



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108607526 A

(43)申请公布日 2018.10.02

(21)申请号 201810460706.4

C02F 101/20(2006.01)

(22)申请日 2018.05.15

(71)申请人 芜湖市宝艺游乐科技设备有限公司

地址 241200 安徽省芜湖市繁昌县峨山工业园

(72)发明人 张庆

(74)专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司 34112

代理人 方琦

(51) Int. Cl.

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/10(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

B01J 13/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种利用粉煤灰制备SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法

(57)摘要

本发明公开一种利用粉煤灰制备SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法,以粉煤灰为原料,经酸洗、碱提使SiO₂浸出制备水玻璃溶液,余下的滤渣经煅烧后得到多孔结构的铝硅酸矿物,对废水中的铜、铅等重金属离子具有优异的吸附性能,之后在水玻璃溶液形成凝胶的过程中加入煅烧后粉煤灰滤渣,得到掺杂多孔矿物颗粒的SiO₂凝胶;之后以凝胶体系为载体,负载氧化亚铜催化剂,合成了微凝胶三维网状聚合物,提高了Cu₂O在整个吸附剂体系的分散效果及稳定性,实现了Cu₂O的回收利用,将凝胶体系优异的吸附性与氧化亚铜的可见光催化活性相结合,提高了对废水中有机污染物的吸附容量和速率,对重金属离子和染料废水均有很好的去除效果。

1. 一种利用粉煤灰制备 SiO_2 凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1)粉煤灰酸洗处理:

将粉煤灰置入马弗炉中于 $550\text{--}650^\circ\text{C}$ 下焙烧 $1.5\text{--}3\text{h}$,取煅烧后的粉煤灰与 $4\text{--}7\text{mol/L}$ 的盐酸溶液搅拌反应, $95\text{--}100^\circ\text{C}$ 下反应 $4\text{--}6\text{h}$,对反应液进行抽滤,滤液呈浅绿色,接着用去离子水清洗滤渣 $3\text{--}5$ 次后,待用;

(2)碱提:

按照固液比 $1:3\text{--}8$,取上述滤渣与 $6\text{--}10\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液在 $95\text{--}100^\circ\text{C}$ 下反应 $4\text{--}6\text{h}$,然后用 NaOH 稀溶液沥滤,滤液即为水玻璃与氢氧化钠的混合液,滤渣水洗后,置于马弗炉中于 $650\text{--}800^\circ\text{C}$ 下煅烧 $1.5\text{--}3\text{h}$,研磨后保留待用;

(3) SiO_2 凝胶的制备:

取上述制备的水玻璃和氢氧化钠混合液,先逐滴加入少量 $1\text{--}3\text{mol/L}$ 的稀 H_2SO_4 ,然后加入上述煅烧后滤渣,搅拌使滤渣在溶液中分散均匀,然后再逐滴加入稀 H_2SO_4 ,同时用磁力搅拌器搅拌,得到掺杂滤渣的 SiO_2 溶胶,溶胶胶凝后用去离子水浸泡 $6\text{--}12\text{h}$,每隔 $1\text{--}2\text{h}$ 换水一次,然后加入无水乙醇浸泡放置 $3\text{--}6\text{h}$,以替换去除凝胶中的水溶剂,之后冷冻干燥,得到 SiO_2 凝胶;

(4)吸附剂的制备:

将上述得到的 $1\text{--}5\text{g}$ 凝胶浸入 300mL 浓度为 $0.4\text{--}1.0\text{mol/L}$ 的 Cu^{2+} 水溶液中直至吸附平衡,加入 300mL 浓度为 $1\text{--}3\text{mol/L}$ 的 NaOH 溶液后,再加入 400mL 浓度为 $0.8\text{--}2.0\text{mol/L}$ 的葡萄糖溶液,再于 $40\text{--}70^\circ\text{C}$ 水浴反应 $40\text{--}100\text{min}$ 后,过滤取出固体,经水洗涤后冷冻干燥,得到 SiO_2 凝胶复合氧化亚铜吸附剂。

2. 根据权利要求书1所述的一种利用粉煤灰制备 SiO_2 凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法,其特征在于,所述粉煤灰是燃煤电厂粉煤燃烧排放的废弃物,以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主,其成分占 $70\text{--}80\%$ 。

