



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103191696 A

(43) 申请公布日 2013.07.10

(21) 申请号 201310122019.9

(22) 申请日 2013.04.10

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路 193 号

(72) 发明人 吴雪平 刘存 张先龙 张良

程丽萍

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有

限责任公司 34101

代理人 吴启运

(51) Int. Cl.

*B01J 20/12* (2006.01)

*B01J 20/30* (2006.01)

*C02F 1/28* (2006.01)

*C02F 101/30* (2006.01)

*C02F 103/30* (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种水热法改性提高凹凸棒石吸附性能的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种水热法改性提高凹凸棒石吸附性能的方法,是以水热法对凹凸棒石进行处理,优化反应温度,反应时间和原料的浓度等处理参数,使凹凸棒石的吸附性能得以明显提升。与天然凹凸棒石相比,水热处理之后的凹凸棒石比表面积提升明显,对水中亚甲基蓝的吸附平衡量显著提高。凹凸棒石原矿对亚甲基蓝的平衡吸附量为 220mg/g,110° C 水热处理 12h 后的凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附最好,吸附平衡量达到 277.5mg/g,相比原矿提高了 26%。

1. 一种水热法改性提高凹凸棒石吸附性能的方法,其特征在于:

将凹凸棒石含量 $\geq 95\text{wt}\%$ 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料;将所述凹凸棒石粉料和蒸馏水按 1g :8-32mL 的质量体积比混合,超声分散均匀,升温至 100-120° C,反应 6-24h,反应结束后冷却至室温,依次经洗涤、干燥和粉碎后得到改性凹凸棒石粉末。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:

所述凹凸棒石粉料和蒸馏水按 1g :16mL 的质量体积比混合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:

反应温度为 110° C,反应时间为 12h。

## 一种水热法改性提高凹凸棒石吸附性能的方法

### 一、技术领域

[0001] 本发明涉及的是对凹凸棒石进行低成本的水热法改性,以改性凹凸棒石作为吸附剂来提高其对水中有机染料的吸附性能,可应用于水体中微量难降解染料的脱除。

### 二、背景技术

[0002] 凹凸棒石是一种天然的纳米尺度的层状水合镁铝硅酸盐矿物,具有较丰富的孔道结构和较大的比表面积以及较强的吸附性能。因此,凹凸棒石已被广泛用于各种领域,包括重金属离子和染料吸附剂,催化剂载体。然而凹凸棒石表面具有较强的亲水性,使得其吸附容量以及适用性有待提高,尤其是对有机污染物的吸附性能相对较弱。凹凸棒石传统的亲有机改性方法主要是表面活性剂改性,例如利用表面活性剂(如十六烷基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵等)和偶联剂(如硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂)对凹凸棒石进行改性;此外还有高温煅烧以及酸处理等改性方法。然而表面活性剂和偶联剂改性存在着改性方法繁琐,成本高等缺点。高温煅烧法改性凹凸棒石,反应温度至少达到500℃以上,能耗大,对亚甲基蓝的脱除率只有69%。

### 三、发明内容

[0003] 本发明旨在提供一种水热法改性提高凹凸棒石吸附性能的方法,所要解决的技术问题是通过提高凹凸棒石的比表面积提高其对水中难降解有机染料的吸附能力。

[0004] 本发明水热法改性提高凹凸棒石吸附性能的方法,与现有技术的区别在于:

[0005] 将凹凸棒石含量 $\geq 95\text{wt}\%$ 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过200目筛( $d=74\mu\text{m}$ )得凹凸棒石粉料;将所述凹凸棒石粉料和蒸馏水按1g:8-32mL的质量体积比混合,超声分散均匀,升温至100-120℃,反应6-24h,反应结束后冷却至室温,依次经洗涤、干燥和粉碎后得到改性凹凸棒石粉末。

[0006] 所述凹凸棒石粉料和蒸馏水优选1g:16mL的质量体积比混合为最优配比。

[0007] 反应温度优选为110℃,反应时间优选为12h,为最优水热条件。

[0008] 凹凸棒石是一种廉价且储量丰富的具有链层状结构的镁铝硅酸盐粘土矿物,其较大的比表面积、表面的物理化学结构以及电荷特性等使凹凸棒石粘土具有良好的吸附特性。本发明以凹凸棒石为原料,采用水热法对凹凸棒石进行了改性。水热处理后,凹凸棒石在水溶液中的分散性提高,在水热处理过程中逐步脱除不同形态的水分子,孔道结构相应发生改变,从而对有机污染物的吸附脱除能力提高。

