

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103316639 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201310262836. 4

(22) 申请日 2013. 06. 27

(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 杨宗勋

(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 20/22 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种有机改性海泡石吸附剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机改性海泡石吸附剂的制备方法,是以廉价的海泡石为原料,先以盐酸酸化处理海泡石,再与纤维素经水热反应制备得到有机改性海泡石,使得海泡石表面负载具有亲有机特性的含 C-H, -OH 官能团的无定形碳。本发明有机改性海泡石对水中有机污染物的吸附能力大幅度提高。

1. 一种有机改性海泡石吸附剂的制备方法,其特征在于:是以海泡石为模板,以纤维素作为碳源,依次经酸化处理和水热反应后得到。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,包括酸化处理和水热反应各单元过程,其特征在于:

所述酸化处理是将海泡石浸入0-1.2mol/L的盐酸溶液中,搅拌0.5-1.5h,静置10-12h,水洗至中性,得到纯化海泡石;

所述水热反应是将纯化海泡石与纤维素按1:2-8的质量比混合得混合料,向所述混合料中加入占混合料质量0.5%的催化剂六水合硫酸亚铁铵,搅拌混合均匀,升温至220-240℃水热反应12-48h,自然冷却后用蒸馏水和乙醇交替洗涤至pH=7,干燥后得到有机改性海泡石。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:

酸化处理过程中盐酸溶液的浓度为1.0-1.2mol/L。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:

水热反应过程中纯化海泡石与纤维素的质量比为1:8。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:

水热反应温度为240℃,反应时间为48h。

一种有机改性海泡石吸附剂的制备方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于环保技术领域水污染中苯酚的吸附脱除的吸附剂的制备方法,具体地说是一种有机改性海泡石吸附剂的制备方法。

二、背景技术

[0002] 海泡石是一种天然纤维状含水的镁质硅酸盐粘土矿物,其理论结构式为 $Mg_8(H_2O)_4[Si_6O_{15}]_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$ 。海泡石的晶体结构模型属于链状和层状过渡型结构,其特点是在两层硅氧四面体片中间夹一层镁氧八面体,四面体的顶层是连续的,每六个硅氧四面体顶角相反,因此形成由 2:1 的层状结构单元上下层相间排列的与键平行的孔道,水分子和可交换的阳离子就位于其中。正是由于这种独特的结构,使得海泡石的比表面积高,孔隙率大,具有良好的吸附性、流变性和催化性,应用前景十分广阔。海泡石具有较高的热稳定性,特别是贯穿整个结构、截面积为 $0.36nm \times 1.06nm$ 的管状通道和孔洞,使其具有高达 $900m^2/g$ 的理论比表面积。海泡石具有很强的吸附能力,可以吸附大量的极性物质。然而天然海泡石矿品位低,杂质含量较高,且表面酸性弱、通道小、热稳定性不好,这些弱点限制了海泡石的应用。海泡石亲机改性方法一般包括离子交换改性,表面活性剂改性(有机硅烷或有机硅偶联剂、有机钛酸酯偶联剂、阳离子表面活性剂等),酸活化和热活化。然而这些改性存在着方法繁琐、成本高且耗能大等缺点。

三、发明内容

[0003] 本发明旨在提供一种有机改性海泡石吸附剂的制备方法,以提高海泡石对有机污染物的吸附性能。

[0004] 纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖。据文献报道,纤维素要在温度 $\geq 220^\circ C$ 时的水热条件才会发生碳化过程。纤维素先水解变成寡聚糖和单糖类,这些物质再断裂生成 HMF 和有机酸等化合物,之后这些小分子聚合碳化生成核壳结构的微粒碳球,富含 $-OH$ 、 $-C=O$ 、 $C-H$ 等亲有机基团。水热反应具有条件温和($\leq 250^\circ C$),反应设备要求低,操作简单,晶体生长特性可控等优点。以纤维素和海泡石为原料,通过水热合成可在海泡石表面嫁接有机官能团。因此纤维素可用作水热反应制备复合材料的碳源。

