



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115707653 A

(43) 申请公布日 2023.02.21

(21) 申请号 202110956851.3

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.08.19

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中石化安全工程研究院有限公司

(72) 发明人 宋项宁 盛学佳 谢彦 李亚楠
张树才

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

专利代理师 刘依云 刘亭亭

(51) Int. Cl.

C01B 32/348 (2017.01)

C01B 32/354 (2017.01)

C02F 1/72 (2006.01)

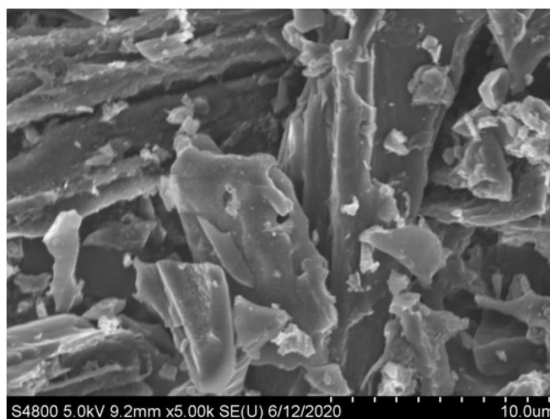
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及环境保护技术领域,公开了一种硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备方法和应用。该制备方法包括以下步骤:(1)在第一溶剂存在下,将石油焦与活化剂、第一含氮物质和第一含硼物质混合进行第一焙烧,得到第一产物;(2)任选地,在第二溶剂存在下,将第一产物与第二含氮物质和第二含硼物质混合进行第二焙烧,得到第二产物。本发明还提供了所述的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭在废水处理中的应用。采用本发明制备的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭用于活化过硫酸盐降解有机污染物时,可以缩短降解时间。



1. 一种制备硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:
 - (1) 在第一溶剂存在下,将石油焦与活化剂、第一含氮物质和第一含硼物质混合进行第一焙烧,得到第一产物;
 - (2) 任选地,在第二溶剂存在下,将第一产物与第二含氮物质和第二含硼物质混合进行第二焙烧,得到第二产物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述石油焦、活化剂、第一含氮物质、第一含硼物质的质量比为1:1-5:0.01-0.2:0.01-0.1;
和/或,第一产物、第二含氮物质、第二含硼物质的质量比为1:0.05-0.3:0.01-0.2。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述石油焦、活化剂、第一含氮物质、第一含硼物质的质量比为1:2-4:0.05-0.1:0.02-0.05;
和/或,所述第一产物、第二含氮物质、第二含硼物质的质量比为1:0.1-0.15:0.05-0.1。
4. 根据权利要求1-3中任意一种所述的方法,其中,所述活化剂为氢氧化物;
和/或,所述第一含氮物质和第二含氮物质各自独立地为有机胺、铵盐和含氮发酵菌液中的至少一种;
和/或,所述第一含硼物质和第二含硼物质各自独立地为无机含硼化合物中的至少一种。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述活化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化镁中的至少一种;
和/或,所述有机胺为尿素、乙二胺、双氰胺、三聚氰胺、硫脲和氨基酸中的至少一种;
和/或,所述铵盐为硝酸铵、氯化铵和硫酸铵中的至少一种;
和/或,所述无机含硼化合物为三氧化二硼、硼砂、氟硼酸钾和氟硼酸钠中的至少一种。
6. 根据权利要求1-5中任意一种所述的方法,其中,所述第一溶剂为一元醇和水;
和/或,所述第二溶剂为二元醇和多元醇中的一种或两种与水的混合溶剂。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述一元醇为甲醇、乙醇和丙醇中的至少一种;
和/或,所述二元醇为乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇和戊二醇中的至少一种;
和/或,所述多元醇为甘油。
8. 根据权利要求1-7中任意一种所述的方法,其中,所述石油焦与第一溶剂中的水和一元醇的质量比为1:0.5-3:0.1-0.5;
和/或,所述第一产物与第二溶剂中的水和二元醇的质量比为1:1-2.5:0.5-1.5;
和/或,所述第一产物与第二溶剂中的水和多元醇的质量比为1:1-2.5:0.5-1.5。
9. 根据权利要求1-8中任意一种所述的方法,其中,所述第一焙烧的条件包括:在惰性气氛下,以5-10°C/min升至400°C预活化1-3h,然后以5-15°C升温至650-850°C,并在该温度下维持2-5h;
和/或,所述第二焙烧的条件包括:在惰性气氛下,以5-10°C/min升至650-850°C,并在该温度下维持1-4h。
10. 根据权利要求1-9中任意一种所述的方法,其中,所述石油焦为海绵焦、蜂窝焦、弹丸焦和针状焦中的至少一种;

