



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103301807 A

(43) 申请公布日 2013.09.18

(21) 申请号 201310225854.5

(22) 申请日 2013.06.07

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72) 发明人 李子越 林丽君 房宏 姚超

刘文杰 左士祥 傅成义

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法,具体地说是一种以凹凸棒石和稻壳为原料,经碱处理同时对凹凸棒石和稻壳进行活化和扩孔,然后采用一步法制备凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料。本发明方法制备的凹凸棒石 / 稻壳活性炭复合净水材料具有优异的吸附性能。

1. 一种凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法：

(1) 将稻壳与凹凸棒石混合物过滤网筛，得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体；将其加入到摩尔浓度为 1.0 ~ 4.0 摩尔 / 升的碱溶液中，静置 8 ~ 24 小时，其中稻壳与凹凸棒石混合粉体总质量与氢氧化钾溶液质量之比为 0.25 ~ 0.45:1；在氮气气氛下，升温至 450 ~ 550℃，焙烧 5 ~ 12 小时；

(2) 将步骤 1 所得的复合材料分散到去离子水中，加热煮沸 30 ~ 90 分钟，其中去离子水与初始加入的稻壳与凹凸棒石总质量之比为 0.05 ~ 0.15:1；在体系温度 60-90℃ 条件下，一边搅拌，一边用摩尔浓度为 0.5 ~ 1.0 摩尔 / 升的酸性溶液调节体系 pH 值为 8 ~ 10，抽滤，干燥，制得凹凸棒石 / 稻壳活性炭复合材料。

2. 权利要求 1 所述的凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法，其特征是步骤(1)所述的稻壳与凹凸棒石混合物中，稻壳与凹凸棒石质量之比为 0.2 ~ 0.8:1。

3. 权利要求 1 所述的凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法，其特征是步骤(2)所述的酸性溶液为磷酸溶液、硫酸溶液或盐酸溶液中的一种。

一种凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法,属非金属矿的高值化和固体废弃物资源化利用技术领域。

背景技术

[0002] 由于水污染日益严重,水中所含污染物的种类繁多,污染成份也越来越复杂,如染料、重金属离子和氟化物等,采用常规的二级处理方法已不能满足其要求。由于高效、经济、低能耗和处理过程简单等优点,吸附法逐渐成为废水处理领域一种行之有效的技术方法,而吸附处理的效果与其自身吸附剂密切相关,一些具有选择性吸附的常规吸附剂难以满足废水处理要求。

[0003] 活性炭是目前水处理中一种比较优异的吸附剂,它不仅对水中溶解的有机物具有较强的吸附能力,而且对生物法及其他方法难以去除的有机物色度、异臭异味、农药、合成洗涤剂、合成染料以及重金属都有较好的去除效果。我国为农业大国,每年都会产生大量的稻壳废弃物,在很大程度上污染环境。因此,以稻壳为原料,制备稻壳活性炭高效吸附剂既可以化解固体废弃物污染危机,又可以将其用于废水吸附处理,从而减少废水对环境的危害。近年来,粘土基环保材料的应用研究已成为了热点之一。随着技术发展和研究的不断深入,粘土基环保材料在吸附性能方面显示出独特的优势。凹凸棒石粘土,简称“凹土”,是一种具有纤维状或棒状晶体结构的天然一维纳米材料,其内部具有平行于晶体延迟方向的类似蜂窝状的大量微孔,孔道截面积约为 $0.37\text{nm} \times 0.64\text{nm}$;相对于其他人工合成的多孔材料,具有资源丰富,价格低廉和吸附性能优越的特点。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法,具体地说是一种以凹凸棒石和稻壳为原料,经碱处理以达到同时对凹凸棒石和稻壳粉进行活化、脱硅和扩孔的目的;然后焙烧一步法制备凹凸棒石 / 活性炭复合材料;最后调节 pH 值使溶出的硅酸钾转变为硅溶胶以达到粘接凹凸棒石和稻壳活性炭的目的。

[0005] 本发明的具体技术方案通过如下步骤予以实现:

[0006] 1、将稻壳与凹凸棒石混合物过滤网筛,得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体;将其加入到摩尔浓度为 $1.0 \sim 4.0$ 摩尔 / 升的碱溶液中,静置 $8 \sim 24$ 小时,其中稻壳与凹凸棒石混合粉体总质量与氢氧化钾溶液质量之比为 $0.25 \sim 0.45:1$;在氮气气氛下,升温至 $450 \sim 550^\circ\text{C}$,焙烧 $5 \sim 12$ 小时;

