津的去除性能。同时,通过甲醇和超纯水的解吸再生,提高了材料的使用次数,有效地降低了该技术的运行费用。

[0012] 本发明的特点:本发明选用的活性炭具有较好的吸附能力,并且使用的双金属钴/锆复合金属具有很强的氧化还原性,因此制备的负载双金属活性炭吸附剂对污染物具有较强的吸附能力和氧化还原性能,提高了活性炭对有机污染物的去除性能。该负载双金属活性炭高性能吸附剂对阿特拉津的去除率最高达到了97%,且可重复使用多次,为我国水体中有机农药的去除提供一种新型的材料和可行的技术方法。

## 附图说明

[0013] 图1为负载双金属活性炭的扫描电镜图和能量色谱图。

[0014] 图2为本发明实施例1负载双金属活性炭对阿特拉津的吸附容量随双金属溶液浸渍时间变化的关系示意图。

[0015] 图3为本发明实施例2负载双金属活性炭的投加量对阿特拉津的去除率示意图。

[0016] 图4为本发明实施例3负载双金属活性炭的重复使用次数对阿特拉津的去除率示意图。

## 具体实施方式

[0017] 以下结合附图及实施例对本发明作进一步描述。

[0018] 实施例1:

[0019] 一种负载双金属活性炭高性能吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

[0020] (1) 活性炭预处理:将经过100目标准样筛过筛的活性炭粉末用浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液浸泡24小时,过滤后的固体用超纯水冲洗至中性,然后在80℃条件下烘干;将上述烘干的活性炭用浓度为1.0mol/L的盐酸溶液浸泡24小时,过滤后的固体同样用超纯水冲洗至中性,并在80℃条件下烘干。

[0021] (2) 活性炭负载双金属:通过溶液浸渍法,将1g预处理后的活性炭浸渍于100mL的钴/锆双金属混合液中,其中钴离子和锆离子质量分数比为1:1,并以80rpm的转速分别搅拌3、5、7、9、12小时,然后将活性炭过滤并在80℃条件下烘干,得到负载双金属活性炭。

[0022] (3) 负载活性炭高温煅烧:将上述步骤得到的负载双金属活性炭在400℃条件下煅烧3小时,冷却后经研磨后,用100目标准样筛筛选得到负载双金属活性炭高性能吸附剂。

[0023] 利用本实施例的负载双金属活性炭去除难降解农药阿特拉津,具体操作步骤如下:配制50mL浓度为10mg/L的阿特拉津水样,调节溶液pH为6.0,负载双金属活性炭的投加量为60mg/L,在恒温水浴摇床中以100rpm的转速反应150分钟,然后取适量水样经滤膜过滤后用高效液相色谱仪测定水样中阿特拉津的残余量。结果表明该材料对阿特拉津的吸附容量最高可达117.23mg/g。

[0024] 实施例2:

[0025] 一种负载双金属活性炭高性能吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

[0026] (1) 活性炭预处理:将经过100目标准样筛过筛的活性炭粉末用浓度为0.5mol/L的氢氧化钠溶液浸泡24小时,过滤后的固体用超纯水冲洗至中性,然后在95℃条件下烘干;将上述烘干的活性炭用浓度为1.0mol/L的盐酸溶液浸泡24小时,过滤后的固体同样用超纯水冲洗至中性,并在95℃条件下烘干。

[0027] (2) 活性炭负载双金属:将1g预处理后的活性炭浸渍于100mL的钴/锆双金属混合液中,其中钴离子和锆离子质量分数比为1:2,并以100rpm的转速搅拌5小时,然后将活性炭过滤并在95℃条件下烘干,得到负载双金属活性炭。

[0028] (3) 负载活性炭高温煅烧:将上述步骤得到的负载双金属活性炭在500℃条件下煅烧4小时,冷却后经研钵后,用100目标准样筛筛选得到负载双金属活性炭高性能吸附剂。