和/或,所述石油焦的含硫量为4-6重量%。

11.根据权利要求1-10中任意一种所述的方法,其中,步骤(1)还包括对石油焦进行处理使石油焦的平均粒径为20-100 μm ;

和/或,步骤(2)还包括将第一产物进行处理使第一产物的平均粒径为20-100 μm 。

12.由权利要求1-11中任意一项所述的方法制得的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭。

13.权利要求12所述的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭在废水处理中的应用。

14.根据权利要求13所述的应用,其中,所述应用包括硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭在活化过硫酸盐的应用;

优选的,所述硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭和过硫酸盐的重量比为1:0.1-10。

硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及环境保护技术领域,具体涉及一种硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,生物有机废水引发的环境问题日趋严峻,尤其是化工、农药、造纸和冶金等行业,废水中难降解高毒性有机物的种类复杂,行业排放量大,难以通过传统的水处理技术去除。该类废水如果不进行有效的处理,毒性物质可能通过食物链重新进入人体,严重威胁身体健康。高级氧化技术,是以产生具有强氧化能力的自由基直接矿化污染物或将污染物转化成可生化降解的有机物(提高生化需氧量与化学需氧量的比值)。目前使用最多的高级氧化技术为芬顿技术,即双氧水在二价铁离子等物质的催化下产生羟基自由基,该方法具有处理效率高的优点。但是双氧水的存储运输困难,并且在使用过程中会产生大量化学污泥。过硫酸盐氧化技术因过硫酸盐为固态氧化剂逐渐走入人们视线,过硫酸盐经活化后产生的硫酸根自由基氧化性与羟基自由基相当,且过硫酸盐本身为固体,存储运输上安全隐患较小。综合安全和处理效率两者来看,过硫酸盐氧化体系具有更高的工程应用价值。

[0003] 目前,过硫酸盐的催化活化方法主要热活化、UV活化、过渡金属活化、活性炭及含碳材料活化等。在实际使用过程中热活化和UV活化需要借助外在的热源或能源,并且UV活化因为光源照射不均匀可能会造成局部过硫酸盐未被活化;过渡金属活化会产生金属流失造成二次污染。活性炭及含碳材料(包括碳纳米管、石墨烯等)比表面积大,具有丰富的基团,兼具吸附和催化两种作用相互协同,不引入金属离子无二次污染,是一种环保的活化方式。目前由于活性炭和含碳材料的化学结构受原材料(主要是化石燃料和生物质)的组成制约,活化效率低于金属材料,重复使用后不但表面官能团逐渐减少,并且空隙结构容易阻塞崩塌。提高活性炭和含碳材料的活化能力、本体和空隙强度是最终实现工业化应用的必经之路。

