



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106824092 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710027399.6

(22)申请日 2017.01.16

(71)申请人 闽南师范大学

地址 363000 福建省漳州市县前直街36号

(72)发明人 郭鸿旭 陈建华 张燕辉 郑子山

(74)专利代理机构 厦门市新华专利商标代理有限公司 35203

代理人 渠述华

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种纳米多孔三硝基苯酚吸附剂及其制备与吸附方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米多孔三硝基苯酚吸附剂及其制备与吸附方法,将无机铁盐溶于20毫升二次蒸馏水中,使其浓度为0.02-0.5 M,混合后得到溶液A;将羧基衍生物溶于20毫升有机溶剂中,使其浓度为0.02-0.2 M,混合后得到溶液B;将溶液A和溶液B在常温下混合搅拌30-50分钟后移到带油浴回流装置的烧瓶中,在110-140摄氏度下加热回流2-4小时,然后抽滤得到褐色滤饼;上述褐色滤饼清洗、干燥得到目标吸附剂固体粉末。常温下吸附剂吸附三硝基苯酚实验结果表明:吸附快可在40分钟内达到吸附平衡,最大吸附量为166.69 mg.g⁻¹。本发明吸附剂研制及吸附方法对水体中三硝基苯酚的污染控制有重要的应用价值和推广意义。

1. 一种纳米多孔三硝基苯酚吸附剂,其特征在於:其为纳米有机-无机框架化合物NH₂-MIL-88B吸附剂,所述的吸附剂为纳米两头尖棒状形貌。

2. 一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其具体步骤为:

步骤1、将含有无机铁盐的水溶液与含有羧酸衍生物的有机溶液混合,并室温搅拌30-50分钟;

步骤2、将步骤1所得混合溶液装入带回流装置的烧瓶中;

步骤3、将步骤2所得反应液在在110-140摄氏度下加热回流2-4小时,过滤、洗涤、干燥即得NH₂-MIL-88B吸附剂。

3. 如权利要求2所述的一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其特征在於:所述步骤1中是将无机铁盐溶于20毫升二次蒸馏水中,使其浓度为0.02-0.5 M,混合后得到溶液A;将羧基衍生物溶于20毫升有机溶剂中,使其浓度为0.02-0.2 M,混合后得到溶液B;溶液A和溶液B混合。

4. 如权利要求3所述的一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其特征在於:所述步骤1中的无机铁盐为氯化铁、硝酸铁或硫酸铁。

5. 如权利要求3所述的一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其特征在於:所述步骤1中的羧基衍生物为对氨基苯甲酸,2-氨基对二苯甲酸,或2,5-二氨基对二苯甲酸。

6. 如权利要求3所述的一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其特征在於:所述步骤1中的有机溶剂为无水乙醇、甲醇,N,N-二甲基甲酰胺或者它们的混合液。

7. 如权利要求2所述的一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其特征在於:所述步骤2中将步骤1所得溶液混合搅拌30-50分钟后移到带油浴回流装置的烧瓶中。

8. 如权利要求2所述的一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其特征在於:所述步骤3中将步骤2所得反应液在110-140摄氏度下加热回流2-4小时,然后抽滤得到褐色滤饼;将褐色滤饼用蒸馏水清洗2次,再用有机溶剂清洗2次,然后80摄氏度真空干燥1-2小时得到NH₂-MIL-88B吸附剂固体粉末。

9. 如权利要求8所述的一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其特征在於:所述步骤3中的有机溶剂为乙醇或N,N-二甲基甲酰胺。

10. 一种纳米多孔材料吸附三硝基苯酚剂的吸附方法,其具体为:

(1) 吸附动力学实验:室温下,称取三份0.10g吸附剂分别加入到200ml含质量浓度为25,30,35 mg.L⁻¹三硝基苯酚溶液的吸附瓶中,以350转/分速度磁力搅拌,每隔一段时间取样、离心并在紫外-可见分光光度计(WFZUV-2000)测定清夜中三硝基苯酚的质量浓度,根据各时刻质量浓度的变化分别计算各时刻的吸附量;

每时刻浓度及吸附量计算公式如下:

$$C = \frac{A}{A_0} C_0$$

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

其中,A₀和A分别代表初始和某时刻三硝基苯酚最大吸收波长下的吸光度;C₀和C(mg/L)代表初始和某时刻三硝基苯酚的浓度;Q(mg/g)是某时刻吸附剂吸附三硝基苯酚的吸

