



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110479212 B

(45) 授权公告日 2022.04.01

(21) 申请号 201910862573.8

(22) 申请日 2019.09.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110479212 A

(43) 申请公布日 2019.11.22

(73) 专利权人 苏州科技大学
地址 215009 江苏省苏州市高新区科锐路1号

(72) 发明人 许晓毅 王斌 姚学文 吴玮
唐慧 陆振飞 刘孟秋 周航
朱甜

(74) 专利代理机构 北京挺立专利事务所(普通合伙) 11265
代理人 沃赵新

(51) Int.Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

C02F 101/36 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2013337365 A1, 2013.12.19

CN 102773075 A, 2012.11.14

KR 20140075261 A, 2014.06.19

CN 1948148 A, 2007.04.18

CN 107973287 A, 2018.05.01

CN 107311139 A, 2017.11.03

CN 104828802 A, 2015.08.12

CN 103706328 A, 2014.04.09

CN 103301809 A, 2013.09.18

CN 105289500 A, 2016.02.03

Wanping Guo等.Ordered mesostructured carbon templated by SBA-16 silica.

《Carbon》.2005,第43卷(第11期),2423-2426.

Dongyuan Zhao等.Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures.《Journal of the American Chemical Society》.1998,第120卷(第24期), 6024-6036. (续)

审查员 李非儿

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

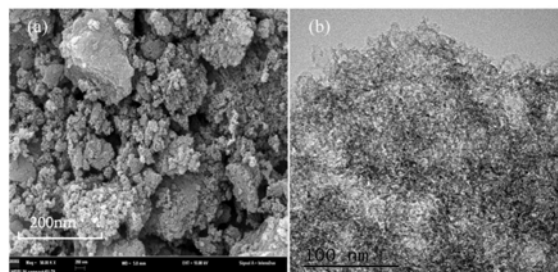
(54) 发明名称

一种无序介孔碳吸附材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种无序介孔碳吸附材料的制备方法及其应用,属于吸附材料技术领域。本发明通过选择F127作为表面活性剂,硅酸四乙酯作为模板剂,葡萄糖作为碳源前驱物,首先通过水热反应使硅酸四乙酯在F127表面水解缩聚,然后煅烧去除F127后形成介孔硅,再将葡萄糖填充到介孔硅的孔道中,经碳化及除硅处理后即可得到无序介孔碳,本发明制备方法简单,制备得到的无序介孔碳比表面积大,表面具有-OH、-COOH

等丰富的官能团,在适宜的反应条件下,能够实现对典型抗生素与重金属的高效吸附。



[接上页]

(56) 对比文件

Liangliang Ji等. Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons.《Environmental Science & Technology》.2010,第44卷(第08期),3116-3122.

BingChao等. Effect of carbon precursors and pore expanding reagent on ordered mesoporous carbon for resorcinol

removal.《Journal of Water Process Engineering》.2017,第17卷256-263.

BinWang等. Highly efficient adsorption of three antibiotics from aqueous solutions using glucose-based mesoporous carbon.《Applied Surface Science》.2020,第528卷147048.

石磊等. 无外加酸体系中A1SBA-15为模板,有序介孔炭材料CMK-3的合成与表征.《新型炭材料》.2014,第29卷(第06期),515-521.

1. 一种无序介孔碳吸附材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将2g三嵌段共聚物F127溶解于60mL去离子水中,然后向F127溶液中依次滴入10mL浓盐酸和4~5mL硅酸四乙酯,40℃下搅拌24h,然后于140~150℃条件下水热反应24h,反应结束后冷却形成白色膏状物,离心洗涤且烘干后将产物移入空气管式炉焙烧12h,冷却至室温后研磨过筛得白色晶体;

(2) 将1g白色晶体和1.5g葡萄糖溶解于去离子水中,在搅拌状态下向其中滴入80μL浓H₂SO₄,在100~110℃反应6~8h后再在150~160℃下反应6~8h,反应结束后冷却、研磨、过筛得棕色粉末,然后将棕色粉末置于氮气管式炉焙烧6~7h,冷却至室温得黑色粉末;