[0009] 本发明以凹凸棒石粘土为原料,采用非均相水热法处理凹凸棒石,得到比表面积增大的凹凸棒石吸附剂。

[0010] 亚甲基蓝是一种常见的很难降解的染料废水污染物,对固体表面表现出良好的亲和性,并在染料工业常用。它主要是以芳烃和杂环化合物为母体,并带有显色基团和极性基团,结构复杂,性能稳定,这给印染废水的处理带来了很大困难。目前用于治理染料废水的处理方法主要包括生物氧化法、氧化法、光催化法、吸附法、混凝法和电化学法等。其中吸附

法以其操作简便、成本低而备受关注。在吸附法处理过程中,吸附剂是核心。

[0011] 将本发明改性凹凸棒石用于水体中有机染料的吸附处理:

[0012] 本发明以亚甲基蓝作为废水染料的代表进行吸附处理,亚甲基蓝的初始浓度为500mg/L,本发明改性凹凸棒石的添加量与亚甲基蓝溶液的固液比为1g:2500mL,200r/min,30°C下恒温振荡吸附12-24h。

[0013] 本发明水热法改性凹凸棒石样品添加量与亚甲基蓝溶液(500mg/L)的固液比为1g:2500mL,200r/min,30°C下恒温振荡12-24h,测定亚甲基蓝平衡吸附量。

[0014] 与已有技术相比,本发明技术优势体现在:

[0015] 1、本发明采用水热法对凹凸棒石进行改性,简单易行,过程节能,无二次污染排放。传统的酸处理,热处理,高温煅烧以及表面活性剂等方法对凹凸棒石进行改性,存在着原料(酸)价格昂贵,煅烧温度高( $\geq 500^{\circ}\text{C}$ )或改性方法繁琐等缺点。与这些方法相比,水热法原料仅涉及清洁、无污染和廉价易得的凹凸棒石和水,反应条件温和( $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ),操作简单,反应过程中无任何污染,绿色环保。

[0016] 2、本发明通过水热法改性凹凸棒石,优化条件下,水热处理后凹凸棒石的比表面积显著增大,对于典型难降解的废水染料(亚甲基蓝)的吸附性能明显提高。

#### 四、附图说明

[0017] 图1为凹凸棒石原样及实施例1中改性凹凸棒石的IR图谱。从图1中可以看出,水热处理后,在 $1656\text{cm}^{-1}$ 处峰的强度减弱了。这是因为水热反应时,凹凸棒石脱除不同形态的水分子,从而峰的强度减弱了。

[0018] 图2为凹凸棒石原样及实施例1,比较例1,比较例2,比较例3中的凹凸棒石样品对亚甲基蓝的吸附平衡曲线。从图2可以看出,在吸附开始阶段,不同凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附量随着时间延长迅速提高。当吸附时间为12h时,吸附基本达到平衡。而且 $110^{\circ}\text{C}$ 水热处理的凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附明显要比原矿的效果好(实施例1),说明水热处理凹凸棒石可以显著提高其对亚甲基蓝的吸附能力。

[0019] 图3为凹凸棒石原样及实施例1,实施例2,实施例3,实施例4,实施例5中的改性凹凸棒石样品对亚甲基蓝(500mg/L)的吸附,吸附达到平衡。从图3可以看出,凹凸棒石原样对亚甲基蓝的平衡吸附量为 $220\text{mg/g}$ 。 $110^{\circ}\text{C}$ 水热处理的样品对亚甲基蓝的吸附效果优于凹凸棒石原样,说明水热处理凹凸棒石可以提高其吸附性能。

#### 五、具体实施方式

[0020] 实施例1:

[0021] 将凹凸棒石含量95wt%的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过200目筛得凹凸棒石粉料,取1g凹凸棒石粉料,加入16mL蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌2h,使溶液混合均匀得混合液,此时测得混合液pH值7;

[0022] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,反应温度为 $110^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为12h;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水洗涤后在 $60^{\circ}\text{C}$ 烘干得到改性凹凸棒石。

[0023] 由红外光谱分析可知,水热处理后,在 $1656\text{cm}^{-1}$ 处峰的强度减弱了。这是因为水热反应时,凹凸棒石脱除了不同形态的水分子,从而峰的强度减弱了(见图1)。

[0024] 由 BET 值分析可知,所得改性凹凸棒石 BET 值为 238,是所有改性凹凸棒石中 BET 值最大的(见表 1)。

[0025] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物,改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL,30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 12h,对亚甲基蓝的平衡吸附量为 277.5mg/g (见图 3)。