[0029] 利用本实施例的负载双金属活性炭高性能吸附剂去除难降解农药阿特拉津,具体操作步骤如下:配制50mL浓度为10mg/L的阿特拉津水样,调节溶液pH为4.0,负载双金属活性炭的投加量分别为20、40、60、80、100、120、140、160、180mg/L,在恒温水浴摇床中以100rpm的转速反应180分钟,然后取适量水样经滤膜过滤后用高效液相色谱仪测定水样中阿特拉津的残余量,计算去除率。结果表明,阿特拉津的去除率最高可达97.45%。

[0030] 实施例3:

[0031] 将实施例2中吸附后的混合液经过0.45um的滤膜过滤后,得到反应后的负载双金属活性炭,之后依次经过90.5%的甲醇和超纯水清洗5次以去除溶剂和未反应的阿特拉津,然后在95℃条件下干燥24小时,得到解吸再生后的负载双金属活性炭。

[0032] 利用解吸再生后的负载双金属活性炭高性能吸附剂去除难降解农药阿特拉津,具

体操作步骤如下：配制50mL浓度为10mg/L的阿特拉津水样，调节溶液pH为4.0，负载双金属活性炭的投加量为180mg/L，在恒温水浴摇床中以100rpm的转速反应180分钟，然后取适量水样经滤膜过滤后用高效液相色谱仪测定水样中阿特拉津的残余量，计算去除率，并按照上述步骤进行重复实验。结果表明，重复使用5次后，该负载双金属活性炭高性能吸附剂对阿特拉津的去除率仍然高于93%。

