



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110947371 B

(45) 授权公告日 2021. 10. 19

(21) 申请号 201911336420.6

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.23

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110947371 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.04.03

CN 109364889 A, 2019.02.22

CN 110354827 A, 2019.10.22

(73) 专利权人 江南大学

CN 101974109 A, 2011.02.16

CN 105727898 A, 2016.07.06

地址 214000 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

CN 108456169 A, 2018.08.28

CN 108993452 A, 2018.12.14

(72) 发明人 王玮 姜帅 孙旭 张胜文

白绘宇

CN 109759032 A, 2019.05.17

EP 2732872 A1, 2014.05.21

(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权

代理有限公司 23211

审查员 杨帆

代理人 彭素琴

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006.01)

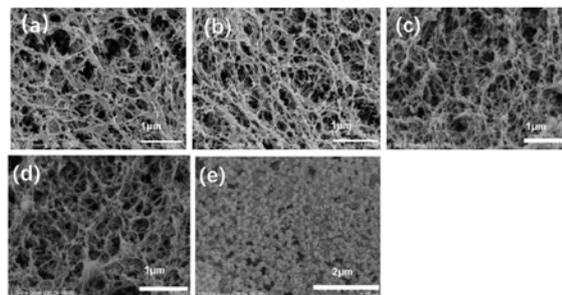
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,属于高分子材料改性技术领域。本发明采用原位溶剂置换方法以低熔点酸酐对再生纤维素水凝胶接枝改性,然后以之为载体在其多孔结构内原位生成纳米稀土氢氧化物,复合材料无需进一步处理直接以含水凝胶形式直接用于磷酸盐污水处理。本发明的方法制备工艺简单,绿色环保,所得吸附剂具有较高的磷酸盐吸附容量且稀土氢氧化物利用效率高,吸附完成后易于从溶液中分离出来,在处理含磷污水方面具有潜在的应用价值。



1. 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 马来酸酐改性再生纤维素水凝胶的制备:先将马来酸酐溶解在丙酮中,再加入再生纤维素丙酮凝胶,持续搅拌;待丙酮充分挥发后,再加入催化剂,反应3-5h,反应过程中继续搅拌;之后用水反复洗涤得到酸酐改性后的再生纤维素水凝胶;其中所述的再生纤维素丙酮凝胶与马来酸酐的质量比为1:3~7;所述的马来酸酐与催化剂的质量比为1:0.03-0.05;所述催化剂为三乙胺、吡啶中的至少一种;

(2) 复合水凝胶的制备:将步骤(1)所得的酸酐改性后的再生纤维素水凝胶浸泡在0.05M~0.5M稀土可溶性盐前驱液中,持续搅拌;之后用水冲洗表面得到复合水凝胶;再将得到的水凝胶浸泡在浓度为0.1~1M的碱性溶液中静置,最后取出,用水洗涤至中性,即得到所述的改性纤维素基除磷吸附剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的再生纤维素丙酮凝胶与丙酮的质量比为1:2。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的酸酐改性后的再生纤维素水凝胶与稀土可溶性盐前驱液的质量比为1:80。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的酸酐改性后的再生纤维素水凝胶与碱性溶液的质量比为1:80。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述的稀土可溶性盐中稀土为镧La、镨Pr、钕Nd中的至少一种;所述的可溶性盐为硝酸盐、硫酸盐或盐酸盐中的至少一种。

6. 权利要求1-5任一所述的改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法制备得到的改性纤维素基除磷吸附剂。

7. 权利要求6所述的改性纤维素基除磷吸附剂在污水处理方面的应用。

8. 一种水体除磷的方法,其特征在于,具体为:在水体中加入权利要求6所述的改性纤维素基除磷吸附剂。

一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,属于高分子材料改性技术领域。

背景技术

[0002] 近年来大量含磷污水未经处理直接排放导致水体富营养化,水生生态系统被破坏,有效降低水体中磷酸盐含量是防治水体富营养化、治理水体污染的重要途径,寻找一种高效经济的除磷剂成为研究热点。

