



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115121228 B

(45) 授权公告日 2023.05.12

(21) 申请号 202210765385.5

B01J 20/28 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.01

C02F 1/28 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 20/30 (2006.01)

申请公布号 CN 115121228 A

C02F 101/10 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.09.30

(56) 对比文件

US 3956118 A, 1976.05.11

(73) 专利权人 北京师范大学珠海校区
地址 519000 广东省珠海市香洲区唐家湾
镇金凤路18号

审查员 魏莹菲

(72) 发明人 范福强 梁宏德 刘帅 王圣瑞
豆俊峰 林慰

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202
专利代理师 郝传鑫

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006.01)

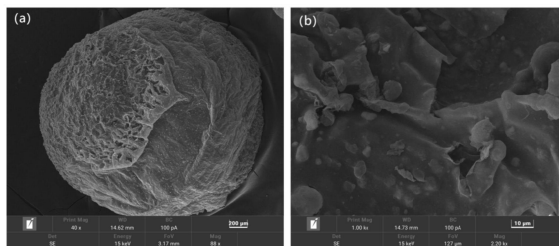
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种镧改性碳纳米管水凝胶其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种镧改性碳纳米管水凝胶及其制备方法和应用。本发明选用氨水作为pH调节剂和共沉淀剂制备镧改性碳纳米管,然后将镧改性后的碳纳米管进一步制备成水凝胶,制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶吸附材料可以在更宽的pH范围内(pH=3~10),对污水中的磷均具有更好的去除效果。



1. 一种镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 将羧基化碳纳米管与可溶性镧盐在水中充分混合均匀得到混合溶液,然后加入氨水调节pH至10.5~11,搅拌进行共沉淀反应,分离出固体产物并冷冻干燥后,得到镧改性碳纳米管粉末;所述羧基化碳纳米管与可溶性镧盐的质量比为1:(2~5);

S2. 将步骤S1.得到的镧改性碳纳米管粉末与海藻酸钠均匀溶解于水中得到水凝胶前驱体混合溶液,将水凝胶前驱体混合溶液滴加到交联剂的水溶液中,即可得到所述镧改性碳纳米管水凝胶。

2. 如权利要求1所述的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,其特征在于,所述可溶性镧盐为硝酸镧或氯化镧中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤S1.中所述混合的温度为20~30℃。

4. 如权利要求1所述的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤S1.中所述共沉淀反应的温度为55~65℃,时间为20~24h。

5. 如权利要求1所述的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤S2.中所述镧改性碳纳米管粉末与海藻酸钠的质量比为(0.3~0.5):1。

6. 如权利要求1所述的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤S2.中所述交联剂为氯化镧或氯化钙中的至少一种。

7. 如权利要求1所述的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤S2.中所述溶解的温度为40~50℃。

8. 一种镧改性碳纳米管水凝胶,其特征在于,由权利要求1~7任一项所述的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法制备得到。

9. 权利要求8所述的镧改性碳纳米管水凝胶在污水除磷中的应用。

一种镧改性碳纳米管水凝胶其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理技术领域,尤其是一种镧改性碳纳米管水凝胶及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 水体富营养化是指,由于人类活动,氮、磷等营养物质排入水体,导致水体中藻类大量繁殖,使得水体中溶解氧含量大幅下降,水体发臭以及水生生物的大量死亡。磷是主要引起水体富营养化的因素之一,主要污染源包括生活污水及工业废水、降雨、降雪、地表径流及养殖业的牲畜粪便等。随着经济的快速发展,人们过量的使用含磷化肥,使得土壤过量的磷进入到地表水,导致地表水磷含量急剧上升。水体中的磷过量积累,会使得藻类在水中大量繁殖,水中溶解氧含量急剧下降,鱼虾缺氧死亡,水质进一步恶化,散发出令人恶心的恶臭。水中藻类增加,这其中有些藻类含有藻毒素,对人的饮水安全产生影响。

[0003] 目前,去除水体中磷的方法有生物法、化学法、膜分离法、结晶法、吸附法等。吸附法由于其容量大、能耗少、速率快、污染小等优点而得到了广泛应用与研究。现在用于水体除磷的吸附剂主要有生物炭类、水滑石类、金属氧化物类、废物废渣类、黏土矿石类、其他材料及其改性物质。传统的吸附剂对于磷酸盐的专性吸附能力较差,效果不太理想,改性吸附剂能够很好的弥补传统吸附剂的不足,较大程度的提升吸附磷酸盐的能力。

