



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107583624 A

(43)申请公布日 2018.01.16

(21)申请号 201711053787.8

C02F 1/28(2006.01)

(22)申请日 2017.10.31

C02F 101/30(2006.01)

(71)申请人 南京林业大学

地址 210037 江苏省南京市玄武区龙蟠路
159号

(72)发明人 陈荣平 勇强 虞磊 黄曹兴
赖晨欢

(74)专利代理机构 南京申云知识产权代理事务
所(普通合伙) 32274

代理人 邱兴天

(51)Int.Cl.

B01J 20/24(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

B01J 13/02(2006.01)

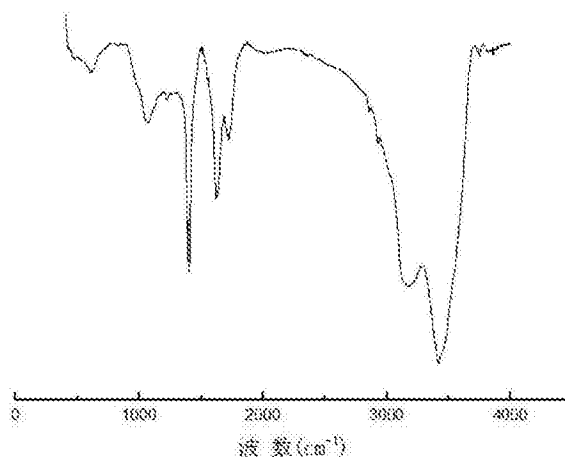
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球及其制备方法和应用;所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球(GA)是直径为2~3mm的凝胶状小球,是一种阳离子型吸附剂,可以吸附水中阳离子型污染物。本发明的GA微球,试验证实其对废水中的阳离子染料有很好的吸附性能,操作方便,便于收集回收,并且具有很高的循环利用率,因此在吸附和水处理领域中均具有广泛的用途,具有很好的实用性。



1. 一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球,其特征在于:是直径为2~3mm的凝胶状小球,带负电,氧化石墨烯、海藻酸钠的质量比为20~30:1~2。

2. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球,其特征在于:所述的氧化石墨烯、海藻酸钠的质量比为20:1。

3. 权利要求1所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球的制备方法,其特征在于,步骤如下:

1) 取5g石墨粉和2.5g硝酸钠,置于冰水浴中,加入115mL浓硫酸;取15g高锰酸钾,搅拌分次加入反应体系,控温在30-32℃反应;分次滴加水,并以此使体系升温至 95 ± 3 ℃左右,加入50mL的30%的过氧化氢, 60 ± 2 ℃下反应,反应完成后,倒出上清液,抽滤反应物,5%盐酸冲洗,得产物氧化石墨烯;

2) 配海藻酸钠溶液,与氧化石墨烯共溶于溶液中超声震荡,海藻酸钠溶液与氧化石墨烯的质量比为20~30:1~2;

3) 配2~3%氯化钙溶液作为凝固浴,将超声振荡好的上述氧化石墨烯/海藻酸钠凝胶液用针管打入凝固浴中,得到凝胶球;

4) 将凝胶球置于戊二醛溶液中浸泡,超纯水水洗后即得产物氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球。

4. 根据权利要求3所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球,其特征在于:所述的氧化石墨烯、海藻酸钠的质量比为20:1。

5. 权利要求1或2所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球作为吸附剂的应用。

6. 权利要求1或2所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球在染料吸附中的应用。

7. 权利要求1或2所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球在水处理中的应用。

一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子复合材料技术领域,特别涉及石墨烯类吸附材料的合成及在水处理技术领域的应用,具体涉及一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球(GA)及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 染料废水的违规排放造成的水体污染问题,一直以来都受到国内外学者的广泛关注。我国每年大约有6~7吨的印染废水排放到水体中,严重影响了饮用水安全,染料排放到水体中会抑制水生植物的光合作用,甚至分解生成毒性更大的芳香胺,严重危害生态系统和人类健康。因此,研究水体中染料的去除有着很重要的环保意义。现在有很多种处理水体中染料的方法,比如吸附、絮凝、化学氧化、电化学氧化和光催化氧化等技术。吸附技术在这些技术中呈现了很多优点,其处理速度快,污染物残留浓度低,可回收利用,操作方便,是一种很好的处理此类废水的方法。

