



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103028375 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201210574868. 3

C02F 1/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 26

C02F 101/34 (2006. 01)

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖中路
1 号

(72) 发明人 张文艺 邱小兰 吴凌云 郑泽鑫
占明飞

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 卢亚丽

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

H01F 1/01 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

去除饮用水中丹宁酸的 BC-CuFe₂O₄ 磁性复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种用于吸附饮用水中丹宁酸的竹炭-铁酸铜(BC-CuFe₂O₄)磁性复合材料制备方法及应用。其方法是:先将洗净、干燥后的竹炭用球磨机磨成粒径小于 80 目的粉末状,然后与通过化学共沉淀法制得的铁酸铜进行复合反应,得到一种不仅具有较强吸附性能而且还具有磁性的新型吸附材料——竹炭-铁酸铜复合物,该吸附材料在丹宁酸水溶液中性以及弱酸性条件下,投加 0.4g/L 吸附剂量,吸附时间为 140min 时,其吸附容量最高可达到 228.86mg/g。本发明依据丹宁酸的化学特性,通过增加竹炭表面酸碱官能团的种类及数量,从而提高竹炭对丹宁酸的吸附能力。同时,制得的竹炭-铁酸铜复合物具有良好的磁性,可方便地利用磁分离法回收。本发明对于去除饮用水中溶解性有机物——丹宁酸有较广阔的应用前景。

1. 一种用于去除饮用水中丹宁酸的 BC-CuFe₂O₄ 磁性复合材料的制备方法,其特征在于将竹炭制成粉末,与通过化学共沉淀法制得的铁酸铜进行复合反应,得到竹炭-铁酸铜复合物 BC-CuFe₂O₄。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 竹炭预处理:将竹炭用蒸馏水煮沸,去除竹炭表面附着的粉尘及其它残留物,经过滤后烘干,再将粒径为 10-20mm 的干燥竹炭颗粒用球磨机磨成粒径小于 80 目的粉末状备用;

(2) 竹炭-铁酸铜复合物的制备:通过化学共沉淀法制备铁酸铜, CuSO₄×5H₂O 与 Fe₂(SO₄)₃ 的摩尔比为 1:1,后加入竹炭粉,使其与铁酸铜的质量比为 1:2,进行复合反应,即得到竹炭-铁酸铜复合物 BC-CuFe₂O₄。

3. 一种用于去除饮用水中丹宁酸的 BC-CuFe₂O₄ 磁性复合材料,其特征在于是竹炭-铁酸铜复合物,是将竹炭制成粉末,与通过化学共沉淀法制得的铁酸铜进行复合反应而得到。

4. 权利要求 3 所述磁性复合材料用于去除饮用水中丹宁酸的方法,是将竹炭-铁酸铜复合物,采用吸附法处理饮用水中的丹宁酸;水溶液在中性以及弱酸性条件下,往 50 mL 具塞聚丙烯管中投加 20 mg 竹炭-铁酸铜复合物吸附剂,吸附时间为 140 min 时可达到去除丹宁酸的最佳静态吸附效果。

去除饮用水中丹宁酸的 BC-CuFe₂O₄ 磁性复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种用于吸附饮用水中丹宁酸的竹炭-铁酸铜(BC-CuFe₂O₄)磁性复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 丹宁酸是自然界中典型的可溶性有机物(DOM),其分子结构与腐殖酸相似,以多元苯环为骨架,分子中含有羟基、羧基等官能团,其多酚羟基的结构赋予它独特的化学特性和生理活性。它既是一种强固定剂,能固定许多蛋白质以及糖类衍生物,又是一种媒染剂,能增强对某些重金属的吸收。有研究表明,丹宁酸具有抗炎症作用,但也是大骨节病的致病因素之一,在饮用水氯消毒过程中可与氯结合后最终生成三氯甲烷类(THMs)强致癌物质。随着丹宁酸在日化、医药、食品行业中广泛应用,丹宁酸废水排入到环境中会带来一系列的水环境生态问题。因此,丹宁酸已成为饮用水安全控制对象,高效去除饮用水中丹宁酸对于饮用水安全控制意义重大。

