



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109354138 A

(43)申请公布日 2019.02.19

(21)申请号 201811597909.4

(22)申请日 2018.12.26

(71)申请人 东北师范大学

地址 130000 吉林省长春市南关区净月
经济开发区净月大街2555号环境学院

(72)发明人 曲蛟 郭翠翠 张亚南 张兆成
刘海洋

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 赵琳琳

(51)Int.Cl.

C02F 1/469(2006.01)

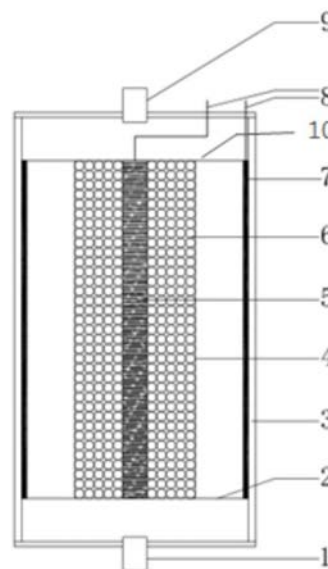
权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54)发明名称

电吸附装置、其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种电吸附装置、其制备方法和应用,涉及环境工程中的水污染控制领域。该电吸附装置包括壳体和设于壳体内部的电吸附组件;壳体下部设有进液口、上部设有出液口;壳体内且位于进液口上方设有布液器,电吸附组件位于布液器上方,并用电极固定装置固定;电吸附组件包括沿壳体轴线设置的导体芯轴以及沿壳体内壁设置的导电层;固定层与导体芯轴之间,和/或,固定层与导电层之间填充有石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子;固定层均匀分布有孔隙,且孔隙的孔径小于石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径。该电吸附装置具有比表面积大、传质速率高和吸附速率高等优点。



1. 一种电吸附装置,其特征在于,包括壳体和设于所述壳体内部的电吸附组件;

所述壳体下部设有进液口、上部设有出液口;所述壳体内且位于所述进液口上方设有布液器,所述电吸附组件位于所述布液器上方,并用电极固定装置固定;

所述电吸附组件包括沿所述壳体轴线设置的导体芯轴以及沿所述壳体内壁设置的导电层;所述导体芯轴和所述导电层之间设有固定层;所述固定层与所述导体芯轴之间,和/或,所述固定层与所述导电层之间填充有石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子;

所述固定层均匀分布有孔隙,且孔隙的孔径小于石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径。

2. 按照权利要求1所述的电吸附装置,其特征在于,所述石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为1-5mm。

3. 按照权利要求1所述的电吸附装置,其特征在于,所述石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子采用共混合法和氧化聚合法结合制备得到;

优选地,所述石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的制备方法包括以下步骤:

(a) 将石墨烯加入至0.1-1wt%的阴离子表面活性剂溶液中超声25-35min混合均匀,制备得到石墨烯分散液;

石墨烯和阴离子表面活性剂溶液的质量比为1:(5-100);

(b) 将石墨烯分散液、缓凝剂与水性聚氨酯混合均匀,制备得到石墨烯/聚氨酯泡沫体;

石墨烯分散液、缓凝剂与水性聚氨酯的质量比为100:(0.1-1):(20-100);

(c) 将石墨烯/聚氨酯泡沫体在-25~-35℃冷冻25-35h,取出切块后在有机溶剂和水中分别浸泡4-6h,再水洗至无泡沫,55-65℃下干燥20-28h;

(d) 将步骤(c)处理后得到的石墨烯/聚氨酯泡沫体浸入1-20wt%的吡咯单体水溶液中,加入氧化剂混合均匀后,于冰水浴中反应20-28h,制备得到石墨烯/聚氨酯/聚吡咯泡沫体;

吡咯单体与氧化剂的摩尔比为1:2-2:1;

(e) 将石墨烯/聚氨酯/聚吡咯泡沫体经过醇洗、水洗、干燥和研磨后得到石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子;

优选地,所述步骤(a)中的阴离子表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠;

优选地,所述步骤(b)中的缓凝剂为柠檬酸或酒石酸中的至少一种;

优选地,所述步骤(c)中的有机溶剂为丙酮或无水乙醇中的至少一种;

优选地,所述步骤(d)中的氧化剂为三氯化铁。

4. 按照权利要求1-3任一项所述的电吸附装置,其特征在于,所述壳体的形状为圆柱形、正方形或长方形中的至少一种,优选圆柱形;

优选地,圆柱形壳体的底面直径为100-500mm。

5. 按照权利要求1-3任一项所述的电吸附装置,其特征在于,所述布液器为多孔板,优选多孔板的孔均匀分布;

优选地,所述多孔板的孔形状为圆形、正方形或菱形中的至少一种,优选圆形;

优选地,圆形孔的孔径为0.01-5mm。

6. 按照权利要求1-3任一项所述的电吸附装置,其特征在于,所述导体芯轴的直径为5-20mm;

优选地,所述导电层的厚度为0.01-1mm。

7.按照权利要求1-3任一项所述的电吸附装置,其特征在于,所述导体芯轴和所述导电层的材质均独立地为钛片、石墨板或不锈钢中的至少一种。

8.一种权利要求1-7任一项所述的电吸附装置的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

在壳体内安装布液器、导体芯轴和导电层;向固定层与导体芯轴之间,和/或,固定层与导电层之间填充石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子,形成电吸附组件;用电极固定装置将电吸附组件固定后形成电吸附装置。

9.一种权利要求1-7任一项所述的电吸附装置或权利要求8所述的电吸附装置的制备方法制备得到的电吸附装置在吸附水体污染物中的应用;

优选地,所述污染物包括重金属离子、抗生素、微生物或残留药物中的至少一种。

10.按照权利要求9所述的电吸附装置在吸附水体污染物中的应用,其特征在于,包括以下步骤:

将含污染物的水溶液从壳体的进液口流入,通过布液器使水流分布均匀,从下到上通过电吸附组件的吸附处理后,从出液口流出。

电吸附装置、其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及环境工程中的水污染控制领域,具体而言,涉及一种电吸附装置、其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着我国经济的发展,环境污染问题日益突出,水污染成为亟待解决的问题,由此,水处理技术应运发展,各类污水处理工艺层出不穷。传统的水处理技术像凝聚、沉淀、过滤和吸附已经被广泛应用去除水中的污染物。传统的水处理技术对较浓的污水溶液体系有效,但对稀水溶液体系却没有良好的效果。

[0003] 电吸附技术是利用带电电极表面吸附水中离子或带电粒子,使水中溶解的盐类及其它带电物质在电极表面富集浓缩实现水的净化/淡化的一种新型水处理技术。相比于传统的水处理技术,电吸附技术在稀水溶液体系中具有良好的去除污染物效果、无二次污染和操作简便等优点。电吸附技术在实际处理水的应用中,一般采用二维电极系统,但二维电极系统存在电极比表面积小、电流效率低和能耗高等问题。为了解决上述问题,Backhurst等提出了三维电极法。三维电极法的电吸附技术是近年来逐渐发展起来的一种水处理技术,导电颗粒代替了平板电极,有效的改善了电吸附技术。