[0003] 吸附法的核心为吸附剂,常见的吸附剂包括活性炭、离子交换树脂和硅胶等,这些吸附剂有很长的应用历史,但存在着成本高,不易降解和容易产生二次污染等不足。近年来涌现出天然高分子吸附剂和纳米碳吸附剂以及这些材料的复合吸附剂,它们具有吸附效率高,速度快,二次污染小的特点,具有广阔的应用前景,其中纳米碳吸附剂以其高比表面积,高吸附效率尤为受人关注。石墨烯是一种性能优异的纳米碳材料,其化学前体氧化石墨烯(GO)由于具有高的比表面积和丰富的官能团等特点,十分有利于吸附水体中污染物,但由于氧化石墨烯是纳米材料,不方便收集和回收,因此使用起来操作不方便。

发明内容

[0004] 发明目的:针对现有吸附剂开发技术中存在的吸附效率低和难回收等问题,本发明的目的是提供一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球吸附剂,将吸附性能优异的纳米级氧化石墨烯用海藻酸钠固定合成凝胶状氧化石墨烯/海藻酸钠微球吸附剂(GA),此吸附材料对废水中的阳离子染料有很高的去除效率,操作方便,且具有很高的回收利用率,满足实际应用需求。本发明的另一目的是提供一种上述一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球的制备方法。本发明还有一目的是提供上述一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球的用途。

[0005] 技术方案:为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球,是直径为2~3mm的凝胶状小球,带负电,氧化石墨烯、海藻酸钠的质量比为20~30:1~2。

[0007] 所述的氧化石墨烯、海藻酸钠的质量比为20:1。

[0008] 所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球的制备方法,步骤如下:

[0009] 1)取5g石墨粉和2.5g硝酸钠,置于冰水浴中,加入115mL浓硫酸;取15g高锰酸钾,搅拌分次加入反应体系,控温在30-32℃反应;分次滴加水,并以此使体系升温至95±3℃左右,加入50mL的30%的过氧化氢,60±2℃下反应,反应完成后,倒出上清液,抽滤反应物,

5% 盐酸冲洗,得产物氧化石墨烯;

[0010] 2) 配海藻酸钠溶液,与氧化石墨烯共溶于溶液中超声震荡,海藻酸钠溶液与氧化石墨烯的质量比为20~30:1~2;

[0011] 3) 配2~3%氯化钙溶液作为凝固浴,将超声震荡好的上述氧化石墨烯/海藻酸钠凝胶液用针管打入凝固浴中,得到凝胶球;

[0012] 4) 将凝胶球置于戊二醛溶液中浸泡,超纯水水洗后即得产物氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球。

[0013] 所述的氧化石墨烯、海藻酸钠的质量比为20:1。

[0014] 所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球作为吸附剂的应用。

[0015] 所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球在染料吸附中的应用。

[0016] 所述的氧化石墨烯/海藻酸钠复合微球在水处理中的应用。

[0017] 海藻酸钠是天然高分子材料,具有生物可降解性,生物相容性好,来源广泛等优点,石墨烯及其化学前体氧化石墨烯由于具有高比表面积以及表面官能团丰富等特点,十分有利于吸附水体中不同污染物,是一种具有广泛应用潜力的新型吸附材料,本发明为了解决石墨烯类吸附材料在吸附过程中操作方便和快速分离问题,用海藻酸钠来固定氧化石墨烯,合成氧化石墨烯和海藻酸钠的复合微球(GA),从而能解决石墨烯作为吸附剂在使用操作过程中的分离和收集的问题,拓宽石墨烯类材料在环保领域的应用。

[0018] 有益效果:与现有技术相比,本发明的GA小球,操作使用方便,对其吸附性能研究发现对去除废水中的阳离子染料方面有很高的去除效率,并且具有很高的回收利用率,因此在吸附和水处理领域中均具有广泛的用途,具有很好的实用性。

附图说明

[0019] 图1是GA的红外谱图;

[0020] 图2是GA的zeta电位图;