(3) 将黑色粉末加入NaOH溶液中,在85~100℃下搅拌反应3h,离心洗涤且干燥后得无序介孔碳吸附材料;

步骤(1)中所述的空气管式炉的升温速率为10~15℃/min;

步骤(2)中所述的氮气管式炉的升温速率10~15℃/min,氮气流速为50ml/min。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述的NaOH溶液是将NaOH溶解于乙醇水溶液中配制而成,其中,每1L乙醇水溶液中溶解有1molNaOH,乙醇水溶液中乙醇与水的质量比为1:1。

3. 采用权利要求1或2所述方法制备的无序介孔碳吸附材料。

4. 如权利要求3所述的无序介孔碳吸附材料在去除水体中重金属离子或抗生素的应用,其特征在于,步骤为:将无序介孔碳吸附材料加入到含重金属离子或抗生素的水溶液中,然后在pH为4~6,温度为15~35℃的条件下进行水浴振荡吸附。

5. 如权利要求4所述的应用,其特征在于,所述的无序介孔碳吸附材料在水溶液中的添加量为0.25~0.5g/L,含重金属离子或抗生素的水溶液中重金属离子或抗生素的浓度为20~40mg/L。

6. 如权利要求4所述的应用,其特征在于,所述振荡吸附的时间为2h。

7. 如权利要求4所述的应用,其特征在于,所述重金属离子为Pb离子或Cu离子。

8. 如权利要求4所述的应用,其特征在于,所述抗生素为环丙沙星、四环素、磺胺嘧啶中的任意一种或几种混合。

一种无序介孔碳吸附材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种吸附材料的制备方法,具体涉及一种无序介孔碳吸附材料的制备方法,属于吸附材料技术领域。

背景技术

[0002] 抗生素和重金属广泛存在于各种工农业废水中,其具有高毒性、致癌性、持久性和生物富集性,严重危害着生态环境和人体健康。因此,去除水体中抗生素和重金属这两类难降解污染物受到了国内外的广泛关注。

[0003] 目前去除水体中抗生素的方法主要有生物降解、高级氧化、光降解、吸附、离子交换等,去除水体中重金属的方法主要有离子交换法、化学沉淀法、氧化还原法和吸附法等。吸附法因具有高效快速、成本低廉、简便易行、适用性广等优势,成为当前相关研究开展的热点课题。

[0004] 介孔碳材料是由结构导向剂和前驱体在分子水平上自由组装而成的一种新型纳米结构材料,具有巨大的比表面面积及独特的介孔结构,广泛应用于气体分离,工业催化,生物医药,能源等诸多方面。但目前关于介孔碳材料在水体污染物吸附去除方面的报道多集中于有序介孔碳材料,一般一种有序介孔碳材料只对某一类污染物具有高效吸附特性,且为了获得理想的吸附效果,往往需要对有序介孔碳进行改性,这将增加介孔碳吸附材料制备过程中操作的复杂性。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的问题,本发明提供一种无序介孔碳吸附材料的制备方法及其应用,本发明制备方法简单,制备得到的无序介孔碳对水体中的抗生素或重金属均具有高效吸附性。

[0006] 为实现以上技术目的,本发明的技术方案是:

[0007] 一种无序介孔碳吸附材料的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 将2g三嵌段共聚物F127溶解于60mL去离子水中,然后向F127溶液中依次滴入10mL浓盐酸和4~5mL硅酸四乙酯,40℃下搅拌24h,然后于140~150℃条件下水热反应24h,反应结束后冷却形成白色膏状物,离心洗涤且烘干后将产物移入空气管式炉焙烧12h,冷却至室温后研磨过筛得白色晶体;