[0004] 现有导电粒子电极主要以活性炭和改性活性炭类物质为主,它们虽然具有适用范围较广、材质来源多和价格相对较低的优点,但也存在有如下缺点:(1) 粒子表面硬度很低,在反应过程中容易破损而使颗粒变小,从而失去电活性;(2) 堆比重小容易与不导电粒子分离,短路电流增大,电流效率低,增加运行成本;(3) 炭粒子废弃后虽无二次污染,但无利用价值,也给污水处理增加了成本。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明以解决上述技术问题中的至少一个。

发明内容

[0006] 本发明的第一目的在于提供一种电吸附装置,通过选择石墨烯/聚氨酯/聚吡咯复合材质作为三维粒子电极和将该三维粒子固定紧贴一侧电极或两侧电极形成双电层,可以使本发明提供的电吸附装置具有比表面积大、传质速率高和吸附速率高等优点。

[0007] 本发明的第二目的在于提供一种电吸附装置的制备方法,该制备方法具有操作简单,成本低和适于工业应用的优点。

[0008] 本发明的第三目的在于提供电吸附装置在吸附水体污染物中的应用,应用广泛,吸附效果好。

[0009] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供了一种电吸附装置,包括壳体和设于所述壳体内部的电吸附组件;

[0011] 所述壳体下部设有进液口、上部设有出液口;所述壳体内且位于所述进液口上方设有布液器,所述电吸附组件位于所述布液器上方,并用电极固定装置固定;

[0012] 所述电吸附组件包括沿所述壳体轴线设置的导体芯轴以及沿所述壳体内壁设置的导电层;所述导体芯轴和所述导电层之间设有固定层;所述固定层与所述导体芯轴之间,和/或,所述固定层与所述导电层之间填充有石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子;

[0013] 所述固定层均匀分布有孔隙,且孔隙的孔径小于石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径。

[0014] 进一步,在本发明提供的技术方案的基础上,所述石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为1-5mm。

[0015] 进一步,在本发明提供的技术方案的基础上,所述石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子采用共混合法和氧化聚合法结合制备得到;

[0016] 优选地,所述石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的制备方法包括以下步骤:

[0017] (a) 将石墨烯加入至0.1-1wt%的阴离子表面活性剂溶液中超声25-35min混合均匀,制备得到石墨烯分散液;

[0018] 石墨烯和阴离子表面活性剂溶液的质量比为1:(5-100);

[0019] (b) 将石墨烯分散液、缓凝剂与水性聚氨酯混合均匀,制备得到石墨烯/聚氨酯泡沫体;

[0020] 石墨烯分散液、缓凝剂与水性聚氨酯的质量比为100:(0.1-1):(20-100);

[0021] (c) 将石墨烯/聚氨酯泡沫体在-25~-35℃冷冻25-35h,取出切块后在有机溶剂和水中分别浸泡4-6h,再水洗至无泡沫,55-65℃下干燥20-28h;

[0022] (d) 将步骤(c)处理后得到的石墨烯/聚氨酯泡沫体浸入1-20wt%的吡咯单体水溶液中,加入氧化剂混合均匀后,于冰水浴中反应20-28h,制备得到石墨烯/聚氨酯/聚吡咯泡沫体;

[0023] 吡咯单体与氧化剂的摩尔比为1:2-2:1;

[0024] (e) 将石墨烯/聚氨酯/聚吡咯泡沫体经过醇洗、水洗、干燥和研磨后得到石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子。

[0025] 进一步,在本发明提供的技术方案的基础上,所述壳体的形状为圆柱形、正方形或长方形中的至少一种,优选圆柱形;

[0026] 优选地,圆柱形壳体的底面直径为100-500mm。

[0027] 进一步,在本发明提供的技术方案的基础上,所述布液器为多孔板,优选多孔板的孔均匀分布;

[0028] 优选地,所述多孔板的孔形状为圆形、正方形或菱形中的至少一种,优选圆形;

[0029] 优选地,圆形孔的孔径为0.01-5mm。

[0030] 进一步,在本发明提供的技术方案的基础上,所述导体芯轴的直径为5-20mm;

[0031] 优选地,所述导电层的厚度为0.01-1mm。

[0032] 进一步,在本发明提供的技术方案的基础上,所述导体芯轴和所述导电层的材质均独立地为钛片、石墨板或不锈钢中的至少一种。

[0033] 第二方面,本发明提供了一种电吸附装置的制备方法,包括以下步骤:

[0034] 在壳体内安装布液器、导体芯轴和导电层;向固定层与导体芯轴之间,和/或,固定层与导电层之间填充石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子,形成电吸附组件;用电极固定装置将电吸附组件固定后形成电吸附装置。

[0035] 第三方面,本发明提供了电吸附装置在吸附水体污染物中的应用;

[0036] 优选地,污染物包括重金属离子、抗生素、微生物或残留药物中的至少一种。

[0037] 进一步,在本发明提供的技术方案的基础上,电吸附装置在吸附水体污染物中的应用,包括以下步骤:

[0038] 将含污染物的水溶液从壳体的进液口流入,通过布液器使水流分布均匀,从下到上通过电吸附组件的吸附处理后,从出液口流出。

[0039] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0040] (1) 本发明提供的电吸附装置,以石墨烯/聚氨酯/聚吡咯为三维粒子电极,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯复合材质具有良好导电性、吸附性和比表面积大等优点,将其作为三维粒子填充入电吸附装置,成为新的一极(第三极,也称粒子电极),使电吸附反应不再局限于阴阳极的表面上,而在整个三维空间进行,具有较高的电流效率和单位时空产率。

[0041] 此外,将三维粒子固定于一侧电极或两侧电极,三维粒子与该侧电极带相同电荷,增大了该侧电极的表面积和增加了吸附位点;在每一个三维粒子电极颗粒与溶液的界面处,都会由相应所带电荷和吸附离子形成紧密的双电层;而且三维粒子固定后不会发生位移且相对稳定,传质好。

[0042] 通过选择石墨烯/聚氨酯/聚吡咯复合材质作为三维粒子电极和将该三维粒子电极固定紧贴一侧电极或两侧电极形成双电层,可以使电吸附装置具有比表面积大、传质速率高和吸附速率高的优点。

[0043] (2) 本发明提供的电吸附装置的制备方法具有操作简单,成本低和适于工业应用的优点。

附图说明

[0044] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0045] 图1为本发明实施例4的电吸附装置的剖面结构示意图;

[0046] 图2为本发明实施例4的电吸附装置的截面结构示意图;