[0004] 镧对于磷酸根具有较强的亲和力,并且镧改性后的吸附材料比表面积较大,有利于吸附材料充分利用自身的空隙特性对磷元素进行物理截流。镧改性材料的原料通常采用孔隙率较大的材料,如天然黏土材料、碳基材料、无机金属氧化物材料等。其中,碳纳米管是一种一维的纳米级材料,具有孔隙结构丰富、比表面积较大的优点,缺点在于碳纳米管在水中容易产生团聚现象,影响其吸附能力,需要进行改性以降低其团聚程度,所以考虑引入镧对碳纳米管进行改性。与此同时,粉末状的碳纳米管尺寸过小,吸附污染物之后存在难以固液分离以及再次回收利用的问题。

[0005] 因此,需要设计制备一种廉价易得、吸附性能卓越、利于回收利用且生态环保的磷吸附材料。

发明内容

[0006] 基于此,本发明的目的在于,克服现有的水体磷吸附材料存在的吸附能力差、危害生态、难以将磷从水体中分离后进行回收利用的缺陷,提供一种磷吸附效果好、易从水体中分离回收的镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于,提供由所述制备方法制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶。

[0008] 本发明的另一目的在于,提供所述镧改性碳纳米管水凝胶在污水除磷中的应用。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0010] 一种镧改性碳纳米管水凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0011] S1.将羧基化碳纳米管与可溶性镧盐在水中充分混合均匀得到混合溶液,然后加入氨水调节pH至10.5~11,搅拌进行共沉淀反应,分离出固体产物并冷冻干燥后,得到镧改性碳纳米管粉末;

[0012] S2.将步骤S1.得到的镧改性碳纳米管粉末与海藻酸钠溶均匀溶解于水中得到水凝胶前驱体混合溶液,将混合溶液滴加到交联剂的水溶液中,即可得到所述镧改性碳纳米管水凝胶。

[0013] 本发明尝试引进水凝胶作为载体来优化磷吸附材料与水体的分离效果,水凝胶作为一种具有三维网络结构的高分子材料,能在水中显著溶胀的同时保持其原有结构和性能,利于固液分离,水凝胶还可以对镧改性碳纳米管起到一定的保护作用,使其可以在更宽的pH范围内均具有较高的磷吸附效果。本发明通过进一步研究还发现,在镧改性碳纳米管制备过程中,选用氨水作为pH调节剂和共沉淀剂,氨水中的铵离子吸附到碳纳米管表面,可以使制备得到的水凝胶具有更优更加丰富的孔结构,利于磷的吸附和储存,且铵离子还可以通过静电吸附的作用吸附水体中更多的磷元素,使制备得到的吸附剂镧改性碳纳米管水凝胶具有很好的磷吸附效果。

[0014] 优选地,所述可溶性镧盐为硝酸镧或氯化镧中的至少一种。

[0015] 优选地,所述羧基化碳纳米管中的碳纳米管为单壁碳纳米管或多壁碳纳米管中的至少一种。

[0016] 优选地,所述羧基化碳纳米管与可溶性镧盐的质量比为1:(2~5)。

[0017] 优选地,步骤S1.中在羧基化碳纳米管与可溶性镧盐形成的混合溶液中,碳纳米管的浓度为1~5wt%,浓度太高容易导致碳纳米管分散不均匀,且会增加分散时长,增加时间成本。

[0018] 步骤S1.中,可选用常规的(分散)混合方式对碳纳米管和可溶性镧盐进行分散,包括但不限于搅拌、震荡或超声,优选超声的方式进行分散。

[0019] 优选地,步骤S1.中所述混合在常温(20~30℃)下进行,所述混合的时间为4~5h。

[0020] 常规市售的氨水均可用于本发明中。

[0021] 优选地,步骤S1.中所述共沉淀反应的搅拌的温度为55~65℃,时间为20~24h。在该温度下进行共沉淀,可以使氢氧化镧沉淀均匀负载到碳纳米管表面。

[0022] 常规的固液分离的方式均可用于步骤S1.中,对固体产物进行分离,所述固液分离的方式包括但不限于离心或抽滤中的至少一种。

[0023] 步骤S1.中分离得到的固体产物还可根据需要进行水洗以去除残留的离子。

[0024] 优选地,步骤S1.中所述冷冻干燥的温度为-20~-40℃,真空度为13~40Pa。

[0025] 优选地,步骤S2.中所述镧改性碳纳米管粉末与海藻酸钠的质量比为(0.3~0.5):1。

[0026] 优选地,步骤S2.中所述水凝胶前驱体混合溶液中,海藻酸钠的浓度为1~5wt%。

[0027] 优选地,所述步骤S2.中所述交联剂为氯化镧或氯化钙中的至少一种。

[0028] 步骤S2.中,将水凝胶前驱体混合溶液滴加到交联剂的水溶液中后,由于海藻酸钠(SA)分子结构中含有大量的羧基和羟基,具有较强的亲和力,在温和条件下,可以通过离子键与二价或多价阳离子交联,形成“蛋-盒”结构的水凝胶,使水凝胶前驱体混合溶液液滴由溶液向凝胶转变,形成球形镧改性碳纳米管水凝胶。