[0005] 本发明以海泡石为模板,以纤维素作为碳源,以不同浓度的盐酸纯化海泡石,再采用一步水热合成法诱导廉价的生物质碳源纤维素在海泡石表面碳化,从而获得有机改性海泡石吸附剂,改善海泡石的亲有机性,提高其对有机污染物的吸附能力。本发明有机改性海泡石吸附剂是由海泡石及其晶体表面负载具有亲有机特性的含 $C-H$ 、 $-OH$ 官能团的无定形碳组成的,因此又称海泡石 / 碳纳米复合材料。

[0006] 本发明解决技术问题采用如下技术方案:

[0007] 本发明有机改性海泡石吸附剂的制备方法,是以海泡石为模板,以纤维素作为碳源,依次经酸化处理和水热反应后得到。

[0008] 本发明有机改性海泡石吸附剂的制备方法,包括酸化处理和水热反应各单元过

程：

[0009] 所述酸化处理是将海泡石浸入 0-1.2mol/L 的盐酸溶液中，搅拌 0.5-1.5h，静置 10-12h，水洗至中性，得到纯化海泡石；

[0010] 所述水热反应是将纯化海泡石与纤维素按 1:2-8 的质量比混合得混合料，向所述混合料中加入占混合料质量 0.5% 的催化剂六水合硫酸亚铁铵，搅拌混合均匀，转移至内衬为聚四氟乙烯的反应釜中，升温至 220-240℃水热反应 12-48h，自然冷却后用蒸馏水和乙醇交替洗涤至 pH=7，50-60℃干燥后得到有机改性海泡石。

[0011] 酸化处理过程中盐酸溶液的浓度优选为 1.0-1.2mol/L。

[0012] 水热反应过程中纯化海泡石与纤维素的质量比优选为 1:8。

[0013] 水热反应温度优选为 240℃，反应时间优选为 48h。

[0014] 本发明有机改性海泡石吸附剂对于典型有机污染物苯酚的吸附性能大幅度提高，吸附处理过程如下：

[0015] 向浓度为 5mg/L 的苯酚溶液中加入有机改性海泡石吸附剂，以 200r/min 的转速，25℃下振荡 12h，有机改性海泡石吸附剂的添加量为 1g:50-200mL 苯酚溶液。

[0016] 与已有技术相比，本发明的有益效果体现在：

[0017] 1、本发明所用的原料海泡石和纤维素价格低廉，改性操作简单。酸处理之后海泡石中杂质减少，纤维素碳化后负载于海泡石表面。

[0018] 2、本发明水热法反应条件温和（ $\leq 250^\circ\text{C}$ ），基本不会改变海泡石的形貌和长度，其晶体表面具有诱导效应，使得纤维素水热碳化后在其表面生长，以制备海泡石 / 碳纳米复合材料。与常规的热活化相比，本发明水热条件温度低，并且无需气氛保护，无需添加任何的表面活性剂，是一种绿色环保的海泡石有机改性方法；与常规的表面活性剂法制备改性海泡石相比，本发明方法所用原料易得、价格低廉，操作简单，耗能少。

[0019] 3、本发明通过水热法负载有机碳之后，使得海泡石的亲有机性得到改善，对于典型有机污染物的吸附性能大幅度提高。

四、附图说明

[0020] 图 1 为实施例 4 制备的有机改性海泡石吸附剂的 SEM 图片。从图 1 可以看出，酸化处理的的海泡石表面成功负载大量直径为 50nm 左右的碳颗粒。

[0021] 图 2 为实施例 10 制备的有机改性海泡石吸附剂的 IR 图谱。从图 2 中可以看出，2924 和 3340 cm^{-1} 处出现了饱和烃的 C-H 和 -OH 吸收峰，说明纤维素分子经水热反应后在海泡石表面含产生了有机官能团，从而使所制备的有机改性海泡石吸附剂具备了一定亲有机性。

