



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102974320 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201210550251. 8

(22) 申请日 2012. 12. 18

(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 徐艳青 高鹏 张先龙

(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 20/24 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种有机改性凹凸棒石吸附剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机改性凹凸棒石吸附剂的制备方法,是以廉价的天然凹凸棒石粘土和生物质纤维素碳源为原料,通过非均相水热合成法制备凹凸棒石 / 炭纳米复合材料,使得凹凸棒石晶体表面负载具有亲有机特性的含 -CH 官能团无定形炭。与天然未改性凹凸棒石粘土相比,改性凹凸棒石吸附剂对水中有机污染物苯酚的脱除率可提高 3-5 倍以上,对水中亚甲基蓝脱除率为 97-99%,对亚甲基蓝吸附平衡时间大大缩短。本发明涉及的凹凸棒石有机改性条件温和,原料来源广泛低廉,工艺过程简单,所得改性凹凸棒石表面嫁接有机官能团,对水中有机污染物的吸附能力显著提高,可用于水中有机污染物的深度处理。

1. 一种有机改性凹凸棒石吸附剂的制备方法,采用非均相水热合成的方法,其特征在于:

将凹凸棒石含量 98wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料;将纤维素和所述凹凸棒石粉料按质量比 2-4 :1 的比例混合,加入催化剂,再加水超声或搅拌分散均匀,升温至 210-250℃ 反应 12-48 小时,再经冷却、洗涤、干燥和粉碎后得到有机改性凹凸棒石粉末。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:

所述催化剂为六水合硫酸亚铁铵,所述催化剂的添加量以 Fe^{2+} 计为纤维素和凹凸棒石粉料总质量的 3-10%。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:

所述催化剂的添加量以 Fe^{2+} 计为纤维素和凹凸棒石粉料总质量的 5-7%。

一种有机改性凹凸棒石吸附剂的制备方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及到一种凹凸棒石吸附剂的有机改性方法,以改善凹凸棒石作为吸附剂对有机污染物的吸附能力,应用于水体中微量有机污染物脱除。

二、背景技术

[0002] 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,其单晶体直径为 30–50nm,具有巨大的比表面积,表现出纳米效应、吸附活性和化学活性,是一种性能优异的天然纳米矿物材料。凹凸棒石中存在 3 种类型的水:结构水、结晶水和沸石水。凹凸棒石结构内的结晶水位于其孔道表面,它易和进入孔道的吸附质形成氢键连接。因而在作为吸附剂使用时,凹凸棒石对有机物的吸附较弱。凹凸棒石传统的亲有机改性方法是利用表面活性剂(如十六烷基溴化铵、溴代十六烷基吡啶等)、偶联剂(如硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂)、高温煅烧有机物以及酸处理等加以改性。然而表面活性剂、偶联剂和高温法改性存在着改性方法繁琐、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凹凸棒石吸附剂的制备方法,所要解决的技术问题是通过改善凹凸棒石的亲有机性提高其对有机污染物的吸附能力。

[0004] 纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,占植物界碳含量的 50% 以上。据文献报道,在温度低于 250℃ 的水热反应中,纤维素会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、-COOH 等有机基团。由于水热合成具备反应条件温和(300℃ 以下),能耗低,反应周期短和实验设备简单,晶体生长特性可控等优点,通常被誉为“绿色反应”。由于是低温合成,获得的碳材料表面一般都含丰富有机官能团。因此纤维素这种廉价广泛的生物质可以用作水热反应制备复合材料的碳源。

[0005] 凹凸棒石具有天然的纳米结构,单根纤维晶的直径大约几十纳米,长度可达 1 μm。利用凹凸棒石天然硬模板效应,采用简单绿色的一步水热法诱导廉价的生物质碳源纤维素在凹凸棒石表面碳化,从而获得有机改性凹凸棒石吸附剂,嫁接有机官能团,改善凹凸棒石的亲有机性,提高其对有机污染物的吸附能力。

[0006] 本发明以凹凸棒石粘土和生物质碳源纤维素为原料,通过非均相水热合成法制备得到有机改性凹凸棒石吸附剂,本发明有机改性凹凸棒石吸附剂由凹凸棒石及其晶体表面负载含有一 CH 官能团的无定形炭组成,因此又称凹凸棒石 / 炭纳米复合材料。