[0021] 图3是GA对染料结晶紫吸附的pH依赖性结果图;

[0022] 图4是GA不同温度下的吸附动力学图;

[0023] 图5是GA不同温度下的吸附等温线图;

[0024] 图6是GA的循环利用图。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明作更进一步的说明。

[0026] 实施例1

[0027] GA的制备,步骤如下:

[0028] 1) 氧化石墨烯(GO)的制备:称取5g石墨粉和2.5g硝酸钠,置于冰水浴中,加入115mL浓硫酸;称取15g高锰酸钾,搅拌分次加入反应体系,将控温在30-32℃左右,反应1h;分次滴加230mL水,并以此使体系升温至95℃左右,加入50mL的30%的过氧化氢,60±3℃下反应2h,反应完成后,倒出上清液,抽滤反应物,5%盐酸冲洗,滤饼烘干即得产物氧化石墨烯。

[0029] 2) 配海藻酸钠和氧化石墨烯共存于200ml体系的溶液中超声震荡,海藻酸钠和氧

化石石墨烯的质量比为(20~30):(1~2),优选为20:1和15:1。

[0030] 3) 配2~3% (质量百分浓度)氯化钙溶液200mL作为凝固浴,将超声振荡好的上述氧化石墨烯/海藻酸钠凝胶液用针管打入凝固浴中,得到凝胶球。

[0031] 4) 将凝胶球置于戊二醛溶液中浸泡24h,超纯水水洗后即得产物GA。

[0032] 对所制备的GA进行物理和化学表征,具体如下:

[0033] GA的红外谱图如图1所示,可以发现,在3200-3500 cm^{-1} 处为O-H的伸缩振动峰,在1723、1620和1063 cm^{-1} 处分别是C=O的伸缩振动峰、C=C的伸缩振动峰和C-O的伸缩振动峰。

[0034] GA微球的Zeta电位图如图2所示,由图可见,GA在pH为1~10之间都带负电,说明GA是阴离子型吸附剂,可以吸附阳离子型物质。

[0035] 实施例2GA对亚甲基蓝染料的吸附性能

[0036] 药品:石墨,硫酸,盐酸,氯化钙,海藻酸钠,亚甲基蓝,药品均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

[0037] 亚甲基蓝的浓度用紫外可见分光光度计在662nm处测吸光度。

[0038] 吸附量 q 的计算用公式:

$$[0039] \quad q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

[0040] 式中, C_0 和 C_e 分别是吸附前和吸附平衡时的亚甲基蓝溶液的浓度; V 是溶液体积, m 是GA吸附剂的质量。

[0041] pH值对吸附的影响实验是在室温进行的。亚甲基蓝溶液的初始浓度定为500mg/L,溶液pH值用稀盐酸和氢氧化钠分别从1调至10,将每份调好pH值的染料溶液各加入0.08g GA,摇床震荡5小时,达到吸附平衡。测出每个pH下的吸附前后亚甲基蓝浓度值,再算出各个pH下的吸附量。

[0042] 由图3可以看出GA对亚甲基蓝的吸附过程受pH影响很大,当pH>6时,对亚甲基蓝的吸附量最大可达到250mg/g;在pH小于4时,吸附量很小,这是由于当pH低于4时,由于GA表面阴离子基团的质子化作用使得其对阳离子亚甲基蓝的吸附性能减弱。

[0043] 吸附动力学实验在pH值为7的条件下进行,0.5克GA吸附剂置于500mL亚甲基蓝溶液中磁力搅拌,每隔一分钟用移液枪取出1mL溶液测此时此刻的瞬时亚甲蓝溶液浓度,并且每次取样后同时补充1mL蒸馏水到溶液中去。由每个时刻的溶液中亚甲基蓝的浓度,从而计算出每个瞬时GA对亚甲基蓝的吸附量,得出吸附随时间变化的关系,画出三个温度下的吸附动力学线。

[0044] 由图4吸附动力学图可以看出,GA对亚甲基蓝的吸附大概能在4小时内达到吸附平衡,最大吸附量达到250mg/g,说明合成的GA微球吸附剂有很好的实际应用价值。表1动力学模型表明,准二级动力学模型的 R^2 值为0.99明显高于准一级动力学模型,并且由准二级动力学模型计算出来的吸附量 q_e 的理论值最接近于实验值,所以此吸附反应遵守准二级动力学模型。