[0007] 2、将步骤 1 所得的复合材料分散到去离子水中,加热煮沸 $30 \sim 90$ 分钟,其中去离子水与初始加入的稻壳与凹凸棒石总质量之比为 $0.05 \sim 0.15:1$;在体系温度 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下,一边搅拌,一边用摩尔浓度为 $0.5 \sim 1.0$ 摩尔 / 升的酸性溶液调节体系 pH 值为 $8 \sim 10$,抽滤,干燥,制得凹凸棒石 / 稻壳活性炭复合材料。

[0008] 在步骤 1 所述的稻壳与凹凸棒石混合物中,稻壳与凹凸棒石质量之比为 $0.2 \sim$

0.8:1。

[0009] 步骤 1 所述的碱为氢氧化钾或氢氧化钠中的一种。

[0010] 本发明步骤 2 所述的酸性溶液为磷酸溶液、硫酸溶液或盐酸溶液中的一种。

[0011] 采用上述技术方案后,本发明具有以下的有益效果:

[0012] 1、本发明使用碱对稻壳与凹凸棒石同时进行处理,一方面,对凹凸棒石和稻壳都起到活化作用;另一方面,脱除了凹凸棒石和稻壳中的部分硅元素,进而丰富了凹凸棒石和稻壳的孔结构,提高了复合材料的比表面积和吸附能力。

[0013] 2、本发明通过调节体系 pH 值使溶出的硅酸钾转化成硅溶胶,硅溶胶可以作为粘结剂,从而把凹凸棒石和稻壳活性炭粘结在一起,经干燥后可以增加凹凸棒石和活性炭之间的结合性能,有效地避免了活性炭在凹凸棒石核体表面易脱落的问题,提高了复合材料的吸附能力。

[0014] 3、本发明步骤简单易行,所制备的复合材料性能优异,适合规模化生产。

具体实施方式

[0015] 下面结合实施例和比较例,以具体说明一种凹凸棒石/稻壳活性炭高效复合净水材料的制备方法,但不限制本发明的范围。

[0016] 实施例 1

[0017] 1、将 5 千克稻壳和 25 千克凹凸棒石混合物过 200 目的滤网筛,得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体;取 10 千克混合粉体,将其加入到 40 千克摩尔浓度为 1.0 摩尔/升的氢氧化钠溶液中,静置 24 小时;在氮气气氛下,升温至 450℃,焙烧 12 小时;

[0018] 2、将步骤 1 所得的复合材料分散到 66.7 千克去离子水中,加热煮沸 90 分钟后,保持体系温度为 60℃,一边搅拌,一边用摩尔浓度为 1.0 摩尔/升的盐酸溶液调节体系 pH 值为 10,抽滤,干燥,制得凹凸棒石/稻壳活性炭复合材料。

[0019] 实施例 2

[0020] 1、将 16 千克稻壳和 20 千克凹凸棒石混合物过 325 目的滤网筛,得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体;取 15 千克混合粉体,将其加入到 33.3 千克摩尔浓度为 4.0 摩尔/升的氢氧化钾溶液中,静置 8 小时;在氮气气氛下,升温至 530℃,焙烧 5 小时;

[0021] 2、将步骤 1 所得的复合材料加入到 150 千克去离子水中,加热煮沸 30 分钟后,保持体系温度为 90℃,一边搅拌,一边用摩尔浓度为 0.5 摩尔/升的磷酸溶液调节体系 pH 值为 8,抽滤,干燥,制得凹凸棒石/稻壳活性炭复合材料。

[0022] 实施例 3

[0023] 1、将 10 千克稻壳和 25 千克凹凸棒石混合物过 200 目的滤网筛,得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体;取 5 千克混合粉体,将其加入到 16.7 千克摩尔浓度为 2.0 摩尔/升的氢氧化钾溶液中,静置 16 小时;在氮气气氛下,升温至 500℃,焙烧 8.5 小时;

[0024] 2、将步骤 1 所得的复合材料加入到 100 千克去离子水中,加热煮沸 45 分钟后,保持体系温度为 80℃,一边搅拌,一边用摩尔浓度为 0.7 摩尔/升的硫酸溶液调节体系 pH 值为 9,抽滤,干燥,制得凹凸棒石/稻壳活性炭复合材料。

[0025] 实施例 4

[0026] 1、将 12 千克稻壳和 20 千克凹凸棒石混合物过 230 目的滤网筛,得到稻壳与凹凸

棒石均匀混合粉体；取 10 千克混合粉体，将其加入到 28.6 千克摩尔浓度为 3.0 摩尔 / 升的氢氧化钠溶液中，静置 12 小时；在氮气气氛下，升温至 480℃，焙烧 10 小时；

[0027] 2、将步骤 1 所得的复合材料加入到 125 千克去离子水中，加热煮沸 75 分钟后，保持体系温度为 75℃，一边搅拌，一边用摩尔浓度为 0.9 摩尔 / 升的硫酸溶液调节体系 pH 值为 8.5，抽滤，干燥，制得凹凸棒石 / 稻壳活性炭复合材料。