[0007] 本发明有机改性凹凸棒石吸附剂的制备方法,采用非均相水热合成的方法,其特征在于:

[0008] 将凹凸棒石含量 ≥ 98wt% 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;将纤维素和所述凹凸棒石粉料按质量比 2–4 : 1 的比例混合,加入催化剂,再加水超声或搅拌分散均匀,升温至 210–250℃ 反应 12–48 小时,再经冷却、洗涤、干燥和粉碎后

得到有机改性凹凸棒石粉末；水热反应时反应釜体积填充率保持在 70-80%。

[0009] 所述催化剂为六水合硫酸亚铁铵，催化剂的添加量以 Fe^{2+} 计为纤维素和凹凸棒石粉料总质量的 3-10%，进一步优选为 5-7%，能够有效提高碳源的炭化率，促进炭颗粒在凹凸棒石表面的生长和分散。

[0010] 将本发明有机改性凹凸棒石吸附剂用于水体中有机污染物的吸附处理：

[0011] 以苯酚作为有机污染物进行吸附处理，苯酚溶液的浓度为 5mg/L，本发明有机改性凹凸棒石吸附剂的添加量与苯酚溶液的固液比为 1g : 50mL，25℃ 下恒温振荡吸附 12h，测定吸附脱除率；

[0012] 以亚甲基蓝作为有机污染物进行吸附处理，亚甲基蓝溶液的浓度为 5mg/L，本发明有机改性凹凸棒石吸附剂的添加量与亚甲基蓝溶液的固液比为 1g : 1600-2500mL，25℃ 下恒温振荡吸附 4-12h，测定吸附脱除率。

[0013] 与已有技术相比，本发明有益效果体现在：

[0014] 1、本发明采用水热合成的方法，凹凸棒石保留了原有的形貌和晶体结构，其晶体表面具有诱导效应，使得生物质纤维素水热炭化后炭在其表面生长，获得凹凸棒石 / 炭纳米复合材料。与常规的 500℃ -1000℃ 高温煅烧制备改性凹凸棒石方法相比，本发明方法水热条件温度低于 250℃，并且无需气氛保护，无需添加任何的表面活性剂，是一种绿色环保的凹凸棒石有机改性方法；与常规的表面活性剂法制备改性凹凸棒石相比，本发明方法所用原料易得、价格低廉，改性路线简单易行，能耗小。

[0015] 2、本发明通过水热法载有机炭之后，使得凹凸棒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。

[0016] 四、附图说明

[0017] 图 1 为纤维素与凹凸棒石粘土质量比为 2:1，催化剂的添加量以 Fe^{2+} 计为 5wt%，反应温度 240℃，反应时间为 12h 所获得的有机改性凹凸棒石的 SEM 照片。从图 1 中可以看出，纳米碳颗粒 (50nm) 负载于凹凸棒石棒束表面。

[0018] 图 2 为纤维素与凹凸棒石粘土质量比为 4:1，催化剂的添加量以 Fe^{2+} 计为 3.4wt%，反应温度 250℃，反应时间为 48h 所获得的有机改性凹凸棒石的 IR 图。从图 2 中可以看出，2930 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处出现了饱和烃的 C-H 振动吸收峰，说明纤维素分子经水热反应后在凹凸棒石表面含产生了丰富的有机官能团，从而使所制备的凹凸棒石 / 炭复合材料材料具备了一定亲有机性。

[0019] 图 3 是不同温度下 (220-250℃) 所获得有机改性凹凸棒石与未改性凹凸棒石对苯酚的吸附性能对比 (水热时间 : 12h)。从图 3 中可以看出，凹凸棒石表面载有机炭改性之后，对苯酚的吸附脱除能力大大提高。相比于未改性凹凸棒石原矿，改性凹凸棒石对苯酚的脱除率可提高 3-5 倍之多。

[0020] 图 4 纤维素与凹凸棒石粘土质量比为 2:1，催化剂的添加量以 Fe^{2+} 计为 5wt%，反应温度 220℃，反应时间为 48h 所获得有机改性凹凸棒石与未改性凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附平衡曲线对比 (固液比 1:2500，吸附时间 4h，振荡速度 200r/min)。从图 4 中可以看出，未改性凹凸棒石原矿对亚甲基蓝的吸附平衡时间为 6 小时，而载有机炭改性的凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附平衡时间为 2 小时。载炭亲有机改性后，凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附平衡时间缩短了 3 倍。