[0022] 图 3 为实施例 1、实施例 2 及实施例 3 制备的样品对 5mg/L 的苯酚的吸附性能的比较。从图 3 可以看出，海泡石原样对苯酚的去除率只有 3%，水热产物对苯酚的去除率分别为 36% 和 61%。相比海泡石原样，有机改性海泡石吸附剂对苯酚的去除率显著提高。

[0023] 图 4 为实施例 1，实施例 4，实施例 5，实施例 6，实施例 7，实施例 10 制备的样品对 5mg/L 的苯酚的吸附性能的比较。尤其是实施例 4（图 4）中有机改性海泡石对苯酚的去除率达到 92%，相比海泡石原样的去除率提高了近 31 倍。

[0024] 图 5 为实施例 3、实施例 8、实施例 9 的有机改性海泡石对 5mg/L 的苯酚的吸附性

能的比较。从图 4 可以看出,酸化处理过程可使有机改性海泡石对的苯酚的吸附效果显著提高。

五、具体实施方式

[0025] 实施例 1:

[0026] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入海泡石原样作吸附剂,固液比为 1g:100mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 3% (见图 3,4)。

[0027] 实施例 2:

[0028] 取海泡石原样 1g,加入 2g 纤维素,与 32mL 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 1.12g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5;

[0029] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 220℃,碳化 12h;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0030] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0031] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入本实施例制备的有机改性海泡石作吸附剂,固液比为 1g:200mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 36% (见图 3)。

[0032] 实施例 3:

[0033] 取 1g 海泡石原样及 2g 纤维素,与 32ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 1.12g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5;

[0034] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 220℃,碳化 48h;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0035] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0036] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石作吸附剂,固液比为 1g:100mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 61% (见图 3,5)。

[0037] 实施例 4:

[0038] 配制 1.2mol/L 的 HCl 溶液 50mL,加入海泡石原样 4g,用磁力搅拌器搅拌 1h,再浸渍 12h,水洗至 pH=7 以除去 H⁺,上清液用 Na₂SO₄ 检验无 Ca²⁺ 离子存在,烘干,研磨至粉末得到纯化海泡石;

[0039] 取 1g 纯化海泡石及 8g 纤维素,与 64ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 2.24g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5;

[0040] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 240℃,碳化 48h;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0041] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0042] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石

作吸附剂,固液比为 1g :50mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 92% (见图 4)。

[0043] 实施例 5 :

[0044] 配制 0.8mol/L 的 HCl 溶液 50mL,加入海泡石原样 4g,用磁力搅拌器搅拌 1h,再浸渍 12h,水洗至 pH=7 以除去 H⁺,上清液用 Na₂SO₄ 检验无 Ca²⁺ 离子存在,烘干,研磨至粉末得到纯化海泡石 ;

[0045] 取 1g 上述纯化海泡石及 4g 纤维素,与 32ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 1.12g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5 ;

[0046] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 230℃,碳化 24 小时 ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0047] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0048] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石作吸附剂,固液比为 1g :100mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 80% (见图 4)。

[0049] 实施例 6 :

[0050] 配制 0.6mol/L 的 HCl 溶液 50mL,加入海泡石原样 4g,用磁力搅拌器搅拌 1h,再浸渍 12h,水洗至 pH=7 以除去 H⁺,上清液用 Na₂SO₄ 检验无 Ca²⁺ 离子存在,烘干,研磨至粉末得到纯化海泡石 ;

[0051] 取 1g 上述纯化海泡石及 2g 纤维素,与 32ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 1.12g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5 ;

[0052] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 220℃,碳化 48h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0053] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0054] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石作吸附剂,固液比为 1g :200mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 53% (见图 4)。

[0055] 实施例 7 :

[0056] 配制 0.8mol/L 的 HCl 溶液 50mL,加入海泡石原样 4g,用磁力搅拌器搅拌 1h,再浸渍 12h,水洗至 pH=7 以除去 H⁺,上清液用 Na₂SO₄ 检验无 Ca²⁺ 离子存在,烘干,研磨至粉末得到纯化海泡石 ;