[0028] 实施例 5

[0029] 1、将 10 千克稻壳和 20 千克凹凸棒石混合物过 325 目的滤网筛，得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体；取 10 千克混合粉体，将其加入到 25 千克摩尔浓度为 2.5 摩尔 / 升的氢氧化钾溶液中，静置 15 小时；在氮气气氛下，升温至 550℃，焙烧 8.0 小时；

[0030] 2、将步骤 1 所得的复合材料加入到 83.3 千克去离子水中，加热煮沸 60 分钟后，保持体系温度为 85℃，一边搅拌，一边用摩尔浓度为 0.8 摩尔 / 升的磷酸溶液调节体系 pH 值为 9.5，抽滤，干燥，制得凹凸棒石 / 稻壳活性炭复合材料。

[0031] 比较例 1

[0032] 在比较例 1 中，将实施例 5 中的氢氧化钾处理工序删除，其他工序不变，具体实施步骤如下：

[0033] 1、将 20 千克稻壳和 8 千克凹凸棒石混合粉体过 325 目的滤网筛，得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体；取 10 千克混合粉体，在氮气气氛下，升温至 550℃，焙烧 8.0 小时；

[0034] 2、将步骤 1 所得的复合材料加入到 83.3 千克去离子水中，加热煮沸 60 分钟后，保持体系温度为 85℃，一边搅拌，一边用摩尔浓度为 0.8 摩尔 / 升的磷酸溶液调节体系 pH 值为 9.5，抽滤，干燥，制得凹凸棒石 / 稻壳活性炭复合材料。

[0035] 比较例 2

[0036] 在比较例 2 中，将实施例 5 中步骤 1 所述的用酸性溶液调节体系 pH 值的工序删除，其他工序不变，具体实施步骤如下：

[0037] 1、将 10 千克稻壳和 20 千克凹凸棒石混合物过 325 目的滤网筛，得到稻壳与凹凸棒石均匀混合粉体；取 10 千克混合粉体，将其加入到 25 千克摩尔浓度为 2.5 摩尔 / 升的氢氧化钾溶液中，静置 15 小时；在氮气气氛下，升温至 550℃，焙烧 8.0 小时；

[0038] 2、将步骤 1 所得的复合材料加入到 83.3 千克去离子水中，加热煮沸 60 分钟，抽滤，干燥，制得凹凸棒石 / 稻壳活性炭复合材料。

[0039] 凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的吸附性能评价

[0040] 下面通过吸附性能试验对凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的吸附性能进行评价，试验结果如表 1 所示。

[0041] 染料吸附实验步骤：以染料酸性嫩黄 G 作为吸附质代表，准确称取 0.05g 复合材料加到 250mL 浓度为 60mg/L 的酸性嫩黄 G 溶液中，于室温下磁力搅拌，吸附 5 小时至平衡后，取样，离心取上层清液，以去离子水为参比溶液，用 722s 型可见分光光度计（上海光学仪器五厂有限公司）在波长为 664nm 下测其吸光度，复合材料对酸性嫩黄 G 的吸附能力按以下公式计算：

$$[0042] \quad \eta = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \%$$

[0043] η 为染料去除率 (%)； A_0 、 A_t 分别为吸附前、t 时间后的染料溶液吸光度； C_0 、 C_t 分

别为吸附前、t 时间后的染料溶液浓度 (mg/L)。

[0044] 重金属离子吸附步骤：以铅离子(Pb^{2+})作为吸附质代表,准确称取 0.05g 复合材料加到 200mL 浓度为 10mg/L 的 Pb^{2+} 溶液中,于室温下磁力搅拌,吸附 5 小时至平衡后,取样,离心取上层清液,用 AA-6300 型原子吸收光谱(日本 Shimadzu 公司)测其吸光度,复合材料对 Pb^{2+} 的吸附能力按以下公式计算：

$$[0045] \quad \eta = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \%$$

[0046] η 为 Pb^{2+} 去除率 (%) ; A_0 , A_t 分别为吸附前、t 时间后的 Pb^{2+} 溶液吸光度 ; C_0 、 C_t 分别为吸附前、t 时间后的 Pb^{2+} 溶液浓度 (mg/L)。

[0047] 由表 1 可以看出,本发明所制备的凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的吸附性能优异。

[0048] 表 1 凹凸棒石 / 稻壳活性炭高效复合净水材料的吸附试验

[0049]

名称	染料去除率 (%)	金属离子去除率 (%)
实施例 1	92.14	95.21
实施例 2	95.62	94.37
实施例 3	94.21	96.74
实施例 4	93.73	93.29
实施例 5	97.35	97.74
比较例 1	60.48	68.28
比较例 2	70.56	74.13

[0050] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,对于本发明作出的修改都应该在本发明的保护范围之内。