- [0029] 优选地,所述交联剂在其水溶液中的浓度为1~5wt%。
- [0030] 本发明还保护由上述制备方法制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶。
- [0031] 所述镧改性碳纳米管水凝胶在污水除磷中的应用也在本发明的保护范围之内。
- [0032] 优选地,本发明的镧改性碳纳米管水凝胶在污水中的用量按照重量比镧改性碳纳米管水凝胶:水中磷含量=(10~125):1。
- [0033] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:
- [0034] 本发明选用氨水作为pH调节剂和共沉淀剂制备镧改性碳纳米管,然后将镧改性后的碳纳米管进一步制备成水凝胶,制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶吸附材料可以在更宽的pH范围内(pH=3~10),对污水中的磷均具有更好的去除效果。

附图说明

- [0035] 图1为实施例1制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶的SEM图,其中a图为球形镧改性碳纳米管水凝胶颗粒,b图为局部放大图;
- [0036] 图2为实施例1制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶的投加量与磷去除率和吸附量之间的关系图;
- [0037] 图3为实施例1制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶在不同磷浓度的水中的吸附性能图;
- [0038] 图4为实施例1制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶在不同pH条件的水中的吸附性能图。

具体实施方式

[0039] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例和附图来进一步说明本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。除非特别说明,本发明所用试剂和材料均为市购。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例提供一种镧改性碳纳米管水凝胶,其制备方法包括如下步骤:

[0042] S1. 制备镧改性碳纳米管粉末

[0043] 将1g羧基化多壁碳纳米管加入到100mL水中,超声1h得分散均匀的碳纳米管水溶液,然后向碳纳米管水溶液中加入3g六水合氯化镧,在室温(20~30℃)下磁力搅拌4h得到混合溶液,向混合溶液中加入氨水直至pH为11后,升温至60℃,恒温搅拌24h,离心(3000r/min)得到的固体材料用清水洗涤(固体倒入烧杯,加入超纯水至500ml刻度处,25℃的条件下磁力搅拌10min,后静置10~15min,倒去上清液)后,在-30℃、真空度为20Pa的条件下冷冻干燥48h,得到镧改性碳纳米管粉末;

[0044] S2. 制备镧改性碳纳米管水凝胶

[0045] 取0.4g步骤S1. 制备得到的镧改性碳纳米管粉末加入100mL水中超声1.5h,再加入1g海藻酸钠粉末,然后在60℃条件下磁力搅拌5h,得到水凝胶前驱体混合溶液;

[0046] 称取12g六水氯化镧加入到400mL水中,搅拌至完全溶解后使用,将水凝胶前驱体混合溶液吸入到20mL针管中,再滴加到氯化镧溶液中,即得到镧改性碳纳米管水凝胶。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例提供一种镧改性碳纳米管水凝胶,其制备方法与实施例的1的不同之处在于:将六水合氯化镧替换为六水合硝酸镧。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例提供一种镧改性碳纳米管水凝胶,其制备方法与实施例的1的不同之处在于:步骤S1.中,pH调节至10.5。

[0051] 对比例1

[0052] 本对比例提供一种镧改性碳纳米管水凝胶,其制备方法与实施例的1的不同之处在于:将氨水替换为氢氧化钠。

[0053] 对比例2

[0054] 本对比例提供一种镧改性碳纳米管粉末,按照实施例步骤S1.的方法得到。

[0055] 性能测试

[0056] 对上述实施例和对比例得到的镧改性碳纳米管水凝胶的性能进行表征,具体测试项目及测试方法和结果如下:

[0057] 1.形貌表征:使用扫描电子显微镜(SEM)进行表征,测试结果详见图1,从图1中可以看出,本发明实施例1制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶表面片状结构疏松,可以观察到颗粒状突起,这些突起为被包埋的镧改性碳纳米管,这表示镧改性碳纳米管水凝胶存在多个吸附磷酸盐的吸附位点,能够提高其吸附能力,其他实施例的结果与实施例1类似。

[0058] 2.水体中磷吸附性能表征:

[0059] 1)添加量的确定:

[0060] 改性碳纳米管水凝胶与含磷污染物的水体总磷量的质量比例为10/1~125/1(即投加0.1g/L~1.25g/L),水中磷酸盐浓度为10mg/L,将吸附剂与磷溶液加入锥形瓶中混合震荡,震荡频率为160r/min,震荡时间为14h。结果表明,当镧改性碳纳米管水凝胶投加量从0.1g/L增加到1.25g/L时,去除率从18.13%增加到98.95%(图2),但吸附量从17.25mg/g下降到7.53mg/g,从吸附量、去除率以及成本控制等方面综合考虑,认为吸附剂投加量为0.75g/L较为合适。

[0061] 2)不同磷浓度下的吸附性能:

[0062] 利用磷酸二氢钾配置初始磷溶液,配置初始磷浓度分别为5mgP/L、10mgP/L、20mgP/L,进行实验,采用上述实施例和对比例制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶作为吸附剂,镧改性碳纳米管水凝胶与含磷污染物的水体总磷量的质量比例为75:1,采用多个100mL的锥形瓶进行实验,主要方法为将装有磷溶液和吸附剂的锥形瓶放入恒温震荡器中震荡,根据不同时间间隔取出锥形瓶测定锥形瓶内剩余磷浓度,直至达到吸附平衡,并计算平衡时间和磷去除率,结果详见图3和表1;

[0063] 3)不同pH下的吸附性能:

[0064] 初始磷浓度为10mg/L,分别利用HCl和NaOH调节不同锥形瓶内磷溶液的pH,使pH值分别为2~12,再将吸附剂投入锥形瓶混合震荡,震荡频率为160r/min,震荡时间为14h,吸附测试结果详见图4表1。

[0065] 表1实施例和对比例得到的吸附剂的吸附性能测试结果

性能测试		实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	
平衡时间 (h)	5mgP/L	7	6.5	7	12	11	
	10mgP/L	12	13	12	17.5	18	
	20mgP/L	24	25	24.5	28	30.5	
[0066] 磷去除率 (%)	水中磷浓度	5mgP/L	94.2	93.7	94.3	90.5	90.3
		10mgP/L	91.4	91.9	91.7	85.4	85.1
		20mgP/L	90.6	91.4	90.4	84.7	91.3
	pH	pH=3	96.5	95.2	95.1	84.2	82.9
		pH=5	89.1	90.1	88.1	79.4	78.2
		pH=7	88.5	88.5	87.4	81.2	82.3
		pH=10	93.6	92.5	94.3	81.8	83.3

