



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116037073 A

(43) 申请公布日 2023.05.02

(21) 申请号 202310269336.7

C02F 101/10 (2006.01)

(22) 申请日 2023.03.20

(71) 申请人 青岛理工大学

地址 266034 山东省青岛市市北区抚顺路  
11号

(72) 发明人 赵丹丹 林苏丹 施雪卿 付辰  
徐永智

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限  
公司 37219

专利代理师 韩献龙

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

C02F 1/28 (2023.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂及其  
制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供一种用于选择性除磷的凝胶球  
吸附剂及其制备方法与应用。本发明制备方法包  
括步骤：将纳米氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 充分分散于水中，  
得到氧化钇分散液；加入海藻酸钠 (SA)，充分溶  
解，得到混合液；将混合液逐滴滴加至  $CaCl_2$  水溶  
液中，形成凝胶球，然后经洗涤得到凝胶球吸附  
剂。本发明制备方法简单；所得吸附剂稳定性好，  
能够选择性高效去除水中的磷酸盐，且易于从水  
中分离，分离工艺简单。

1. 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂,其特征在于,所述吸附剂是粒径为1.8-2.4mm的表面褶皱、粗糙的球状凝胶颗粒。

2. 根据权利要求1所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂,其特征在于,凝胶球吸附剂由海藻酸钠和纳米氧化钇为主要原料制备得到;球状凝胶颗粒中,纳米氧化钇均匀分散于球状凝胶颗粒表面或内部。

3. 如权利要求1或2任意一项所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,包括步骤:

(1) 将纳米氧化钇( $Y_2O_3$ )充分分散于水中,得到氧化钇分散液;加入海藻酸钠(SA),充分溶解,得到混合液;

(2) 将混合液逐滴滴加至 $CaCl_2$ 水溶液中,形成凝胶球,然后经洗涤得到凝胶球吸附剂。

4. 根据权利要求3所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,包括以下条件中的任意一项:

i、氧化钇分散液的质量浓度为1%~2%;

ii、海藻酸钠的溶解是于40~50°C搅拌条件下进行。

5. 根据权利要求3所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,纳米氧化钇和海藻酸钠的质量比为0.25:1~1.5:1;优选的,纳米氧化钇和海藻酸钠的质量比为0.75:1~1:1。

6. 根据权利要求3所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,包括以下条件中的任意一项:

i、 $CaCl_2$ 水溶液的质量浓度为0.1%~4%;

ii、混合液和 $CaCl_2$ 水溶液的体积比为1:1~10;

iii、将混合液逐滴滴加至 $CaCl_2$ 水溶液中后,搅拌20-30h。

7. 根据权利要求3所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,使用蠕动泵逐滴滴加混合液;流速为1~5mL/min,优选为2~3mL/min。

8. 如权利要求1或2任意一项所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的应用,作为吸附剂应用于吸附除去含磷液体中的磷酸盐。

9. 根据权利要求8所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的应用,其特征在于,含磷液体的pH为2-7;优选的,含磷液体的pH为2;优选的,所述磷酸盐为磷酸二氢钾。

10. 根据权利要求8所述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的应用,其特征在于,含磷液体中还可加入 $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ 或 $Cl^-$ 以提高凝胶球吸附剂的吸附效果;含磷液体中,所述 $CO_3^{2-}$ 的浓度为0.01-0.1mol/L;含磷液体中, $SO_4^{2-}$ 或 $Cl^-$ 的浓度为0.001-0.1mol/L,优选为0.01-0.1mol/L。

## 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 磷(P),作为一种营养元素,是生命体所必需的关键性元素之一,但是如果水体中的磷含量过多,会导致水体富营养化等问题,严重危害水生生物和水体环境。磷主要以磷酸盐的形式存在于天然水环境中,近年来随着经济的迅速发展,含磷的农药、化肥和洗涤剂等产品广泛应用于农业和工业中,过量的磷酸盐若不经处理直接排入水体,会加速富营养化的过程,从而引起藻类等水生生物的正常生长,这使得对水体中磷酸盐有效地去除和回收具有重要意义。