附量;V (mL) 是三硝基苯酚溶液的体积,而m (g) 吸附剂的质量;

(2) 吸附等温方程实验:室温下,分别在8个吸附瓶中配置质量浓度为10,12.5,15,17.5,20,25,30,35 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 三硝基苯酚溶液100 ml,分别称取 0.05g 吸附剂加入到上述8个浓度的吸附瓶中,以350转/分速度磁力搅拌60-90分钟并达到吸附平衡;然后取样、离心并通过紫外-可见分光光度计分别检测各清液浓度;通过各原不同浓度溶液吸附前后浓度变化计算各溶液达到平衡的平衡浓度及平衡吸附量。

一种纳米多孔三硝基苯酚吸附剂及其制备与吸附方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水体中三硝基苯酚吸附剂制备方法,属于无机纳米多孔材料吸附剂领域,特别是一种纳米多孔三硝基苯酚吸附剂及其制备与吸附方法。

背景技术

[0002] 环境水体中含-OH, -NO₂芳香有机污染物的危害是一个十分严重的环境污染问题。三硝基苯酚广泛应用于生产烟花、皮革和染料等行业。工业排放废水中的三硝基苯酚水溶性高,容易导致附近的土壤和水生系统的污染,造成严重的环境危害,甚至在极低的浓度下也会对人体造成严重的皮肤、眼睛、肝脏、肾脏和呼吸系统的健康问题。因此有效去除工业废水中的三硝基苯酚一项重要和紧迫的研究课题。

[0003] 传统处理有机污染物的方法有化学沉淀法、电解法、膜处理法、混合处理法等,这些方法在处理低浓度(小于100 mg·L⁻¹)有机污染物废水存在工艺复杂、操作繁琐、运行费用高、易产生二次污染等弊端。再者,三硝基苯酚具有较高的缺电子特性及高的化学稳定性,其很难通过生物或化学降解的方法有效去除。吸附作为一种有效的去除废水有机污染物的传统方法,它具有能耗低、操作条件温和、操作简单等优点在实际中应用广泛。

[0004] 目前,开展三硝基苯酚的微量检测较多,而对其在水体中的吸附去除研究较少。文献调研发现,已报道的吸附三硝基苯酚的吸附量都有待提高,如Hasan Uslu等采用XAD-16聚合物树脂作为吸附剂研究吸附三硝基苯酚,其吸附量只有60.97 mg·g⁻¹ [1]; S.K. Srivastava 采用蔗渣粉煤灰吸附三硝基苯酚,吸附量为74.07 mg·g⁻¹ [2]; 张正国报道的葵花盘基炭材料吸附三硝基苯酚吸附量为95.57 mg·g⁻¹ [3]。如何采用简易方法制备对三硝基苯酚具有高选择性、高吸附量的吸附剂具有重要的实际应用价值。

[0005] 纳米级有机-无机框架化合物材料具有化学成分(结构)可定向调控、巨大比表面积、规则孔洞可调至纳米级及表面易修饰等众多性能,其在吸附有机污染物显示出独特的活性。三硝基苯酚作为一种典型的剧毒、易爆炸的有机污染源,采用新型的纳米有机-无机框架化合物材料作为吸附剂未见文献报道。

[0006] [1] Hasan Uslu & Göksel Demir, Investigation of efficiency of amberlite XAD-16 on adsorption of 2,4,6-trinitrophenol (TNP), *Desalination and Water Treatment*, 39 (2012) 88-94

[2] S.K. Srivastava, V.K. Gupta, N. Johri, D. Mohan, Removal of 2,4,6-trinitrophenol using bagasse fly ash—A sugar industry waste material, *Indian Journal of Chemical Technology*, 1995, 2: 333-336

[3] 张正国, 葵花盘基炭材料对三硝基苯酚的吸附性能, *计算机与应用化学*, 2015, 32 (2): 199-202。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种高吸附量的处理水体中三硝基苯酚吸附剂及其制备与

吸附方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明的解决方案是:

一种纳米多孔三硝基苯酚吸附剂,其为纳米有机-无机框架化合物NH₂-MIL-88B吸附剂,所述的吸附剂为纳米两头尖棒状形貌。

[0009] 一种制备纳米多孔三硝基苯酚吸附剂的制备方法,其具体步骤为:

步骤1、将含有无机铁盐的水溶液与含有羧酸衍生物的有机溶液混合,并室温搅拌30-50分钟;

步骤2、将步骤1所得混合溶液装入带回流装置的烧瓶中;

步骤3、将步骤2所得反应液在在110-140摄氏度下加热回流2-4小时,过滤、洗涤、干燥即得NH₂-MIL-88B吸附剂。

[0010] 所述步骤1中是将无机铁盐溶于20毫升二次蒸馏水中,使其浓度为0.02-0.5 M,混合后得到溶液A;将羧基衍生物溶于20毫升有机溶剂中,使其浓度为0.02-0.2 M,混合后得到溶液B;溶液A和溶液B混合。

[0011] 所述步骤1中的无机铁盐为氯化铁、硝酸铁或硫酸铁。

[0012] 所述步骤1中的羧基衍生物为对氨基苯甲酸,2-氨基对二苯甲酸,或2,5-二氨基对二苯甲酸。

[0013] 所述步骤1中的有机溶剂为无水乙醇、甲醇,N,N-二甲基甲酰胺或者它们的混合液。

[0014] 所述步骤2中将步骤1所得溶液混合搅拌30-50分钟后移到带油浴回流装置的烧瓶中。

[0015] 所述步骤3中将步骤2所得反应液在110-140摄氏度下加热回流2-4小时,然后抽滤得到褐色滤饼;将褐色滤饼用蒸馏水清洗2次,再用有机溶剂清洗2次,然后80摄氏度真空干燥1-2小时得到NH₂-MIL-88B吸附剂固体粉末。

[0016] 所述步骤3中的有机溶剂为乙醇或N,N-二甲基甲酰胺。

[0017] 一种纳米多孔材料吸附三硝基苯酚剂的吸附方法,其具体为:

(1) 吸附动力学实验:室温下,称取三份0.10g吸附剂分别加入到200ml含质量浓度为25,30,35 mg.L⁻¹三硝基苯酚溶液的吸附瓶中,以350转/分速度磁力搅拌,每隔一段时间取样、离心并在紫外-可见分光光度计(WFZUV-2000)测定清夜中三硝基苯酚的质量浓度,根据各时刻质量浓度的变化分别计算各时刻的吸附量;

每时刻浓度及吸附量计算公式如下:

$$C = \frac{A}{A_0} C_0$$

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

其中,A₀和A分别代表初始和某时刻三硝基苯酚最大吸收波长下的吸光度;C₀和C(mg/L)代表初始和某时刻三硝基苯酚的浓度;Q(mg/g)是某时刻吸附剂吸附三硝基苯酚的吸附量;V(mL)是三硝基苯酚溶液的体积,而m(g)吸附剂的质量;

(2) 吸附等温方程实验:室温下,分别在8个吸附瓶中配置质量浓度为10,12.5,15,17.5,20,25,30,35 mg.L⁻¹三硝基苯酚溶液100 ml,分别称取0.05g吸附剂加入到上述8

个浓度的吸附瓶中,以350转/分速度磁力搅拌60-90分钟并达到吸附平衡;然后取样、离心并通过紫外-可见分光光度计分别检测各清液浓度;通过各原不同浓度溶液吸附前后浓度变化计算各溶液达到平衡的平衡浓度及平衡吸附量。

[0018] 采用上述方案后,本发明采用纳米有机-无机框架化合物材料作为吸附剂吸附去除水体中的三硝基苯酚,可为废水中三硝基苯酚的去除提供一种有效、简易、廉价的去路途径,该NH₂-MIL-88B吸附剂在室温下可快速、有效去除三硝基苯酚,40分钟可达到吸附平衡,最大吸附量可达166.69 mg.g⁻¹。本发明吸附剂对三硝基苯酚选择性高、吸附量大,而且吸附过程操作简单,时间短,生产过程稳定性好,适用于大规模工业生产,具有很好的应用前景。

附图说明

[0019] 图1是NH₂-MIL-88B样品的XRD谱图;

图2是NH₂-MIL-88B样品的 SEM 形貌图 (a , b), TEM 形貌图 (c) 和 EDS 谱图;

图3是吸附剂吸附不同浓度三硝基苯酚动力学曲线;

图4是吸附剂吸附三硝基苯酚等温方程曲线。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详述。

[0021] 本发明揭示了一种纳米多孔三硝基苯酚吸附剂,其为纳米有机-无机框架化合物NH₂-MIL-88B吸附剂,所述的吸附剂为纳米两头尖棒状形貌,比表面积大,可快速有效吸附水体中三硝基苯酚。

