



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104773802 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201510127753.3

审查员 陈琳

(22)申请日 2015.03.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104773802 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(73)专利权人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市宁夏路308号青岛大学

(72)发明人 杨晓霞 李延辉 杜秋菊 邢明杰  
王宗花

(74)专利代理机构 北京和信华成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

(51)Int.Cl.

C02F 1/52(2006.01)

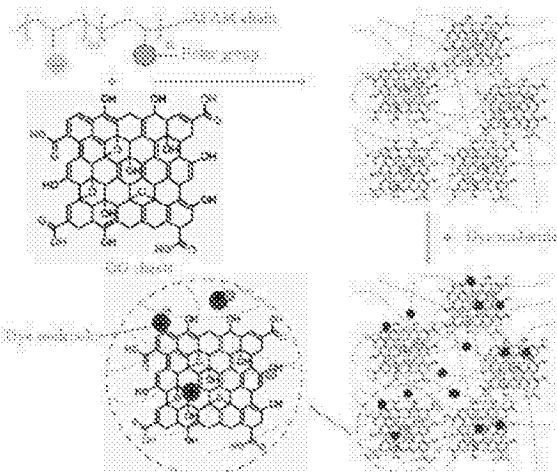
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶及其制备方法

(57)摘要

一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶及其制备方法，通过微波辐照、真空冷冻干燥法将有机高分子絮凝剂与石墨烯基材料复合，制备出有机高分子絮凝剂与氧化石墨烯复合气凝胶，此气凝胶再经过还原处理，得到有机高分子絮凝剂与石墨烯复合气凝胶。制得的气凝胶材料兼具有机高分子絮凝剂、石墨烯和气凝胶材料的共同优点，表现为表面活性基团多、比表面积大，而且结构疏松和孔洞结构丰富，应用于污水处理，效果远较单纯的高分子絮凝剂优异。制备过程简单、易于操作。



1. 一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:包括步骤:
  - 1) 在温度25~30℃下,将氧化石墨烯加入聚丙烯酰胺稀溶液中,轻微搅拌后静置形成悬浮的聚丙烯酰胺/氧化石墨烯胶状絮凝物;
  - 2) 将步骤1)制备的混合溶液经微波辐照加热后,装入密封袋,放入冰箱冷冻;
  - 3) 将步骤2)得到的冻硬的混合物放入真空冷冻干燥机干燥,待完全干后,制得絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶;
  - 4) 将步骤3)得到的絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶经过水合肼还原处理,得到絮凝剂复合石墨烯气凝胶。
2. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中聚丙烯酰胺稀溶液质量分数为0.1%~1%。
3. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中,氧化石墨烯占絮凝物总重量的10%~30%。
4. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中,加热时间为5~30秒。
5. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤3)中干燥条件为:真空度:10Pa;冷阱盘管温度:-50℃。
6. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤4)中还原温度为100℃,时间为6~10小时。
7. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述的聚丙烯酰胺为非离子聚丙烯酰胺、阴离子聚丙烯酰胺、阳离子聚丙烯酰胺和两性型聚丙烯酰胺中的一种。
8. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述的聚丙烯酰胺稀溶液的质量分数为0.5%~1%。
9. 根据权利要求1所述的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法,其特征在于:所述的絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶中氧化石墨烯含量为10%~50%。
10. 一种通过权利要求1~9任一项所述的方法制备的高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶。

## 一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料科学领域,具体涉及一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着工业化和城市化的发展,大量含有有害污染物的废水产生并被排放到自然水体当中。由于工业废水中存在的这些污染物很难被生物体降解并对生物体表现出很高的毒性,会对受纳水体产生严重破坏,因此必须对其进行有效的去除。传统的污水处理方法虽然对工业废水有一定的净化作用,但是很难使处理水达到日益严格的污水排放标准。因此,探求处理工业废水的有效方法已成为世界范围内水处理领域亟待解决的热点研究课题。吸附法是通过吸附剂自身特点(比表面积大和多孔结构)或者吸附剂表面活性基团与吸附质的键合作用的水净化处理工艺,操作简单、应用前景广泛。各种吸附剂如晶体矿物,烟灰,生物材料,硅胶,锯末,水果壳,活性炭等已被开发和用于去除水中的微污染物。但有限的吸附容量限制了这些吸附剂的应用。因此,人们一直在寻求具有更大吸附容量、更有效的新型吸附材料。