[0003] 目前,关于含磷废水处理领域,已经开发了多种处理技术,包括:化学混凝、沉淀、生物处理、离子交换和吸附等。然而,越来越严格的除磷法规对传统的除磷技术提出了挑战。例如,化学沉淀面临金属盐的高剂量要求和污泥生成率显著增加的问题;生物降解面临系统稳定性的影响,如有机负荷、有毒物质和反应器运行参数;物理方法比如电渗析面临高耗能和低选择性等问题。由于吸附技术相对简单、成本相对较低、不产生污泥,通常被认为是有效的技术。然而,选择性去除率低、稳定性差、分离工艺困难、制备方法复杂等限制了部分吸附剂在磷酸盐吸附中的实际应用。

[0004] 因此,亟需研究一种磷酸盐选择性去除率高、稳定性好、分离工艺简单、制备方法简便的吸附剂。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的是提供一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂及其制备方法与应用。本发明制备方法简单;所得吸附剂稳定性好,能够选择性高效去除水中的磷酸盐,且易于从水中分离,分离工艺简单。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂,所述吸附剂是粒径为1.8-2.4mm的表面褶皱、粗糙的球状凝胶颗粒。

[0008] 根据本发明优选的,凝胶球吸附剂由海藻酸钠和纳米氧化钇为主要原料制备得到;球状凝胶颗粒中,纳米氧化钇均匀分散于球状凝胶颗粒表面或内部。

[0009] 上述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,包括步骤:

[0010] (1)将纳米氧化钇( $Y_2O_3$ )充分分散于水中,得到氧化钇分散液;加入海藻酸钠(SA),充分溶解,得到混合液;

[0011] (2)将混合液逐滴滴加至 $CaCl_2$ 水溶液中,形成凝胶球,然后经洗涤得到凝胶球吸附剂。

[0012] 根据本发明优选的,步骤(1)中,氧化钇分散液的质量浓度为1%~2%。

[0013] 根据本发明优选的,步骤(1)中,纳米氧化钇和海藻酸钠的质量比为0.25:1~1.5:1;优选的,纳米氧化钇和海藻酸钠的质量比为0.75:1~1:1。此比例可保证最大限度的使凝胶球表面均匀包裹纳米氧化钇颗粒,降低吸附剂有效吸附位点的损失,使吸附剂具有优异的选择性除磷效果;还可保证制备的凝胶球吸附剂具有较好的机械强度。并且提供足够的粘度,使纳米氧化钇在混合液中克服重力作用,能够在凝胶球吸附剂中分散均匀。SA的投加比例过低则交联度不足,凝胶球颗粒成型困难,投加比例过高则交联度过大,降低吸附剂的有效吸附位点,影响凝胶球吸附剂的最终吸附效果。

[0014] 根据本发明优选的,步骤(1)中,海藻酸钠的溶解是于40~50℃搅拌条件下进行。这样可以保证SA在40℃~50℃下完全溶解于水中。

[0015] 根据本发明优选的,步骤(2)中,CaCl<sub>2</sub>水溶液的质量浓度为0.1%~4%。

[0016] 根据本发明优选的,步骤(2)中,混合液和CaCl<sub>2</sub>水溶液的体积比为1:1~10。

[0017] 根据本发明优选的,步骤(2)中,使用蠕动泵逐滴滴加混合液;流速为1~5mL/min,优选为2~3mL/min。此流速范围可保证凝胶球的纳米氧化钇均匀包裹在凝胶球上。若滴加流速过慢,会导致氧化钇在软管出口吸头处,由于重力等因素的作用,沉积在凝胶球的一侧,造成纳米氧化钇在凝胶球中的不均匀分散。若滴加流速过快,混合液会成条状流出,不利于凝胶球的形成。

[0018] 根据本发明优选的,步骤(2)中,将混合液逐滴滴加至CaCl<sub>2</sub>水溶液中后,搅拌20-30h。

[0019] 根据本发明,步骤(2)中,洗涤以去除多余的Ca<sup>2+</sup>。

[0020] 上述用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的应用,作为吸附剂应用于吸附除去含磷液体中的磷酸盐。