[0047] 图3为本发明实施例5的电吸附装置的剖面结构示意图;

[0048] 图4为本发明实施例5的电吸附装置的截面结构示意图;

[0049] 图5为本发明实施例6的电吸附装置的剖面结构示意图;

[0050] 图6为本发明实施例6的电吸附装置的截面结构示意图;

[0051] 图7为本发明实施例1的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的SEM图,其中a和b为5000倍率下的SEM图,c为4000倍率下的SEM图,d为2000倍率下的SEM图;

[0052] 图8为本发明实施例1的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子、石墨烯/聚氨酯、聚氨酯、石墨烯和聚吡咯的红外光谱图;

[0053] 图9为本发明实施例1的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子、聚氨酯和石墨烯的XRD图;

[0054] 图10为使用实施例4、对比例4和对比例5电吸附装置对六价铬的去除率折线图;

[0055] 图11为使用实施例4、对比例4和对比例5电吸附装置对磺胺的去除率折线图。

[0056] 附图标记:1-进液口;2-布液器;3-壳体;4-固定层;5-导体芯轴;6-石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子;7-导电层;8-电极引出线;9-出液口;10-电极固定装置。

具体实施方式

[0057] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0058] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“上”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0059] 在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0060] 根据本发明的第一个方面,提供了一种电吸附装置,如图1-6所示,包括壳体3和设于壳体3内部的电吸附组件;壳体3下部设有进液口1、上部设有出液口9;壳体3内且位于进液口1上方设有布液器2,电吸附组件位于布液器2上方,并用电极固定装置(10)固定;

[0061] 电吸附组件包括沿壳体3轴线设置的导体芯轴5以及沿壳体3内壁设置的导电层7;导体芯轴5和导电层7之间设有固定层4,固定层4与导体芯轴5,和/或,固定层4与导电层7之间填充有石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子6;

[0062] 固定层4均匀分布孔隙,且孔隙的孔径小于石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子6的粒径。

[0063] 电吸附组件还包括电极引出线8,导体芯轴5和导电层7分别连接电极引出线8,电极引出线8穿过壳体3并于壳体紧密连接。

[0064] “石墨烯/聚氨酯/聚吡咯”中的两个“/”是和的意思。

[0065] 石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的填充方式有三种:

[0066] 第一种,如图1-2所示,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子6只填充于固定层4与导体芯轴5之间;

[0067] 第二种,如图3-4所示,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子6只填充于固定层4与导电层7之间;

[0068] 第三种,如图5-6所示,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子6同时填充于固定层4与导体芯轴5和固定层4与导电层7之间,固定层4有两个且不相接。

[0069] 对电吸附装置的体积大小和形状不进行限定,可以根据实际需要设定。上述壳体3、布液器2和固定层4均独立地由绝缘性材质制成,在此对绝缘性材质不作限定,可采用本领域常规使用的绝缘性材质。

[0070] 石墨烯作为一种新型的平面二维碳纳米材质,具有良好的导电性能和较大的表面积,在添加量极低的情况下就能形成逾渗网络,在研究和开发电极材质方面具有广阔的应用前景。

[0071] 聚氨酯呈三维立体网状结构,具有较大的比表面积,分子中存在大量的极性基团,对水中的重金属离子和有机污染物吸附饱和量大,且具有成本低、无毒和无二次污染等优点。但聚氨酯是绝缘的,限制了它作为电极在电吸附领域发挥作用。目前主要是通过添加传统导电组分,如金属或炭黑等进行简单共混的方法来改善聚氨酯的导电性能,然而使用这种方法进行改性存在着组分相容性差和电导率均匀性不理想等缺点,影响了聚氨酯作为电极材质的使用。

[0072] 聚吡咯(polypyrrole)是一种典型导电聚合物,具有易合成、电导率高、稳定性好、无毒、可规模化生产和可逆的氧化还原特性等优点,在微电子、光学和电化学等领域有着广泛的应用前景。

[0073] 将聚氨酯与石墨烯混合制备成石墨烯/聚氨酯泡沫体,其极性的分子链结构可以与功能化的石墨烯之间形成氢键、静电、离子键和范德华力等多种作用力,既保留了聚氨酯和石墨烯的优点,又解决了石墨烯容易团聚、不易回收和循环利用的问题。再将石墨烯/聚氨酯泡沫体与导电聚合物聚吡咯复合,可以制备具有导电功能的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子,该石墨烯/聚氨酯/聚吡咯复合材质无污染,导电性能稳定,电导率高。

[0074] 图7为石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的SEM图,其中a可以看出片层石墨烯成功负载到聚氨酯上,b显示纯聚吡咯(一种具有均匀尺寸分布的典型颗粒结构)均匀的覆盖在聚氨酯表面,c和d显示聚氨酯表面凹陷不平,且为多孔结构,内部孔径大小不一,从几十纳米到几百微米,这些孔隙使其比表面积增大。

[0075] 图8为石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子、石墨烯/聚氨酯、聚氨酯、石墨烯和聚吡咯的红外光谱图。图8可以明显看出石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的吸光度与石墨烯/聚氨酯、聚氨酯、石墨烯和聚吡咯的不同,证明形成了石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子。

[0076] 图9为石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子、聚氨酯和石墨烯的XRD图。图9可以明显看出石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的衍射强度与聚氨酯和石墨烯的不同,证明形成了石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子。

[0077] 对电吸附装置中填充的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的来源不作限定,可以直接使用市售产品或者自行制备,能满足实际需要即可。石墨烯/聚氨酯/聚吡咯复合材质具有良好导电性、吸附性和比表面积大等优点,将其作为三维粒子填充入电吸附装置,成为新的一极(第三极,也称粒子电极),使电吸附反应不再局限于阴阳极的表面上,而在整个三维空间进行,具有较高的电流效率和单位时空产率,可以吸附更多水溶液中的污染物。

[0078] 固定层可以设置邻近导体芯轴和/或导电层,导体芯轴和导电层是电吸附装置中的两个电极,将石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子固定于一侧电极,三维粒子与该侧电极带相同电荷,增大了该侧电极的表面积和吸附位点,在每一个三维粒子电极颗粒与溶液的界面处,都会由相应所带电荷和吸附离子形成紧密的双电层,而且三维粒子固定后不会发生位移且相对稳定,传质好。

[0079] 通过选择石墨烯/聚氨酯/聚吡咯复合材质作为三维粒子电极和将该三维粒子紧贴固定于一侧电极或两侧电极形成双电层,使本发明提供的电吸附装置具有比表面积大、

传质速率高和吸附速率高的优点。

[0080] 在一种优选的实施方式中,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为1-5mm。

[0081] 石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒经典型但非限制性的例如为1mm、1.5mm、2mm、2.5mm、3mm、3.5mm、4mm、4.5mm或5mm。