[0003] 絮凝过程是污水处理工艺中不可缺少的关键环节,絮凝剂在目前污水处理领域应用最为广泛。絮凝剂的品种繁多,从低分子到高分子,从单一型到复合型,按其化学成分可分为:无机盐类絮凝剂、有机高分子絮凝剂和微生物絮凝剂。无机絮凝剂虽然价格便宜,但对人类健康和生态环境会产生不利影响;微生物絮凝剂虽然具有安全无害且易生物降解的特性,但由于其主要成分是微生物菌体或其次级代谢产物,利用微生物技术,进行发酵、提取、精制而成,限于条件及技术的限制,还不能大面积应用于污水处理。此外,传统的絮凝剂的吸附容量较小,对吸附污水中较大的颗粒较为有效,难以除去污水中的微污染物。因此,人们一直在寻求具有更大吸附容量、更有效的新型吸附材料。

[0004] 有机高分子絮凝剂具有用量少,浮渣产量少,絮凝能力强、效果好,絮体容易分离等优点。有机高分子絮凝剂大分子带有大量-COO-、-NH-、-SO<sub>3</sub>、-OH等活性基团,分子量高,具有链状、环状等多种结构。吸附机理一是有机高分子链固定在不同的颗粒表面上,在各颗粒之间架桥交联,使颗粒形成聚集体而沉降。二是絮凝剂中带有正(负)电性的基团,能够中和水中带有负(正)电性难于分离的颗粒,降低其电势,并利用聚合性质使得这些颗粒集中,形成絮状混凝沉淀。聚丙烯酰胺是最主要的有机高分子絮凝剂,按离子特性分可分为非离子、阴离子、阳离子和两性型四种类型,广泛应用于各种废水处理以及污泥脱水处理中。但是传统的有机高分子絮凝剂应用于污水处理,主要是制备成稀溶液,直接应用于水处理,絮凝效果是有限的。

[0005] 石墨烯具有独特的二维结构,理论比表面积高达2600m<sup>2</sup>/g,这种结构使其具有良好的吸附性,用其作为吸附剂去除水中污染物的研究也已展开。研究发现石墨烯和氧化石墨烯对亚甲基蓝、阳离子红、碱性品红和苯酚等都具有优异的吸附能力。然而,其作为吸附剂在水处理中的实际应用还面临着许多亟待解决的问题:首先是石墨烯及氧化石墨烯尺寸

微小,又易分散于水中,用做吸附剂吸附水中污染物后,难以从水中去除,从而带来二次污染问题。其次是如何进一步提高石墨烯基复合材料的比表面积和孔洞结构。为了解决这些问题,研究人员将石墨烯、氧化石墨烯与其它化合物复合,制备成膜、小球、纤维,以便吸附后容易去除。然而这些方式多依靠其它化合物包裹着石墨烯而成型,使得石墨烯在复合物中含量下降,并且被包裹在复合物中央,从而造成石墨烯比表面积大的优势表现不出来,进而使得吸附性能下降。科研人员也研究了通过引入特定表面活性官能团,或者通过技术手段提高石墨烯基复合材料的比表面积和孔洞结构,来获得更好的吸附效果。

## 发明内容

[0006] 本发明的针对传统的絮凝剂具有的对人类健康和生态环境有害、吸附容量有限、絮凝剂用量大、絮凝能力差的缺点而提供的一种高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶,该复合絮凝剂气凝胶具有用量少,浮渣产量少,絮凝能力强、效果好、吸附后容易去除的特点。