[0057] 取上述纯化海泡石 1g 及 2g 纤维素,与 32ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 1.12g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5 ;

[0058] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 220℃,碳化 48h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0059] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0060] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石

作吸附剂,固液比为 1g :50mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 78% (见图 4)。

[0061] 实施例 8 :

[0062] 配制 1.0mol/L 的 HCl 溶液 50mL,加入海泡石原样 4g,用磁力搅拌器搅拌 1h,再浸渍 12h,水洗至 pH=7 以除去 H⁺,上清液用 Na₂SO₄ 检验无 Ca²⁺ 离子存在,烘干,研磨至粉末得到纯化海泡石 ;

[0063] 取 1g 上述纯化海泡石及 2g 纤维素,与 32ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 1.12g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5 ;

[0064] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 220℃,碳化 48h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃ 干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0065] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0066] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石作吸附剂,固液比为 1g :100mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 72% (见图 4,5)。

[0067] 实施例 9 :

[0068] 配制 1.2mol/L 的 HCl 溶液 50mL,加入海泡石原样 4g,用磁力搅拌器搅拌 1h,再浸渍 12h,水洗至 pH=7 以除去 H⁺,上清液用 Na₂SO₄ 检验无 Ca²⁺ 离子存在,烘干,研磨至粉末得到纯化海泡石 ;

[0069] 取上述纯化海泡石 2g 及 4g 纤维素,与 64ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 2.24g,超声分散均匀得混合悬浮液,此时混合液的 pH 值为 5 ;

[0070] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 220℃,碳化 48h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃ 干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0071] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0072] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石作吸附剂,固液比为 1g :100mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 65% (见图 4,5)。

[0073] 实施例 10 :

[0074] 配制 1.2mol/L 的 HCl 溶液 50mL,加入海泡石原样 4g,用磁力搅拌器搅拌 1h,再浸渍 12h,水洗至 pH=7 以除去 H⁺,上清液用 Na₂SO₄ 检验无 Ca²⁺ 离子存在,烘干,研磨至粉末得到纯化海泡石 ;

[0075] 取上述纯化海泡石 1g 及 2g 纤维素,与 32ml 蒸馏水进行混合,再加入硫酸亚铁铵 1.12g,超声分散均匀得混合液,此时混合液的 pH 值为 5 ;

[0076] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中,填充率保持在 75%,反应温度 240℃,碳化 48h ;反应结束后自然冷却至室温,离心分离并用水和乙醇交替洗涤至中性后在 60℃ 干燥得到黑色产物即为有机改性海泡石。

[0077] SEM 和红外光谱分析可知,海泡石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳(见图 2)。

[0078] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物,向苯酚溶液中加入上述改性海泡石作吸附剂,固液比为 1g :100mL,25℃下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h,苯酚吸附脱除率为 69% (见图 4)。

[0079] 比较分析 1 :海泡石是一种弱亲有机性物质,对水中低浓度的苯酚的去除率只有 3%,利用海泡石天然硬模板效应,采用简单绿色的一步水热法合成有机改性海泡石,这种复合材料由于具有亲有机性,对苯酚的吸附去除率明显提高。而且水热反应时间越长,吸附固液比越大,对苯酚的吸附去除率从 36% 提高到 61%。

[0080] 比较分析 2 :由于海泡石中存在杂质,海泡石表面负载的纳米颗粒不明显,因此本发明采用不同浓度的盐酸处理海泡石,纯化原料。相对海泡石原样,酸处理的过程可使有机改性海泡石对苯酚的去除能力有大幅度的提高。同时,反应温度,反应时间,原料配比对复合材料的制备均有影响,并且吸附固液比不同,从而最终导致材料对苯酚的吸附能力不同。其中实施例 4 制备的复合材料对苯酚的去除率达到 92%,相对原样提高了近 31 倍。