[0003] 目前常用的除磷技术有吸附、化学沉淀、膜分离、生物处理、电解等。其中吸附法操作简单,高效快速,成本低廉,寻找一种合适吸附剂成为研究热点。

[0004] 研究发现稀土对磷酸盐具有极强的亲和力,然而稀土纳米粒子容易在水中团聚,限制了其利用效率。通过将稀土氢氧化物沉积到多孔材料表面或内部孔径中,可以有效避免其团聚,提高其吸附容量;然而大多数载体是以粉末形式直接利用,吸附完成后难以从水溶液中分离,造成污泥污染;且稀土氢氧化物直接沉积在孔径中,存在泄露的风险。

[0005] 文献(李智雄,李如燕,董祥等.马来酸酐接枝纤维素超细纤维制备高容量可再生吸附剂[J].化工进展,2018,第37卷(9):3484-3491.)采用马来酸酐改性纤维素纤维超细纤维,通过干燥得到改性纤维实现了对于亚甲基蓝的吸附;文献(许润,石程好,唐倩等.氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J].环境科学,2019,第40卷(4):1834-1841.)也是需要通过离心烘干得到固体的改性介孔稻壳生物炭对磷进行吸附。这些方法都存在一些问题,以烘干之后的固体进行有机污染物的吸附,吸附完成之后很难从水溶液中进行分离,容易造成污泥污染。

发明内容

[0006] 为了解决上述至少一个问题,本发明提供了一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,本发明的吸附剂具有优异的磷酸盐去除能力且吸附完成后很容易从溶液中分离出来,且该吸附剂由于改性纤维素表面羧基、羟基与纳米稀土粒子存在强氢键作用能有效防止纳米稀土粒子泄露因而可以含水凝胶形式直接利用,既有利于孔隙结构保持,又避免干燥步骤降了工艺复杂性。本方法简单可行,易于操作,制备的吸附剂可用于磷酸盐污水处理领域。

[0007] 本发明的第一个目的是提供一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 马来酸酐改性再生纤维素水凝胶的制备:先将马来酸酐溶解在丙酮中,再加入再生纤维素丙酮凝胶,持续搅拌;待丙酮充分挥发后,再加入催化剂,进行反应,反应过程中继续搅拌;之后用水反复洗涤得到酸酐改性后的再生纤维素水凝胶;

[0009] (2) 复合水凝胶的制备:将步骤(1)所得酸酐改性后的再生纤维素水凝胶浸泡在0.05M~0.5M稀土可溶性盐前驱液中,持续搅拌;之后用水冲洗表面得到复合水凝胶;再将

得到的水凝胶浸泡在0.1~1M碱性溶液中静置,最后取出,用水洗涤至中性,即得到所述的改性纤维素基除磷吸附剂。

[0010] 在一种实施方式中,步骤(1)所述的再生纤维素丙酮溶胶的制备方法为:将再生纤维素分散于稀土盐溶液/尿素/水溶液中,-20℃冷冻24h后机械搅拌溶解,并离心脱泡;采用悬浮滴定法将所得溶液逐滴滴入浓度为5%的硫酸凝固浴中,用水反复洗涤得到球形纤维素水凝胶;随后用丙酮置换得到再生纤维素丙酮凝胶。