[0007] 另一个目的是针对石墨烯尺寸微小,吸附污染物后难以从水中去除的问题,本发明同时提供了上述高吸附性能的复合絮凝剂气凝胶的制备方法。该方法将有机高分子絮凝剂与石墨烯基材料复合,引入特定表面活性官能团,提高石墨烯基复合材料的比表面积和孔洞结构,具有表面活性基团多、比表面积大、结构疏松和孔洞结构丰富的优点。

[0008] 本发明的实现方法如下:

[0009] 本发明采用新型成型方式,运用微波辐照法、真空冷冻干燥法制备出有机高分子絮凝剂与氧化石墨烯复合气凝胶,此气凝胶再经过还原处理,可以得到有机高分子絮凝剂与石墨烯复合气凝胶。制得的气凝胶材料兼具有机高分子絮凝剂、石墨烯和气凝胶材料的共同优点,表现为表面活性基团多、比表面积大,而且结构疏松和孔洞结构丰富,应用于水处理,效果远较单纯的高分子絮凝剂优异。

[0010] 本发明制备过程是先将聚丙烯酰胺溶于水,制备成稀溶液,再将氧化石墨烯加入其中;接下来将制备的混合溶液微波辐照较短时间后,装入密封袋,放入冰箱冷冻;最后将冻硬的混合物放入真空冷冻干燥机干燥后就制得絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶。此气凝胶再经过还原处理,可以得到絮凝剂复合石墨烯气凝胶。

[0011] 所述的聚丙烯酰胺(PAM)为水溶性高分子聚合物,具有良好的絮凝性,可以降低液体之间的磨擦阻力,按离子特性分可分为非离子、阴离子、阳离子和两性型四种类型。如阴离子聚丙烯酰胺(APAM)适用于浓度较高的带正电荷的无机悬浮物,以及直径较大悬浮粒子(0.01~1mm),特别是对水的PH值为中性或碱性的污水处理效果最好;聚丙烯酰胺阳离子型适用于带负电荷、含有机物质的悬浮物;聚丙烯酰胺非离子型适用于有机、无机混合状态的悬浮物分离,溶液呈酸性或中性;聚丙烯酰胺两性离子型适用于悬浮物性质及PH值变化不定的污水处理。本发明将聚丙烯酰胺(PAM)溶于去离子水,制备成质量分数为0.1%~1%的稀溶液。

[0012] 所述的氧化石墨烯是一种性能优异的新型碳材料,具有较高的比表面积和表面丰富的官能团。本发明将氧化石墨烯加入聚丙烯酰胺稀溶液中,经过轻微搅拌后,静置24小时,形成悬浮的聚丙烯酰胺/氧化石墨烯胶状絮凝物,其中氧化石墨烯含量10%~50%。

[0013] 所述的微波辐照处理是将制备的聚丙烯酰胺/氧化石墨烯胶状絮凝物放入微波炉(海尔MW-2070M型)中,在一定功率条件下,微波辐照加热5~30秒,过滤去掉残液,将胶状絮

凝物装入密封袋,放入冰箱冷冻24小时。

[0014] 所述的真空冷冻干燥处理是将上述冻硬的混合物放入真空冷冻干燥机干燥后就制得絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶。其中真空冷冻干燥机的型号为FD-1-50, 真空度为10Pa; 冷阱盘管温度为-50℃。

[0015] 最后,该气凝胶再经过水合肼还原处理,还原温度为100℃,时间为6~10小时左右,得到絮凝剂复合石墨烯气凝胶。

[0016] 发明原理:本发明将聚丙烯酰胺与氧化石墨烯复合制备出的气凝胶,应用于废水中污染物的吸附。作用机理与“桥联作用”、“电荷中和”和“表面吸附”等理论的协同作用相关。有机高分子絮凝剂与氧化石墨烯间产生“架桥”现象,形成一种比较稳定的交联网络结构。真空冷冻干燥法在真空条件下使复合物中的水分不经液态直接升华成气态,原来水分子所占的部位形成一个个孔洞。染料分子容易通过这些孔洞,深入到复合材料内部,借助离子键、氢键和范德华力的作用,与含有亲水活性基团的聚丙烯酰胺、氧化石墨烯形成一种三维网状结构而沉淀下来。