[0026] 实施例 2 :

[0027] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料,取 1g 凹凸棒石粉料,加入 8mL 蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌 2h,使溶液混合均匀得混合液,此时测得混合液 pH 值 7 ;

[0028] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,反应温度为 110° C,反应时间为 12h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0029] 由 BET 值分析可知,所得改性凹凸棒石 BET 值为 225,高于凹凸棒石原样的 BET 值(见表 1)。

[0030] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物,改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL,30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 12h 达到平衡,对亚甲基蓝的平衡吸附量为 265mg/g (见图 3)。

[0031] 实施例 3 :

[0032] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料,取 1g 凹凸棒石粉料,加入 32mL 蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌 2h,使溶液混合均匀得混合液,此时测得混合液 pH 值 7 ;

[0033] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,反应温度为 110° C,反应时间为 12h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0034] 由 BET 值分析可知,所得改性凹凸棒石 BET 值为 216,高于凹凸棒石原样的 BET 值(见表 1)。

[0035] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物,改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL,30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 12h 达到平衡,对亚甲基蓝的平衡吸附量为 248mg/g (见图 2)。

[0036] 实施例 4 :

[0037] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料,取 1g 凹凸棒石粉料,加入 16mL 蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌 2h,使溶液混合均匀得混合液,此时测得混合液 pH 值 7 ;

[0038] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,反应温度为 110° C,反应时间分别为 6h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0039] 由 BET 值分析可知,所得改性凹凸棒石 BET 值为 217,高于凹凸棒石原样 BET 值(见表 1)。

[0040] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物,改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL,30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 12h 达到平衡,对亚甲基蓝的平衡吸附量为 235mg/g (见图 2)。

[0041] 实施例 5 :

[0042] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料, 取 1g 凹凸棒石粉料, 加入 16mL 蒸馏水, 用磁力搅拌器搅拌 2h, 使溶液混合均匀得混合液, 此时测得混合液 pH 值 7;

[0043] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 反应温度为 110° C, 反应时间分别为 24h; 反应结束后自然冷却至室温, 离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0044] 由 BET 值分析可知, 所得改性凹凸棒石 BET 值为 218, 高于凹凸棒石原样 BET 值(见表 1)。

[0045] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物, 改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL, 30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 12h 达到平衡, 对亚甲基蓝的平衡吸附量为 225mg/g (见图 2)。

[0046] 比较例 1:

[0047] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料, 取 1g 凹凸棒石粉料, 加入 16mL 蒸馏水, 用磁力搅拌器搅拌 2h, 使溶液混合均匀得混合液, 此时测得混合液 pH 值 7;

[0048] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 反应温度为 200° C, 反应时间为 12h; 反应结束后自然冷却至室温, 离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0049] 由 BET 值分析可知, 所得改性凹凸棒石 BET 值为 206, 低于凹凸棒石原样的 BET 值(见表 1)。

[0050] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物, 改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL, 30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 24h, 对亚甲基蓝的平衡吸附量为 180mg/g (见图 2)。

[0051] 比较例 2:

[0052] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料, 取 1g 凹凸棒石粉料, 加入 16mL 蒸馏水, 用磁力搅拌器搅拌 2h, 使溶液混合均匀得混合液, 此时测得混合液 pH 值 7;

[0053] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 反应温度为 220° C, 反应时间为 12h; 反应结束后自然冷却至室温, 离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0054] 由 BET 值分析可知, 所得改性凹凸棒石 BET 值为 207, 低于凹凸棒石原样的 BET 值(见表 1)。

[0055] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物, 改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL, 30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 24h, 对亚甲基蓝的平衡吸附量为 142mg/g (见图 2)。

[0056] 比较例 3:

[0057] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料, 取 1g 凹凸棒石粉料, 加入 16mL 蒸馏水, 用磁力搅拌器搅拌 2h, 使溶液混合均匀得混合液, 此时测得混合液 pH 值 7;

[0058] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 反应温度为 250° C, 反应时间为 12h; 反应结束后自然冷却至室温, 离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0059] 由 BET 值分析可知,所得改性凹凸棒石 BET 值为 199,是所有凹凸棒石中 BET 值最小的(见表 1)。

[0060] 取初始浓度为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液为有机污染物,改性凹凸棒石与亚甲基蓝的固液比为 1g :2500mL,30° C 下以 200r/min 的转速恒温振荡吸附 24h,对亚甲基蓝的平衡吸附量为 147mg/g (见图 2)。

[0061] 比较例 4 :