[0004] 碳表面改性可以使成分结构复杂的活性炭和含碳材料转化或引入更多的活性位点,此外还可以保存碳材料的多孔和具有一定强度的优势。常用的改性方法为金属负载改性,高温退火改性、酸碱处理改性和元素掺杂改性。其中金属负载改性在使用过程中会引发二次污染;酸碱改性对资源的消耗量较大,而且会产生大量废水;高温退火改性消耗的能量较大,并且改性后的活性炭和含碳材料活化能力弱于金属或酸碱改性的活性炭和含碳材料。元素掺杂改性是一种在碳质材料制备过程中的改性方法,可实现体相和表面的同时改性,能够改变碳材料的物化特性和稳定性。但是目前的改性方法多使用较为昂贵的前驱体,如碳纳米管、石墨烯、MOF材料、酚醛树脂等,对活性炭的掺杂改性研究较少;并且对上述含碳材料的掺杂通常是单元素掺杂,少量研究进行了多元素掺杂,但以多步法掺杂为主,缺乏较为简单的掺杂工艺,并且掺杂均匀度较差;除此外大部分掺杂以N掺杂为主,主要目的是为了提高其催化能力,对强度提升的掺杂研究较少。

[0005] CN111377443A公开了一种铜掺杂活性炭复合材料及其制备方法,采用石油焦为原

料,磷酸铵/水蒸气加热和氢氧化钾微波加热两次活化的方法制备活性炭,在第二次活化(氢氧化钾)过程中添加铜元素。该方法铜掺杂过程只在第二步活化过程中进行,难以保证分散均匀性;由该方法制备的活性炭复合材料主要用于吸附剂,并没有用于水处理,若用于过硫酸盐活化,可能会有金属离子流失的风险,且流失的金属会形成污泥。

[0006] CN110237818A公开了一种氮硫共掺杂生物炭的制备方法和应用,将生物炭原料粉碎后进行热解处理后,将氮硫源与生物炭混合,再氮气氛围煅烧处理,制备得到氮硫共掺杂生物炭。该方法利用组成复杂的生物质原料制备活性炭,难以保证炭的均一性;并且需要额外增加硫源,制备过程中可能会生成含硫化合物。

[0007] 值得注意的是,过硫酸盐催化技术如果要实现大规模工业化应用,最优的活化剂应为价格低廉的活性炭。并且制备活性炭的来源尽量以工业副产品为主,减少其他资源的消耗。除此外,制备掺杂流程应尽量简洁,目前尚没有相关的技术和工艺。随着我国经济的快速发展,石油石化工业的整体规模和体量与日俱增。石油炼制过程中的副产品如硫磺、油浆、石蜡、石油焦等从供不应求逐渐变成供大于求,造成库存积压。其中存量最大的是石油焦,目前我国的石油焦产量接近3000万吨/年。石油焦是由延迟焦化装置产生的固体块状物或者粉末,是一种高含碳量无定型碳材料。石油焦依据品质的不同可以分为高硫焦、中硫焦和低硫焦,可有多种用途,如高硫焦通常用作燃料,低硫焦可以用作制备电极材料等,但各自存在一定的局限性。从燃料利用的角度上来看,石油焦偏高的含硫量偏高会导致向环境中排放过多地二氧化硫;利用石油焦制备高纯度的电极需要进行多次纯化,成本较高。近年来,利用石油焦为原料制备活性炭成为新兴的利用途径之一。根据调研,大部分石油焦制备的活性炭用于环保水处理吸附剂,但是还没有将改性石油焦用于活化过硫酸盐的报道。

发明内容

[0008] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的活性炭寿命低和过硫酸盐的活化效率低的问题,提供了一种硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备方法和应用。

[0009] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种制备硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的方法,该方法包括以下步骤:

[0010] (1) 在第一溶剂存在下,将石油焦与活化剂、第一含氮物质和第一含硼物质混合进行第一焙烧,得到第一产物;

[0011] (2) 任选地,在第二溶剂存在下,将第一产物与第二含氮物质和第二含硼物质混合进行第二焙烧,得到第二产物。

[0012] 本发明第二方面提供了一种由上述所述的方法制得的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭。

[0013] 本发明第三方面提供了一种上述所述的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭在废水处理中的应用。

[0014] 通过上述技术方案,本发明取得了以下有益效果:

[0015] (1) 本发明以来源广泛且已成为石化企业负担的石油焦为原料制备高附加值的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭材料,有效实现资源利用。