[0017] 另外实验证明氧化石墨烯含量在20%~50%的不同气凝胶,对碱性品红的吸附效果却非常相近,因此我们确定复合气凝胶中氧化石墨烯含量不必太大。综合考虑,我们确定质量分数为0.5%的聚丙烯酰胺复合氧化石墨烯,制备复合气凝胶(氧化石墨烯含量20%),既保证了材料的成型,又大大降低了氧化石墨烯所致的成本。此气凝胶再经过还原处理,可以得到絮凝剂复合石墨烯气凝胶。此种制备方法既使得石墨烯固定在絮凝剂上成型,又并不破坏石墨烯的表面形态;还便于获得结构疏松、孔洞丰富的复合材料;另外过程简单、易于操作、成本低廉。

[0018] 本发明将阴离子聚丙烯酰胺与氧化石墨烯复合制备出的气凝胶,应用于碱性品红染料的吸附。作用机理与“桥联作用”、“电荷中和”和“表面吸附”等理论的协同作用相关。有机高分子絮凝剂与氧化石墨烯间产生“架桥”现象,形成一种比较稳定的交联网络结构。真空冷冻干燥法在真空条件下使复合物中的水分不经液态直接升华成气态,原来水分子所占的部位形成一个个孔洞。染料分子容易通过这些孔洞,深入到复合材料内部,借助离子键、氢键和范德华力等作用,与含有亲水活性基团的阴离子聚酰胺、氧化石墨烯形成一种三维网状结构而沉淀下来。

[0019] 本发明具有以下技术效果:

[0020] 第一 采用了新型成型方法,制备出了新型复合絮凝剂气凝胶。此气凝胶材料兼具絮凝剂与石墨烯基材料的共同优点。经过试验,其对污水中的较大颗粒和微污染物均具有优异的吸附效果。另外制备过程简单、易于操作。

[0021] 第二 石墨烯、氧化石墨烯被固定在絮凝剂上,没有了对水体的二次污染问题。另外石墨烯材料的表面形态没有得到破坏。

[0022] 第三 制备的气凝胶结构疏松,孔洞丰富,易于污染物渗透至气凝胶内部,与絮凝剂、石墨烯或氧化石墨烯充分接触与反应,保证了制备的材料是一种吸附容量更大、吸附效率更高的吸附剂。

[0023] 第四 按照本发明的方法和步骤,可以制备对某类染料具有选择吸附性的特定材料。实际应用中依据废水性质不同来合理选择聚丙烯酰胺种类,可以更为有效解决废水处理难题。

## 附图说明

[0024] 图1是阴离子聚丙烯酰胺(APAM)、氧化石墨烯(GO)与染料分子(Dye molecules)结合示意图。

## 具体实施方式

[0025] 下面的实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

### [0026] 实施例1

[0027] 先将阴离子聚丙烯酰胺2g溶于去离子水,制备成质量分数为0.5%的稀溶液,再将氧化石墨烯0.5g加入其中,经过轻微搅拌后,静置24小时,形成悬浮的聚丙烯酰胺/氧化石墨烯胶状絮凝物;接下来将制备的混合物经普通微波炉(品牌:海尔;型号:MW-2070M;火力:中火)微波辐照较短时间10秒后,过滤去掉残液,将胶状絮凝物装入密封袋,放入冰箱冷冻24小时;最后将冻硬的混合物放入真空冷冻干燥机(型号:FD-1-50;真空度:10Pa;冷阱盘管温度:-50℃)干燥后就制得絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶,其中氧化石墨烯含量20%。