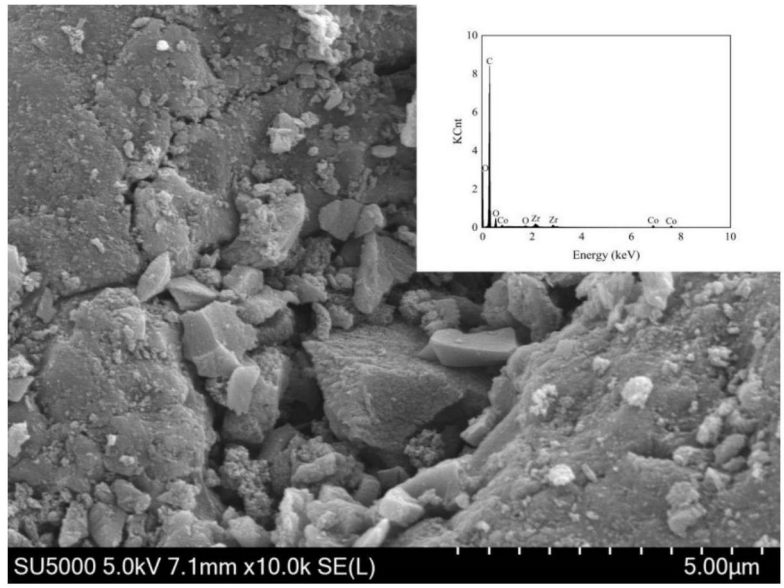


图1

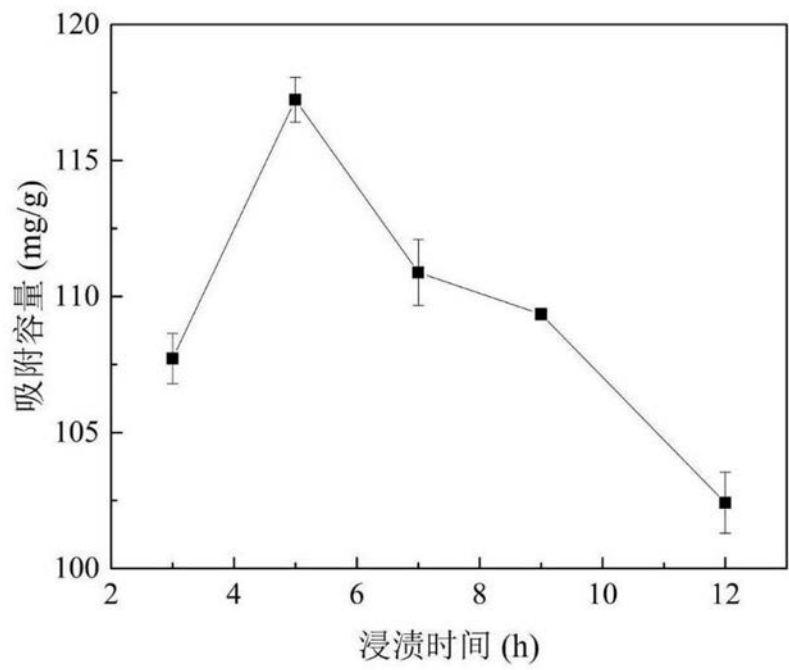


图2

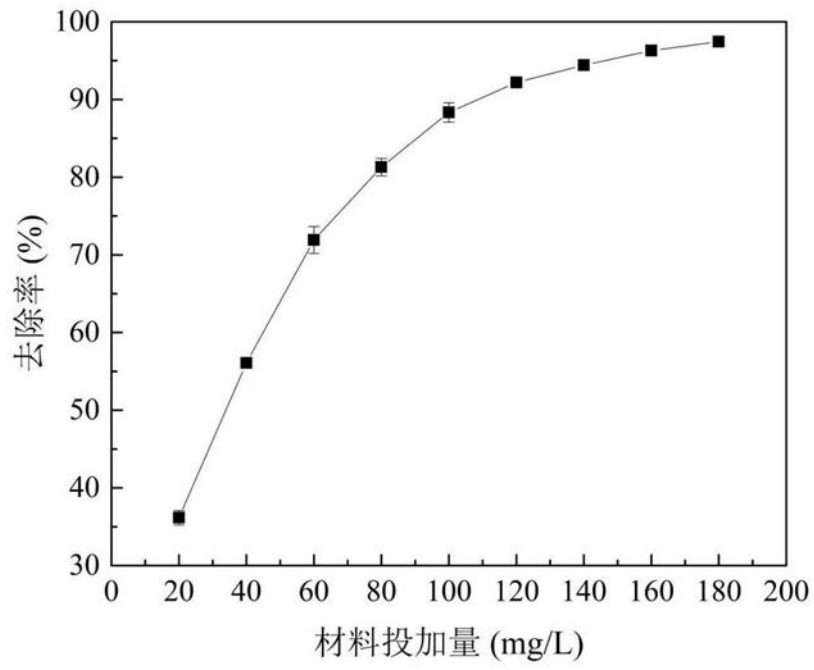


图3

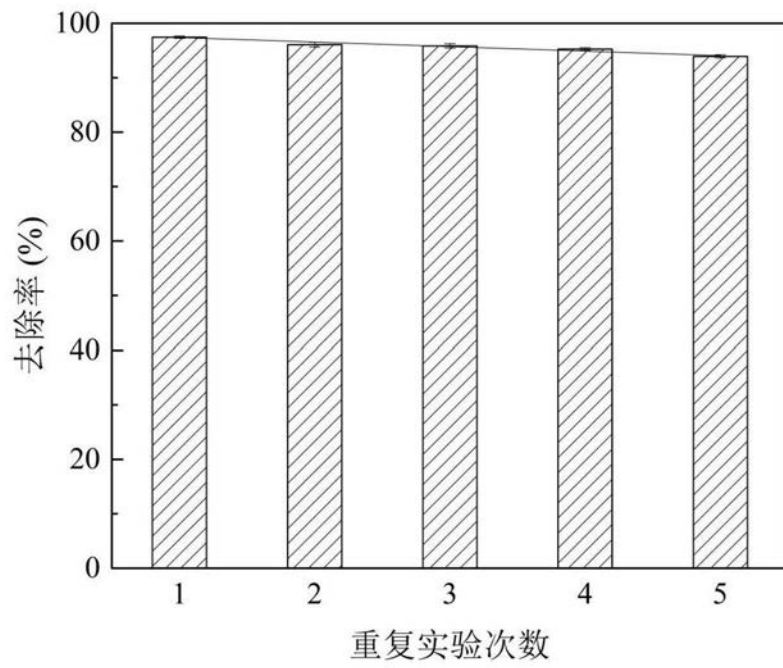


图4