



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105148868 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510591836. 8

(22) 申请日 2015. 09. 17

(71) 申请人 浙江农林大学

地址 311300 浙江省杭州市临安市锦城镇环
城北路 88 号

(72) 发明人 刘宏治 陈宇飞 赵志航 豆朝威

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 叶志坚

(51) Int. Cl.

B01J 20/24(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

B01J 13/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材
料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材料的制备方法,其通过结合化学预处理和机械处理的方法制备一种表面功能化的纳米纤维,并将该纳米纤维与天然吸附材料混合制备复合气凝胶作为有机染料吸附材料,制得的复合气凝胶的孔隙率达到 99% 以上,对有机染料的脱色率超过 90%,可广泛适用于吸附各种水溶性有机染料。

1. 一种纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 表面带负电荷的纳米纤维素的制备:取竹浆或木浆在水中机械搅拌使其分散且固含量为 0.1-2wt%,按每克竹浆或木浆加入 0.01 ~ 0.3mmol 的 TEMPO 和 0.1 ~ 3mmol 溴化钠,搅拌溶解后,按每克竹浆或木浆滴加 1 ~ 20mmol/g 的次氯酸钠到混合体系中,反应过程中用 0.1-0.5mol/L NaOH 稀溶液调控 pH 值在 10,直到溶液的 pH 值不再改变,停止反应,抽滤并用蒸馏水将氧化后的纤维洗至中性,最后将纤维悬浮液通过高压均质机打磨后得到均匀透明的表面带负电荷的 NFC 分散液,电荷滴定后的微纤表面羧基电荷含量在 0.4 ~ 2.3mmol/g;

(2) 表面带正电荷的纳米纤维素的制备:将竹浆或木浆或经过打浆预处理后的竹浆或木浆分散于质量浓度 1-10% NaOH 溶液中,加入 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 25℃ 搅拌均匀,然后在 30-70℃ 反应 2-10h;反应完毕后,用质量浓度 0.5% -1% 盐酸调 pH 至 7,抽滤后用蒸馏水洗涤至中性;最后将纤维悬浮液通过高压均质机打磨后得到表面带正电荷的 NFC 分散液,电荷滴定后的微纤表面胺基电荷含量在 0.3 ~ 2.5mmol/g;

(3) 复合气凝胶的制备:将步骤 1 制得的表面带负电荷的纳米纤维素和羧化壳聚糖或海藻酸钠按任意比例混合,得到第一混合溶液;将步骤 2 制得的表面带正电荷的纳米纤维素和壳聚糖按任意比例混合,得到第二混合溶液;将第一混合溶液和第二混合溶液分别置于 -70 ~ -40℃ 冷冻 2-10h 后冷冻干燥,取出后浸入交联剂中于 30 ~ 70℃ 下交联 1 ~ 6 小时,然后用蒸馏水洗涤至中性,再次冷冻干燥,分别得到表面带正电荷和表面带负电荷的纳米纤维素基交联的复合气凝胶,将交联的复合气凝胶作为有机染料吸附材料。

2. 如权利要求 1 所述的纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材料的制备方法,其特征在于:所述步骤 3 中壳聚糖的分子量:50 ~ 1000 万、脱乙酰度:90%;羧化壳聚糖的分子量:50 ~ 1000 万、脱乙酰度 90%;海藻酸钠的分子量:10 ~ 100 万。

3. 如权利要求 1 所述的纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材料的制备方法,其特征在于:所述步骤 3 中的交联剂为戊二醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、甲醛、分子量为 100 ~ 1000g/mol 的聚乙二醇二缩水甘油醚、分子量为 100 ~ 1000g/mol 的聚乙二醇二羧酸、环氧氯丙烷或分子量为 100 ~ 1000g/mol 的聚丙二醇缩水甘油醚。

4. 如权利要求 1 所述的纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材料的制备方法,其特征在于:所述步骤 3 中交联剂的浓度为 0.1 ~ 2wt%。

纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机染料吸附材料的制备方法,具体涉及一种纳米纤维素基复合气凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 我国是纺织品生产和加工的大国,纺织品和服装出口额已多年来位居世界首位。纺织品出口的快速发展在推动我国印染行业蓬勃发展的同时,造成了染料废水的排放量逐年增加。

[0003] 染料废水由于色度高、碱性大、成分复杂、可生化性能差等特点,属于比较难处理的工业废水之一。目前,在工业上处理染料废水常用的物化法有化学絮凝法、电解法、膜分离法、氧化法等。但这些方法普遍存在着对有机物去除率不高、处理费用高、能耗大、产生大量难处理的污泥、易导致二次污染等缺点,因此极大阻碍了其广泛应用。相比于上述的处理工艺,吸附法具有高效节能、可循环利用、操作简单、二次污染小等优势。活性炭是一种常用、吸附性能良好的物理吸附剂。由于高的比表面积和吸附效率,活性炭、生物质碳、无机矿物等传统吸附材料虽然能有效去除印染废水中的多种类型的染料,具有较高的脱色率。但是它们多呈粉末或颗粒状,吸附后难以回收和分离,再生性能也不理想。天然高分子类吸附剂,如壳聚糖,虽然具有来源丰富、可再生利用、对环境无污染等优势,但也存在机械强度不高、稳定性差、比表面积和孔隙率较小、pH 使用范围窄等缺点,因而使其在染料废水处理方面的应用受到很大的限制。

[0004] 纳米纤维素气凝胶(Aerogel)是一种由力学性能优异、直径为纳米级(1~100 纳米)的纤维素微纤组成的连续三维网络结构纳米多孔材料,其孔隙率可高达 90%以上,密度最低可至 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积也较微米级的多孔材料更大。此外,与无机气凝胶(如硅气凝胶)和聚合物气凝胶相比,它们韧性更好且环境友好,因此是一种理想的吸附材料载体。

[0005] 目前,现有报道的几乎都是采用纯纳米纤维素气凝胶作为染料吸附材料,虽然有一定吸附效果,但是其在水中容易溶胀,导致其力学性能丧失,而且水溶性染料的吸附性能和选择性仍有待进一步提高。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是通过结合化学预处理和机械处理的方法制备一种表面功能化的纳米纤维,将该纳米纤维制备的染料吸附剂具有吸色率好且适应范围广的优点。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种纳米纤维素基复合气凝胶型有机染料吸附材料的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 表面带负电荷的纳米纤维素的制备:取竹浆或木浆在水中机械搅拌使其分散且固含量为 0.1~2wt%,按每克竹浆或木浆加入 0.01~0.3mmol 的 TEMPO 和 0.1~3mmol 溴

化钠,搅拌溶解后,按每克竹浆或木浆滴加 1~20mmol/g 的次氯酸钠到混合体系中,反应过程中用 0.1-0.5mol/L NaOH 稀溶液调控 pH 值在 10,直到溶液的 pH 值不再改变,停止反应,抽滤并用蒸馏水将氧化后的纤维洗至中性,最后将纤维悬浮液通过高压均质机打磨后得到均匀透明的表面带负电荷的 NFC 分散液,电荷滴定后的微纤表面羧基电荷含量在 0.4~2.3mmol/g;

[0009] (2) 表面带正电荷的纳米纤维素的制备:将竹浆或木浆或经过打浆预处理后的竹浆或木浆分散于质量浓度 1-10% NaOH 溶液中,加入 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 25℃ 搅拌混匀,然后在 30-70℃ 反应 2-10h;反应完毕后,用质量浓度 0.5%-1% 盐酸调 pH 至 7,抽滤后用蒸馏水洗涤至中性;最后将纤维悬浮液通过高压均质机打磨后得到表面带正电荷的 NFC 分散液,电荷滴定后的微纤表面胺基电荷含量在 0.3~2.5mmol/g;