[0028] 将上述方法获得的絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶25mg加入到50mL浓度为400mg/L的碱性品红溶液中,最大吸附容量达到1034.25mg/g,远远超越传统吸附剂。

### [0029] 实施例2

[0030] 先将阴离子聚丙烯酰胺2g溶于去离子水,制备成质量分数为0.75%的稀溶液,再将氧化石墨烯0.25g加入其中,经过轻微搅拌后,静置24小时,形成悬浮的聚丙烯酰胺/氧化石墨烯胶状絮凝物;接下来将制备的混合物经普通微波炉(品牌:海尔;型号:MW-2070M;火力:中火)微波辐照较短时间5秒后,过滤去掉残液,将胶状絮凝物装入密封袋,放入冰箱冷冻24小时;最后将冻硬的混合物放入真空冷冻干燥机(型号:FD-1-50;真空度:10Pa;冷阱盘管温度:-50℃)干燥后就制得絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶,其中氧化石墨烯含量11%。最后,将制得的絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶进行还原处理,得到絮凝剂复合石墨烯气凝胶。

[0031] 将上述方法获得的絮凝剂复合石墨烯气凝胶25mg加入到50mL浓度为200mg/L的刚果红溶液中,最大吸附容量达到260mg/g,超越了绝大部分传统吸附剂。

### [0032] 实施例3

[0033] 先将阴离子聚丙烯酰胺2g溶于去离子水,制备成质量分数为1%的稀溶液,再将氧化石墨烯0.75g加入其中,经过轻微搅拌后,静置24小时,形成悬浮的聚丙烯酰胺/氧化石墨烯胶状絮凝物;接下来将制备的混合物经普通微波炉(品牌:海尔;型号:MW-2070M;火力:中火)微波辐照较短时间20秒后,过滤去掉残液,将胶状絮凝物装入密封袋,放入冰箱冷冻24小时;最后将冻硬的混合物放入真空冷冻干燥机(型号:FD-1-50;真空度:10Pa;冷阱盘管温度:-50℃)干燥后就制得絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶,其中氧化石墨烯含量27%。

[0034] 将上述方法获得的絮凝剂复合氧化石墨烯气凝胶25mg加入到100mL浓度为200mg/L的亚甲基蓝溶液中,最大吸附容量达到485mg/g,超越了绝大部分传统吸附剂。

[0035] 实际应用中依据废水性质不同来合理选择聚丙烯酰胺种类,可以更为有效解决废水处理难题。例如将阴离子聚丙烯酰胺与氧化石墨烯复合制备出的气凝胶,可以应用于阳离子染料的吸附。此种制备方法既维持了氧化石墨烯的表面形态,还便于成型;具有气凝胶

材料结构疏松、孔洞丰富的特点；另外制备过程简单、易于重复操作、成本低廉。

[0036] 进行了阴离子聚丙烯酰胺/氧化石墨烯复合气凝胶对碱性品红染料的组吸附实验。在浓度为100~400mg/L的碱性品红溶液中加入25mg气凝胶吸附剂，来测试初始浓度对吸附的影响；在50mL浓度为400mg/L的碱性品红溶液中加入5~65mg吸附剂来测试吸附剂量对吸附的影响；为了测试初始PH值对吸附的影响，25mg吸附剂加入到50mL浓度为400mg/L的碱性品红溶液中进行实验；温度、反应时间等参数。为了测试温度对吸附的影响，25mg吸附剂加入到50mL浓度为100~400mg/L的碱性品红溶液中，在0, 20, and 40℃分别进行实验。实验结果复合Langmuir等温吸附模型，根据该模型计算的最大吸附容量达到1034.25mg/g，远超传统吸附剂。如表1所示：

吸附剂	吸附容量(mg/g)
Sodium sulfite modified cation-exchange resin	127.0
Mn(II) modified Zizania latifolia activated carbons	238.10
AC/ferrospinel composite	101
Bottom ash [0037]	6.39
Deoiled soya	12.03
Industrial sludges	70.4
Jalshakti®	11.7
Carbonaceous phenol-formaldehyde resins	317.5
APAM /GO aerogels	1034.25 (本研究)