[0022] 其具体制备方法为:

步骤1、将含有无机铁盐的水溶液与含有羧酸衍生物的有机溶液混合,并室温搅拌30-50分钟;具体是将无机铁盐溶于20毫升二次蒸馏水中,使其浓度为0.02-0.5 M,混合后得到溶液A;将羧基衍生物溶于20毫升有机溶剂中,使其浓度为0.02-0.2 M,混合后得到溶液B;溶液A和溶液B混合;所述无机铁盐为氯化铁、硝酸铁或硫酸铁;所述羧基衍生物为对氨基苯甲酸,2-氨基对二苯甲酸,或2,5-二氨基对二苯甲酸。

[0023] 步骤2、将步骤1所得混合溶液搅拌30-50分钟后移到带油浴回流装置的烧瓶中。

[0024] 步骤3、将步骤2所得反应液在110-140摄氏度下加热回流2-4小时,然后抽滤得到褐色滤饼;将褐色滤饼用蒸馏水清洗2次,再用有机溶剂清洗2次,然后80摄氏度真空干燥1-2小时得到NH₂-MIL-88B吸附剂固体粉末;所述有机溶剂为乙醇或N, N-二甲基甲酰胺。

[0025] 如图1所示,图中自下而上依为标准衍射峰,本发明制备样品衍射峰,吸附后样品衍射峰,可见本发明合成的样品的XRD衍射峰与标准的NH₂-MIL-88B衍射峰一致,说明本发明所制备的产物为纯相NH₂-MIL-88B。吸附三硝基苯酚后的样品的XRD衍射峰与吸附前做比较,除了衍射强度有变化外,衍射峰的位置基本一致,这说明该材料作为吸附剂具有较高的化学稳定性。

[0026] 如图2所示,低倍SEM图显示该样品为单分散非聚集纳米粒子,高倍TEM图可以看出纳米粒子的形貌为两头尖棒状结构,尺寸长为400nm, 宽为50nm。EDS谱图显示该材料的元素组成为C, O, N, 和Fe。

[0027] 该纳米多孔三硝基苯酚吸附剂吸附方法为:

(1) 吸附动力学实验: 室温下, 称取三份0.10g吸附剂分别加入到200ml含质量浓度为25, 30, 35 mg·L⁻¹三硝基苯酚溶液的吸附瓶中, 以350转/分速度磁力搅拌, 每隔一段时间取样、离心并在紫外-可见分光光度计(WFZUV-2000)测定清夜中三硝基苯酚的质量浓度, 根据各时刻质量浓度的变化分别计算各时刻的吸附量;

每时刻浓度及吸附量计算公式如下:

$$C = \frac{A}{A_0} C_0$$

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

其中, A₀和A分别代表初始和某时刻三硝基苯酚最大吸收波长下的吸光度; C₀ 和C (mg/L) 代表初始和某时刻三硝基苯酚的浓度; Q (mg/g) 是某时刻吸附剂吸附三硝基苯酚的吸附量; V (mL) 是三硝基苯酚溶液的体积, 而m (g) 吸附剂的质量;

(2) 吸附等温方程实验: 室温下, 分别在8个吸附瓶中配置质量浓度为10, 12.5, 15, 17.5, 20, 25, 30, 35 mg·L⁻¹ 三硝基苯酚溶液100 ml, 分别称取 0.05g 吸附剂加入到上述8个浓度的吸附瓶中, 以350转/分速度磁力搅拌60-90分钟并达到吸附平衡; 然后取样、离心并通过紫外-可见分光光度计分别检测各清液浓度; 通过各原不同浓度溶液吸附前后浓度变化计算各溶液达到平衡的平衡浓度及平衡吸附量。

[0028] 如图3所示, 吸附剂吸附不同浓度三硝基苯酚时, 前20分钟内吸附速率较快, 40分钟后基本达到吸附平衡。吸附速率快有利于实际应用的推广。

[0029] 如图4所示, 从吸附等温方程曲线可以看出, 曲线近似于L型。Langmuir模型拟合结果表明, 线性因子高 (R = 0.97040), 计算得出最大吸附量为163.66 mg·g⁻¹, 该数字高于已报道的其他吸附剂吸附三硝基苯酚吸附量。