[0003] 目前,常用的去除水体中丹宁酸的技术有混凝沉淀法、氧化法、吸附法、电化学法、膜蒸馏法和生物法等。随着合成技术的发展,吸附法因其处理速度快、效率高等优势,被广泛用于去除饮用水中难以降解的有机污染物。很多学者对吸附法去除水体中的丹宁酸进行了研究,如王津南等曾在《高分子学报》2010年第1期96-101页系统研究了氨基修饰超高交联树脂对丹宁酸的吸附行为,其饱和吸附量为24.43mg/g,但难以满足对饮用水中众多有机污染物酚类物质的控制要求。黄健花等曾在《林产化学与工业》2011年第31卷第3期50-54页中利用十八烷基三甲基氯化铵改性凹凸棒土吸附丹宁酸,其饱和吸附量能达到190mg/g。这些对于丹宁酸的吸附去除研究大都依靠吸附剂的密集孔结构、高比表面积等特性,或通过表面各种活性基团与吸附剂形成各种化学键,最终达到具有吸附丹宁酸的目的。然而,吸附量较低或成本较高是制约此类吸附剂在去除饮用水中丹宁酸应用中的主要制约因素。因此,寻求高效、廉价的新型吸附剂对于去除饮用水中丹宁酸意义重大。

[0004] 天然多孔材料——竹炭(BC)具有比表面积大、孔隙率高,是一种良好的多孔吸附剂,广泛用于工业、农业、电子、医疗卫生、环境保护等领域。但由于竹炭为弱极性物质,去除饮用水中丹宁酸的能力较弱。为改善其吸附能力,本发明采用化学共沉淀法,将具有磁性的铁酸铜(CuFe₂O₄)与竹炭进行复合改性,以增加竹炭表面酸碱官能团的种类及数量,从而提高竹炭对丹宁酸的吸附能力。同时,制得的竹炭-铁酸铜复合物具有良好的磁性,可方便地利用磁分离法回收。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对饮用水中丹宁酸的去除而提供一种不仅具有较强吸附性能还具有磁性的新型吸附材料——竹炭-铁酸铜复合物。为改善竹炭吸附能力,本发明采用化学共沉淀法,将具有磁性的铁酸铜(CuFe₂O₄)与竹炭进行复合改性,以增加竹炭表面酸碱

官能团的种类及数量,从而提高竹炭对丹宁酸的吸附能力。同时,制得的竹炭-铁酸铜复合物具有良好的磁性,可方便地利用磁分离法回收。

[0006] 本发明一种用于去除饮用水中丹宁酸的 BC-CuFe₂O₄ 磁性复合材料,其特征在于是竹炭-铁酸铜复合物,是将竹炭制成粉末,与通过化学共沉淀法制得的铁酸铜进行复合反应而得到。

[0007] 本发明的制备方法是:将市购粒径为 10-20mm 的竹炭颗粒制备成粉末,然后与通过化学沉淀法制得的铁酸铜进行复合反应,获得既有吸附功能又有磁性的新型复合吸附材料。

[0008] 本发明具体制备方法如下:

[0009] (1) 竹炭预处理:将竹炭用蒸馏水煮沸,去除竹炭表面附着的粉尘及其它残留物,经过滤后烘干,再将粒径为 10-20mm 的干燥竹炭颗粒用球磨机磨成粒径小于 80 目的粉末状备用;

[0010] (2) 竹炭-铁酸铜复合物的制备:通过化学共沉淀法制备铁酸铜, CuSO₄·5H₂O 与 Fe₂(SO₄)₃ 的摩尔比为 1:1,后加入竹炭粉,使其与铁酸铜的质量比为 1:2,进行复合反应,即得到竹炭-铁酸铜复合物 BC-CuFe₂O₄。

[0011] 步骤(2)具体是:称取一定量的 CuSO₄·5H₂O 和 Fe₂(SO₄)₃ 放入锥形瓶中,使得 n(CuSO₄·5H₂O):n(Fe₂(SO₄)₃)=1:1,加 150mL 超纯水后置于磁力搅拌器使之充分溶解,后加入竹炭粉,使其与铁酸铜的质量比为 1:2,快速搅拌,滴加 4mol/L 的 NaOH 溶液使得悬浮液的 pH 为 11,继续搅拌 30min;然后在 95℃ 的水浴温度中静置陈化 120min,取出冷却后倒掉上层清液,抽滤,并反复用蒸馏水洗涤至中性,所得固体在 105℃ 下烘干,即得到竹炭-铁酸铜复合物 BC-CuFe₂O₄。