[0011] 在一种实施方式中,所述的再生纤维素与稀土盐溶液/尿素/水溶液的质量比为4:100。

[0012] 在一种实施方式中,所述的稀土盐溶液/尿素/水溶液中稀土盐溶液、尿素、水的质量比为8:12:80。

[0013] 在一种实施方式中,所述的离心脱泡的参数为:温度为4℃,离心速度为8000r/min,离心时间为8min。

[0014] 在一种实施方式中,所述的机械搅拌的速度为1000r/min,搅拌时间为15min。

[0015] 在一种实施方式中,步骤(1)中所述的再生纤维素丙酮凝胶与马来酸酐的质量比为1:3~7。

[0016] 在一种实施方式中,步骤(1)中所述的再生纤维素丙酮凝胶与丙酮的质量比为1:2。

[0017] 在一种实施方式中,步骤(1)中所述的马来酸酐与催化剂的质量比为1:0.03-0.05。

[0018] 在一种实施方式中,步骤(1)中所述的催化剂为三乙胺、吡啶中的一种或者一种以上。

[0019] 在一种实施方式中,步骤(1)中所述的持续搅拌具体为:磁力搅拌下加热至65℃,搅拌速度200-500r/min,搅拌时间15min。

[0020] 在一种实施方式中,步骤(1)所述的加入催化剂进行反应的时间为3-5h。

[0021] 在一种实施方式中,步骤(1)中所述的加入催化剂之后继续搅拌的参数具体为:搅拌速度200-500r/min,搅拌时间10-20min。

[0022] 在一种实施方式中,步骤(2)中所述的酸酐改性后的再生纤维素水凝胶与稀土可溶性盐前驱液的质量比为1:80。

[0023] 在一种实施方式中,步骤(2)中所述的酸酐改性后的再生纤维素水凝胶与碱性溶液的质量比为1:80。

[0024] 在一种实施方式中,步骤(2)中所述的持续搅拌的搅拌速度为300rpm,搅拌时间为12h。

[0025] 在一种实施方式中,步骤(2)中所述的在碱性溶液中的静置时间为12h。

[0026] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的稀土可溶性盐中稀土为镧La、镨Pr、钕Nd中的一种或者一种以上;所述的可溶性盐为硝酸盐、硫酸盐或盐酸盐中的一种或者一种以上。

[0027] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的碱性溶液为NaOH、KOH溶液中的一种或者一种以上。

[0028] 本发明的第二个目的是本发明所述的改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法制备得到的改性纤维素基除磷吸附剂。

[0029] 本发明的第三个目的是本发明所述的改性纤维素基除磷吸附剂在污水处理方面的应用。

[0030] 在一种实施方式中,在磷污染水体中加入本发明所述的吸附剂(水凝胶状态直接加入),加入量为4-8g/L,待吸附完成,将吸附后的吸附剂从溶液中分离;之后可以将其可以作为有机肥料用于改善土壤条件。

[0031] 本发明的第四个目的是提供一种水体除磷的方法,具体为:在水体中加入本发明的除磷吸附剂。

[0032] 在一种实施方式中,所述除磷吸附剂按4-8g/L的添加量添加。

[0033] 本发明的有益效果:

[0034] (1) 本发明利用再生纤维素多孔结构实现对原位生成的稀土纳米氢氧化物尺寸调控,同时分子链上大量羟基的存在易与稀土纳米氢氧化物产生强烈的氢键作用,有效防止其泄露。

[0035] (2) 本发明的吸附剂直接以含水凝胶形式直接利用,既有利于孔隙结构保持,便于磷酸盐渗入。

[0036] (3) 本发明的吸附剂吸附完成后很容易从溶液中分离出来。

[0037] (4) 本发明的吸附剂吸附除磷后可以作为有机肥料用于改善土壤条件。

[0038] (5) 本发明的吸附剂在制备过程中,马来酸酐对于改性纤维素水凝胶的取代度可以达到0.57以上,有利于对稀土离子均匀有效吸附,当原位生成稀土负载量达到25wt%时,纳米稀土氢氧化物仍均匀分散在纤维素纤维骨架上,其具有较高吸附容量(30.0mg P/g)且La(OH)₃利用率高。该复合水凝胶能在pH值=3~9范围内有效吸附磷酸盐,且抗干扰离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)能力强。

附图说明

[0039] 图1为实施例1中MAH-RC及不同镧负载量MAH-RC/La(OH)₃的XRD衍射图。

[0040] 图2为实施例1中不同镧负载量MAH-RC/La(OH)₃截面SEM图;(a):MRC-0.05La;(b):MRC-0.1La;(c):MRC-0.2La;(d):MRC-0.4La;(e):MRC-0.6La。

[0041] 图3为实施例1中不同镧负载量MAH-RC/La(OH)₃磷酸盐吸附容量。

具体实施方式

[0042] 以下对本发明的优选实施例进行说明,应当理解实施例是为了更好地解释本发明,不用于限制本发明。

[0043] 取代度测定:

[0044] 采用酸碱滴定法测定取代度,将马来酸酐改性再生纤维素水凝胶干燥研磨后置于锥形瓶内,加入50mL乙醇和10mL 0.1mol/L NaOH标准溶液,室温磁力搅拌30min,随后加入酚酞指示剂,用0.1mol/L HCl标准溶液滴定。同时取等量再生纤维素进行空白滴定。计算方法如式(1)和(2):

[0045] 马来酸酐取代基含量 W_{MAH} :

$$[0046] \quad W_{MAH} = \frac{98C \times (V_0 - V)}{1000 \times 2m} \times 100\% \quad (1)$$