[0016] (2) 在优选的实施方式中,本发明所述的制备方法采用两步法进行掺杂,分别在含硫石油焦活化制备活性炭的过程和活性炭改性的过程中实现氮和硼的两次掺杂,实现了硫

氮硼的三元素的均匀掺杂,形成多位点多机理的协同作用,可对过硫酸盐活化,提高过硫酸盐对有机物的降解率,并且极大的延长了活性炭的使用寿命。

[0017] (3) 本发明所述的硫氮硼同时掺杂的石油基活性炭在活化过硫酸盐的过程中无金属离子流失和形成污泥的风险。

附图说明

[0018] 图1是本发明实施例3制备得到的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭扫描电镜图。

具体实施方式

[0019] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0020] 本发明第一方面提供了一种制备硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的方法,该方法包括以下步骤:

[0021] (1) 在第一溶剂存在下,将石油焦与活化剂、第一含氮物质和第一含硼物质混合进行第一焙烧,得到第一产物;

[0022] (2) 任选地,在第二溶剂存在下,将第一产物与第二含氮物质和第二含硼物质混合进行第二焙烧,得到第二产物。

[0023] 根据本发明,优选地,所述石油焦、活化剂、第一含氮物质、第一含硼物质的质量比为1:1-5:0.01-0.2:0.01-0.1;更优选地,所述石油焦、活化剂、第一含氮物质、第一含硼物质的质量比为1:2-4:0.05-0.1:0.02-0.05。

[0024] 根据本发明,优选地,所述第一产物、第二含氮物质、第二含硼物质的质量比为1:0.05-0.3:0.01-0.2;更优选地,所述第一产物、第二含氮物质、第二含硼物质的质量比为1:0.1-0.15:0.05-0.1。

[0025] 根据本发明,所述活化剂的种类并没有特别的限定,可以为制备活性炭技术领域常用的活化剂,优选地,所述活化剂为氢氧化物;更优选地,所述活化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化镁中的至少一种;进一步优选地,所述活化剂为氢氧化钾。

[0026] 根据本发明,所述第一含氮物质和第二含氮物质的物质可以为元素掺杂改性中常用的含氮物质,优选地,所述第一含氮物质和第二含氮物质各自独立地为有机胺、铵盐和含氮发酵菌液中的至少一种;更优选地,所述有机胺为尿素、乙二胺、双氰胺、三聚氰胺、硫脲和氨基酸中的至少一种;所述铵盐为硝酸铵、氯化铵和硫酸铵中的至少一种;进一步优选地,所述第一含氮物质为尿素,所述第二含氮物质为三聚氰胺。

[0027] 根据本发明,为了提高硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的使用寿命,优选地,所述第一含硼物质和第二含硼物质各自独立地为无机含硼化合物;更优选地,所述无机含硼化合物为三氧化二硼、硼砂、氟硼酸钾和氟硼酸钠中的至少一种,进一步优选地,所述无机含硼化合物为硼砂。

[0028] 根据本发明,为了提高溶液的表面张力和润湿性,优选地,所述第一溶剂为一元醇和水,更优选地,所述石油焦与第一溶剂中的水和一元醇的质量比为1:0.5-3:0.1-0.5。

[0029] 根据本发明,为了提高溶液的粘性和溶解性。优选地,所述第二溶剂为水和二元醇,或者,所述第二溶剂为水和多元醇;更优选地,所述第一产物与第二溶剂中的水和二元醇的质量比为1:1-2.5:0.5-1.5,或者,所述第一产物与第二溶剂中的水和多元醇的质量比为1:1-2.5:0.5-1.5。

[0030] 根据本发明,优选地,所述第一溶剂和第二溶剂中的一元醇各自独立地为甲醇、乙醇和丙醇中的至少一种。

[0031] 根据本发明,优选地,所述二元醇为乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇和戊二醇中的至少一种。