[0062] 将凹凸棒石含量 95wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料,取 1g 凹凸棒石粉料,加入 16mL 蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌 2h,使溶液混合均匀得混合液,此时测得混合液 pH 值 7 ;

[0063] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,反应温度为 100° C,反应时间为 12h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水洗涤后在 60° C 烘干得到改性凹凸棒石。

[0064] 由 BET 值分析可知,BET 值的大小受反应温度的影响,所得改性凹凸棒石 BET 值为 214,低于凹凸棒石原矿的 BET 值(见表 1)。

[0065] 比较分析:凹凸棒石主要含有四种水,表面吸附水,孔道沸石水,结晶水和结构水。在水热处理过程中,凹凸棒石逐步脱除各种不同形态的水分子,从而引起比表面积的变化。比表面积越大,凹凸棒石的吸附性能越好。在 110° C 水热处理 6-24h,表面吸附水已经脱除,孔道沸石水逐步脱除,孔道的让出使得比表面积增大。在 200° C-250° C 水热处理,凹凸棒石开始逐步脱除结晶水,孔道折叠缩小,引起内比表面积的逐渐减小。总之,凹凸棒石的吸附性能与不同结构形态水的脱除有着内在联系,反应在 BET 值的变化,并最终决定了凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附性能。

[0066] 表 1

	不同凹凸棒石样品	BET(m <sup>2</sup> /g)
	PG	215
[0067]	实施例 1 改性凹凸棒石	238
	实施例 2 改性凹凸棒石	225
	实施例 3 改性凹凸棒石	216
	实施例 4 改性凹凸棒石	217
	实施例 5 改性凹凸棒石	218
	比较例 1 改性凹凸棒石	206
[0068]	比较例 2 改性凹凸棒石	207
	比较例 3 改性凹凸棒石	199
	比较例 4 改性凹凸棒石	214

[0069] 表 1 为凹凸棒石原样及实施例、比较例中凹凸棒石的 BET 值。从表 1 中可以看出凹凸棒石浓度,反应温度和反应时间影响 BET 值的大小 ;最佳反应温度为 110° C ;最佳的反应时间为 12h。总体来说,比例为 1 :16,反应温度为 110° C,反应时间为 12h 的产物 BET