[0038] 除此之外，阴离子聚丙烯酰胺与氧化石墨烯复合气凝胶对刚果红、亚甲基蓝的吸附实验也照上面进行。对刚果红最大吸附容量达到260mg/g，对亚甲基蓝最大吸附容量达到485mg/g，虽然不如对吸附碱性品红的吸附，但也超越了绝大部分传统吸附剂。

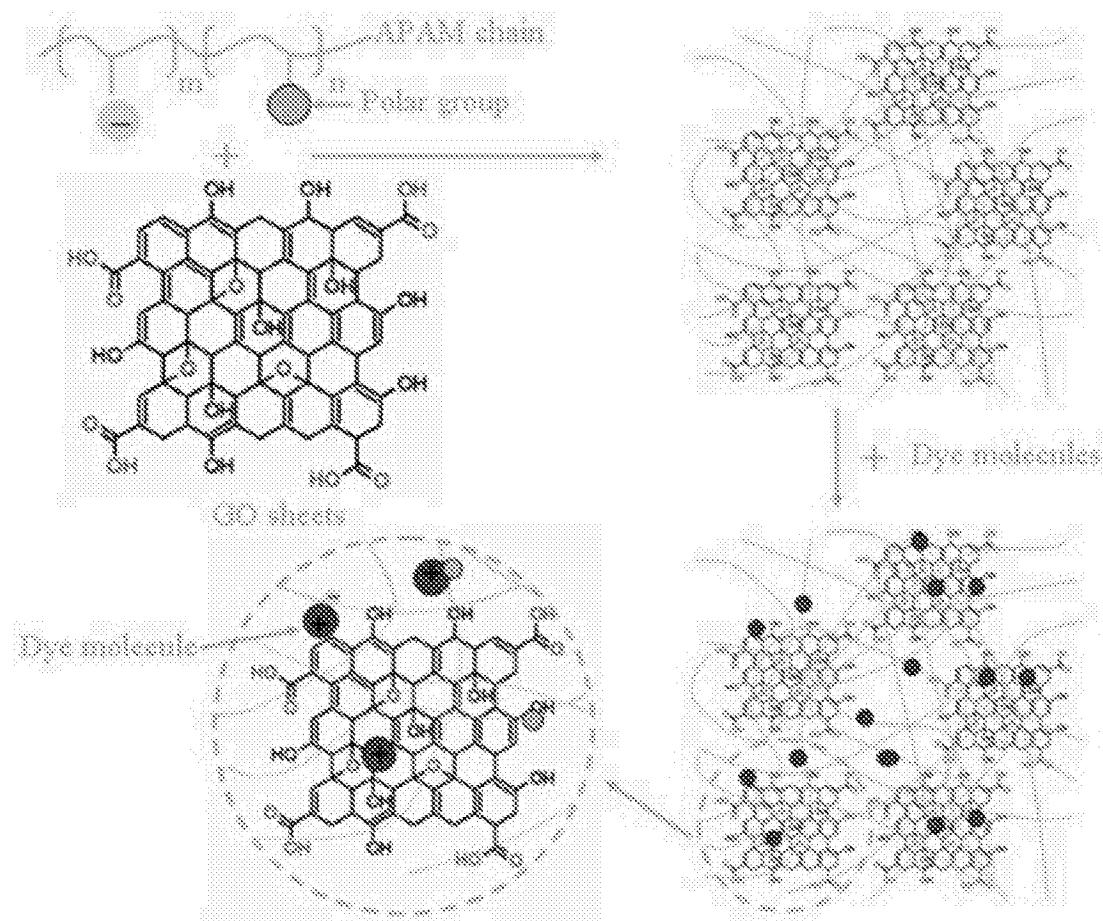


图1