[0032] 根据本发明,优选地,所述多元醇为甘油。

[0033] 根据本发明,所述石油焦的形状并没有特别的限定,优选地,所述石油焦为海绵焦、蜂窝焦、弹丸焦和针状焦中的至少一种。

[0034] 根据本发明,优选地,所述石油焦的含硫量为4-6重量%。由于本发明的石油焦原料本身含有硫元素,所以后期不需要再掺杂硫元素,避免了硫元素掺杂过程中硫化物的生成,进而避免了掺杂过程释放含硫化物对环境造成的危害。

[0035] 根据本发明,优选地,步骤(1)还包括对石油焦进行处理使石油焦的平均粒径为20-100 μm 。

[0036] 根据本发明,优选地,步骤(2)还包括将第一产物进行处理使第一产物的平均粒径为20-100 μm 。

[0037] 根据本发明,优选地,步骤(1)中对石油焦处理的方式和步骤(2)中对第一产物的处理方式各自独立地为粉碎、破碎和研磨中的至少一种。

[0038] 根据本发明,优选地,所述第一焙烧的条件包括:在惰性气氛下,以5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至400 $^{\circ}\text{C}$ 预活化1-3h,然后以5-15 $^{\circ}\text{C}$ 升温至650-850 $^{\circ}\text{C}$,并在该温度下维持2-5h;

[0039] 根据本发明,优选地,所述第二焙烧的条件包括:在惰性气氛下,以5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至650-850 $^{\circ}\text{C}$,并在该温度下维持1-4h。

[0040] 根据本发明,优选地,步骤(1)还包括将石油焦与活化剂、第一含氮物质和第一含硼物质混合的产物进行第一干燥,所述第一干燥的条件包括:温度为80-120 $^{\circ}\text{C}$,时间为1-2h。

[0041] 根据本发明,优选地,步骤(2)还包括将第一产物与第二含氮物质和第二含硼物质混合的产物进行第二干燥,所述第二干燥的条件包括:温度为80-120 $^{\circ}\text{C}$,时间为1-2h。

[0042] 根据本发明,优选地,步骤(1)和步骤(2)还分别包括对第一焙烧后的产物和第二焙烧产物进行洗涤和干燥的步骤,所述洗涤包括酸洗和水洗,酸洗过程中采用酸的浓度为0.5-2mol/L,酸洗过程中采用酸的种类为盐酸、硫酸和硝酸,酸和水的用量使洗涤后的滤液呈中性即可。干燥可以在干燥设备中进行,干燥的条件包括在100-110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥0.5-2h。干燥的设备可以是鼓风干燥箱或真空真空干燥箱。

[0043] 本发明第二方面提供了一种由上述所述的方法制得的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭。

[0044] 本发明第三方面提供了一种上述所述的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭在废水处理中的应用。

[0045] 根据本发明,所述废水的种类并没有特别的限定,优选地,所述废水选自含有苯酚

的废水、含有甲基叔丁基醚的废水和石化污水处理厂气浮出水中的至少一种。进一步优选地,所述废水中TOC含量为20-100mg/L。

[0046] 本发明中,“TOC”为总有机碳,是以碳的含量表示水中有机物的总量,结果以碳(C)的质量浓度(mg/L)表示。

[0047] 根据本发明,优选地,所述应用包括硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭在活化过硫酸盐的应用。

[0048] 根据本发明,优选地,过硫酸盐的加入浓度为TOC浓度的10-50倍。

[0049] 根据本发明,优选地,所述硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭和过硫酸盐的重量比为1:0.1-10。

[0050] 根据本发明一种特别优选的实施方式,制备硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的方法包括:

[0051] (1) 利用机械粉碎将石油焦粉碎至40-50 μ m,然后将粉碎后的石油焦与水、乙醇、氢氧化钾、尿素和硼砂按照1:2-3:0.4-0.5:3.5-4:0.08-0.1:0.045-0.05的质量比混合后成糊状物;然后放入鼓风干燥箱中,在105-110 $^{\circ}$ C下烘干物料化;然后置于反应炉中进行第一焙烧,第一焙烧条件包括:在氮气气氛下,或在惰性气氛下,以9-10 $^{\circ}$ C/min升至400 $^{\circ}$ C预活化2.5-3h,然后以13-15 $^{\circ}$ C升温至800-810 $^{\circ}$ C,并在该温度下维持3-4h,在氮气气氛下冷却降至室温;再用稀盐酸和去离子水洗涤第一焙烧产物直至滤液呈中性,将洗涤后的第一焙烧产物放入烘箱中在100-105 $^{\circ}$ C下干燥1-2h,得到第一产物(初步掺杂的石油焦基活性炭);

[0052] (2) 将第一产物粉碎至40-50 μ m,然后将粉碎后的第一产物与水、乙二醇、三聚氰胺和硼砂按照1:2-2.5:1.2-1.5:0.14-0.15:0.09-0.1的质量比混合后成糊状物;然后放入鼓风干燥箱中,在105-110 $^{\circ}$ C下烘干物料化;然后置于反应炉中进行第二焙烧,第二焙烧条件包括:在氮气气氛下,以9-10 $^{\circ}$ C/min升温至800-810 $^{\circ}$ C,维持3-4h,在氮气气氛下冷却降至室温;再用稀盐酸和去离子水洗涤第二焙烧产物直至滤液呈中性,将洗涤后的第二焙烧产物放入烘箱中在100-105 $^{\circ}$ C下干燥1-2h,得到第二产物(硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭)。

[0053] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中,

[0054] 石油焦的形状为针状焦。

[0055] 实施例1

[0056] (1) 利用机械粉碎将石油焦粉碎至50 μ m,然后将粉碎后的石油焦与水、乙醇、氢氧化钾、尿素和硼砂按照1:0.5:0.1:2:0.05:0.02的质量比混合,并搅拌2h后成糊状物。然后放入鼓风干燥箱中,在105 $^{\circ}$ C下烘干物料化;然后置于反应炉中进行第一焙烧,第一焙烧条件包括:在氮气气氛下,或在惰性气氛下,以10 $^{\circ}$ C/min升至400 $^{\circ}$ C预活化3h,然后以15 $^{\circ}$ C升温至800 $^{\circ}$ C,并在该温度下维持4h,在氮气气氛下冷却降至室温。再用稀盐酸(1mol/L)和去离子水洗涤第一焙烧产物直至滤液呈中性,将洗涤后的第一焙烧产物放入烘箱中在105 $^{\circ}$ C下干燥1h,得到第一产物(初步掺杂的石油焦基活性炭)。

[0057] (2) 将第一产物粉碎至50 μ m,然后将粉碎后的第一产物与水、乙二醇、三聚氰胺和硼砂按照1:1:0.5:0.1:0.05的质量比混合,并搅拌2h后成糊状物。然后放入鼓风干燥箱中,在105 $^{\circ}$ C下烘干物料化;然后置于反应炉中进行第二焙烧,第二焙烧条件包括:在氮气气氛下,以10 $^{\circ}$ C/min升温至800 $^{\circ}$ C,维持3h,在氮气气氛下冷却降至室温。再用稀盐酸(1mol/L)和去离子水洗涤第二焙烧产物直至滤液呈中性,将洗涤后的第二焙烧产物放入烘箱中在105

℃下干燥1h,得到第二产物(硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭)。

[0058] 实施例2

[0059] 按照实施例1的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,步骤(1)中石油焦与水、乙醇、氢氧化钾、尿素和硼砂的质量比为1:3:0.5:4:0.1:0.05,且步骤(2)中第一产物与水、乙二醇、三聚氰胺和硼砂的质量比为1:2.5:1.5:0.15:0.1。

[0060] 实施例3

[0061] 按照实施例1的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,步骤(1)中石油焦与水、乙醇、氢氧化钾、尿素和硼砂的质量比为1:1.5:0.3:3:0.07:0.04,且步骤(2)中第一产物与水、乙二醇、三聚氰胺和硼砂的质量比为1:1.5:1:0.12:0.08。