[0012] 本发明中所述竹炭为市购,通常粒径为 10-20mm,最小孔径为 1nm,比表面积约为 200m²/g。

[0013] 本发明还公开了所述磁性复合材料用于去除饮用水中丹宁酸的方法,是将竹炭-铁酸铜复合物,采用吸附法处理饮用水中的丹宁酸;水溶液在中性以及弱酸性条件下,往 50mL 具塞聚丙烯管中投加 20mg 竹炭-铁酸铜复合物吸附剂,吸附时间为 140min 时可达到去除丹宁酸的最佳静态吸附效果。

[0014] 吸附实验:在一系列 50mL 具塞聚丙烯管中,分别加入一定量的 BC-CuFe₂O₄ 和 50mL 含初始浓度为 100mg/L 的丹宁酸溶液,其含丹宁酸溶液的离子强度为 0.1mol/LNaNO₃。将管中溶液混匀后,固定在 25±1℃ 的恒温振荡培养箱中以 150r/min 转速进行振荡,1440min 后取出并迅速用孔径为 0.22 μm 的针式滤器 PES- 聚醚砜膜过滤。最后利用分光光度法在 277nm 波长下测定吸光度并计算滤液中丹宁酸的浓度。

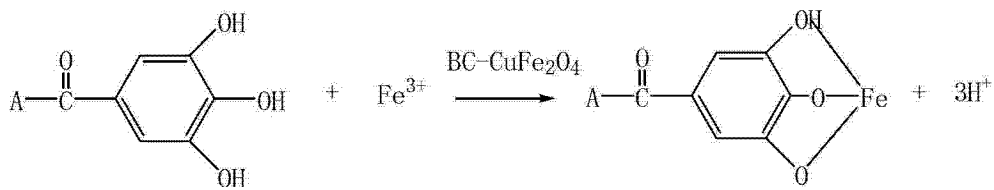
[0015] 本发明的机理:本发明利用化学共沉淀法,将 Fe³⁺ 与二价金属 Cu²⁺ 在碱性条件进行反应,制得铁酸铜悬浮液,此配位化合物中的 Fe 的存在价态为 +3 价, FeO₂⁻ 以阴离子形式存在。再利用直接复合法,在碱性条件下,铁酸铜进入竹炭孔内进行混合反应生成 BC-CuFe₂O₄,并包覆在竹炭孔径的内外表面。

[0016]
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{FeO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$

[0017] 产物 BC-CuFe₂O₄ 中含有大量 Fe³⁺,而 Fe³⁺ 与丹宁酸反应生成黑色的丹宁酸铁络合物,同时可能存在 BC-CuFe₂O₄ 在反应中的载体催化作用,最终使水体中丹宁酸得以有效去

除,其可能的化学反应式如下:

[0018]



[0019] 其中A-代表丹宁酸分子。

[0020] 本发明具有制备方法简单、处理能耗低、效率高等特点的新型吸附材料,可使饮用水中丹宁酸含量明显下降,对于去除饮用水中溶解性有机物——丹宁酸有较广阔的应用前景。

具体实施方式

[0021] 本发明具体的技术方案如下:

[0022] 称取 2.50gCuSO₄·5H₂O 和 4.00gFe₂(SO₄)₃ 放入锥形瓶中,加 150mL 超纯水后置于磁力搅拌器使之充分溶解,加入 3g 竹炭粉,快速搅拌,滴加 4mol/L 的 NaOH 溶液使得悬浮液的 pH 为 11,继续搅拌 30min。然后在 95℃ 的水浴温度中静置陈化 120min,取出冷却后倒掉上层清液,所得浊液用 0.45 μm 水系滤膜过滤,反复用蒸馏水洗涤至中性,所得固体在 105℃ 下烘干,即制得复合吸附材料 BC-CuFe₂O₄。

[0023] 分别称取 5-35mgBC-CuFe₂O₄ 于一系列 50mL 具塞聚丙烯管中,即在 1L 溶液中投加 0.1-0.7g 的 BC-CuFe₂O₄ 复合吸附材料,并往其中分别加入 50mL 含初始浓度为 100mg/L 的丹宁酸溶液,其含 0.1mol/LNaNO₃ 背景离子强度。丹宁酸溶液的 pH 控制为 3-11。将管中溶液混匀后,固定在 25±1℃ 的恒温振荡培养箱中以 150r/min 转速进行振荡,设置吸附时间为 10-1440min 后取出并迅速用孔径为 0.22 μm 的针式滤器 PES-聚醚砜膜过滤。利用分光光度法在 277nm 波长下测定吸光度,计算得出各滤液中丹宁酸的浓度,其吸附容量最高能达到 228.86mg/g,而在相同条件下,未改性竹炭对丹宁酸的吸附容量最高为 20.43mg/g。