[0009] (2) 将1g白色晶体和1.5g葡萄糖溶解于去离子水中,在搅拌状态下向其中滴入80μL浓H₂SO₄,在100~110℃反应6~8h后再在150~160℃下反应6~8h,反应结束后冷却、研磨、过筛得棕色粉末,然后将棕色粉末置于氮气管式炉焙烧6~7h,冷却至室温得黑色粉末;

[0010] (3) 将黑色粉末加入NaOH溶液中,在85~100℃下搅拌反应3h,离心洗涤且干燥后得无序介孔碳吸附材料。

[0011] 优选地,步骤(1)中所述的空气管式炉的升温速率为10~15℃/min。

[0012] 优选地,步骤(2)中所述的氮气管式炉的升温速率10~15℃/min,氮气流速为

50ml/min。

[0013] 优选地,步骤(3)中所述的NaOH溶液是将NaOH溶解于乙醇水溶液中配制而成,其中,每1L乙醇水溶液中溶解有1molNaOH,乙醇水溶液中乙醇与水的质量比为1:1。

[0014] 采用上述方法制备的无序介孔碳吸附材料。

[0015] 上述无序介孔碳吸附材料在去除水体中重金属离子或抗生素的应用,步骤为:将无序介孔碳吸附材料加入到含重金属离子或抗生素的水溶液中,然后在pH为4~6,温度为15~35℃的条件下进行振荡吸附。

[0016] 优选地,所述的无序介孔碳吸附材料在水溶液中的添加量为0.25~0.5g/L,含重金属离子或抗生素的水溶液中重金属离子或抗生素的浓度为20~40mg/L。

[0017] 优选地,所述振荡吸附的时间为2h。

[0018] 优选地,所述重金属离子为Pb离子或Cu离子。

[0019] 优选地,所述抗生素为环丙沙星、四环素、磺胺嘧啶中的任意一种或几种混合。

[0020] 从以上描述可以看出,本发明具备以下优点:

[0021] 1. 本发明通过选择F127作为表面活性剂,硅酸四乙酯作为模板剂,葡萄糖作为碳源前驱物,首先通过水热反应使硅酸四乙酯在F127表面水解缩聚,然后煅烧去除F127后形成介孔硅,再将葡萄糖填充到介孔硅的孔道中,经碳化及除硅处理后即可得到无序介孔碳,本发明制备方法简单,制备得到的无序介孔碳比表面积大,表面具有-OH、-COOH等丰富的官能团,在适宜的反应条件下,能够实现对典型抗生素与重金属的高效吸附,其中,无序介孔碳对环丙沙星、四环素、磺胺嘧啶三种典型抗生素的去除率可分别达97%、97%和96%,平衡饱和吸附量可分别达112、165和115mg/g,无序介孔碳对重金属离子Pb和Cu的去除率可分别达95.74%和75.32%,平衡饱和吸附量可分别达80.19和30.32mg/g

附图说明

[0022] 图1为实施例1中制备的无序介孔碳的SEM(a)和TEM(b)图。

[0023] 图2为实施例1中制备的无序介孔碳的XRD图,图中MS为介孔硅,MCG为葡萄糖基介孔碳。

[0024] 图3为实施例1中制备的无序介孔碳的BET比表面积分析和孔径分布图。

[0025] 图4为实施例1、2、3中无序介孔碳对水中抗生素吸附动力学图,图中CIP为环丙沙星,TC为四环素,SDZ为磺胺嘧啶。

[0026] 图5为实施例1、2、3中无序介孔碳对抗生素吸附前后的傅里叶红外光谱(FITR)图,图中MCG为葡萄糖基介孔碳,MCG+TC为吸附四环素后的葡萄糖基介孔碳,MCG+CIP为吸附环丙沙星后的葡萄糖基介孔碳,MCG+SDZ为吸附磺胺嘧啶后的葡萄糖基介孔碳。

具体实施方式

[0027] 下面通过实施例子,进一步阐述本发明的特点,但不对本发明的权利要求做任何限定。

[0028] 实施例1:

[0029] 一种无序介孔碳吸附材料的制备方法,包括如下步骤:

[0030] (1) 将2g三嵌段共聚物F127溶解于60mL去离子水中,然后向F127溶液中依次滴入

10mL浓盐酸和4.5mL硅酸四乙酯,40℃下搅拌24h,然后于145℃下水热反应24h,反应结束后冷却形成白色膏状物,在3000r/min转速下离心然后用去离子水将产物洗涤至中性,并在60℃烘箱烘干后将其移入空气管式炉焙烧12h,其中,空气管式炉的升温速率为10℃/min,焙烧完成后冷却至室温,研磨过筛得白色晶体;

[0031] (2) 将1g白色晶体和1.5g葡萄糖溶解于去离子水中,在搅拌状态下向其中滴入80μL浓H₂SO₄,在105℃反应7h后再在155℃下反应7h,反应结束后冷却、研磨、过筛得棕色粉末,然后将棕色粉末置于氮气管式炉焙烧6.5h,其中,氮气管式炉的升温速率10℃/min,氮气流速为50ml/min,焙烧完成后冷却至室温得黑色粉末;

[0032] (3) 将黑色粉末加入NaOH乙醇水溶液中,其中,NaOH的浓度为1mol/L,乙醇与水的质量比为1:1,在90℃下搅拌反应3h,离心洗涤至沉淀物至中性,重复上述操作1次后于60℃烘箱烘干,得无序介孔碳吸附材料。

[0033] 采用场发射扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)等手段对无序介孔碳进行表征,结果分别如图1和图2所示。由图1可知,介孔碳表面粗糙,其孔道呈无序结构;介孔碳的吸附脱附曲线(如图3所示)属于IUPAC分类中的IV型、H1滞后环型。根据Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算出无序介孔碳的比表面积为1129.71±14.00m²/g,平均孔径为8.668nm,总孔体积为1.884cm³/g,为典型介孔材料。

[0034] 称取0.01g上述制备的介孔碳吸附材料于50mL玻璃瓶中,然后向玻璃瓶中加入40mL初始浓度为30mg/L,pH为6的环丙沙星水溶液,然后在25℃下进行无序介孔碳吸附抗生素的动力学实验,计算平衡吸附量,结果如图4所示。由图4可以看到,无序介孔碳对环丙沙星的吸附速率快,13min内对环丙沙星的去除效率可达90%以上,120min内对环丙沙星吸附达到平衡。平衡时,环丙沙星的去除率为97%,平衡吸附量为112mg/g。

[0035] 采用傅里叶红外光谱仪对吸附环丙沙星前后的无序介孔碳进行红外光谱分析,如图5所示。在3724cm⁻¹区域内对应的是-OH的对称性伸缩振动;1749cm⁻¹处和1523cm⁻¹对应C=O-中羰基伸缩振动;1039cm⁻¹处为Si-O-C伸缩振动。

[0036] 实施例2:

[0037] 采用与实施例1相同的方法制备介孔碳吸附材料,称取0.01g制备的介孔碳吸附材料于50mL玻璃瓶中,然后向玻璃瓶中加入40mL初始浓度为40mg/L,pH为6的四环素水溶液,然后在25℃下进行无序介孔碳吸附抗生素的动力学实验,计算平衡吸附量,结果如图4所示。由图4可以看到,无序介孔碳对四环素的吸附速率快,13min内对四环素的去除效率可达90%以上,120min内对四环素吸附达到平衡。平衡时,四环素的去除率为97%,平衡吸附量为165mg/g。

[0038] 采用傅里叶红外光谱仪对吸附四环素前后的无序介孔碳进行红外光谱分析,如图5所示。在3724cm⁻¹区域内对应的是-OH的对称性伸缩振动;1749cm⁻¹处和1523cm⁻¹对应C=O-中羰基伸缩振动;1039cm⁻¹处为Si-O-C伸缩振动。

[0039] 实施例3:

[0040] 采用与实施例1相同的方法制备介孔碳吸附材料,称取0.01g制备的介孔碳吸附材料于50mL玻璃瓶中,然后向玻璃瓶中加入40mL初始浓度为30mg/L,pH为4的磺胺嘧啶水溶液,然后在25℃下进行无序介孔碳吸附抗生素的动力学实验,计算平衡吸附量,结果如图4

所示。由图4可以看到,无序介孔碳对磺胺嘧啶的吸附速率快,13min内对磺胺嘧啶的去除效率可达90%以上,120min内对磺胺嘧啶吸附达到平衡。平衡时,磺胺嘧啶的去除率为96%,平衡吸附量为115mg/g。

[0041] 采用傅里叶红外光谱仪对吸附磺胺嘧啶前后的无序介孔碳进行红外光谱分析,如图5所示。在 3724cm^{-1} 区域内对应的是-OH的对称性伸缩振动; 1749cm^{-1} 处和 1523cm^{-1} 对应C=O-中羰基伸缩振动; 1039cm^{-1} 处为Si-O-C伸缩振动。

[0042] 实施例4:

[0043] 采用与实施例1相同的方法制备介孔碳吸附材料,称取0.01g制备的介孔碳吸附材料于50mL玻璃瓶中,然后向玻璃瓶中加入40mL Pb离子初始浓度为20mg/L, pH为4的硝酸铅水溶液,然后在25℃下进行无序介孔碳吸附重金属的动力学实验,计算平衡吸附量。结果表明,本发明介孔碳吸附材料对重金属离子Pb吸附效率高,120min内达到吸附平衡,平衡时,Pb离子的去除率为95.74%,平衡吸附量为80.19mg/g。

[0044] 实施例5:

[0045] 采用与实施例1相同的方法制备介孔碳吸附材料,称取0.02g制备的介孔碳吸附材料于50mL玻璃瓶中,然后向玻璃瓶中加入40mL Cu离子初始浓度为20mg/L, pH为5的硝酸铜水溶液,然后在25℃下进行无序介孔碳吸附重金属的动力学实验,计算平衡吸附量。结果表明,本发明介孔碳吸附材料对重金属离子Cu吸附效率高,120min内达到吸附平衡,平衡时,Cu离子的去除率为75.32%,平衡吸附量为30.32mg/g。

[0046] 可以理解的是,以上关于本发明的具体描述,仅用于说明本发明而并非受限于本发明实施例所描述的技术方案。本领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换,以达到相同的技术效果;只要满足使用需要,都在本发明的保护范围之内。