[0082] 石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径与电吸附装置的吸附性能密切相关,粒径越小,比表面积越大,吸附能提也会随之提升;但粒径过小会造成制备成本增加;优选石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径可以更好地发挥电吸附装置吸附污染物的效果。

[0083] 在一种优选的实施方式中,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子采用共混合法和氧化聚合法结合制备得到;

[0084] 共混合法是指通过溶液共混、熔融共混或溶胶共混等方式将两种或两种以上不同分子结构的化合物通过共混方法制得多组分的共混体。优选溶液共混法制备聚氨酯泡沫体,方法简便、易操作且无需复杂条件。

[0085] 氧化聚合法是指在氧化剂的催化下进行氧化聚合生成新的聚合物的反应。优选三氯化铁为氧化剂,氧化催化石墨烯/聚氨酯泡沫体和吡咯单体聚合生成石墨烯/聚氨酯/聚吡咯复合材质。

[0086] 优选石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的制备方法包括以下步骤:

[0087] (a) 将石墨烯加入至0.1-1wt%的阴离子表面活性剂溶液中超声25-35min混合均匀,制备得到石墨烯分散液;

[0088] 石墨烯和阴离子表面活性剂溶液的质量比为1:(5-100);

[0089] (b) 将石墨烯分散液、缓凝剂与水性聚氨酯混合均匀,制备得到石墨烯/聚氨酯泡沫体;

[0090] 石墨烯分散液、缓凝剂与水性聚氨酯的质量比为100:(0.1-1):(20-100);

[0091] (c) 将石墨烯/聚氨酯泡沫体在-25~-35℃冷冻25-35h,取出切块后在有机溶剂和水中分别浸泡4-6h,再水洗至无泡沫,55-65℃下干燥20-28h;

[0092] (d) 将步骤(c)处理后得到的石墨烯/聚氨酯泡沫体浸入1-20wt%的吡咯单体水溶液中,加入氧化剂混合均匀后,于冰水浴中反应20-28h,制备得到石墨烯/聚氨酯/聚吡咯泡沫体;

[0093] 吡咯单体与氧化剂的摩尔比为1:2-2:1;

[0094] (e) 将石墨烯/聚氨酯/聚吡咯泡沫体经过醇洗、水洗、干燥和研磨后得到石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子;

[0095] 优选步骤(a)中的阴离子表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠;

[0096] 优选步骤(b)中的缓凝剂为柠檬酸或酒石酸中的至少一种;

[0097] 优选步骤(c)中的有机溶剂为丙酮或无水乙醇中的至少一种;

[0098] 优选步骤(d)中的氧化剂为三氯化铁。

[0099] 优选上述制备方法制得的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子电阻值范围在 10^{-1} ~ 10^4 欧之间。

[0100] 阴离子表面活性剂溶液的质量分数典型但非限制性的例如为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或1%;

[0101] 超声时间典型但非限制性的例如为25min、26min、27min、28min、29min、30min、

31min、32min、33min、34min或35min；

[0102] 石墨烯和阴离子表面活性剂溶液的质量比典型但非限制性的例如为1:5、1:10、1:20、1:30、1:40、1:50、1:60、1:70、1:80、1:90或1:100；

[0103] 石墨烯分散液、缓凝剂与水性聚氨酯的质量比典型但非限制性的例如为100:0.1:100、100:0.2:90、100:0.3:80、100:0.4:70、100:0.5:60、100:0.6:50、100:0.7:40、100:0.8:30、100:0.9:25或100:1:20；

[0104] 冷冻温度典型但非限制性的例如为-25℃、-27℃、-30℃、-32℃或-35℃；

[0105] 冷冻时间典型但非限制性的例如为25h、27h、29h、30h、33h或35h；

[0106] 浸泡时间典型但非限制性的例如为4h、5h或6h；

[0107] 干燥温度典型但非限制性的例如为55℃、57℃、60℃、63℃或65℃；

[0108] 干燥时间典型但非限制性的例如为20h、22h、24h、26h或28h；

[0109] 吡咯单体水溶液的质量比典型但非限制性的例如为1%、3%、5%、8%、10%、12%、14%、16%、18%或20%；

[0110] 冰水浴反应时间典型但非限制性的例如为20h、22h、24h、26h或28h；

[0111] 吡咯单体与氧化剂的摩尔比为1:2、1:1.8、1:1.5、1:1.2、1:1、1.2:1、1.5:1、1.8:1或2:1。

[0112] 优选石墨烯/聚氨酯/聚吡咯的制备方法和制备方法中的反应原料和反应条件，可以使制备得到的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的电阻值小，导电性能更好。

[0113] 在一种优选的实施方式中，壳体的形状可以为圆柱形、正方形或长方形，优选圆柱形；

[0114] 优选圆柱形壳体底面直径为100-500mm。

[0115] 圆柱形壳体底面直径典型但非限制性的例如为100mm、150mm、200mm、250mm、300mm、350mm、400mm、450mm或500mm。

[0116] 需要说明的是，圆柱形壳体底面直径可以根据实际应用调整，不局限于此处优选地实施方案。

[0117] 优选壳体为圆柱形，可以使电吸附装置中溶液的电势分布均匀，提高电吸附装置的传质速率和吸附速率；优选圆柱形壳体底面直径可以限定电吸附发生的范围，减少两极间的电压损失，提高电吸附装置的吸附性能。

[0118] 在一种优选的实施方式中，布液器为多孔板，优选多孔板的孔均匀分布；

[0119] 优选多孔板的孔形状为圆形、正方形或菱形，进一步优选圆形；优选圆形孔的孔径为0.01-5mm。

[0120] 圆形孔的孔径典型但非限制性的例如为0.01mm、0.1mm、0.5mm、1mm、1.5mm、2mm、2.5mm、3mm、3.5mm、4mm、4.5mm或5mm。

[0121] 布液器可以使进入电吸附装置的水溶液均匀分布于装置内，保证电吸附装置内溶液的电势分布均匀，有利于吸附污染物。优选布液器多孔板的孔分布情况、孔的形状和孔径，可以更好地发挥布液器的作用。

[0122] 在一种优选的实施方式中，导体芯轴的直径为5-20mm；

[0123] 优选导电层的厚度为0.01-1mm。

[0124] 对导体芯轴的高度不作限定，可以根据实际需要设定。导体芯轴的直径典型但非

限制性的例如为5mm、7mm、8mm、10mm、12mm、14mm、15mm、16mm、18mm、19mm或20mm；

[0125] 导电层的厚度典型但非限制性的例如为0.01mm、0.05mm、0.1mm、0.2mm、0.3mm、0.4mm、0.5mm、0.6mm、0.7mm、0.8mm、0.9mm或1mm。

[0126] 导体芯轴和导电层之间的距离是电吸附装置中阴阳两极之间的距离，两极间距越小，电压损失越小，电吸附的效果越好。导体芯轴直径的大小与电吸附装置中电势大小密切相关。