[0047] 马来酸酐取代度D:

$$[0048] \quad D = \frac{162W_{MAH}}{98 \times (100 - W_{MAH})} \quad (2)$$

[0049] 式中,m-改性马来酸酐改性再生纤维素水凝胶的质量(g);C-盐酸溶液浓度,mol/L;V和V₀分别为改性样品和空白标准样消耗盐酸体积,mL。

[0050] SEM:将水凝胶冷冻干燥得到相应气凝胶,采用SEM测试样品横截面形貌结构。

[0051] XRD:将水凝胶冷冻干燥得到相应气凝胶,采用XRD测试样品晶型结构。

[0052] 吸附性能测试方法:将0.15g复合水凝胶(含水量90wt%)放入锥形瓶中,加入50ml 30mg P/L KH₂PO₄溶液,在恒温振荡器中进行吸附,吸附时间24h,吸附温度25℃,吸附结束后测定上清液残余磷酸盐浓度C_e。具体测试方法根据GBT11893-1989。

[0053] 吸附剂吸附容量计算公式:

$$[0054] \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

[0055] 其中,C₀和C_e分别为溶液初始和平衡时磷酸盐浓度(mg/L);V为磷酸盐溶液体积(L);m为加入吸附剂绝干质量(g)。

[0056] 实施例1

[0057] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0058] (1) 球形再生纤维素水凝胶(RC)制备

[0059] 将4g棉浆粕分散于100g LiOH/尿素/H₂O(质量比8/12/80)溶液中,-20℃冷冻24h后高速机械搅拌溶解,并离心脱泡(4℃,8 000r/min,8min);采用悬浮滴定法将所得溶液逐滴滴入浓度为5%硫酸凝固浴中,用水反复洗涤得到球形纤维素水凝胶;随后用丙酮置换得到丙酮凝胶;

[0060] (2) 马来酸酐改性再生纤维素水凝胶(MAH-RC)的制备

[0061] 将马来酸酐溶解在少量丙酮中,加入再生纤维素丙酮凝胶,磁力搅拌下加热至65℃,待丙酮充分挥发后加入吡啶,反应一定时间;用丙酮和水反复洗涤产物以除去未反应单体,得到马来酸酐改性再生纤维素水凝胶(MAH-RC);具体参数设定如表1所示:

[0062] (3) 改性再生纤维素/nano-La(OH)₃复合水凝胶(MAH-RC/nano-La(OH)₃)制备

[0063] 将5g(含水量90wt%)的MAH-RC水凝胶浸泡在40mL一定浓度La(NO₃)₃·6H₂O溶液中12h,并不断搅拌,取出后用去离子水冲洗3次,随后将其置于40mL浓度为0.5mol/L的NaOH溶液中静置12h,静置结束后用去离子水洗涤至中性;分别配置浓度0.05、0.1、0.2、0.4、0.6mol/L的La(NO₃)₃·6H₂O水溶液,得到复合水凝胶依次记作MRC-0.05La,MRC-0.1La,MRC-0.2La,MRC-0.4La,MRC-0.6La。

[0064] 步骤(2)中不同的参数设置得到的产物进行取代度检测,具体测试结果如下表1所示:

[0065] 表1反应条件对MAH-RC取代度的影响

| 反应条件 | | 取代度 |
|-----------------|---------|-------|
| 丙酮凝胶与马来酸酐的质量比 | 1: 1 | 0.42 |
| | 3: 1 | 0.59 |
| | 5: 1 | 0.69 |
| | 7: 1 | 0.69 |
| | 9: 1 | 0.69 |
| [0066] 反应时间 (h) | 1 | 0.35 |
| | 2 | 0.58 |
| | 3 | 0.69 |
| | 4 | 0.695 |
| | 5 | 0.695 |
| 马来酸酐与吡啶的质量比 | 1: 0.01 | 0.38 |
| | 1: 0.03 | 0.57 |
| | 1: 0.05 | 0.69 |
| | 1: 0.07 | 0.65 |
| | 1: 0.09 | 0.62 |

[0067] 表1为马来酸酐用量、反应时间及催化剂用量对得到的马来酸酐改性再生纤维素取代度的影响,从中可以看出:增加马来酸酐用量及延长反应时间有利于酯化反应正向进行,因而取代度显著增加,但由于纤维素分子链上可反应活性羟基数目一定,因而取代度达到一定极限后基本不变。随着催化剂用量增加,取代度先增后降,这是由于催化剂氮原子上未共用电子对能接受酯化改性产生的 H^+ ,促进反应正向进行;但其加入过多会导致体系黏度过大,不利于分子间有效碰撞。