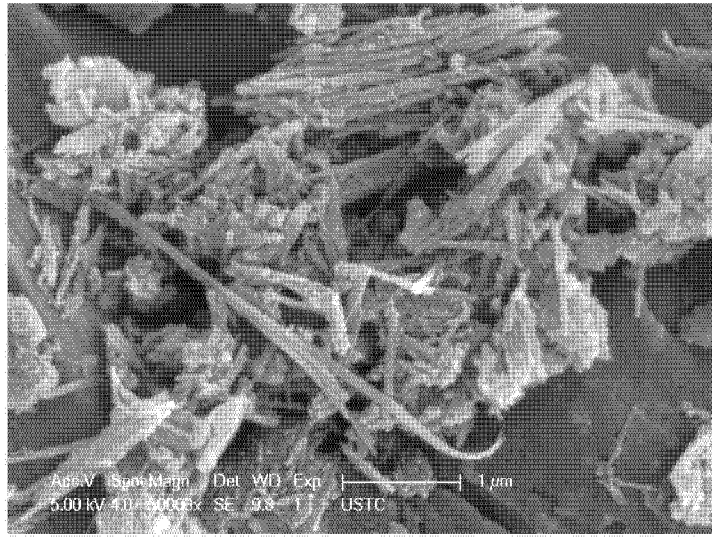


图 1

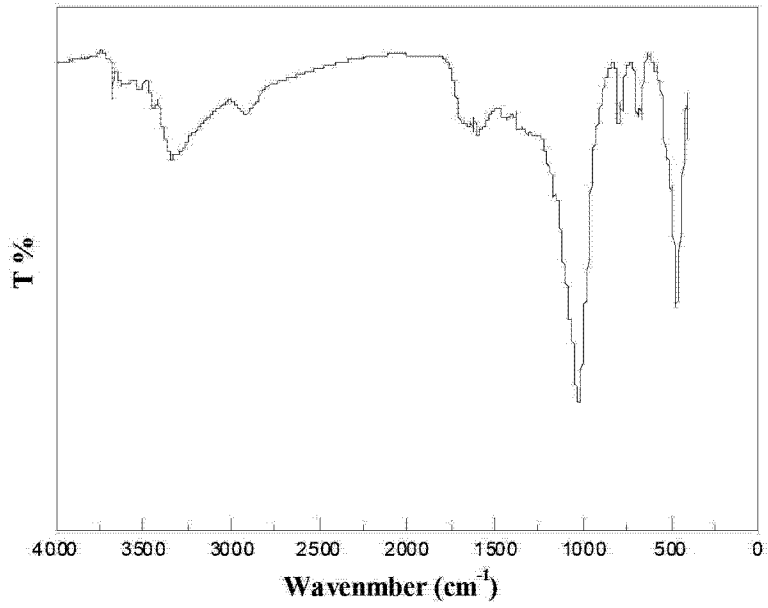


图 2

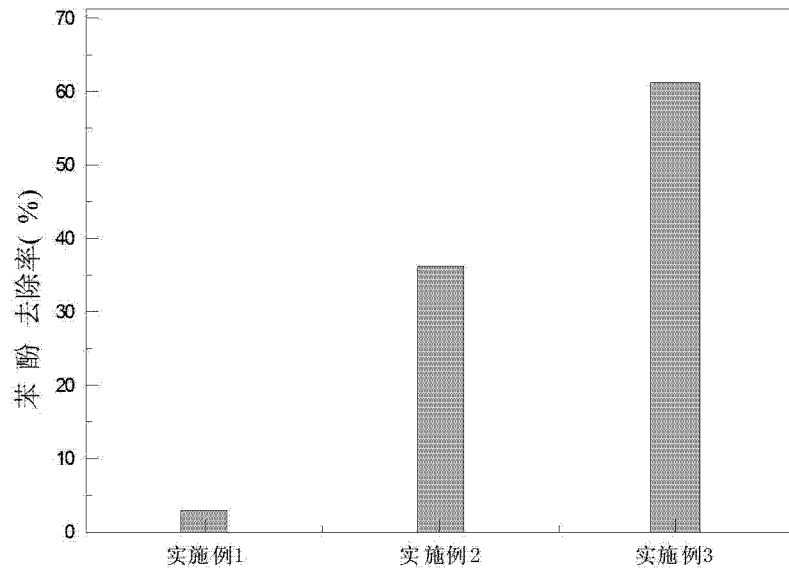