[0127] 优选导体芯轴的大小和导电层的厚度，从而优选两极间距，可以使电吸附装置的传质速率和吸附效率更高。

[0128] 在一种优选的实施方式中，导体芯轴和导电层的材质均独立地包括但不限于钛片、石墨板或不锈钢。

[0129] 钛片电极具有耐高、低温和耐腐蚀等性质稳定的优点；石墨板电极具有容易加工、热稳定性好、放电加工去除率高和损耗小等优点；不锈钢电极具有耐氧化、来源广泛和价格低廉等优点。

[0130] 导体芯轴和导电层作为对电极，优选采用钛片、石墨板或不锈钢等材质制备电极，有利于提高电吸附装置的吸附处理污染物的效果。

[0131] 根据本发明的第二个方面，提供了一种电吸附装置的制备方法，包括以下步骤：

[0132] 在壳体内安装布液器、导体芯轴和导电层；向固定层与导体芯轴之间，和/或，固定层与导电层之间填充石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子，形成电吸附组件；用电极固定装置将电吸附组件固定后形成电吸附装置。

[0133] 该制备方法具有操作简单，成本低和适于工业应用的优点。

[0134] 根据本发明的第三个方面，提供了电吸附装置在吸附水体污染物中的应用；优选污染物包括但不限于重金属离子、抗生素、微生物或残留药物。

[0135] 在一种优选的实施方式中，电吸附装置在吸附水体污染物中的应用，包括以下步骤：将含污染物的水溶液从壳体的进液口流入，通过布液器使水流分布均匀，从下到上通过电吸附组件的吸附处理后，从出液口流出。

[0136] 含污染物的水溶液从进液口进入电吸附组件后，在电场的作用下，溶液中以离子态存在的污染物以及水中的其它污染物分别向相反电荷的一侧电极移动。石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子与该贴近电极侧带相同电荷，增大了该侧电极的表面积和增加了吸附位点，三维粒子电极由于静电吸引作用会吸附很多带相反电荷的带电离子，在每一个三维粒子电极颗粒与溶液的界面处，都会由相应所带电荷和吸附离子形成紧密的双电层，从而实现了对污染物的紧密吸附。使用本发明提供的电吸附组件对水溶液中的污染物进行吸附，相对于单纯的吸附过程提高了吸附速率和吸附容量，相对于传统的二维电极，进一步提高了传质速率和吸附速率，以及处理深度，更好的达到了净化的目的。

[0137] 为了进一步了解本发明，下面结合具体实施例对本发明方法和效果做进一步详细的说明。本发明涉及的各原料均可通过商购获取。

[0138] 实施例1制备石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子

[0139] (a) 将石墨烯加入至0.5wt%的十二烷基苯磺酸钠水溶液中超声30min混合均匀，制备得到石墨烯分散液；

[0140] 石墨烯和0.5wt%的十二烷基苯磺酸钠水溶液的质量比为1:50；

[0141] (b) 将石墨烯分散液、柠檬酸与水性聚氨酯混合均匀,制备得到聚氨酯泡沫体;

[0142] 石墨烯分散液、柠檬酸与水性聚氨酯的质量比为100:0.5:20;

[0143] (c) 将聚氨酯泡沫体在-30℃冷冻30h,取出后在丙酮和去离子水中分别浸泡5h,再用去离子水洗至无泡沫,60℃下干燥24h;

[0144] (d) 将步骤(c)处理后得到的聚氨酯泡沫体浸入8wt%的吡咯单体水溶液中,加入三氯化铁水溶液混合均匀后,于冰水浴中反应24h,制备得到石墨烯/聚氨酯泡沫体;

[0145] 吡咯单体与三氯化铁的摩尔比为1:1;

[0146] (e) 将石墨烯/聚氨酯泡沫体经过乙醇洗和去离子水洗后,干燥,研磨得到石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子。

[0147] 实施例2

[0148] 一种圆柱形电吸附装置,如图1所示,其中壳体直径为100mm,导体芯轴的直径为5mm,导电层的厚度为0.01mm,布液器中圆形孔的孔径为0.01mm,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为1mm,固定层中圆形孔的孔径为0.5mm,固定层与导体芯轴外壁的距离为20mm;

[0149] 实施例1的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导体芯轴之间,导体芯轴和导电层的材质均独立地由钛片和不锈钢制成,壳体、固定层和布液器均独立地由聚乙烯材质制成。

[0150] 实施例3

[0151] 一种圆柱形电吸附装置,如图1所示,其中壳体直径为500mm,导体芯轴的直径为20mm,导电层的厚度为1mm,布液器中圆形孔的孔径为5mm,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为5mm,固定层中圆形孔的孔径为3mm,固定层与导体芯轴5外壁的距离为40mm;

[0152] 实施例1的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导体芯轴之间,导体芯轴和导电层的材质均独立地由钛片和不锈钢制成,壳体、固定层和布液器均独立地由聚乙烯材质制成。

[0153] 实施例4

[0154] 一种圆柱形电吸附装置,如图1所示,其中壳体直径为300mm,导体芯轴的直径为15mm,导电层的厚度为0.5mm,布液器中圆形孔的孔径为2mm,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为3mm,固定层中圆形孔的孔径为1mm,固定层与导体芯轴外壁的距离为80mm;

[0155] 实施例1的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导体芯轴之间,导体芯轴和导电层的材质均独立地由钛片和不锈钢制成,壳体、固定层和布液器均独立地由聚乙烯材质制成。

[0156] 实施例5

[0157] 本实施例与实施例4的区别在于,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导电层之间(如图3所示)。

[0158] 实施例6

[0159] 本实施例与实施例4的区别在于,设置两个固定层,左侧的固定层与导体芯轴外壁的距离为40mm,右侧的固定层与导体芯轴外壁的距离为40mm,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子同时填充于固定层与导体芯轴和固定层与导电层之间(如图5所示)。

[0160] 实施例7

[0161] 一种正方形电吸附装置,其中壳体边长300mm,导体芯轴的直径为15mm,导电层的厚度为0.5mm,布液器中圆形孔的孔径为2mm,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为3mm,固定层中圆形孔的孔径为1mm,固定层与正方体导体芯轴外边的距离为80mm;

[0162] 石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导体芯轴之间,导体芯轴和导电层的材质均独立地由钛片和不锈钢制成,壳体、固定层和布液器均独立地由聚乙烯材质制成。

[0163] 实施例8

[0164] 本实施例与实施例4的区别在于,壳体直径为250mm,其余均相同。

[0165] 实施例9

[0166] 本实施例与实施例4的区别在于,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径为1mm,固定层中圆形孔的孔径为0.5mm,其余均相同。