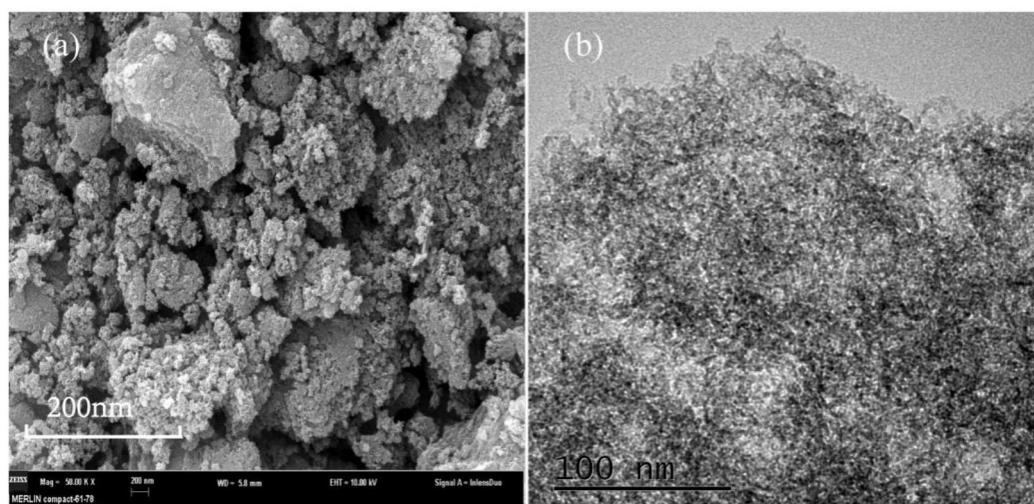


图1

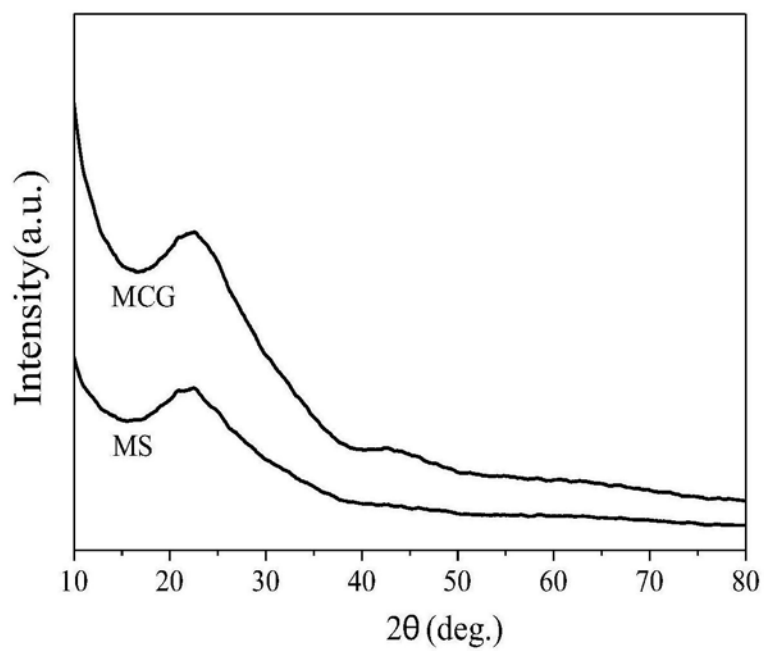


图2

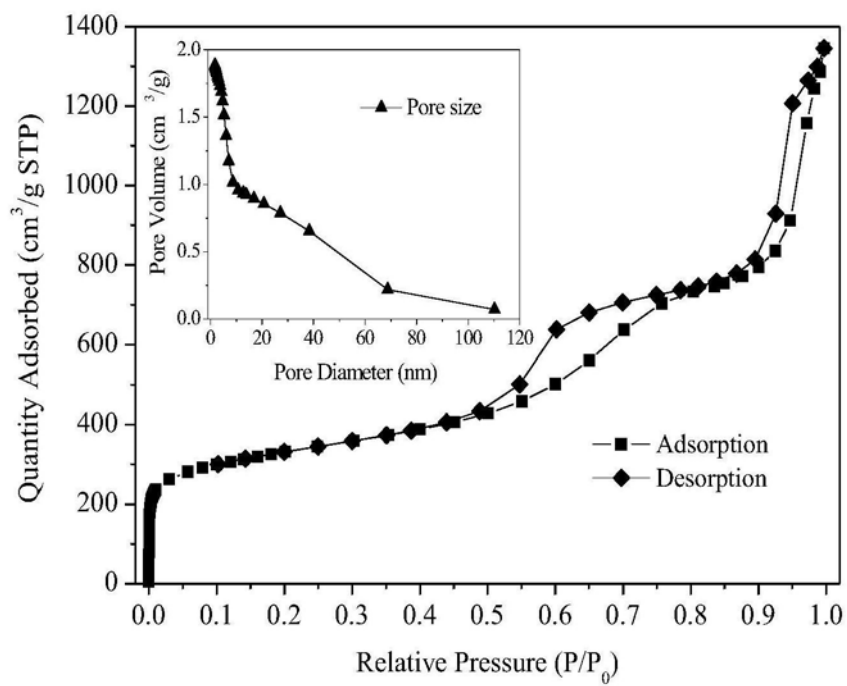