[0030] 因此, 本发明与其他吸附剂吸附三硝基苯酚制备工艺及吸附方法相比, 具体如下优点:

(1) 在吸附剂制备工艺上, 已报道的NH₂-MIL-88B材料大都采用水热(溶剂)法(150-170摄氏度)或微波辅助水热(溶剂)法制备, 这些方法大都存在加热设备昂贵、实验安全隐患大、实验过程无法监控等缺点不利于放大批量生产。本发明技术采用常压中温溶液法合成, 具有对加热设备要求简单、合成过程可监控、实验安全系数高、可宏量合成等优点有利于在实际应用中的推广。

[0031] (2) 在吸附剂材料结构上, 纳米有机-无机框架化合物材料具有规则有序的孔洞结构和巨大的比表面积, 测试结果表明本发明技术合成吸附剂Brunauer-Emmett-Teller比表面积为414m²/g, 材料内结构有微孔(0.92和3.2nm)和介孔(15.4 nm)两种, 总孔隙体积是0.12cm³/g。此外, 氨基功能化有机配体有助于提高与有机污染物的分子间作用力(主要是氢键)大大增强吸附能力。与其他无机纳米材料吸附剂相比, 本发明提供的吸附剂具有更强的吸附有机污染物的活性。

[0032] (3) 在吸附性能上, 本发明制备的吸附剂吸附三硝基苯酚吸附量(166.69 mg·g⁻¹)高于文献报道值(最高值为95.57 mg·g⁻¹)。

[0033] (4) 吸附剂制备原料便宜, 制备步骤简单, 简陋实验室即可批量合成, 这有利于吸附剂大规模开发生产。

[0034] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明的技术范围作任何限制,故但凡依本发明的权利要求和说明书所做的变化或修饰,皆应属于本发明专利涵盖的范围之内。