[0068] 图1为MAH-RC及不同镧负载量MAH-RC/ $La(OH)_3$ 的XRD衍射图。各MAH-RC/ $La(OH)_3$ 复合材料中均出现 $La(OH)_3$ 特征峰,其衍射峰位置与标准卡片JCPDS No.83-2034一致,说明成功在纤维素孔洞内原位生成六方相 $La(OH)_3$ 。随着前驱液 La^{3+} 浓度增加,复合材料内 $La(OH)_3$ 各衍射峰强度比值出现变化(如 I_{100}/I_{101} 逐渐减小, I -纤维素衍射峰强度),最终与无模板直接沉淀得到 $La(OH)_3$ 相一致,这是由于 La^{3+} 浓度较低时,大部分 La^{3+} 依靠静电作用吸附在MAH-RC羟基与羧基上,纳米纤维骨架会影响晶核生长方向及不同晶面生长速度;随着 La^{3+} 浓度增加,MAH-RC难以对过量 La^{3+} 产生有效静电吸附,纤维骨架对晶体生长的控制作用减弱甚至消失。采用Scherrer公式计算复合材料内 $La(OH)_3$ 纳米粒子平均晶粒尺寸,依次为15.7、14.3、12.6、11.8、10.8nm,略微降低,这是因为随着镧离子浓度增加,形成晶核所需自由能势垒下降,溶液中形成的晶核数量增加,因而晶粒尺寸会有所下降。

[0069] 图2为不同镧负载量的MAH-RC/ $La(OH)_3$ 气凝胶横截面SEM图。由图2可知,当前驱液浓度较低时(0.05、0.1mol/L),原位生成的 $La(OH)_3$ 以微球的形式均匀附着在纳米纤维表面,其平均粒径20nm,且粒径分布较窄;当 La^{3+} 浓度增加到0.2mol/L,逐渐生成 $La(OH)_3$ 纳米片,其通过氢键相互作用吸附在纳米纤维骨架上,直观表现为部分纤维表面变得粗糙,且直

径略微增大,此时分散仍较为均匀且比表面积较高;当前驱液浓度进一步增大(0.4、0.6mol/L),再生纤维素孔洞结构逐渐被填充, $\text{La}(\text{OH})_3$ 粒子团聚明显。

[0070] 图3为在初始磷浓度20mg P/L, $T=25^\circ\text{C}$, pH值=7, 固液比(以加入吸附剂的绝干质量为基准)为0.5g/L的条件下,研究各MAH-RC/nano- $\text{La}(\text{OH})_3$ 除磷能力。由于空白MAH-RC不具备磷酸盐吸附能力,因而吸附剂是通过在其孔隙结构内原位制备的纳米氢氧化镧实现对磷酸盐的吸附。随着前驱液 La^{3+} 浓度增加,复合材料内原位生成的纳米氢氧化镧含量逐渐增加,因而从图中观察到复合材料吸附容量(mg(P)/g(MRC-La))随着前驱液 La^{3+} 浓度增加而显著增加;然而当 La^{3+} 浓度从0.4mol/L提升到0.6mol/L时,其磷酸盐吸附量反而下降,说明氢氧化镧利用效率降低。为直观评估 $\text{La}(\text{OH})_3$ 利用效率,通过计算转化得到单位质量 $\text{La}(\text{OH})_3$ 吸附容量(mg(P)/g($\text{La}(\text{OH})_3$)),发现其呈逐渐下降趋势,这是由于随着前驱液 La^{3+} 浓度增加,原位生成的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 由球形转变为棒状,之后甚至开始团聚,比表面积逐渐下降,不利于对磷酸盐有效吸附。前驱液 La^{3+} 浓度为0.2mol/L时,复合材料整体具有较高的磷酸盐吸附能力(30.0mg P/g MRC-La),且纳米氢氧化镧在纤维素基体内分布均匀,未出现明显团聚。

[0071] 实施例2

[0072] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0073] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同;

[0074] 将15g马来酸酐溶解在10g丙酮中,加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶,65℃加热搅拌,待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺,反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性,取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL浓度为0.2mol/L的硝酸镧水溶液12h,之后取出用去离子水冲洗表面3次,将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h,取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂,置于水中保存。