[0010] (3) 复合气凝胶的制备:将步骤 1 制得的表面带负电荷的纳米纤维素和羧化壳聚糖或海藻酸钠按任意比例混合,得到第一混合溶液;将步骤 2 制得的表面带正电荷的纳米纤维素和壳聚糖按任意比例混合,得到第二混合溶液;将第一混合溶液和第二混合溶液分别置于 -70~-40℃ 冷冻 2-10h 后冷冻干燥,取出后浸入交联剂中于 30~70℃ 下交联 1~6 小时,然后用蒸馏水洗涤至中性,再次冷冻干燥,分别得到表面带正电荷和表面带负电荷的纳米纤维素基交联的复合气凝胶,将该交联的复合气凝胶作为有机染料吸附材料。

[0011] 进一步地,所述步骤 3 中壳聚糖的分子量:50~1000 万、脱乙酰度:90%;羧化壳聚糖的分子量:50~1000 万、脱乙酰度 90%;海藻酸钠的分子量:10~100 万。

[0012] 进一步地,所述步骤 3 中的交联剂为戊二醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、甲醛、分子量为 100~1000g/mol 的聚乙二醇二缩水甘油醚、分子量为 100~1000g/mol 的聚乙二醇二羧酸、环氧氯丙烷或分子量为 100~1000g/mol 的聚丙二醇缩水甘油醚。

[0013] 进一步地,所述步骤 3 中交联剂的浓度为 0.1~2wt%。

[0014] 本发明的有益效果是:本发明通过结合化学预处理和机械处理的方法制备一种表面功能化的纳米纤维,并将该纳米纤维与天然吸附材料混合制备复合气凝胶,制得的复合气凝胶的孔隙率达到 90% 以上,在用于染料吸附材料时 3 小时的脱色率超过 90%,可广泛适用于吸附各种有机染料,如各种酸性、碱性及活性染料,如酸性红、酸性黄、活性红、酚酞、甲基橙、亚甲基蓝、孔雀石绿、刚果红、酸性蓝、阳离子红、阳离子蓝、猩红 B、直接蓝、直接大红 B、酸性品红、伊红 Y、雷马素黑 13、酸性蓝黑、罗丹明 B、结晶紫等。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明实施例 1、2 和对比例 1、2 的吸附性能对比图;

[0016] 图 2 为本发明实施例 5、6 和对比例 4、5 的吸附性能对比图。

具体实施方式

[0017] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0018] 实施例 1

[0019] 阳离子纳米纤维素与壳聚糖 1:1(w/w) 复合气凝胶的制备如下:

[0020] 将 1g 竹浆分散于质量浓度 5% NaOH 溶液中,加入 2.9g 2,3-环氧丙基三甲基氯化

铵在 25℃ 搅拌,使其混匀,然后在 65℃ 反应 6h。反应完毕后用稀盐酸调 pH 至 7,抽滤,用大量蒸馏水洗涤至中性,最后将该纤维悬浮液通过高压均质机打磨后,即得到表面带正电荷的 NFC 分散液;

[0021] 将阳离子纳米纤维素与壳聚糖的混合液(固体质量比=1:1(w/w))置于-60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后浸于含 0.5% 环氧氯丙烷(交联剂)的 2wt% 氢氧化钠溶液在 40℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 1 及图 1。

[0022] 实施例 2

[0023] 阳离子纳米纤维素与壳聚糖 2:1(w/w) 复合气凝胶的制备如下:

[0024] 将 1g 竹浆分散于质量浓度 5% NaOH 溶液中,加入 2.9g 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 25℃ 搅拌,使其混匀,然后在 65℃ 反应 6h。反应完毕后用稀盐酸调 pH 至 7,抽滤,用大量蒸馏水洗涤至中性,最后将该纤维悬浮液通过高压均质机打磨后,即得到表面带正电荷的 NFC 分散液;

[0025] 将阳离子纳米纤维素与壳聚糖的混合液(固体质量比=2:1(w/w))置于-60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后浸于含 0.5% 环氧氯丙烷(交联剂)的 2wt% 氢氧化钠溶液在 40℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 1 及图 1。

[0026] 实施例 3

[0027] 低电荷阳离子纳米纤维素制备如下:

[0028] 将 1g 竹浆分散于质量浓度 5% NaOH 溶液中,加入 2.9g 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 25℃ 搅拌,使其混匀,然后在 65℃ 反应 6h。反应完毕后用稀盐酸调 pH 至 7,抽滤,用大量蒸馏水洗涤至中性,最后将该纤维悬浮液通过高压均质机打磨后,即得到表面带正电荷的 NFC 分散液。

[0029] 实施例 4

[0030] 高电荷阳离子纳米纤维素制备如下:

[0031] 将 1g 竹浆通过打浆机预处理(打浆度 85°)后,分散于质量浓度 5% NaOH 溶液中,加入 2.9g 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 25℃ 搅拌,使其混匀,然后在 65℃ 反应 6h。反应完毕后用稀盐酸调 pH 至 7,抽滤,用大量蒸馏水洗涤至中性,最后将该纤维悬浮液通过高压均质机打磨后,即得到表面带正电荷的 NFC 分散液。

[0032] 实施例 5

[0033] 阴离子纳米纤维素与海藻酸钠 1:1(w/w) 复合气凝胶的制备如下:

[0034] 取 1g 竹浆在 50g 水中机械搅拌使其分散,加入 0.01mmol 的 TEMPO 和 1mmol 溴化钠,搅拌溶解后,滴加 10mmol/g 的次氯酸钠到混合体系中,反应过程中用 0.5mol/L NaOH 稀溶液调控 pH 值在 10,直到溶液的 pH 值不再改变,停止反应,抽滤并用蒸馏水将氧化后的纤维洗至中性,最后将纤维悬浮液通过高压均质机打磨后得到均匀透明的表面带负电荷的 NFC 分散液。

[0035] 将阴离子纳米纤维素与海藻酸钠的混合液(固体质量比=1:1(w/w))置于-60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后浸于含 0.5% 戊二醛(交联剂)的酸性交联溶液在 60℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 2 及图 2。

[0036] 实施例 6

[0037] 阴离子纳米纤维素与海藻酸钠 2:1(w/w) 复合气凝胶的制备如下:

[0038] 取 1g 竹浆在 50g 水中机械搅拌使其分散,加入 0.01mmol 的 TEMPO 和 1mmol 溴化钠,搅拌溶解后,滴加 10mmol/g 的次氯酸钠到混合体系中,反应过程中用 0.5mol/L NaOH 稀溶液调控 pH 值在 10,直到溶液的 pH 值不再改变,停止反应,抽滤并用蒸馏水将氧化后的纤维洗至中性,最后将纤维悬浮液通过高压均质机打磨后得到均匀透明的表面带负电荷的 NFC 分散液。

[0039] 将阴离子纳米纤维素与海藻酸钠的混合液(固体质量比=2:1(w/w))置于 -60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后浸于含 0.5% 戊二醛(交联剂)的酸性溶液在 60℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 2 及图 2。

[0040] 对比例 1

[0041] 阳离子纳米纤维素气凝胶的制备如下:

[0042] 将竹浆分散于质量浓度 5% NaOH 溶液中,加入 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 25℃ 搅拌,使其混匀,然后在 65℃ 反应 6h。反应完毕后用稀盐酸调 pH 至 7,抽滤,用大量蒸馏水洗涤至中性,最后将该纤维悬浮液通过高压均质机打磨后,即得到表面带正电荷的 NFC 分散液;

[0043] 将阳离子纳米纤维素置于 -60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后浸于含 0.5% 环氧氯丙烷(交联剂)的 2wt% 氢氧化钠溶液在 40℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 1 及图 1。

[0044] 对比例 2

[0045] 壳聚糖气凝胶的制备如下:

[0046] 将壳聚糖溶液置于 -60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后浸于含 0.5% 环氧氯丙烷(交联剂)的 2wt% 氢氧化钠溶液在 40℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 1 及图 1。

[0047] 对比例 3

[0048] 阴离子纳米纤维素气凝胶的制备如下:

[0049] 海藻酸钠气凝胶的制备如下:将海藻酸钠溶液置于 -60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后用含 0.5% 戊二醛(交联剂)的酸性溶液在 60℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 2 及图 2。

[0050] 对比例 4

[0051] 海藻酸钠气凝胶的制备如下:

[0052] 取 1g 竹浆在 50g 水中机械搅拌使其分散,加入 0.01mmol 的 TEMPO 和 1mmol 溴化钠,搅拌溶解后,滴加 10mmol/g 的次氯酸钠到混合体系中,反应过程中用 0.5mol/L NaOH 稀溶液调控 pH 值在 10,直到溶液的 pH 值不再改变,停止反应,抽滤并用蒸馏水将氧化后的纤维洗至中性,最后将纤维悬浮液通过高压均质机打磨后得到均匀透明的表面带负电荷的 NFC 分散液。

[0053] 将阴离子纳米纤维素置于 -60℃ 冷冻 4h 后冷冻干燥,然后浸于含 0.5% 戊二醛(交联剂)的 2wt% 氢氧化钠溶液在 40℃ 下交联 2 小时,再次冷冻干燥即可。其性能见表 2 及图 2。

[0054] 表 1 本发明阳离子纳米纤维素基复合气凝胶实施例和对比例的吸附性能数据

[0055]

	孔隙率	80mg/L 酸性红 88 吸附量	80mg/L 酸性红 88 脱色率
实施例 1	99.4%	370mg/g	92.3%
实施例 2	99.4%	365mg/g	91.2%
对比例 1	99.4%	260mg/g	67.1%
对比例 2		105mg/g	31.9%

[0056] 表 2 本发明阴离子纳米纤维素基复合气凝胶实施例和对比例的吸附性能数据
[0057]

	孔隙率	5mg/L 亚甲基蓝吸附量	5mg/L 亚甲基蓝脱色率
实施例 5	99.5%	26.1mg/g	95.5%
实施例 6	99.5%	27.2mg/g	97.6%
对比例 3	92.3%	25.6mg/g	94.9%
对比例 4	78.9%	26.6mg/g	96.9%

[0058] 孔隙率计算公式: $\text{孔隙率} P = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \times 100\%$

[0059] 式中: ρ_0 材料的表观密度, g/cm^3 ; ρ 材料的真实密度, g/cm^3 。

[0060] 脱色率 (%) 计算公式为: $[(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$;

[0061] 式中, A_0 为处理前污水的吸光度, A 为处理后污水的吸光度;

[0062] 表 3 本发明实施例电荷数据

[0063]