[0167] 实施例10

[0168] 本实施例与实施例4的区别在于,导体芯轴和导电层的材质均独立地由不锈钢和石墨板制成。

[0169] 对比例1

[0170] 本对比例与实施例4的区别在于,固定层紧贴导体芯轴,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导电层之间,其余均相同。

[0171] 对比例2

[0172] 本对比例与实施例4的区别在于,固定层紧贴导电层,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导体芯轴之间,其余均相同。

[0173] 对比例3

[0174] 本对比例与实施例4的区别在于,固定层位于导体芯轴和导电层的中间,石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充于固定层与导体芯轴和固定层与导电层之间,其余均相同。

[0175] 对比例4

[0176] 一种圆柱形电吸附装置,其中壳体直径为300mm,导体芯轴的直径为15mm,导电层的厚度为0.5mm,布液器中圆形孔的孔径为2mm;

[0177] 导体芯轴和导电层的材质均独立地由钛片和不锈钢制成,壳体、固定层和布液器均独立地由聚乙烯材质制成。

[0178] 对比例5

[0179] 将与实施例4等质量的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子放入盛有模拟废水的烧杯中,置于多功能搅拌器上,测定石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子对污染物的静吸附情况。

[0180] 对比例6

[0181] 本对比例与实施例4的区别在于,用活性炭纤维替代石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子,其余均相同。

[0182] 上述实施例2-10、对比例1-4和对比例6的电吸附装置的高度均设定为150mm,固定层的厚度均设定为1mm。上述实施例2-10和对比例1-6使用的三维粒子的量均相同。

[0183] 将实施例2-10、对比例1-4和对比例6按照本发明提供的电吸附装置的制备方法组装成完整的电吸附装置,导体芯轴连接正极,导电层连接负极,备用。

[0184] 为进一步验证上述实施例和对比例的效果,特设以下实验例。

[0185] 实验例1

[0186] 将实施例2-10和对比例1-4、对比例6提供的电吸附装置外接1.2V电压,控制六价铬溶液的流速为50-200mL/min进入电吸附装置,采用二苯碳酰二肼比色法测定出液口流出的六价铬溶液的浓度和对比例5的烧杯中六价铬溶液的浓度,计算六价铬去除率,结果见表1。

[0187] 表1不同浓度六价铬的去除率

六价铬浓度 (mg/g)	去除率 (%)				
	50	100	150	200	300
实施例 2	96.46	93.22	77.84	62.53	52.16
实施例 3	95.36	91.53	75.67	60.32	50.14
实施例 4	99.99	96.24	80.73	65.83	54.28
实施例 5	99.93	96.18	80.66	65.34	54.01
实施例 6	99.91	97.74	82.88	66.92	56.31
实施例 7	99.83	95.35	79.42	64.61	53.47
实施例 8	99.95	96.83	81.42	66.02	54.95
实施例 9	99.93	97.32	82.26	66.36	55.32
实施例 10	99.97	96.20	80.71	65.77	54.16
对比例 1	91.48	86.36	60.14	53.25	34.62
对比例 2	91.24	86.27	60.04	53.16	34.33
对比例 3	92.46	87.62	62.34	58.25	38.72
对比例 4	90.12	85.06	58.49	43.53	27.90
对比例 5	63.57	41.36	30.46	20.94	15.74
对比例 6	90.63	85.46	59.27	46.35	29.73

[0190] 由表1的数据可以看出,六价铬溶液的浓度为50、100、150、200和300mg/g时,实施例2-10测定的六价铬的吸附量明显好于对比例1-6的吸附量。

[0191] 实施例4是本发明的一个优选实施方式,实施例5、6与实施例4的区别分别是石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子填充贴近于对侧电极和同时填充贴近于两侧电极;实施例7与实施例4的壳体形状不同;实施例8与实施例4的两极间距离不同;实施例9与实施例4的石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径不同;实施例10与实施例4的电极材质不同。从表1的数

据可以看出,阴阳两极间距、石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径、壳体形状和石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的填充方式都会影响六价铬的去除率,优选上述条件可以进一步增加电吸附装置的吸附效果。

[0192] 与实施例4相比,对比例1-3的是石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子完全填充于两极间,固定层贴近对侧电极或位于两极中间;对比例4不填充石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子;对比例5是测定石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的静吸附;对比例6填充活性炭纤维。从表1的数据可以看出,对比例1-6的去除率都不如实施例4的去除率好,这表明本发明提供的电吸附装置具有良好的吸附效果。

[0193] 图10为使用实施例4、对比例4和对比例5电吸附装置对六价铬的去除率折线图,可以明显看出实施例4的三维电极吸附装置对六价铬的去除率明显优于对比例4的二维电极吸附装置和对比例5的静吸附。

[0194] 实验例2

[0195] 将实施例2-10和对比例1-4、对比例6提供的电吸附装置外接1.2v电压,控制磺胺溶液的流速为50-200mL/min进入电吸附装置,采用紫外分光光度计比色法测定出液口流出的磺胺溶液的浓度和对比例5的烧杯中磺胺溶液的浓度,计算磺胺去除率,结果见表2。

[0196] 表2不同浓度磺胺的去除率

[0197]		吸附量（%）				
	磺胺(mg/g)	20	50	100	150	200
	实施例 2	83.56	81.55	71.73	56.46	51.44
	实施例 3	81.24	80.33	70.32	55.24	50.03
	实施例 4	87.23	85.45	74.38	60.04	54.85
	实施例 5	87.30	85.38	74.44	60.12	54.63
	实施例 6	90.64	88.45	77.88	64.53	58.25
	实施例 7	85.53	83.53	72.56	58.24	52.56
	实施例 8	88.63	86.72	75.66	61.39	55.77
	实施例 9	89.27	87.43	76.84	62.45	56.53
	实施例 10	87.28	85.42	74.41	60.08	54.75
	对比例 1	73.48	58.66	46.31	33.72	28.33
	对比例 2	72.57	57.45	45.38	33.31	27.84
	对比例 3	75.32	60.24	50.98	35.35	31.73
	对比例 4	64.63	54.71	39.82	29.76	23.14
	对比例 5	42.84	31.77	22.46	15.34	11.12
对比例 6	67.73	55.32	40.44	30.37	24.28	

[0198] 由表2的数据可以看出,磺胺溶液的浓度为20、50、100、150和200mg/g时,实施例2-10测定的磺胺的去除率明显优于对比例1-6的去除率。表1的数据显示阴阳两极间距、石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的粒径、壳体形状和石墨烯/聚氨酯/聚吡咯三维粒子的填充方式都会影响磺胺的吸附情况,优选上述条件可以进一步增加电吸附装置对磺胺的去除率。实施例4的去除率明显优于对比例1-6的去除率。

[0199] 图11为使用实施例4、对比例4和对比例5电吸附装置对磺胺的去除率折线图,可以明显看出实施例4的三维电极吸附装置的去除率明显优于对比例4的二维电极吸附装置和对比例5的静吸附。

