



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106277172 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610894559.2

(22)申请日 2016.10.14

(71)申请人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区回龙观镇北农
路2号

(72)发明人 张一梅

(51)Int. Cl.

C02F 1/28(2006.01)

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物
吸附水中重金属的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物吸附水中重金属的方法,包括如下步骤:a、在持续搅拌的条件下,取石墨烯片与碳纳米管在有机溶剂中充分混合,形成石墨烯片-碳纳米管三维复合物溶液;b、将石墨烯片-碳纳米管三维复合物加入含重金属离子的污水中,在室温下持续搅拌,直至形成的混合反应体系达到吸附平衡状态,再将该混合反应体系静置;c、以外加磁场分离出石墨烯片-碳纳米管三维复合物,实现对污水的净化。与现有技术,本发明除具有简单、绿色无污染等特点外,还具有一次可处理多种重金属离子,处理重金属离子种类多,去除率在98%以上等优势,且石墨烯片-碳纳米管三维复合物还可通过磁场回收及重复利用,成本低廉。

1. 一种利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物吸附水中重金属的方法,其特征在于包括如下步骤:

a、在持续搅拌的条件下,取石墨烯片与碳纳米管在有机溶剂中充分混合,形成石墨烯片-碳纳米管三维复合物溶液;

b、将石墨烯片-碳纳米管三维复合物加入含重金属离子的污水中,在室温下持续搅拌,直至形成的混合反应体系达到吸附平衡状态,再将该混合反应体系静置;

c、外加磁场分离出石墨烯片-碳纳米管三维复合物,实现对污水中重金属离子的净化;

所述石墨烯片为氧化石墨烯片、还原氧化石墨烯片、改性后还原氧化石墨烯片和改性后氧化石墨烯片中的任意一种或两种以上;

所述改性后还原氧化石墨烯片和改性后氧化石墨烯片表面活性基团包括羧基、环氧基、酰氨基、羟基、巯基、氨基和聚乙二醇中的任意一种或两种以上;

所述碳纳米管选自单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、氧化单壁碳纳米管、氧化多壁碳纳米管、改性后氧化单壁碳纳米管和改性后氧化多壁碳纳米管中的任意一种或两种以上;

所述石墨烯片-碳纳米管三维复合物中所含总石墨烯片的质量百分比为1%-99%。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、四氢呋喃、丙酮、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺中的任意一种或两种以上。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述石墨烯片-碳纳米管三维复合物溶液中所含石墨烯片-碳纳米管三维复合物的浓度大约为1g/L-10g/L。

4. 如权利要求1-3所述的任一方法,其特征在于:所述重金属离子为 Au^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 中的任意一种或两种以上。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于:所述重金属离子的浓度为1mg/L-200mg/L。

一种利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物吸附水中重金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物吸附水中重金属的方法,属于环境保护中的水处理领域。

背景技术

[0002] 随着全球经济发展和人口不断增长,人类社会对水的需求量迅速增长。但由此产生的废水,无法循环使用,造成水污染,严重影响水生态结构。工业生产排出的废水中所含的重金属离子属于既难生物降解又有很大的毒性,引起了人们很大重视。

[0003] 除去水中重金属离子的方法有离子还原、共沉淀、膜过滤、离子交换和吸附等。在这些方法中吸附法由于具有相对低的成本、操作简单、不产生二次污染、容易再生等优点,因而应用比较广泛。

[0004] 针对包含复杂重金属离子的废水,多种材料相结合的综合处理方法正日益受到重视。公开号CN101973620A 的发明专利提出一种利用氧化石墨烯片去除水中重金属离子的方法,其虽然可实现对某些重金属离子的吸附净化,但存在能吸附的重金属离子种类、数量有限,处理后石墨烯片回收不便的缺点。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物吸附重金属的方法,其可实现对含多种重金属离子污水的吸附净化,且工艺高效、快捷、简单、无污染,从而克服了现有技术中的不足。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用了如下技术方案:

本发明提供一种利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物吸附水中重金属的方法,包括如下步骤:

a、在持续搅拌的条件下,取石墨烯片与碳纳米管在有机溶剂中充分混合,形成石墨烯片-碳纳米管三维复合物溶液;

b、将石墨烯片-碳纳米管三维复合物加入含重金属离子的污水中,在室温下持续搅拌,直至形成的混合反应体系达到吸附平衡状态,再将该混合反应体系静置;

c、以外加磁场分离出石墨烯片-碳纳米管三维复合物,实现对污水的净化;

所述石墨烯片为氧化石墨烯片、还原氧化石墨烯片、改性后还原氧化石墨烯片和改性后氧化石墨烯片中的任意一种或两种以上;