[0021] 根据本发明优选的,含磷液体的pH为2-7;优选的,含磷液体的pH为2。

[0022] 根据本发明优选的,所述磷酸盐为磷酸二氢钾。

[0023] 根据本发明优选的,含磷液体中还可加入CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>或Cl<sup>-</sup>以提高凝胶球吸附剂的吸附效果;含磷液体中,所述CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度为0.01-0.1mol/L;含磷液体中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>或Cl<sup>-</sup>的浓度为0.001-0.1mol/L,优选为0.01-0.1mol/L。

[0024] 本发明的技术特点及有益效果:

[0025] (1) 本发明将纳米氧化钇和海藻酸钠复合,因为Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面有大量的羟基,具有良好的分散性和亲水性,增强了Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与海藻酸钠材料间的界面相互作用,使得Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与海藻酸钠具有良好的相容性。

[0026] (2) 本发明制备的凝胶球吸附剂,球体表面褶皱、粗糙度明显,具有较大的比表面积,回收方便,不会造成纳米颗粒的污染,并且对磷酸盐具有良好的吸附效果,可以有效吸附水体中的磷酸盐。

[0027] (3) 本发明制备方法简单;本发明制备的凝胶球吸附剂中,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附性能仍能保持较好的效果,其协同海藻酸钠共同作用,使得所得吸附剂具有良好的磷酸盐吸附效果,并且对磷酸盐具有较好的离子选择性,在较宽的pH范围内保持稳定性;相比单独Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或海藻酸钙凝胶球具有更优异的吸附效果。

[0028] (4) 本发明凝胶球吸附剂应用于吸附除去含磷液体中的磷酸盐时,在强酸性(pH2)条件下保持较稳定的吸附性能,在酸性范围内具有较稳定的吸附效果。并且,在Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>或

$\text{SO}_4^{2-}$  共存的含磷液体中,上述离子对于吸附剂的吸附效果表现出一定的促进作用。

### 附图说明

- [0029] 图1是本发明实施例1制备的凝胶球吸附剂的SEM图像和外观图。
- [0030] 图2为本发明实施例1-7和对比例1制备的凝胶球吸附剂吸附磷酸盐反应的吸附量数据。
- [0031] 图3是本发明实施例1制备的凝胶球吸附剂不同pH条件对吸附磷酸盐的影响。
- [0032] 图4是本发明实施例1制备的凝胶球吸附剂在磷酸盐吸附中常见阴离子的影响。
- [0033] 图5是本发明实施例1制备的凝胶球吸附剂的 $\text{N}_2$ 吸附/脱附等温线和对应孔径分布曲线。

### 具体实施方式

- [0034] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明。但不限于此。
- [0035] 同时下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂、材料和装置,如无特殊说明,均可从商业途径获得。
- [0036] 实施例1
- [0037] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,包括步骤:
- [0038] (1)配制2.0wt% $\text{CaCl}_2$ 水溶液:称取2.0g无水氯化钙溶于100mL去离子水中;
- [0039] (2)配制混合液1:在100ml去离子水中加入1.5g纳米氧化钇,在恒温加热磁力搅拌器中搅拌20~30min,得到混合均匀的混合液1;
- [0040] (3)配制混合液2:称取2.0g SA加入到搅拌均匀的混合液1中,在40℃水浴加热搅拌溶解,使其充分混合,得到混合液2;
- [0041] (4)凝胶球吸附剂的制备:将所制备的混合液2经蠕动泵,由软管一端泵入,逐滴滴入到软管另一端预制完成的2.0wt% $\text{CaCl}_2$ 水溶液中,流速为2.5ml/min,形成大小均匀的凝胶球。在交联液中搅拌稳定24h,用去离子水洗涤多次,过滤出凝胶球,再用吸水纸吸去表面多余的水分,制得凝胶球吸附剂,密封置于冰箱低温冷藏备用。
- [0042] 图1是本实施例制备的凝胶球吸附剂的SEM图像和外观图。由图可知,凝胶球表面粗糙褶皱、颗粒感明显,这可能为磷酸盐提供了更容易接近和吸附的位点。此外,在凝胶球吸附剂的横截面可以观察到明显的孔道,这种多孔结构有利于溶胀反应,便于磷酸盐离子向凝胶球材料内部扩散,提供了更大的比表面积,有利于磷酸盐阴离子的吸附。
- [0043] 图5是本实施例制备的凝胶球吸附剂的 $\text{N}_2$ 吸附/脱附等温线和对应孔径分布曲线。基础BET模型分析可知,氧化钇海藻酸钠凝胶球吸附剂的比表面是 $17.90\text{m}^2/\text{g}$ ,根据BJH模型分析可知,氧化钇海藻酸钠凝胶球吸附剂的孔容和平均孔径分别为 $0.053\text{cm}^3/\text{g}$ 和31.29nm。
- [0044] 实施例2
- [0045] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,如实施例1所述,所不同的是:改变(2)中的加入 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的质量为0.5g;其它步骤和条件与实施例1一致。
- [0046] 实施例3
- [0047] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,如实施例1所述,所不同的是:改变(2)中的加入 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的质量为1.0g;其它步骤和条件与实施例1一致。