[0062] 实施例3制备得到的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭扫描电镜图如图1所示。

[0063] 实施例4

[0064] 按照实施例1的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,步骤(1)中石油焦与水、乙醇、氢氧化钾、尿素和硼砂的质量比为1:0.5:0.1:1:0.01:0.01,且步骤(2)中第一产物与水、乙二醇、三聚氰胺和硼砂的质量比为1:1:0.5:0.05:0.01。

[0065] 实施例5

[0066] 按照实施例1的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,步骤(1)中石油焦与水、乙醇、氢氧化钠、尿素和硼砂的质量比为1:3:0.5:5:0.2:0.1,且步骤(2)中第一产物与水、乙二醇、尿素和硼砂的质量比为1:2.5:1.5:0.3:0.2。

[0067] 实施例6

[0068] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,尿素替换成偶氮苯。

[0069] 实施例7

[0070] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,硼砂替换成碳化硼。

[0071] 实施例8

[0072] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,氢氧化钾替换成碳酸钾。

[0073] 实施例9

[0074] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,第一焙烧条件包括:在氮气气氛下,以10℃/min升温至800℃,维持3h,在氮气气氛下冷却降至室温。

[0075] 对比例1

[0076] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,只包括步骤(1)的制备过程,不包括步骤(2)的制备过程,且步骤(1)中石油焦与尿素和硼砂的质量比为1:0.19:0.12。

[0077] 对比例2

[0078] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,在步骤(1)中不进行氮元素和硼元素的掺杂,即不添加尿素和硼砂,且步骤(2)中第一产物与三聚氰胺和硼砂的质量比为1:0.19:0.12。

[0079] 对比例3

[0080] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,在步骤(1)和步骤(2)中不添加硼砂。

[0081] 对比例4

[0082] 按照实施例3的方法进行硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭的制备,不同的是,在步骤(1)中不添加尿素,步骤(2)中不添加三聚氰胺。

[0083] 测试例1

[0084] 利用元素分析仪测试上述实施例和对比例制备得到的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭中的各元素含量,及原料石油焦中的各元素含量。测试结果如表1所示。

[0085] 表1

	碳含量 (%)	氧含量 (%)	氮含量 (%)	硫含量 (%)	硼含量 (%)
石油焦	92.42	2.13	0.53	4.92	0
实施例 1 中第一产物	90.99	2.05	2.58	4.26	0.12
实施例 1	88.59	1.91	5.12	3.85	0.53
实施例 2	85.13	1.86	8.12	3.76	1.13
实施例 3	86.8	1.82	6.76	3.75	0.87
实施例 4	91.45	2.09	2.10	4.21	0.15
实施例 5	81.46	1.52	11.33	3.12	2.57
实施例 6	92.00	1.95	1.12	4.05	0.88
实施例 7	87.57	1.88	6.53	3.90	0.12
实施例 8	88.17	1.92	5.52	4.01	0.38
实施例 9	89.45	1.91	4.12	3.95	0.57
对比例 1	87.95	1.95	5.58	3.83	0.69
对比例 2	87.4	1.90	6.15	3.81	0.74
对比例 3	88.23	1.85	6.23	3.69	0
对比例 4	91.46	2.12	0.51	4.88	1.03