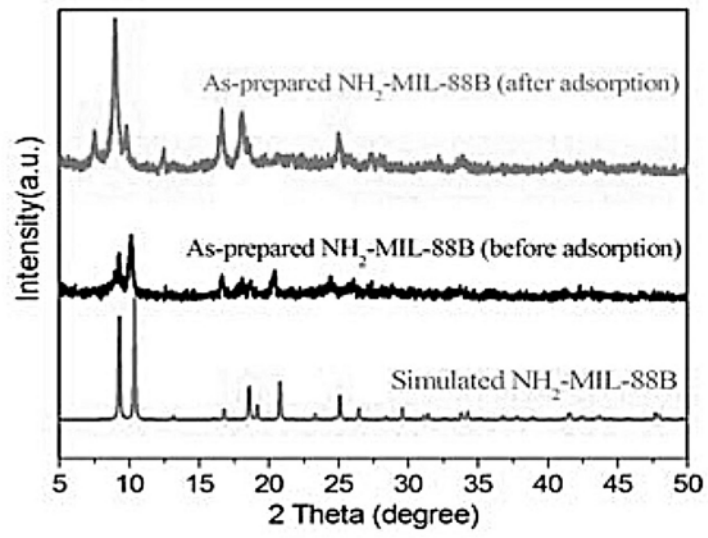


图1

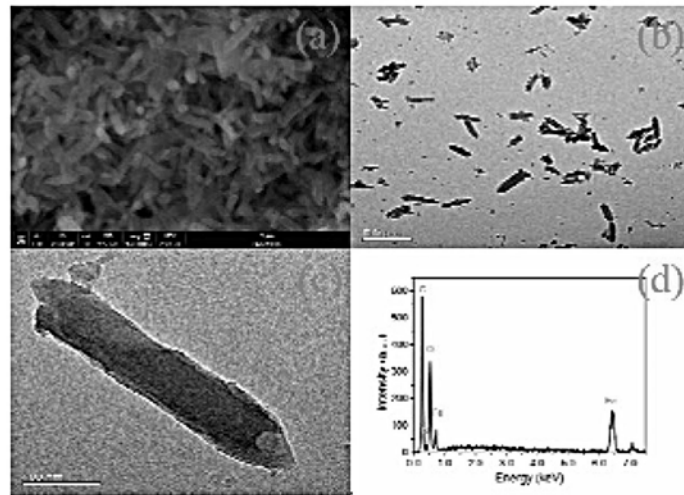


图2

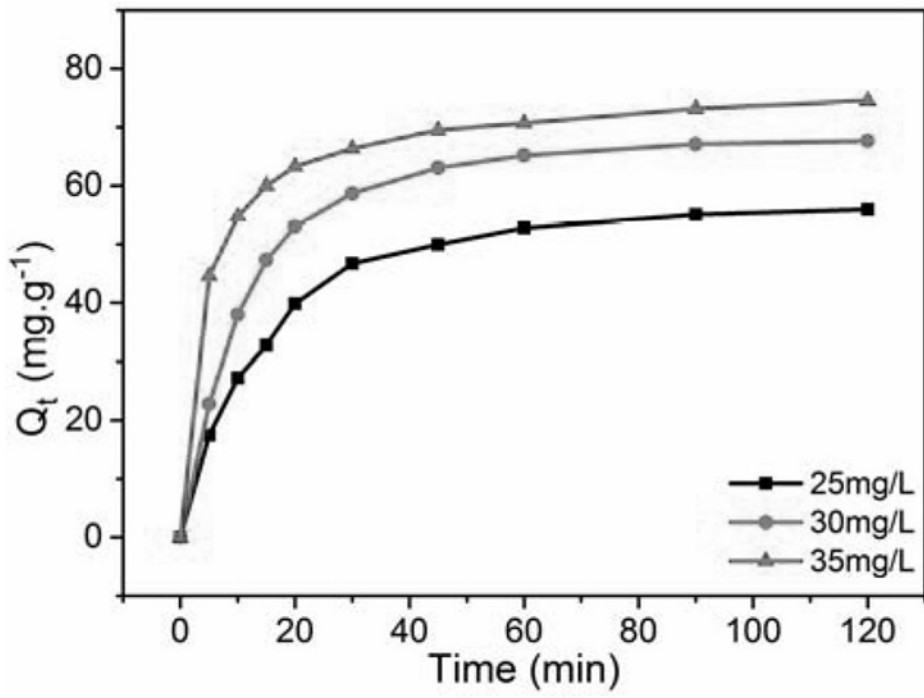


图3

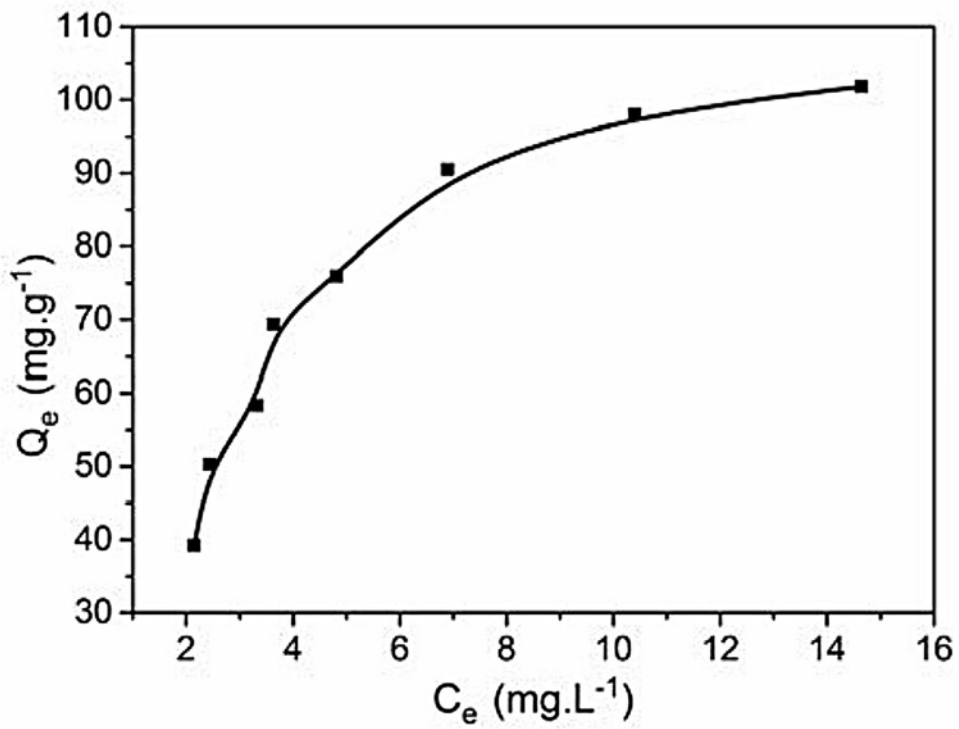


图4