[0048] 实施例4

[0049] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,如实施例1所述,所不同的是:改变(2)中的加入 $Y_2O_3$ 的质量为2g;其它步骤和条件与实施例1一致。

[0050] 实施例5

[0051] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,如实施例1所述,所不同的是:改变(2)中的加入 $Y_2O_3$ 的质量为2.4g;其它步骤和条件与实施例1一致。

[0052] 实施例6

[0053] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,如实施例1所述,所不同的是:改变(2)中的加入 $Y_2O_3$ 的质量为2.5g;其它步骤和条件与实施例1一致。

[0054] 实施例7

[0055] 一种用于选择性除磷的凝胶球吸附剂的制备方法,如实施例1所述,所不同的是:改变(2)中的加入 $Y_2O_3$ 的质量为3.0g;其它步骤和条件与实施例1一致。

[0056] 对比例1

[0057] 一种凝胶球吸附剂的制备方法,如实施例1所述,所不同的是:改变(2)中的加入 $Y_2O_3$ 的质量为0g;其它步骤和条件与实施例1一致。

[0058] 应用例1

[0059] 磷酸盐吸附:取实施例1-7和对比例1制备的凝胶球吸附剂0.5g(干重约为0.05g)置于50mL初始浓度为50mg/L的磷酸二氢钾水溶液中,在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下震荡反应保证传质均匀,24h后在液面以下1cm处分别取样。样品通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用钼锑抗分光光度法对磷含量进行测定。

[0060] 图2为本发明实施例1-7和对比例1制备的凝胶球吸附剂吸附磷酸盐反应的吸附量数据,从图2可以看出,实施例1对磷酸盐具有最佳吸附量为 $42.52\text{mg/g}$ 。凝胶球吸附剂中 $Y_2O_3$ 添加量是影响其除磷效果的重要因素。在凝胶球投加量一定的前提下,球体上 $Y_2O_3$ 的含量增加,活性位点增加,有利于吸附反应的进行。当 $Y_2O_3$ 添加比例从0:1增加到0.75:1时,磷酸盐的吸附量大幅增加,分别由 $0.92\text{mg/g}$ 增加到 $42.52\text{mg/g}$ 和1.3%增加到80.0%;但是随着 $Y_2O_3$ 添加比例从0.75:1继续增加到1.5:1,由于有效吸附位点逐渐饱和,不再制约除磷效果,因此吸附量在此范围内逐渐下降。在实际应用中,需从吸附量和使用成本等方面进行综合考虑,最终确定最佳的 $Y_2O_3$ :SA配比。

[0061] 应用例2

[0062] pH影响吸附:取实施例1制备的凝胶球吸附剂0.5g(干重约为0.05g)置于50mL初始浓度为50mg/L的不同pH的磷酸二氢钾水溶液中,在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下震荡反应保证传质均匀,其他测试条件与应用例1一致。

[0063] 图3为利用实施例1制备的凝胶球吸附剂在不同pH条件下吸附磷酸盐的结果,通过实验结果分析,发现实施例1制备的凝胶球吸附剂在强酸性(pH 2)条件下保持较稳定的吸附性能,在酸性范围内具有较稳定的吸附效果。反应结束后,反应溶液体系的终点pH维持在9-11之间。