[0024] 下面结合实施例对本发明做进一步阐述,但本发明所保护范围不仅限于此。

[0025] 实施例 1

[0026] 吸附剂量对吸附效果的影响

[0027] 分别称取 5mg、15mg、20mg、25mg、30mg、35mgBC-CuFe₂O₄ 于一系列 50mL 具塞聚丙烯管中,即在 1L 溶液中分别投加 0.1g、0.3g、0.4g、0.5g、0.6g、0.7g 的 BC-CuFe₂O₄ 复合吸附材料,并分别往其中加入 50mL 含初始浓度为 100mg/L 的丹宁酸溶液,其含 0.1mol/LNaNO₃ 背景离子强度。丹宁酸溶液的 pH 为 5。将管中溶液混匀后,固定在 25±1℃ 的恒温振荡培养箱中以 150r/min 转速进行振荡,设置吸附时间为 1440min 后取出并迅速用孔径为 0.22 μm 的针式滤器 PES-聚醚砜膜过滤。利用分光光度法在 277nm 波长下测定其吸光度并计算各滤液中丹宁酸的浓度表明,当吸附剂投加量为 5mg 时,对丹宁酸的去除率为 68.18%,其饱和吸附量为 170.45mg/g,而吸附剂投加量为 20mg 时,对丹宁酸的去除率达到 92.27%,其饱

和吸附容量达到 230.68mg/g。当投加量从 20mg 增加到 35mg 时,对溶液中丹宁酸去除率均保持在 92% 左右。因此,往 50mL 具塞聚丙烯管中投加 20mg 吸附剂作为 BC-CuFe₂O₄ 吸附材料去除丹宁酸的最佳静态吸附剂用量。

[0028] 实施例 2

[0029] pH 值对吸附效果的影响

[0030] 分别称取 20mgBC-CuFe₂O₄ 于一系列 50mL 具塞聚丙烯管中,并分别往其中加入 50mL 含初始浓度为 100mg/L 的丹宁酸溶液,其含 0.1mol/L NaNO₃ 背景离子强度。设置丹宁酸溶液的 pH 为 3-11。将管中溶液混匀后,固定在 25±1℃ 的恒温振荡培养箱中以 150r/min 转速进行振荡,设置吸附时间为 1440min 后取出并迅速用孔径为 0.22 μm 的针式滤器 PES-聚醚砜膜过滤。利用分光光度法在 277nm 波长下测定其吸光度,计算各滤液中丹宁酸的浓度表明,当丹宁酸溶液 pH 为 3-8 时,其饱和吸附量均在 218.36mg/g 以上,对丹宁酸的去除率均高于 87.34%,其中,pH=5 时其饱和吸附量达到最大,为 230.55mg/g。当 pH 为 9-11 时,随着 pH 的升高,对丹宁酸的去除率有下降趋势,pH 为 11 时,对丹宁酸的去除率为 68.08%。由此可知,水溶液在中性以及弱酸性条件下,BC-CuFe₂O₄ 复合吸附剂对丹宁酸具有较优异的吸附效果。

[0031] 实施例 3

[0032] 吸附时间对吸附效果的影响

[0033] 分别称取 20mgBC-CuFe₂O₄ 于一系列 50mL 具塞聚丙烯管中,并分别往其中加入 50mL 含初始浓度为 100mg/L 的丹宁酸溶液,其含 0.1mol/LNaNO₃ 背景离子强度。丹宁酸溶液的 pH 为 5,将管中溶液混匀后,固定在 25±1℃ 的恒温振荡培养箱中以 150r/min 转速进行振荡,设置吸附时间为 10-1440min 后取出并迅速用孔径为 0.22 μm 的针式滤器 PES-聚醚砜膜过滤。利用分光光度法在 277nm 波长下测定各滤液中丹宁酸的浓度表明,随着吸附时间的增加,复合吸附剂对丹宁酸的吸附量也逐渐增大。当吸附时间为 10min 时,其吸附量为 131.29mg/g,此时对丹宁酸的去除率为 52.52%。当吸附时间在 140-1440min 时,其对丹宁酸的吸附量增加较为缓慢,其吸附量均在 225mg/g 左右,此时对丹宁酸的去除率均在 90% 左右。因此,140min 可作为 BC-CuFe₂O₄ 吸附剂达到最大吸附容量的最小吸附时间。