3. 根据权利要求书1所述的一种利用粉煤灰制备 SiO_2 凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法,其特征在于,所述 Cu^{2+} 水溶液是指硝酸铜或硫酸铜水溶液。

4. 根据权利要求书1所述的一种利用粉煤灰制备 SiO_2 凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法,其特征在于,所述步骤(4)凝胶浸入 Cu^{2+} 水溶液中采用真空吸入法进行吸附,浸泡的同时将容器抽真空,保持 $10\text{--}20\text{min}$,再缓慢泄压,保持 $10\text{--}20\text{min}$,再进行抽真空,重复 $3\text{--}6$ 次,至吸附平衡。

5. 如权利要求1-4任一所述制备方法得到的 SiO_2 凝胶复合氧化亚铜吸附剂,其特征在于,其可用于含有机污染物、重金属废水的处理。

一种利用粉煤灰制备SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,更具体的说,本发明涉及一种利用粉煤灰制备SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法。

技术背景

[0002] 在众多已研究的半导体光催化剂中,氧化亚铜(Cu₂O)是最近十年来可见光催化的研究热点。它的禁带宽度仅为 2.17eV,能被可见光激发产生光生电子空穴对,即在太阳光的照射下就可以引发光催化反应,因此在可见光催化降解有机污染物方面具有很大的潜力。然而Cu₂O自身也存在光量子效率较低、催化降解废水后难回收等缺点。通过将其制成担载型光催化剂或复合型光催化剂被认为是有效的方法。如活性炭负载氧化亚铜光催化剂、碳纳米管复合氧化亚铜可见光催化剂、硅藻土负载氧化亚铜催化剂等。

[0003] 目前,废水处理吸附法中常用的吸附剂是一些天然或工业固体吸附剂,如活性炭、黏土、粉煤灰、麦秸秆等。粉煤灰是煤炭在燃烧过程中形成的熔融的细小不燃物,在表面张力的作用下通常呈球形颗粒。在其形成过程中,快速冷却使其具有很高的化学内能,因此粉煤灰具有较好的化学反应活性,可应用于水中重金属离子和阳离子型表面活性剂的去除,但对于染料废水的处理报道较少。

[0004]

发明内容

[0005] 本发明提供了一种利用粉煤灰制备SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法,采用本发明方法制备的吸附剂性能稳定,光催化反应效率高。

[0006] 本发明采用以下技术方案:

一种利用粉煤灰制备SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂的方法,具体步骤如下:

(1)粉煤灰酸洗处理:

将粉煤灰置入马弗炉中于550-650℃下焙烧1.5-3h,取煅烧后的粉煤灰与4-7mol/L的盐酸溶液搅拌反应,95-100℃下反应4-6h,对反应液进行抽滤,滤液呈浅绿色,接着用去离子水清洗滤渣3-5次后,待用;

(2)碱提:

按照固液比1:3-8,取上述滤渣与6-10mol/L的氢氧化钠溶液在95-100℃下反应4-6h,然后用NaOH稀溶液沥滤,滤液即为水玻璃与氢氧化钠的混合液,滤渣水洗后,置于马弗炉中于650-800℃下煅烧1.5-3h,研磨后保留待用;

(3)SiO₂凝胶的制备:

取上述制备的水玻璃和氢氧化钠混合液,先逐滴加入少量1-3mol/L的稀H₂SO₄,然后加入上述煅烧后滤渣,搅拌使滤渣在溶液中分散均匀,然后再逐滴加入稀H₂SO₄,同时用磁力搅拌器搅拌,得到掺杂滤渣的SiO₂溶胶,溶胶胶凝后用去离子水浸泡6-12h,每隔1-2h换水一次,然后加入无水乙醇浸泡放置3-6h,以替换去除凝胶中的水溶剂,之后冷冻干燥,得到