[0064] 应用例3

[0065] 共存离子影响吸附:取实施例1制备的凝胶球吸附剂0.5g(干重约为0.05g)置于50mL分别含有 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cl}^-$ 的磷酸二氢钾水溶液中(其中磷酸盐的浓度为50mg/L,  $\text{CO}_3^{2-}$

的浓度为0.001mol/L或0.01mol/L或0.1mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度为0.001mol/L或0.01mol/L或0.1mol/L,  $\text{Cl}^-$  的浓度为0.001mol/L或0.01mol/L或0.1mol/L), 在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下震荡反应保证传质均匀, 其他测试条件与应用例1一致。

[0066] 图4为实施例1制备的凝胶球吸附剂在不同阴离子共存体系下吸附磷酸盐的结果对比, 通过实验结果分析, 与仅有磷酸盐的单一体系对比, 在低浓度的 $\text{SO}_4^{2-}$  体系中, 表现出不明显的抑制作用, 而分别在在 $\text{Cl}^-$  和 $\text{CO}_3^{2-}$  和高浓度的 $\text{SO}_4^{2-}$  的共存体系中表现出一定的促进作用, 可以说明实施例1制备的凝胶球对磷酸盐具有良好的选择性。(空白是指没有其他阴离子共存的磷酸盐单一体系所得到的吸附效果)