[0021] 五、具体实施方式

[0022] 实施例 1：

[0023] 将凹凸棒石含量 $\geq 98\text{wt}\%$ 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料，取 2.5g 凹凸棒石粉料及 5g 纤维素，在 72ml 蒸馏水中进行混合，再加入硫酸亚铁铵 2.8g，超声分散均匀得混合液，此时混合液的 pH 值为 5；

[0024] 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 250℃，炭化 12 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后在 60℃烘干得到黑色产物即为有机改性凹凸棒石。

[0025] SEM 和红外光谱分析可知，凹凸棒石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0026] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物，向苯酚溶液中加入有机改性凹凸棒石吸附剂，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 70%（见图 3）。

[0027] 实施例 2：

[0028] 将凹凸棒石含量 $\geq 98\text{wt}\%$ 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料，取 2.5g 凹凸棒石粉料及 5g 纤维素，在 72ml 蒸馏水中进行混合，再加入硫酸亚铁铵 2.8g，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 80%，反应温度 240℃，炭化 12 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后在 60℃烘干得到黑色产物即为有机改性凹凸棒石。

[0030] 红外分析可知，有机改性凹凸棒石含有 C-H 等有机官能团；SEM 分析表明在凹凸棒石上负载了无定形炭（见图 1）。

[0031] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物，向苯酚溶液中加入有机改性凹凸棒石吸附剂，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 66%（见图 3）。

[0032] 实施例 3：

[0033] 将凹凸棒石含量 98wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料，取 2.5g 凹凸棒石粉料及 10g 纤维素，在 72ml 蒸馏水中进行混合，再加入硫酸亚铁铵 3.0g，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 80%，反应温度 250℃，炭化 48 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后在 60℃烘干得到黑色产物即为有机改性凹凸棒石。

[0035] 红外分析可知，有机改性凹凸棒石含有 C-H 等有机官能团。SEM 表征发现在凹凸棒石上负载了无定形炭。

[0036] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物，向苯酚溶液中加入有机改性凹凸棒石吸附剂，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%。

[0037] 实施例 4：

[0038] 将凹凸棒石含量 $\geq 98\text{wt}\%$ 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料，取 2.5g 凹凸棒石粉料及 8g 纤维素，在 72ml 蒸馏水中进行混合，再加入硫酸亚铁铵

5. 8g, 超声分散均匀得混合液, 此时混合液的 pH 值为 5;

[0039] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 填充率保持在 70%, 反应温度 210℃, 炭化 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后在 60℃ 烘干得到黑色产物即为有机改性凹凸棒石。

[0040] SEM 和红外光谱分析可知, 凹凸棒石表面负载含有 C-H 等有机官能团的纳米碳。

[0041] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为有机污染物, 向苯酚溶液中加入有机改性凹凸棒石吸附剂, 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 60%。

[0042] 实施例 5:

[0043] 将凹凸棒石含量 98wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料, 取 2.5g 凹凸棒石粉料及 5g 纤维素, 在 72ml 蒸馏水中进行混合, 再加入硫酸亚铁铵 2.8g, 超声分散均匀得混合液, 此时混合液的 pH 值为 5;

[0044] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 填充率保持在 80%, 反应温度 220℃, 炭化 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后在 60℃ 烘干得到黑色产物即为有机改性凹凸棒石。

[0045] 取初始浓度为 5mg/L 亚甲基蓝溶液为有机污染物, 向亚甲基蓝溶液中加入有机改性凹凸棒石吸附剂, 固液比为 1g : 2500mL, 25℃ 下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 6h, 亚甲基蓝吸附脱除率为 97% (见图 4)。

[0046] 实施例 6:

[0047] 将凹凸棒石含量 98wt% 的凹凸棒石粘土原矿粉碎并过 200 目筛得凹凸棒石粉料, 取 2.5g 凹凸棒石粉料及 5g 纤维素, 在 72ml 蒸馏水中进行混合, 再加入硫酸亚铁铵 2.8g, 超声分散均匀得混合液, 此时混合液的 pH 值为 5;

[0048] 将所述混合液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 填充率保持在 80%, 反应温度 220℃, 炭化 48 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后在 60℃ 烘干得到黑色产物即为有机改性凹凸棒石。