[0075] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。

[0076] 实施例3

[0077] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0078] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同;

[0079] 将25g马来酸酐溶解在10g丙酮中,加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶,65℃加热搅拌,待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺,反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性,取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL浓度为0.2mol/L的硝酸镧水溶液12h,之后取出用去离子水冲洗表面3次,将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h,取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂,置于水中保存。

[0080] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。

[0081] 实施例4

[0082] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0083] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同;

[0084] 将35g马来酸酐溶解在10g丙酮中,加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶,65℃加热搅拌,待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺,反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性,取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL 0.2mol/L硝酸镧水溶液12h,之后取出用去离子水冲洗表面3次,将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h,取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂,置于水中保存。

- [0085] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。
- [0086] 实施例5
- [0087] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0088] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同;
- [0089] 将25g马来酸酐溶解在10g丙酮中,加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶,65℃加热搅拌,待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺,反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性,取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL 0.2mol/L硝酸钨水溶液12h,之后取出用去离子水冲洗表面3次,将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h,取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂,置于水中保存。
- [0090] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。
- [0091] 实施例6
- [0092] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0093] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同;
- [0094] 将25g马来酸酐溶解在10g丙酮中,加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶,65℃加热搅拌,待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺,反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性,取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL浓度为0.2mol/L的硝酸镨水溶液12h,之后取出用去离子水冲洗表面3次,将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h,取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂,置于水中保存。
- [0095] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。
- [0096] 实施例7
- [0097] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0098] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同;
- [0099] 将25g马来酸酐溶解在10g丙酮中,加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶,65℃加热搅拌,待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺,反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性,取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL浓度为0.05mol/L的硝酸镧水溶液12h,之后取出用去离子水冲洗表面3次,将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h,取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂,置于水中保存。
- [0100] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。
- [0101] 实施例8
- [0102] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0103] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同;
- [0104] 将25g马来酸酐溶解在10g丙酮中,加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶,65℃加热搅拌,待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺,反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性,取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL浓度为0.1mol/L的硝酸镧水溶液12h,之后取出用去离子水冲洗表面3次,将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h,取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂,置于水中保存。
- [0105] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。
- [0106] 实施例9
- [0107] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0108] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同；

[0109] 将25g马来酸酐溶解在10g丙酮中，加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶，65℃加热搅拌，待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺，反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性，取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL浓度为0.4mol/L的硝酸镧水溶液12h，之后取出用去离子水冲洗表面3次，将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h，取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂，置于水中保存。

[0110] 本实施例复合除磷吸附剂的吸附容量数据见表2。

[0111] 实施例10

[0112] 一种改性纤维素基除磷吸附剂的制备方法，包括以下步骤：

[0113] 再生纤维素丙酮凝胶的制备与实施例1相同；

[0114] 将25g马来酸酐溶解在10g丙酮中，加入干重为5g的再生纤维素丙酮凝胶，65℃加热搅拌，待丙酮充分挥发后加入0.75g催化剂三乙胺，反应3h。用去离子水反复洗涤产物至中性，取0.5g改性后再生纤维素水凝胶将其浸泡在40mL浓度为0.6mol/L的硝酸镧水溶液12h，之后取出用去离子水冲洗表面3次，将其转入40mL浓度为0.5mol/L的KOH溶液静置24h，取出后用水洗涤至中性即得到吸附剂，置于水中保存。

[0115] 性能测试结果见表2：

[0116] 表2实施例2-10中吸附除磷剂性能测试结果

| 吸附剂 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 吸附容量 (mg/g) | 22.5 | 27.6 | 27.6 | 26.8 | 27.2 | 10.8 | 17.8 | 42.0 | 42.5 |

[0118] 同等条件下，空白再生纤维素除磷吸附容量为0.1mg/g。

[0119] 实施例2、3、4之间区别在于采用不同质量马来酸酐对再生纤维素载体进行改性，其取代度逐渐增加，因而引入羧基含量递增，即对稀土离子吸附能力提高，因而负载的纳米氢氧化物含量逐渐增加。纤维素为载体，其对磷酸盐吸附容量几乎忽略不计，因而认为吸附剂是通过其内部原位生成的纳米氢氧化物实现对磷酸盐吸附，因而其吸附容量逐渐增加。