图 3

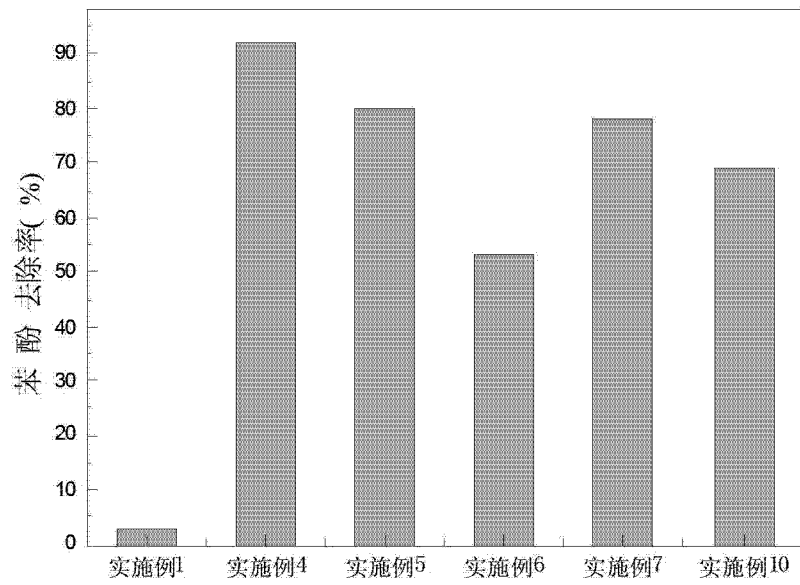


图 4

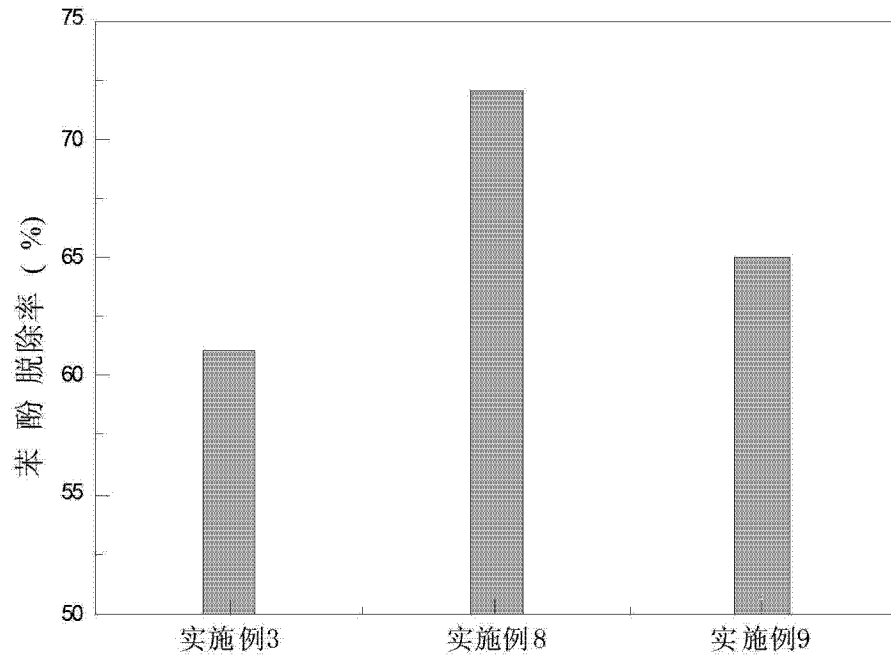


图 5