SiO₂凝胶；

(4) 吸附剂的制备：

将上述得到的1-5g凝胶浸入300mL 浓度为0.4-1.0mol/L的Cu²⁺水溶液中直至吸附平衡，加入300mL浓度为1-3mol/L的NaOH溶液后，再加入400mL浓度为0.8-2.0mol/L的葡萄糖溶液，再于40-70℃水浴反应40-100min后，过滤取出固体，经水洗涤后冷冻干燥，得到SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂。

[0007] 其中，所述粉煤灰是燃煤电厂粉煤燃烧排放的废弃物，以SiO₂和Al₂O₃为主，其成分占70-80%。

[0008] 其中，所述Cu²⁺水溶液是指硝酸铜或硫酸铜水溶液。

[0009] 其中，所述步骤(4)凝胶浸入Cu²⁺水溶液中采用真空吸入法进行吸附，浸泡的同时将容器抽真空，保持10-20min，再缓慢泄压，保持10-20min，再进行抽真空，重复3-6次，至吸附平衡。

[0010] 如上述制备方法得到的SiO₂凝胶复合氧化亚铜吸附剂，可用于含有机污染物、重金属废水的处理。

[0011] 与现有技术相比，本发明具有以下优点：

本发明以粉煤灰为原料，经酸洗后的粉煤灰滤渣，含有活性较大的SiO₂，经碱提使SiO₂浸出制备水玻璃溶液，余下的滤渣经煅烧后得到多孔结构的铝硅酸矿物，对废水中的铜、铅等重金属离子具有优异的吸附性能，之后选用硫酸作催化剂，在水玻璃溶液形成凝胶的过程中加入煅烧后粉煤灰滤渣，经冷冻干燥后，得到掺杂多孔矿物颗粒的SiO₂凝胶，得到的SiO₂凝胶具有较高的孔隙率和比表面积，同时凝胶体系的羧基对有机染料的吸附性能优异，对重金属、有机染料废水的吸附处理均得到大幅度提高；之后以凝胶体系为载体，负载氧化亚铜催化剂，合成了微凝胶三维网状聚合物，提高了Cu₂O在整个吸附剂体系的分散效果及稳定性，实现了Cu₂O的回收利用，将凝胶体系优异的吸附性与氧化亚铜的可见光催化活性相结合，提高了对废水中有机污染物的吸附容量和速率，对重金属离子和染料废水均有很好的去除效果，实现“以废治废”的目的。

[0012]

具体实施方式

[0013] 实施例1

(1) 粉煤灰酸洗处理：

将粉煤灰置入马弗炉中于600℃下焙烧3h，取煅烧后的粉煤灰与6mol/L的盐酸溶液搅拌反应100℃下反应5h，对反应液进行抽滤，滤液呈浅绿色，接着用去离子水清洗滤渣4次后，待用；

(2) 碱提：

按照固液比1:5，取上述滤渣与8mol/L的氢氧化钠溶液在100℃下反应5h，然后用NaOH稀溶液沥滤，滤液即为水玻璃与氢氧化钠的混合液，滤渣水洗后，置于马弗炉中于680℃下煅烧2h，研磨后保留待用；

(3) SiO₂凝胶的制备：

取上述制备的水玻璃和氢氧化钠混合液，先逐滴加入少量2mol/L的稀H₂SO₄，然后加入

上述煅烧后滤渣,搅拌使滤渣在溶液中分散均匀,然后再逐滴加入稀 H_2SO_4 ,同时用磁力搅拌器搅拌,得到掺杂滤渣的 SiO_2 溶胶,溶胶胶凝后用去离子水浸泡12h,每隔2h换水一次,然后加入无水乙醇浸泡放置5h,以替换去除凝胶中的水溶剂,之后冷冻干燥,得到 SiO_2 凝胶;

(4) 吸附剂的制备:

将上述得到的1-5g凝胶浸入300mL 浓度为1.0mol/L的硝酸铜水溶液中,浸泡的同时将容器抽真空,保持20min,再缓慢泄压,保持10min,再进行抽真空,重复5次,至吸附平衡,加入300mL浓度为2mol/L的NaOH溶液后,再加入400mL浓度为1.0mol/L的葡萄糖溶液,再于60℃水浴反应90min后,过滤取出固体,经水洗涤后冷冻干燥,得到 SiO_2 凝胶复合氧化亚铜吸附剂。