[0200] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。

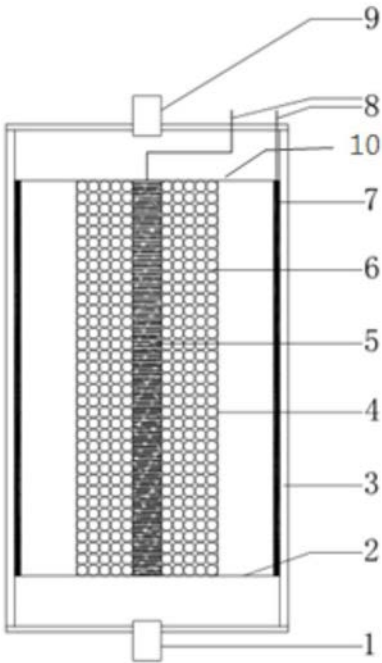


图1

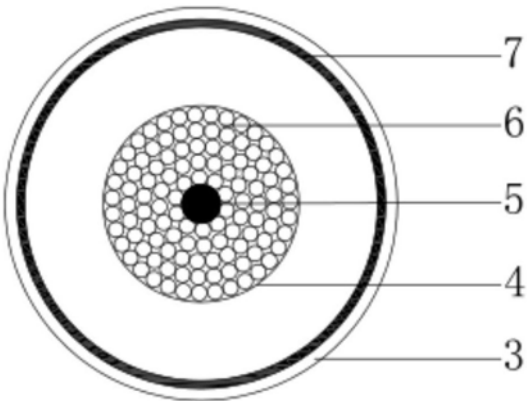


图2

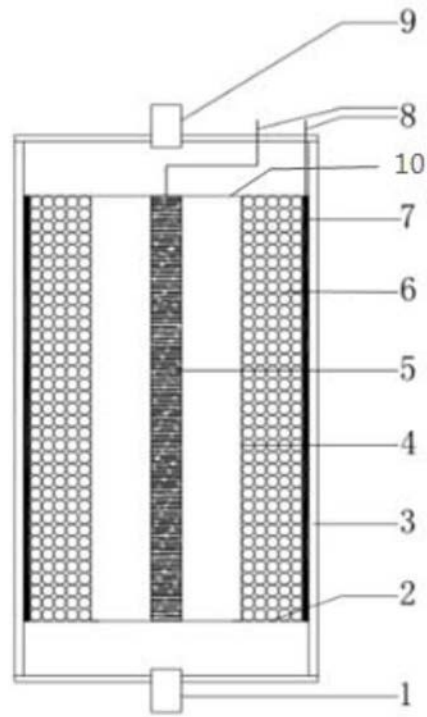


图3

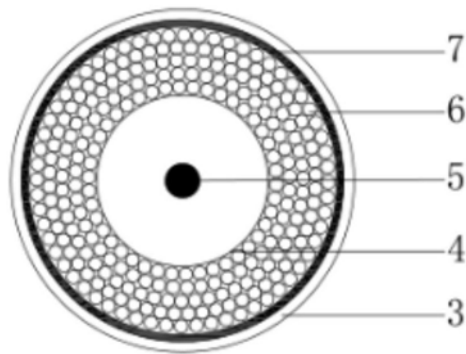


图4

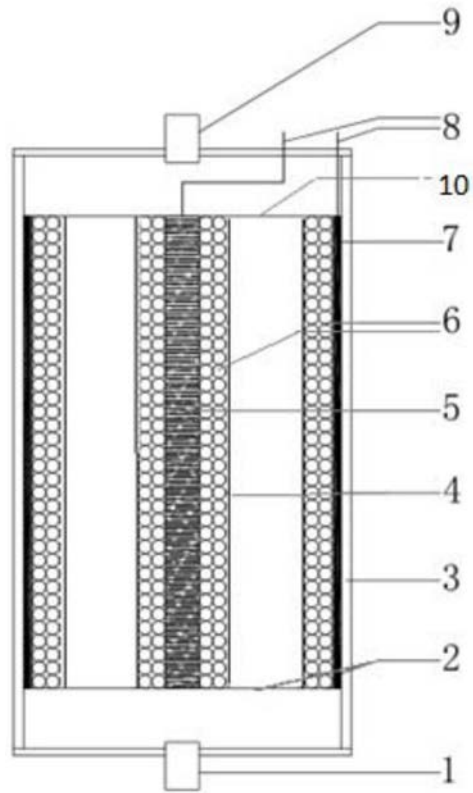