[0120] 实施例3、5、6区别在于所负载的稀土种类不一样，由于实验采用的前驱液中稀土离子浓度均控制在0.2mol/L，且其余实验步骤完全相同，因而负载的稀土纳米粒子含量基本接近。该变量是为了选择出对磷酸盐亲和力较好的一种稀土氢氧化物，结果证明稀土种类影响差别不大。

[0121] 实施例3、7、8、9、10使用稀土镧，区别在于前驱液镧离子浓度不同，通过改变前驱液镧浓度得到不同氢氧化物负载量的吸附剂，因而磷酸盐吸附容量差别较大。

[0122] 综上所述，改性再生纤维素负载纳米稀土氢氧化物除磷吸附剂具有较高的磷酸盐吸附容量。

[0123] 虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

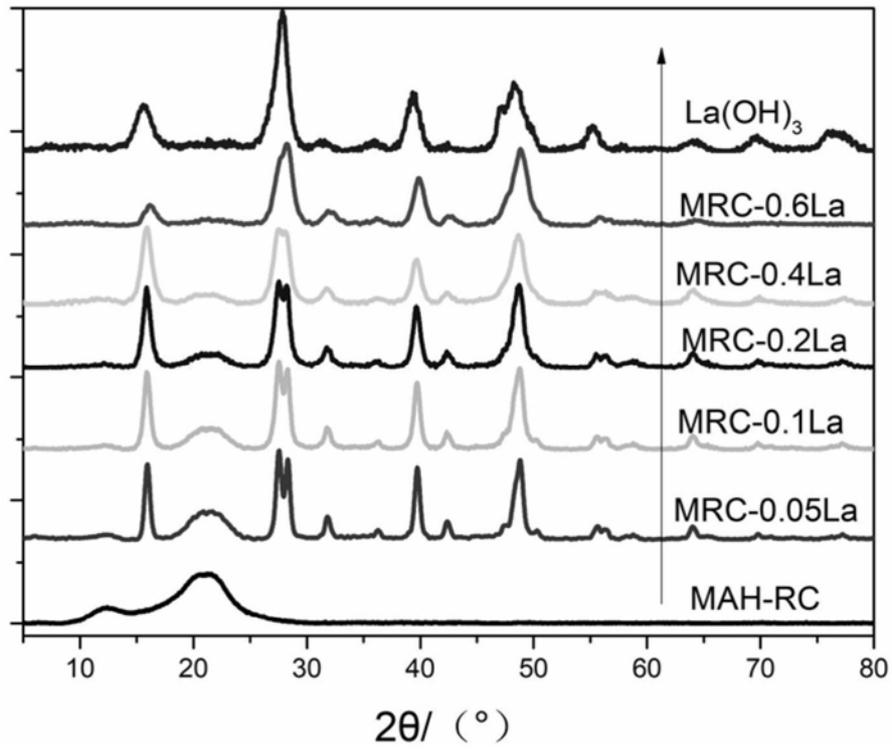


图1

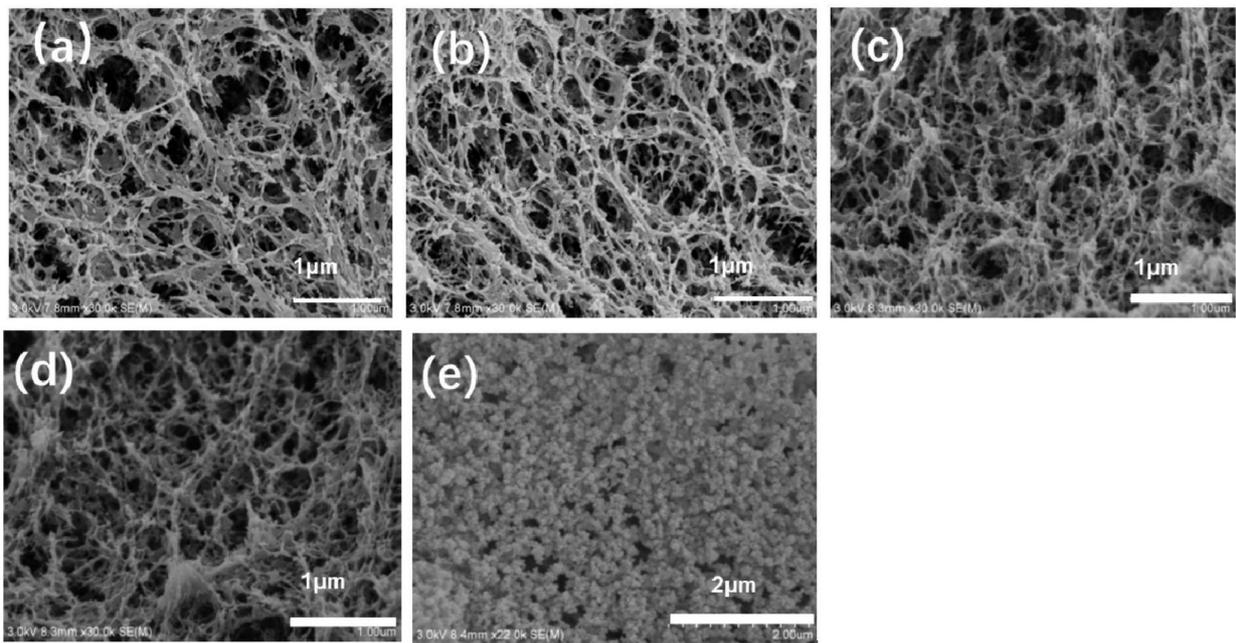


图2

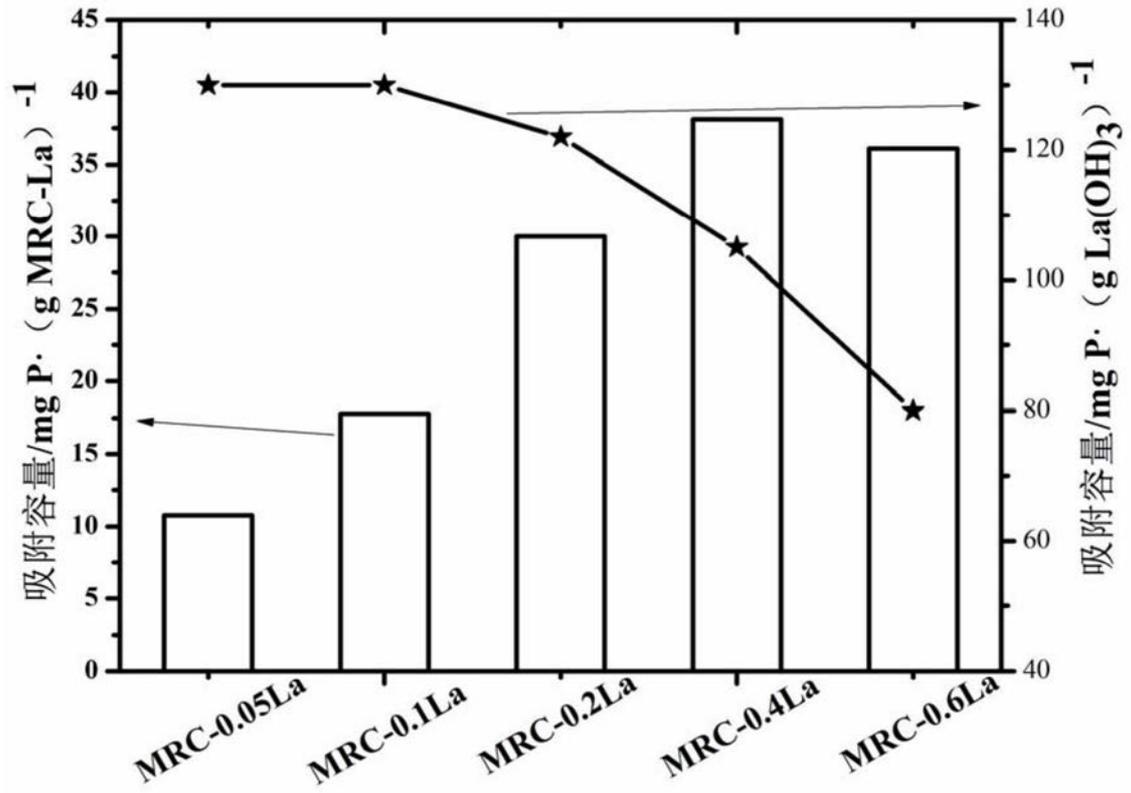


图3