[0045] 表1吸附动力学模型拟合

[0046]

T(K)	准一级动力学模型				准二级动力学模型				内扩散模型		
	$q_{e,exp}$	k_1	$q_{e,cal}$	R^2	k_2	$q_{e,cal}$	R^2	k_p	C	R^2	
298	194.4	9.77	68.7	0.91	0.004	234	0.99	7.89	52.4	0.864	
	5	6		3	84		2				
308	241.9	16.8	120.1	0.96	0.003	250	0.99	15.51	-8.42	0.936	
	3	6		2	45		8				
318	261.2	12.9	88.1	0.97	0.003	265	0.99	11.74	70.55	0.951	
	7	8		8	3		8				

[0047] 吸附等温实验也是在pH为7的环境中进行,从10mg/L到400mg/L配置亚甲基蓝浓度系列,0.08克吸附剂分别置于上述不同浓度的80mL溶液中,在25℃、35℃、45℃摇床中震荡,然后测出吸附后溶液中亚甲基蓝的浓度,从而计算出每个起始浓度下GA对亚甲基蓝的吸附量,得出起始浓度和吸附量的关系,画出三个温度下的吸附等温线。等温数据用于Langmuir和Freundlich模型的拟合,实验结果证明Langmuir模型最适合本吸附实验,表明此吸附过程主要为单分子层吸附(图5、表2)。

[0048] 表2吸附等温模型拟合

[0049]

等温模型	参数	温度 (K)		
		298	308	318
Langmuir	$q_m(mg/g)$	202.84	265.96	280.112
	$b(L/mg)$	0.081	0.044	0.0717
	R^2	0.997	0.993	0.993
Freundlich	K_f	2.28	4.126	0.146
	n	0.339	2.25	0.946
	R^2	0.919	0.156	0.727

[0050] 吸附剂再生循环实验:饱和吸附亚甲基蓝之后的吸附剂GA在pH<2.0的强酸性水溶液中再生,将再生的吸附剂再应用于下一轮的吸附。图6为GA吸附剂的循环再生利用图,GA吸附后解吸再生处理,再重新吸附亚甲基蓝,为一个循环周期,通过5个周期的循环,表明再生后的GA微球对亚甲基蓝的吸附量基本保持不变,这说明此吸附剂使用有很好的实际应用价值。