值最大。



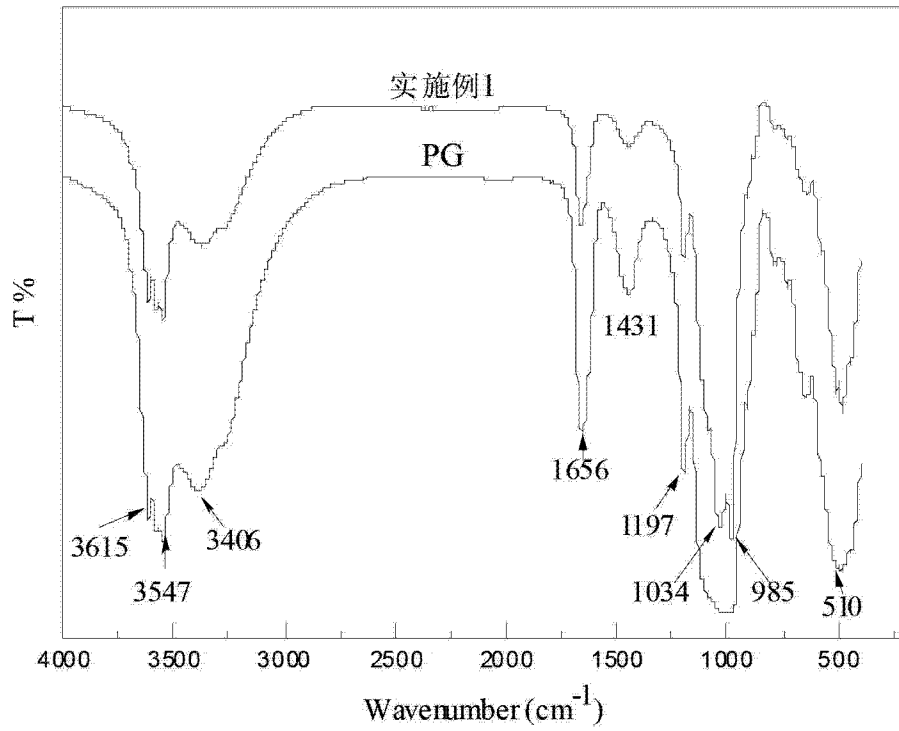


图 1

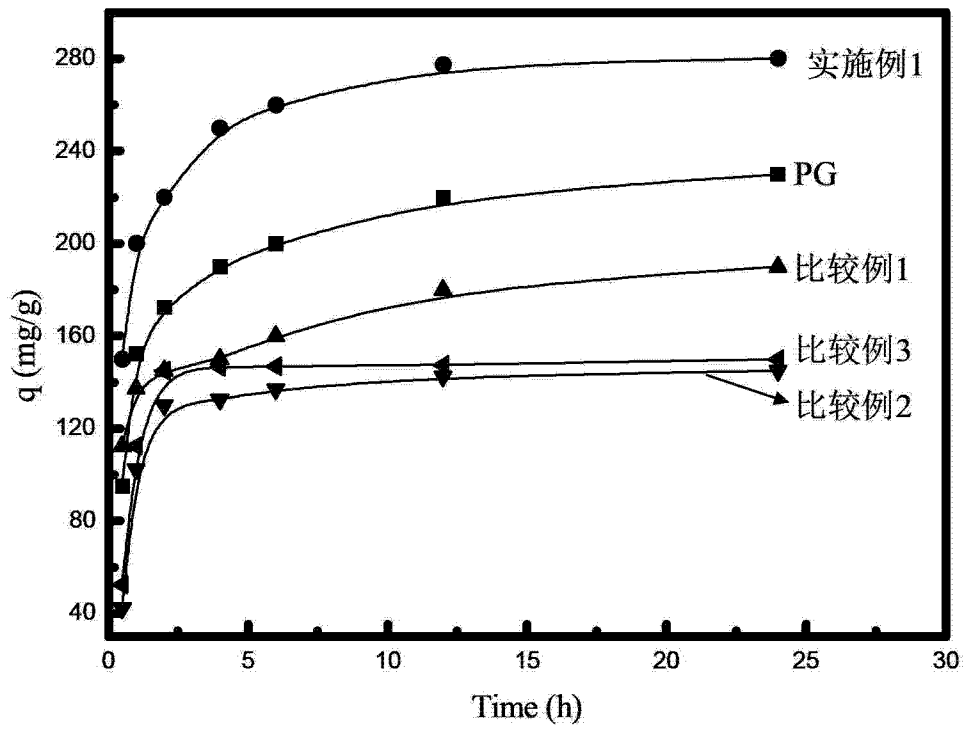


图 2

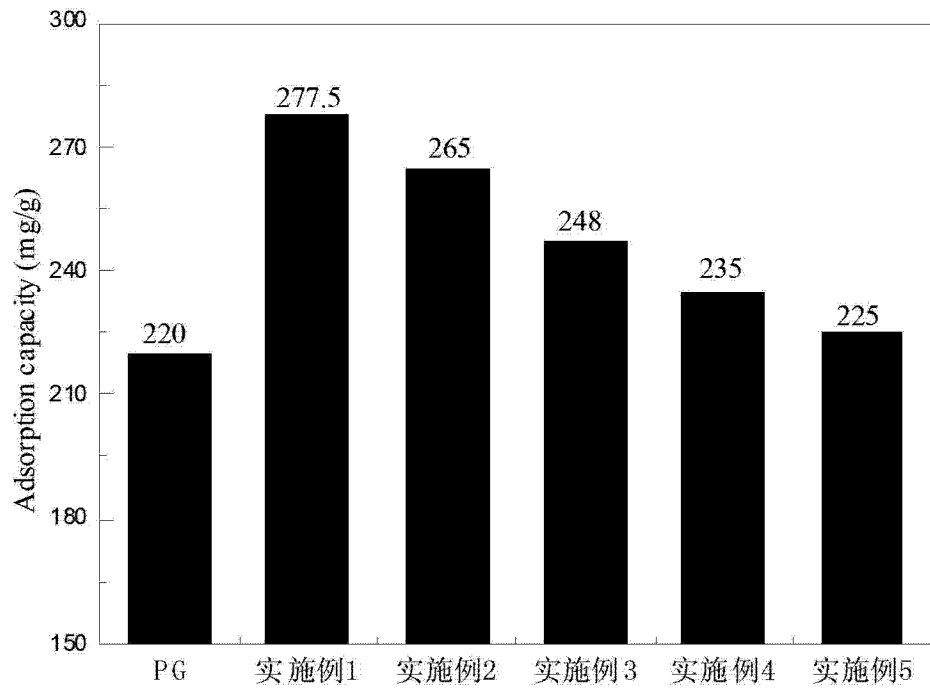


图 3