[0087] 测试例2

[0088] 将上述实施例和对比例制备得到的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭对含有苯酚的废水(TOC含量为80mg/L)、含有甲基叔丁基醚的废水(TOC含量为80mg/L)、石化污水处理厂气浮出水(TOC含量为80mg/L),进行降解实验,测试方法包括:将上述三种废水分别取100mL置于锥形瓶,在25℃下,用0.1mol/L稀盐酸或0.1mol/L稀氢氧化钠调节pH值为6.8,然后取20mg硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭分别加入锥形瓶中,以100rpm/min吸附平衡20min后,加入0.8g的过硫酸盐。每隔5min的时间间隔从锥形瓶中取样0.5mL,离心后用燃烧法测定TOC。其中,石化污水处理厂气浮出水中的污染物的种类有石油类、三苯、稠环化合物等。A表示含有苯酚的废水完全降解需要耗费的时间,B表示含有甲基叔丁基醚的废水完全降解需要耗费的时间,C表示石化污水处理厂气浮出水降解率为80%时需要耗费的时间(由于石化污水处理厂气浮出水中含有惰性污染物-如稠环化合物,所以去除率最高为80%)。测试结果如表2所示。其中,石化污水处理厂气浮出水中的“石油类”和“三苯”等污染物可通过《水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法》和气相色谱法检测是否完全降解。石化污水处理厂气浮出水中的“三苯”是指苯、甲苯和二甲苯。

[0090] 表2

	A (min)	B (min)	C (min)
实施例 1 中第一产物	70.2	88.2	120.3
实施例 1	30.2	45.2	63.2
实施例 2	28.0	42.8	60.2
实施例 3	29.7	44.5	61.2
实施例 4	32.1	47.3	66.9
实施例 5	31.2	46.2	69.9
实施例 6	47.2	58.2	80.1
实施例 7	48.3	60.7	79.3
实施例 8	50.3	65.4	90.1
实施例 9	46.3	64.2	88.3
对比例 1	65.3	92.1	105.9
对比例 2	66.8	85.3	116.6
对比例 3	110.3	150.6	270.9
对比例 4	91.9	85.3	253.3

[0093] 通过表2的结果可以看出,采用本发明实施例1-5的方法可以在较短时间内将含有苯酚的废水和含有甲基叔丁基醚的废水降解完全,可以在较短时间内将石化污水处理厂气浮出水中的石油类和三苯降解完全。而采用对比例1-4的方法需要较长的降解时间。

[0094] 测试例2的过程在透明的容器(玻璃烧杯)中进行,实验完成后在容器中未发现污泥。

[0095] 测试例3

[0096] 对实施例3和对比例3制备得到的石油焦基活性炭的使用寿命进行测试,测试方法为氧化失重,具体操作如下:称取0.5g的石油焦基活性炭样品置于坩埚中,将坩埚置于残炭炉孔道中,使空气与样品充分接触模拟氧化过程,以3℃/min升温至500℃并恒温保持30min,冷却称重。结果:实施例3的氧化失重量为3.3重量%,对比例3的氧化失重量为氧化失重65.4重量%。由此可知,本发明实施例3中碳元素的损失量仅为3.3重量%,远低于对比例3的碳元素的损失量65.4重量%,因此,采用本发明的方法制备得到的硫氮硼掺杂的石油焦基活性炭更加稳定,抗氧化性能更佳,具有更长的使用寿命。

[0097] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

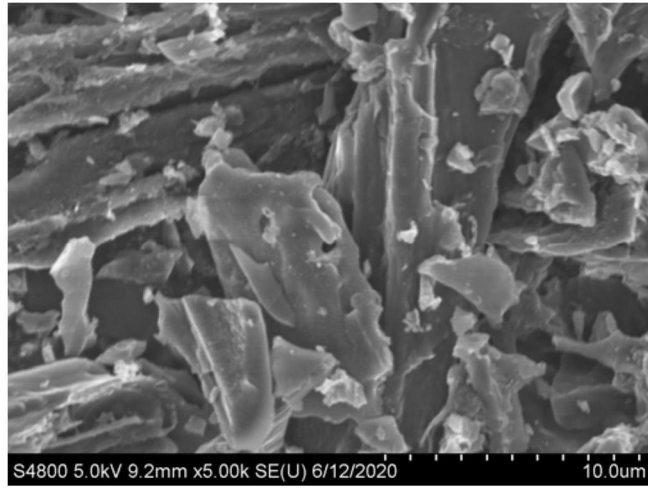


图1