[0067] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

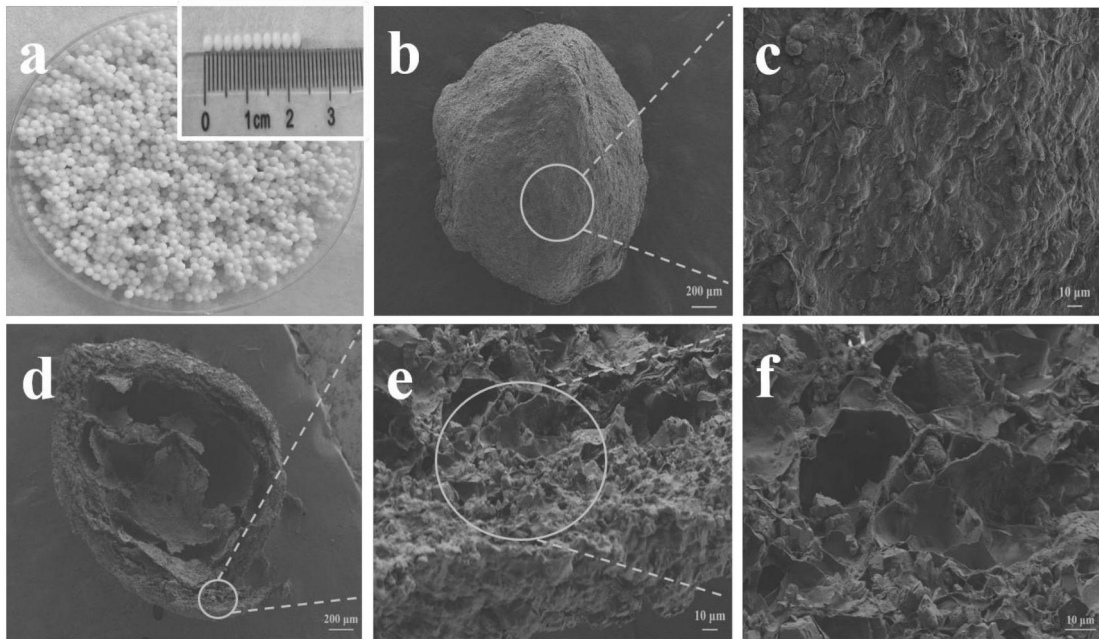


图1

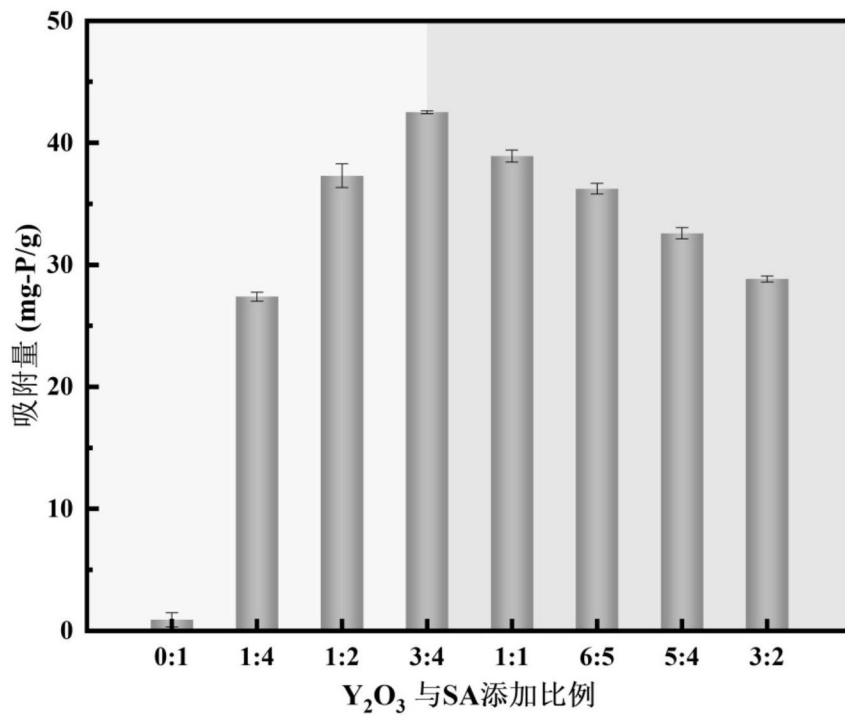