	电荷量
实施例 3	0.42mmol/g
实施例 4	0.62mmol/g

[0064] 上述所述的实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包括在本发明的保护范围之内。

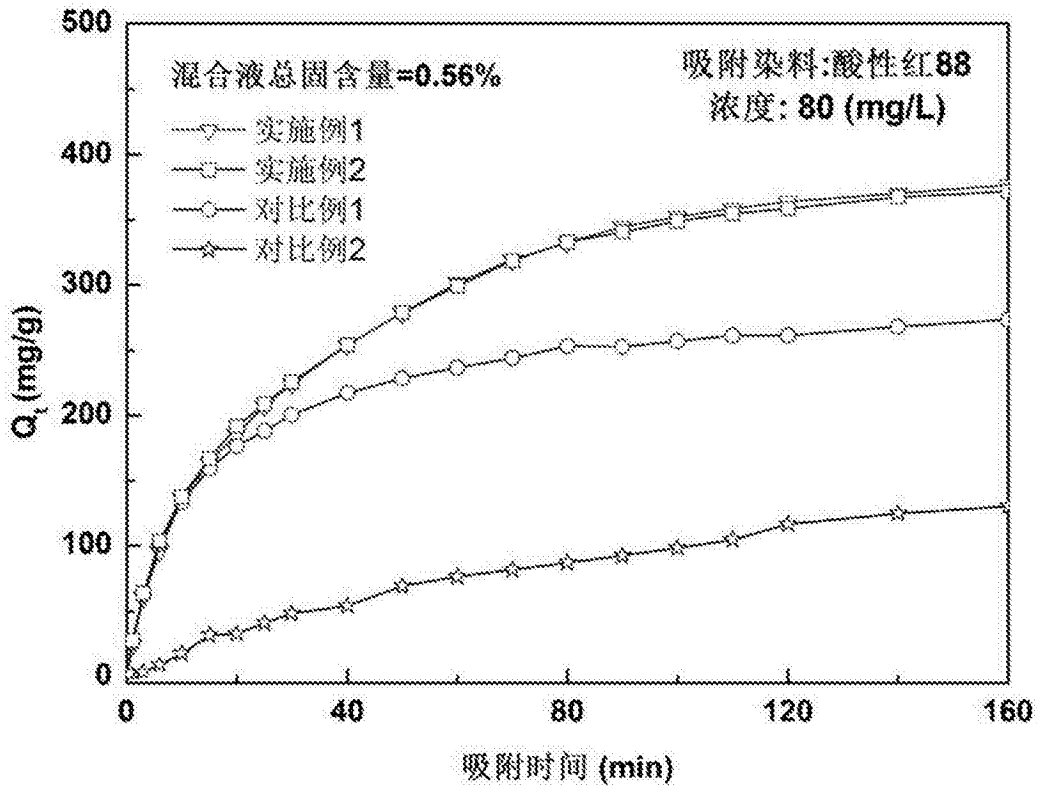


图 1

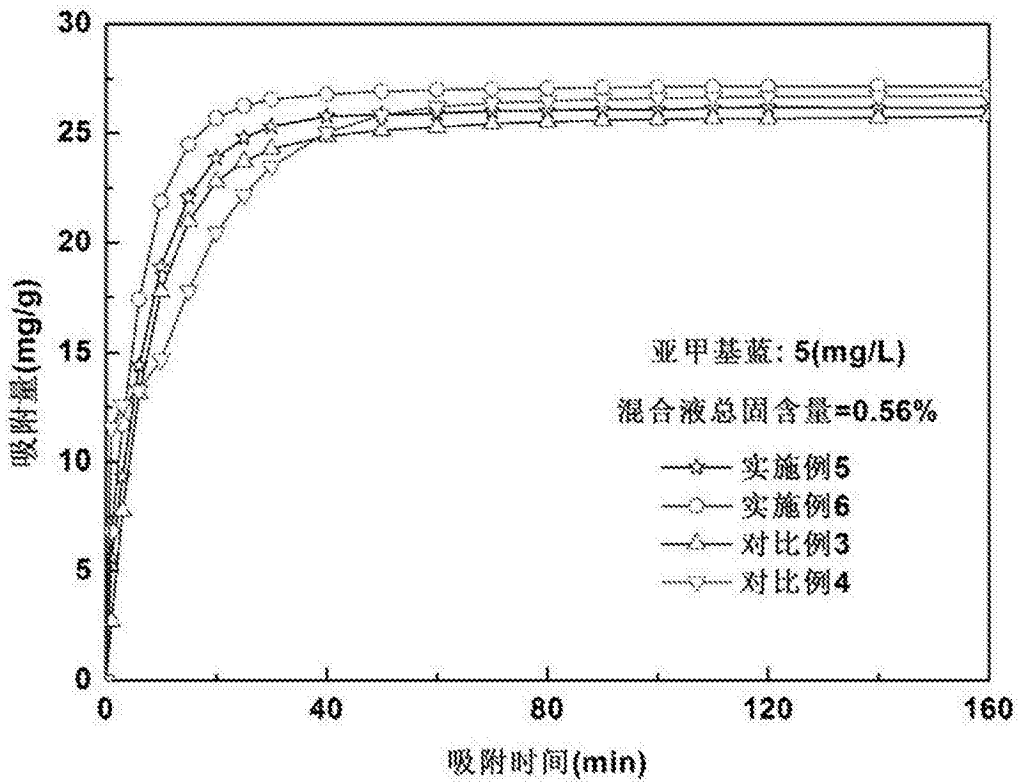


图 2