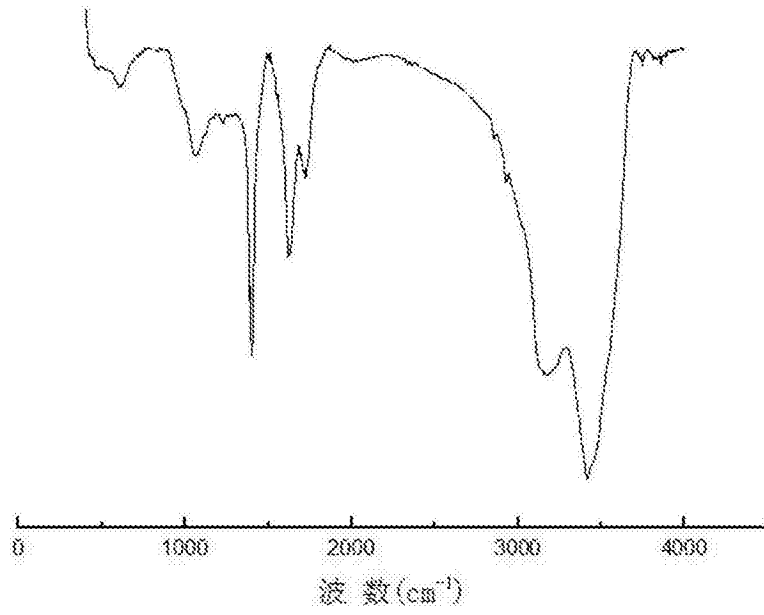


图1

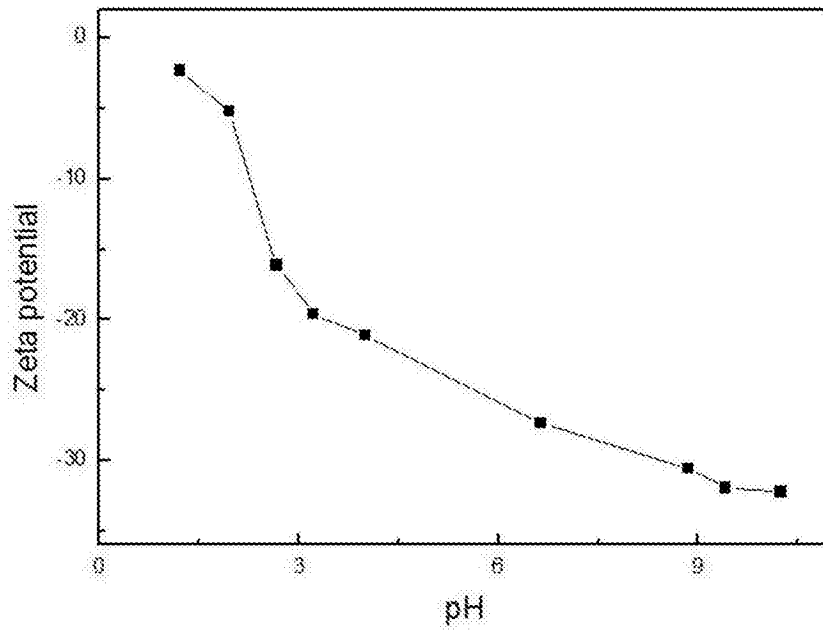


图2

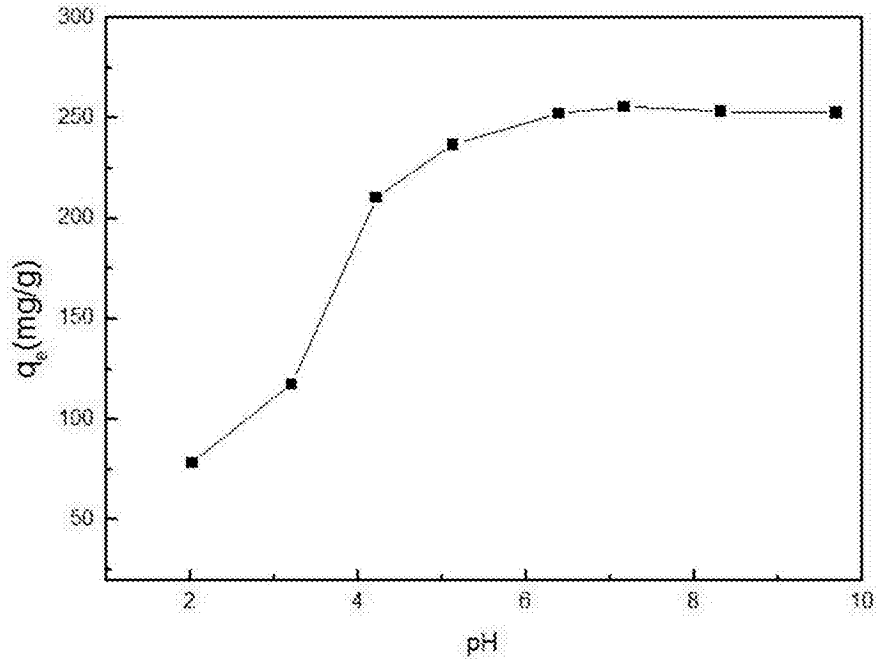


图3