[0049] 取初始浓度为 5mg/L 亚甲基蓝溶液为有机污染物, 向亚甲基蓝溶液中加入有机改性凹凸棒石吸附剂, 固液比为 1g : 1600mL, 25℃ 下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 4h, 亚甲基蓝吸附脱除率为 99%。

[0050] 实施例 7: 对比试验

[0051] 取初始浓度为 5mg/L 苯酚溶液为目标污染物, 凹凸棒石原矿与苯酚溶液固液比为 1g : 50mL, 25℃ 下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 12h。苯酚吸附脱除率为 18%。

[0052] 实施例 8: 对比试验

[0053] 取初始浓度为 5mg/L 亚甲基蓝溶液为目标污染物, 凹凸棒石原矿与亚甲基蓝溶液固液比为 1g : 2500mL, 25℃ 下以 200r/min 转速恒温振荡吸附 6h。亚甲基蓝吸附脱除率为 94%。(见图 4)。

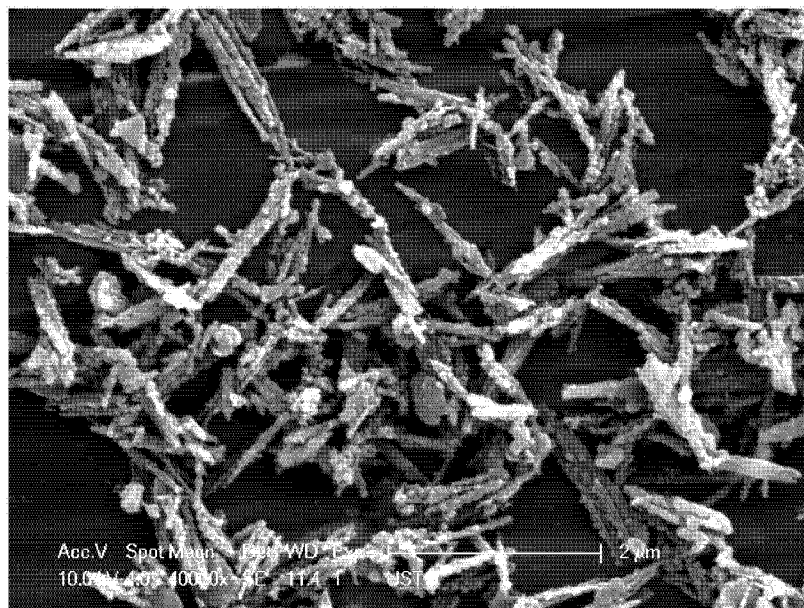


图 1

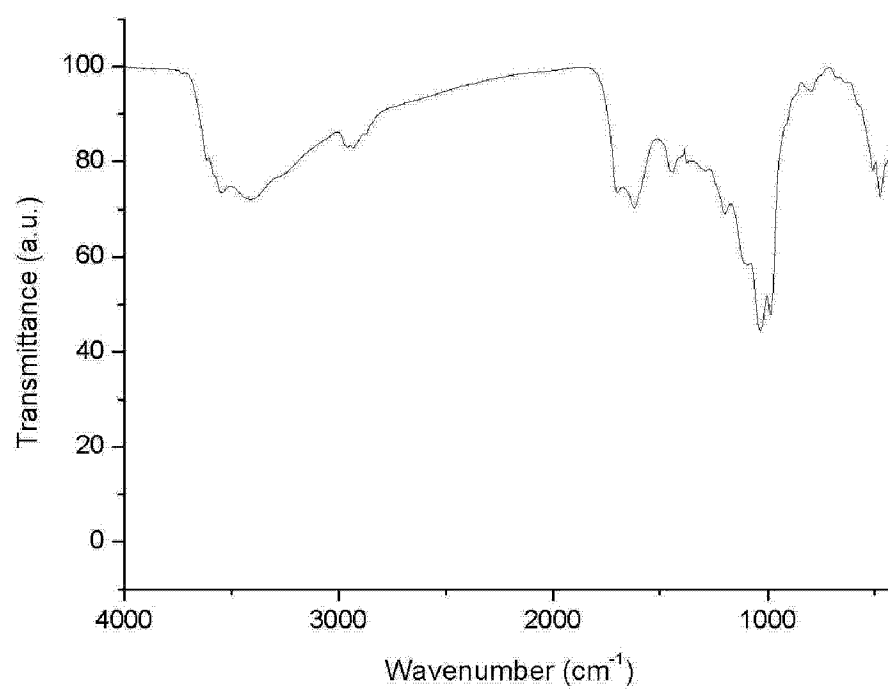


图 2

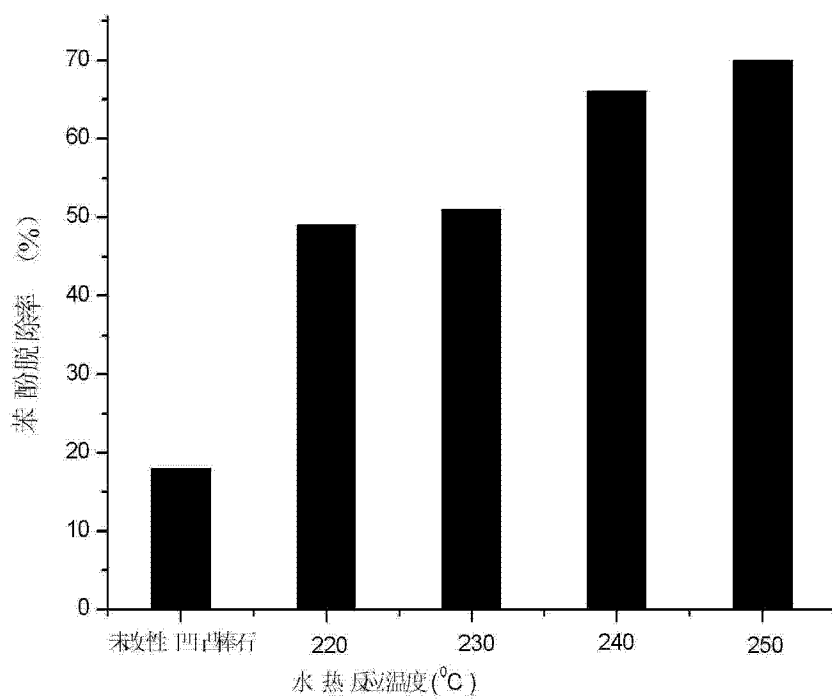


图 3

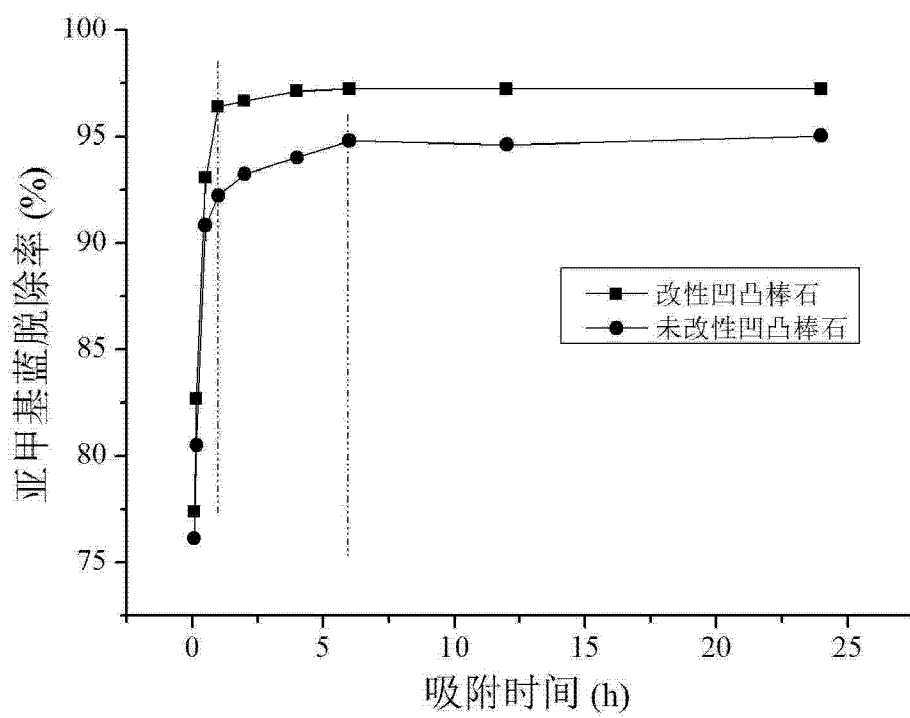


图 4