所述改性后还原氧化石墨烯片和改性后氧化石墨烯片表面活性基团包括羧基、环氧基、酰氨基、羟基、巯基、氨基和聚乙二醇中的任意一种或两种以上;

所述碳纳米管选自单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、氧化单壁碳纳米管、氧化多壁碳纳米管、改性后氧化单壁碳纳米管和改性后氧化多壁碳纳米管中的任意一种或两种以上;

所述石墨烯片-碳纳米管三维复合物中所含总石墨烯片的质量百分比为1%-99%。

[0007] 所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、四氢呋喃、丙酮、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺的任意一种或两种以上。

[0008] 所述石墨烯片-碳纳米管三维复合物溶液中所含石墨烯片-碳纳米管三维复合物的浓度大约为1g/L-10g/L。

[0009] 所述重金属离子为 Au^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 中的任意一种或两种以上。

[0010] 所述重金属离子的浓度为1mg/L-200mg/L。

[0011] 本发明提出的利用石墨烯片与碳纳米管三维复合物吸附重金属离子的方法是一种适合于处理复杂重金属离子废水的新方法。石墨烯片与碳纳米管均具有较好的重金属吸附能力,石墨烯片以其巨大的比表面积、丰富的表面官能团优势,可以与污水中重金属离子充分接触和吸附。碳纳米管与石墨烯片复合形成三维结构,碳纳米管在体系中起到支架作用,防止石墨烯的团聚,使得体系充分分散,同时自身也会吸附重金属离子,这种复合结构更有利于污水中重金属离子在复合体系中的富集,沉淀、吸附或络合。碳纳米管与石墨烯片通过物理和化学方式吸附不同的金属离子,适宜于处理含多种重金属离子的污水,并且处理完污水的石墨烯片与碳纳米管三维复合物可以通过磁场回收得到重复利用。

[0012] 与现有技术,例如仅用石墨烯片或碳纳米管单一成分的污水处理方法相比,本发明除具有简单、绿色无污染等特点外,还具有一次可处理多种重金属离子,处理重金属离子种类多,去除率在98% 以上等优势;同时本发明还可以有效处理一些贵金属,如铂、金等,且石墨烯片-碳纳米管三维复合物还可通过磁场回收及重复利用,成本低廉。

[0013]

具体实施方式

[0014] 本发明中采用石墨烯片与碳纳米管通过物理和化学吸附方式在溶液中层层吸附相互偶联形成石墨烯片与碳纳米管三维复合物,再将该三维复合物溶液加入到含多种重金属离子的污水中,通过摇匀,静置,使达到吸附平衡,再用磁场收集三维复合物,且收集的三维复合物通过重金属离子脱吸附可以循环利用。

[0015] 藉由本发明可同时可处理多种类型的重金属离子,且去除率均达98% 以上。以下结合若干较佳实施例对本发明的技术方案作进一步说明。

[0016] 实施例1

(1)在300ml三口瓶中,加入5g带有 官能团的氧化石墨烯,95ml四氢呋喃,配置成50g/L的氨基化氧化石墨烯的四氢呋喃溶液,不断地搅拌,同时加入100ml 10g/L的氧化单壁碳纳米管四氢呋喃溶液,加完后,继续搅拌30min,室温下充分混合,形成三维复合物。

[0017] (2)将第一步得到的三维复合物溶液加到1L含 Au^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 各离子浓度为10mg/L 的污水中,室温搅拌处理1h 后,静置30min,使达到吸附平衡。

[0018] (3)用磁场收集复合物后,取处理后的污水用原子吸收光谱检测各重金属离子含量,发现去除率都能达到99.5% 以上。

[0019] 实施例2

(1)在300ml三口瓶中,加入5g氧化石墨烯,95ml四氢呋喃,配置成50g/L的氧化石墨烯的四氢呋喃溶液,不断地搅拌,同时加入100ml 10g/L的氨基化单壁碳纳米管四氢呋喃溶液,加完后,继续搅拌30min,室温下充分混合,形成三维复合物。

[0020] (2)将第一步得到的三维复合物溶液加到1L含 Au^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 各离子浓度为10mg/L 的污水中,室温搅拌处理1h 后,静置30min,使达到吸附平衡。

[0021] (3)用磁场收集复合物后,取处理后的污水用原子吸收光谱检测各重金属离子含量,发现去除率都能达到98.5% 以上。

[0022] 表1 为实施例2 所述石墨烯-碳纳米管三维复合物对 Au^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 的去除率数据。石墨烯-碳纳米管三维复合物对 Au^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 的去除率分别为98.5%、99.1%、98.7%、99.5%、99.2%、99.5%。

[0023]

表1. 石墨烯-碳纳米管三维复合体系对6种重金属离子的去除率

离子	Au^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
去除率	98.5%	99.1%	98.7%	99.5%	99.2%	99.5%