[0067] 从上述结果可以看出：

[0068] 本发明制备得到的镧改性碳纳米管水凝胶适用于更宽的pH污水中，且与对比例相比，具有更快的平衡时间。

[0069] 最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

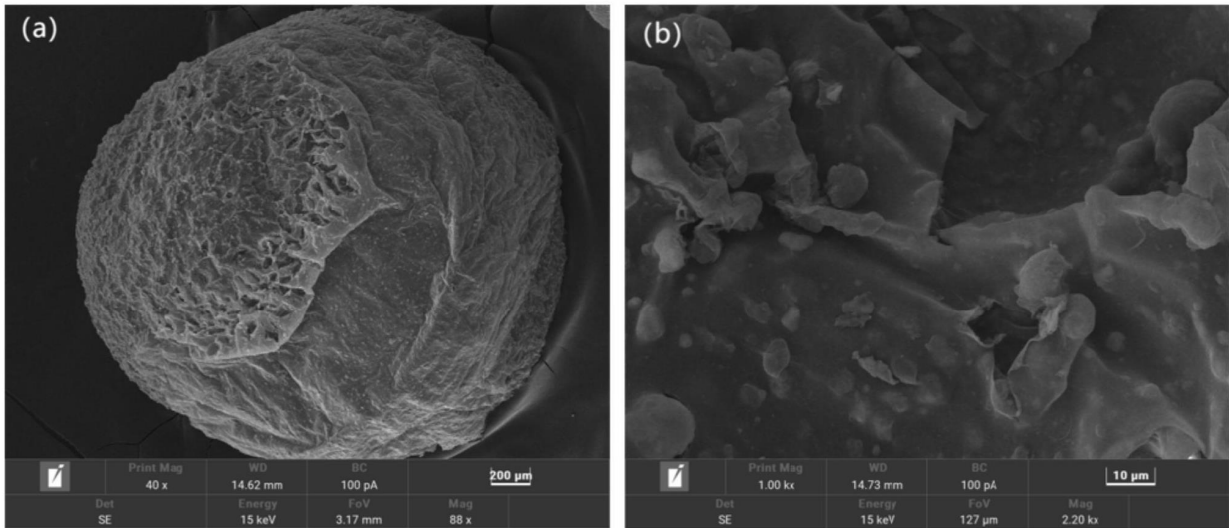


图1

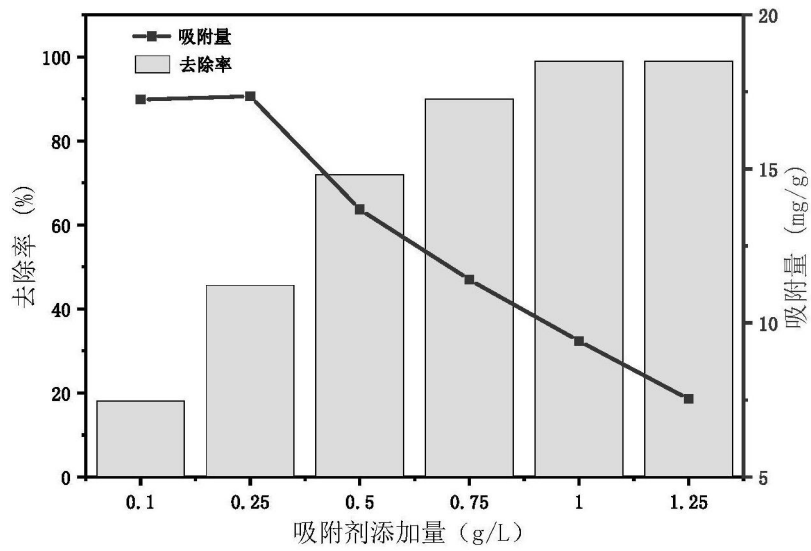


图2

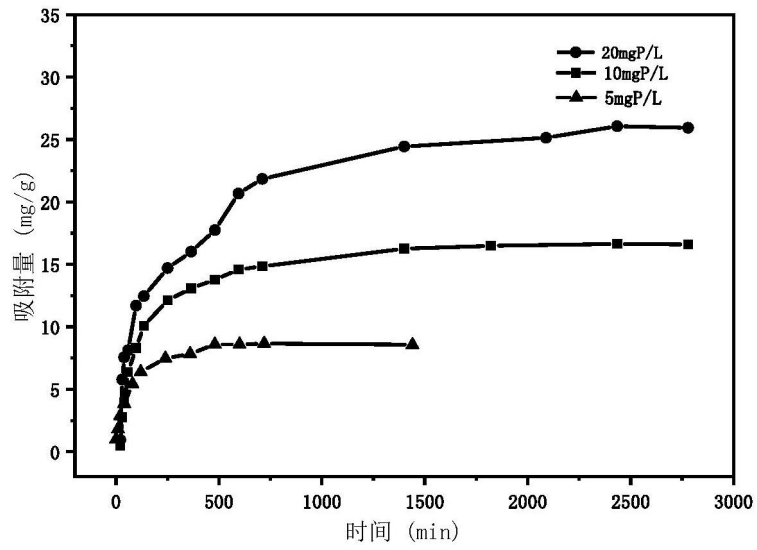


图3

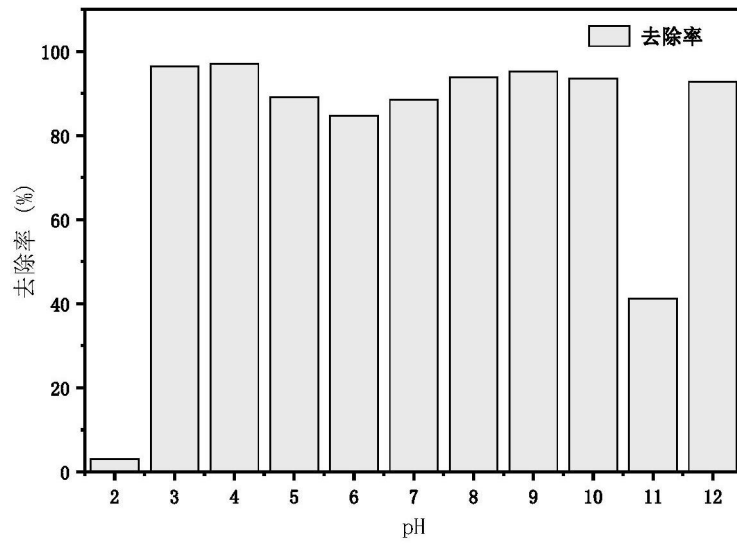


图4