图5

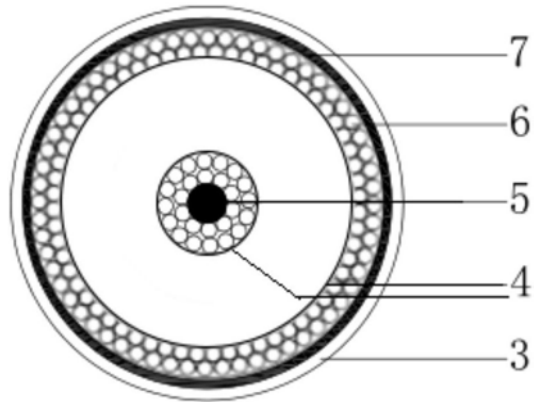


图6

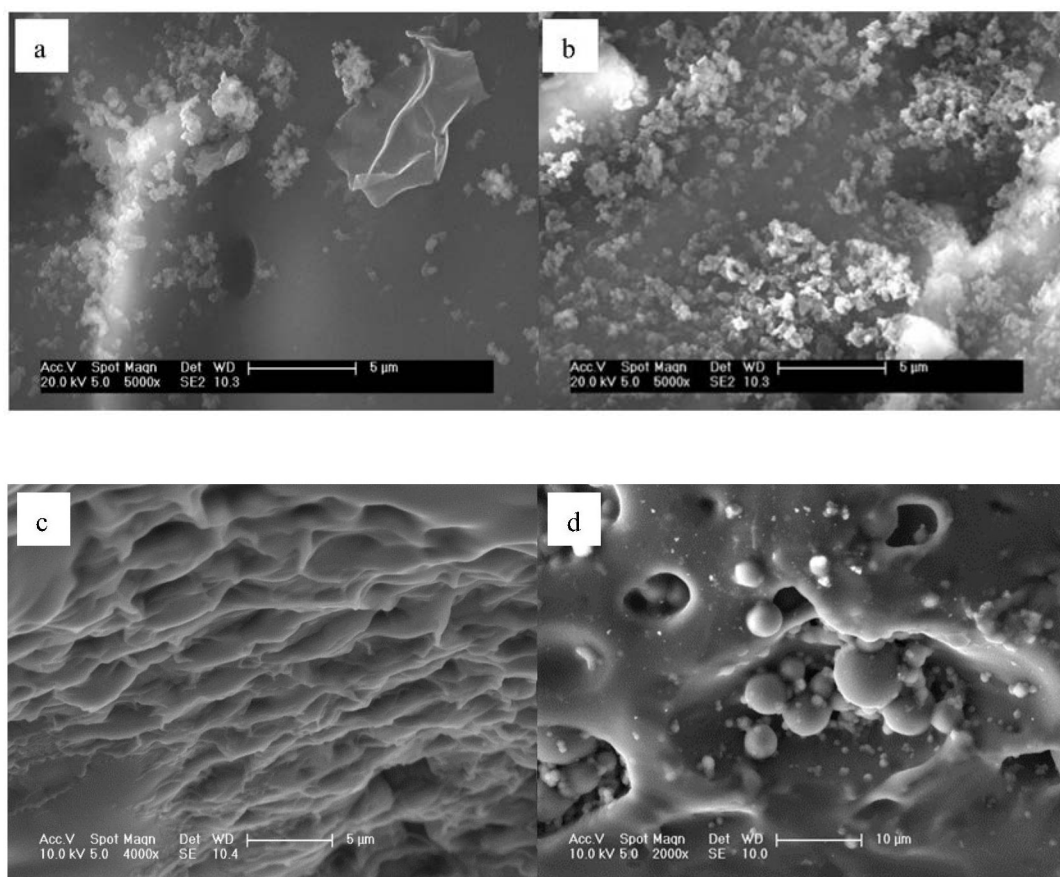


图7

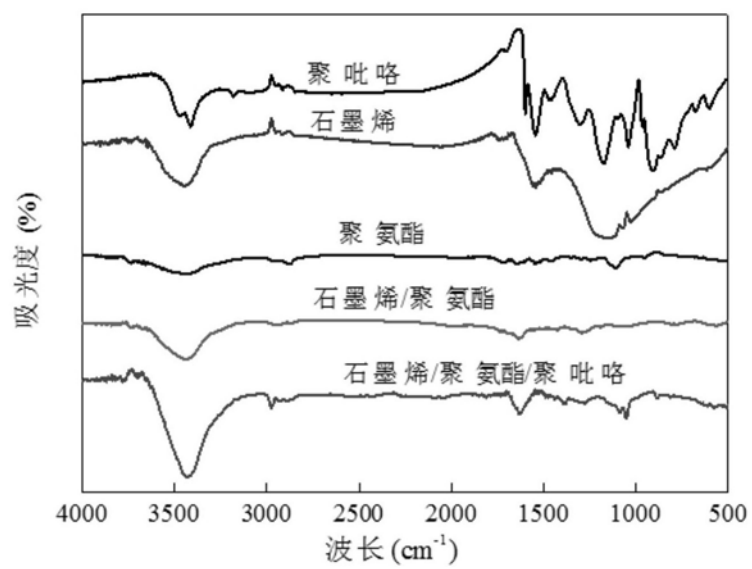


图8

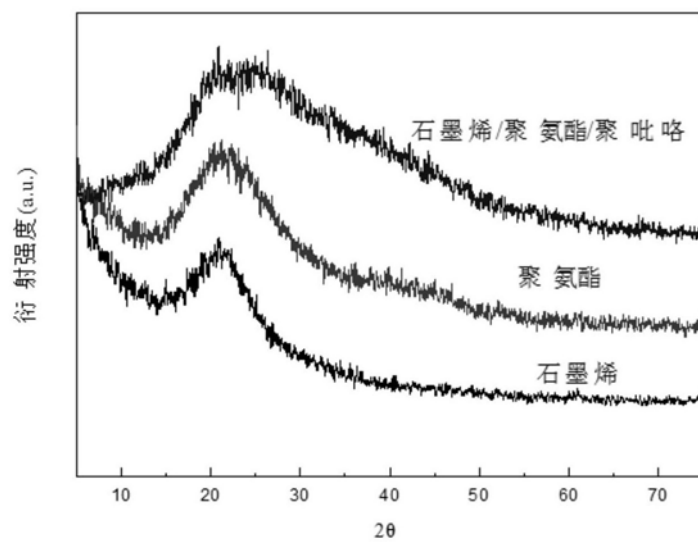


图9

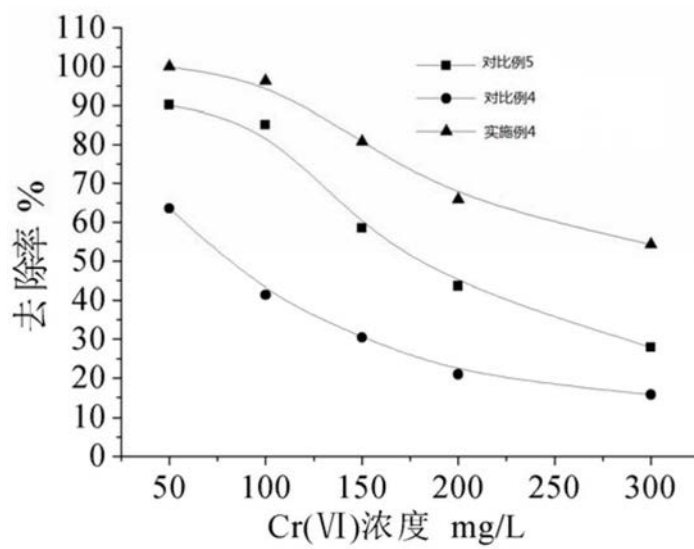


图10

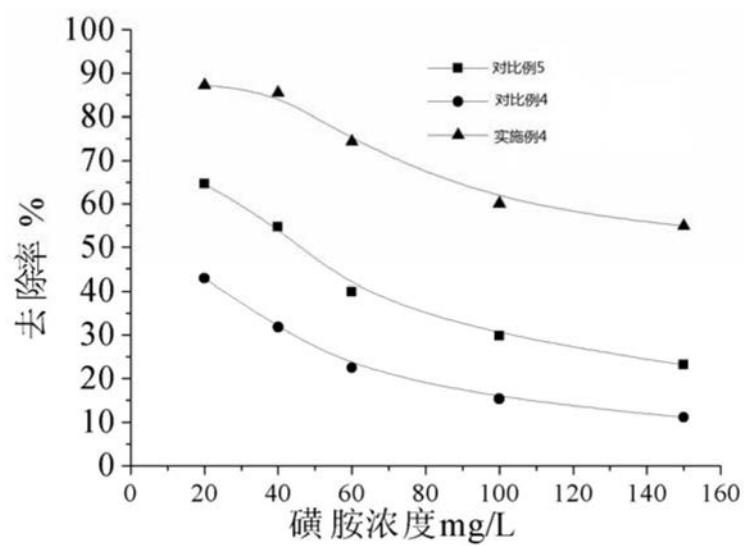


图11