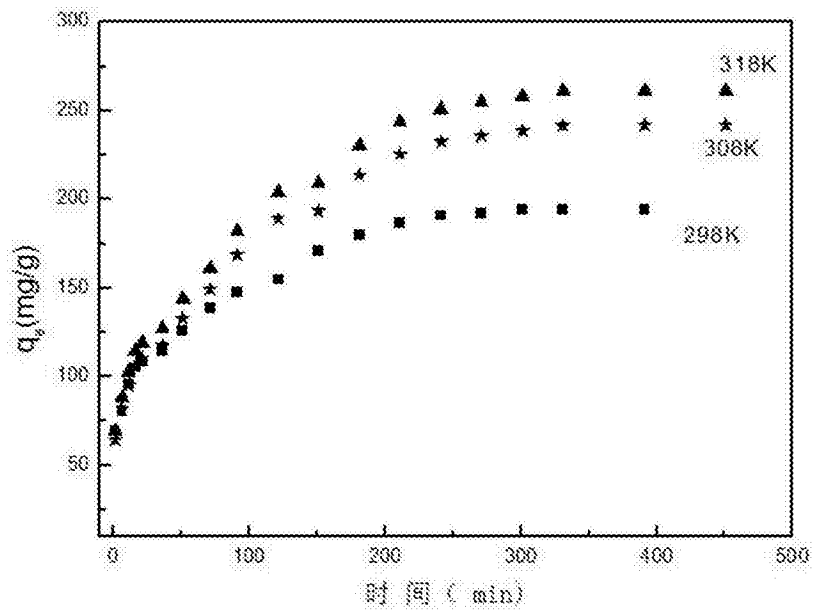


图4

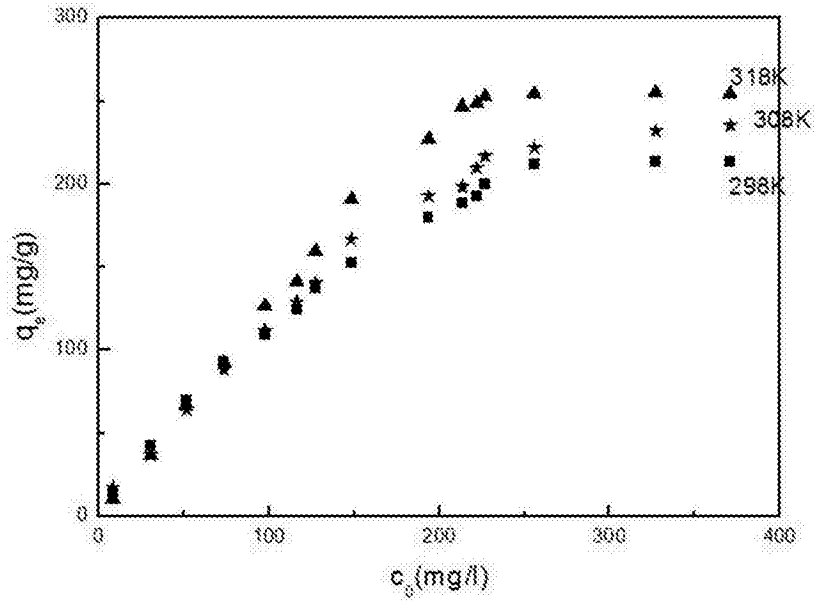


图5

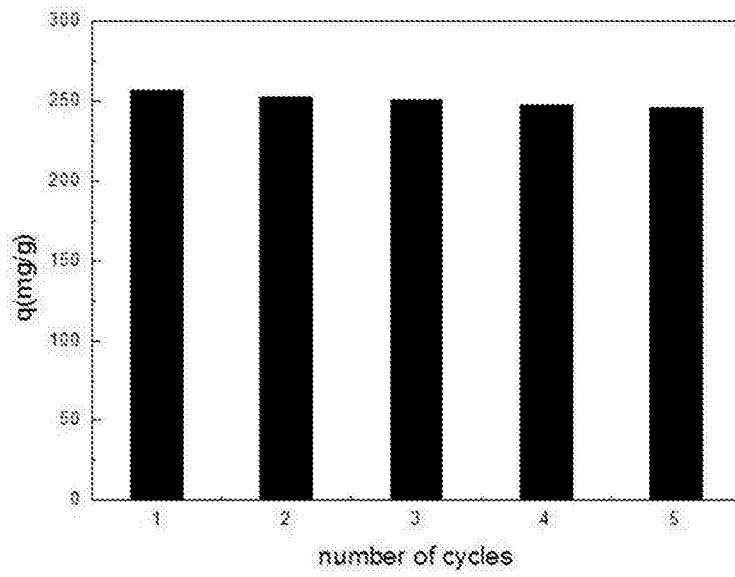


图6