图3

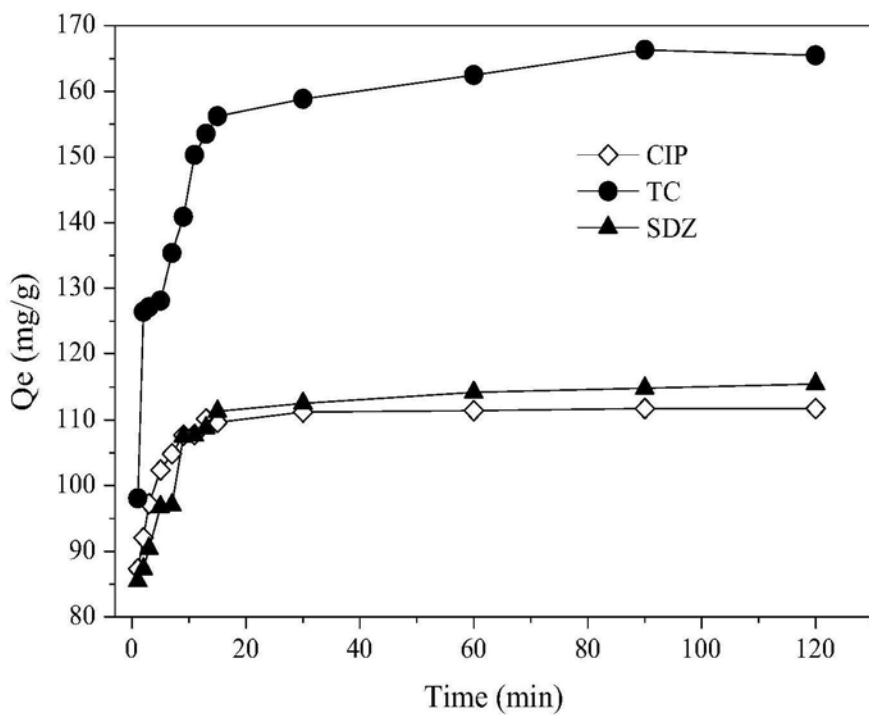


图4

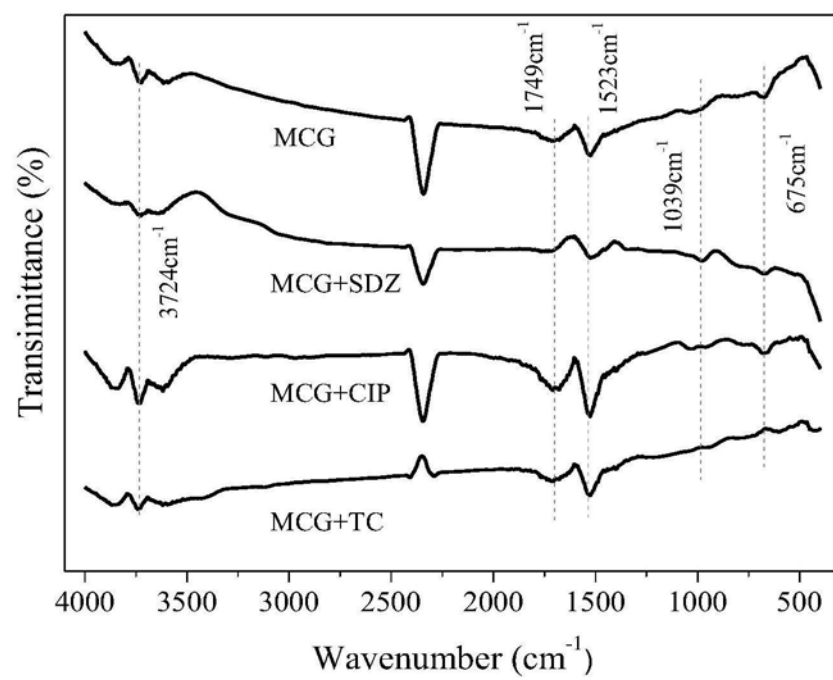


图5