图2



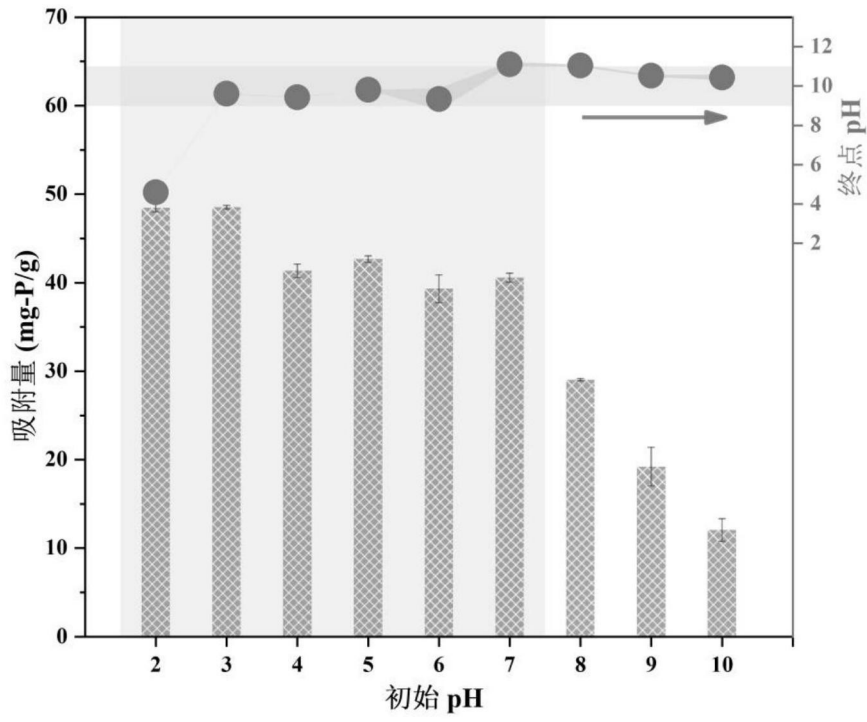


图3

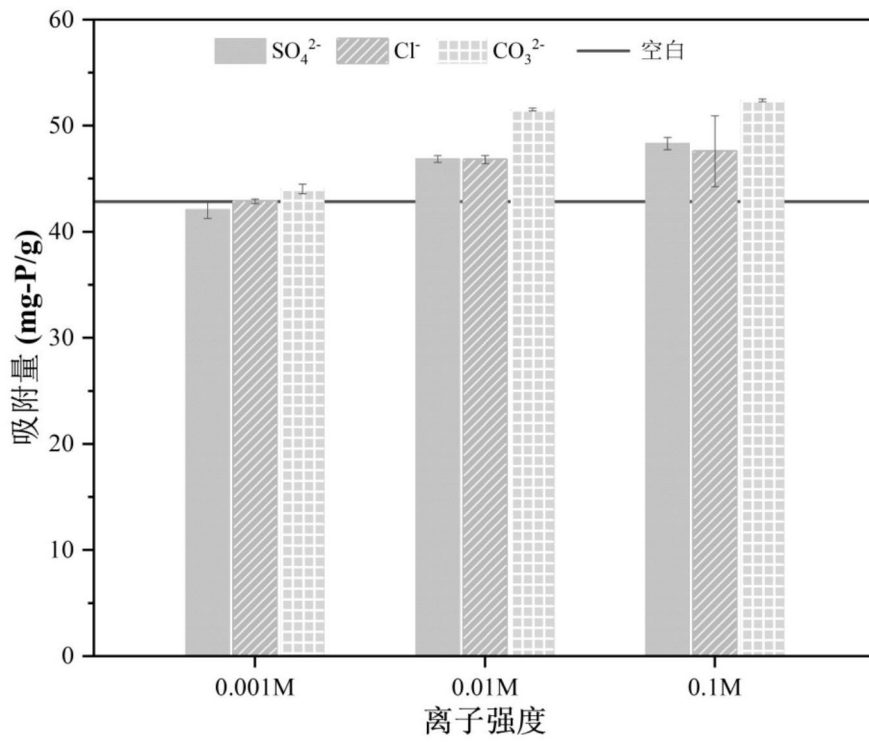


图4

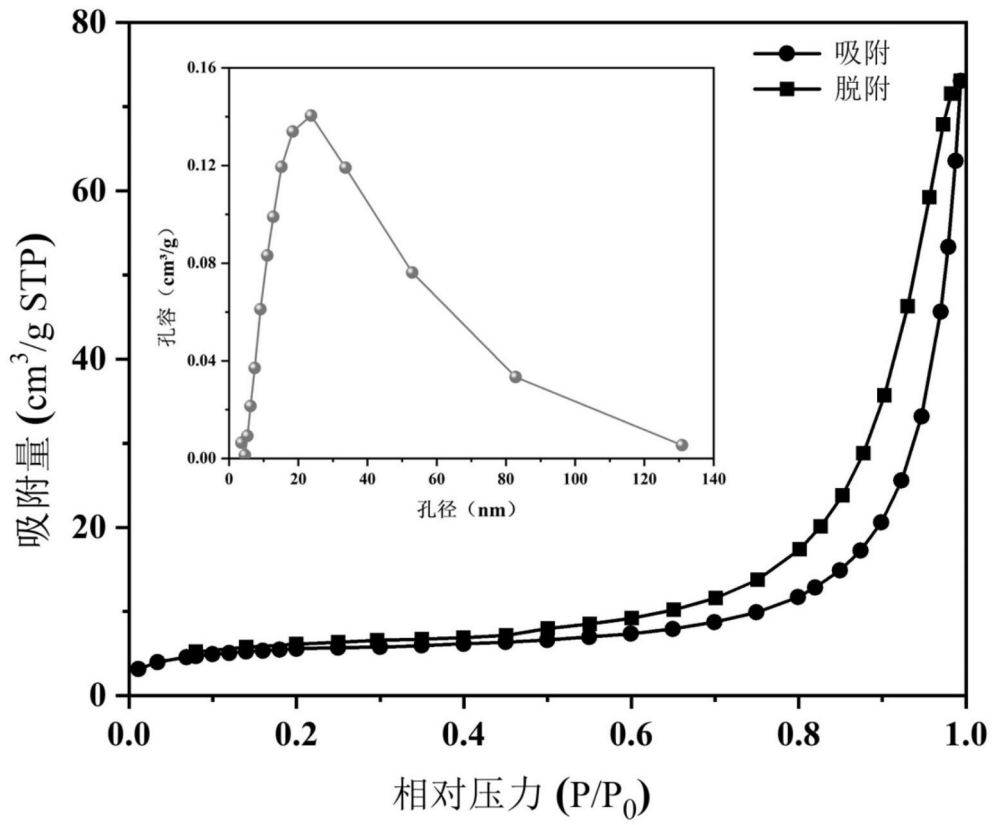


图5