



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104168996 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201280061298.6

安什普

(22)申请日 2012.11.20

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104168996 A

代理人 苏萌 钟守期

(43)申请公布日 2014.11.26

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据  
4062/CHE/2011 2011.11.24 IN

B01J 20/00(2006.01)

B01D 39/00(2006.01)

B01D 39/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.06.12

(56)对比文件

US 2008261321 A1,2008.10.23,

CN 101229504 A,2008.07.30,

Dilip Thakre等.“Chitosan based mesoporous Ti-Al binary metal oxide supported beads for defluoridation of water”.《Chemical Engineering Journal》.2010,第158卷315-324.

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2012/002885 2012.11.20

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/076581 EN 2013.05.30

(73)专利权人 印度理工学院  
地址 印度泰米尔纳德

审查员 施露

(72)发明人 T·普拉迪普 L·安纳马莱  
M·U·桑卡尔 A·乔杜里

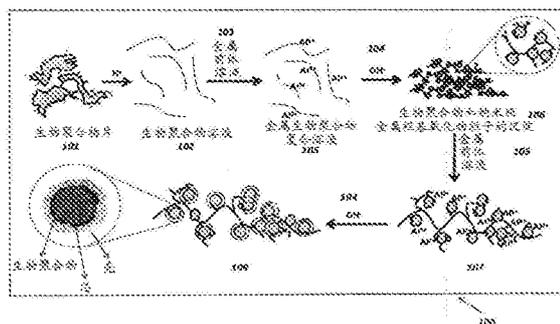
权利要求书1页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称

用于水纯化的多层有机模板化-勃姆石-纳米米结构

(57)摘要

本发明提供在有机模板化-勃姆石-纳米结构(OTBN)上包含金属氧化物或者氢氧化物纳米级壳的吸附剂组合物。通过使用金属或者非金属离子浸渍OTBN,之后原位水解在OTBN表面上沉积的离子来制备纳米级壳。壳的厚度小于约3nm,这比OTBN芯的尺寸小。壳层数可变,因而得到多层纳米级混杂组合物。吸附剂组合物能够去除水中无机阴离子,例如氟化物,它具有增强的吸附能力。



1. 一种制备吸附剂组合物的方法,所述方法包括:

在有机模板化-勃姆石-纳米结构OTBN上形成金属羟基氧化物、金属氢氧化物和金属氧化物至少一种的纳米级层,其中所述纳米级层的粒子尺寸小于3纳米,由此所述吸附剂组合物用于去除饮用水中氟化物和砷至少一种,其中有机模板包括生物聚合物,并且其中金属羟基氧化物、金属氢氧化物和金属氧化物通过使用碱性介质水解金属前体而形成。

2. 权利要求1所述的方法,其中形成所述纳米级层的步骤包括:

使所述金属前体接触OTBN,从而形成金属离子-OTBN络合物;和

使所述金属离子-OTBN络合物接触碱,从而在所述OTBN上形成所述金属羟基氧化物、金属氢氧化物和金属氧化物至少一种的纳米级层。

3. 权利要求2所述的方法,进一步包括过滤和使用水洗涤形成的沉淀物。

4. 权利要求3所述的方法,进一步包括干燥经过滤和洗涤的所述沉淀物以去除水分,其中在低于60°C的温度下进行所述干燥,从而形成第一种材料。

5. 权利要求4所述的方法,其中所述干燥包括风干和晒干至少一种。

6. 权利要求4所述的方法,进一步包括研磨所述第一种材料,从而形成粒状形态的粒子。

7. 权利要求2所述的方法,其中所述碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氨水及其组合至少一种。

8. 权利要求1所述的方法,其中所述吸附剂组合物用于去除饮用水中氟化物和砷至少一种,在10mg/L的初始氟化物浓度下,所述吸附剂组合物具有大于100mg/g的氟化物吸附能力。

9. 权利要求1所述的方法,其中所述OTBN为均质水性分散体、悬浮在水性介质中水不溶性颗粒、及其组合的形式。

10. 权利要求1所述的方法,其中所述金属前体包含铝盐、铁盐、钛盐、锰盐、钴盐、镍盐、铜盐、银盐、锌盐、镧盐、铈盐、镉盐、钙盐、镁盐、钡盐及其组合至少一种。

11. 权利要求1所述的方法,其中所述金属前体包含硫酸铝。

12. 权利要求1所述的方法,其中所述金属前体包含硝酸铝、氯化铝、异丙醇铝、醋酸铝及其组合至少一种。

13. 权利要求1所述的方法,其中所述纳米级层厚度的范围为1nm至10nm。

14. 权利要求1所述的方法,进一步包括在所述OTBN的存在下使用碱性介质水解非金属前体。

15. 权利要求14所述的方法,其中所述非金属前体包含硅盐、碲盐及其组合至少一种。

16. 权利要求1所述的方法,进一步包括在所述OTBN的存在下使用碱性介质水解包含锆盐、镓盐或铟盐至少一种的前体。

17. 权利要求1所述的方法,进一步包括在所述OTBN的存在下使用碱性介质水解酸溶性生物聚合物。

18. 权利要求17所述的方法,其中所述酸溶性生物聚合物包含壳聚糖、尼龙及其组合至少一种。

19. 权利要求1所述的方法,其中所述吸附剂组合物以成型多孔块、过滤床、柱和袋至少一种的形式使用。

## 用于水纯化的多层有机模板化-勃姆石-纳米结构

### 技术领域

[0001] 本公开涉及水纯化领域以及具体涉及用于水纯化的有机模板化-勃姆石-纳米结构(organic-templated-boehmite-nanoarchitecture)(OTBN)。

[0002] 发明背景

[0003] 获得清洁饮用水是全球一个主要健康关注问题,特别是在发展中国家和不发达国家。污染水的主要污染物包括生物(例如细菌和病毒)、无机(例如氟化物、砷、铁)和有机(例如杀虫剂、挥发性有机化合物)种类。全世界各国政府的举措继续支撑着许多工程,从而确保向各国人民提供清洁饮用水。然而,技术费用一直是主要的问题,在许多情况下,费用在可负担的限度之外,而这最终会影响贫穷国家,因为它们不能够负担清洁饮用水。

[0004] 通过各种源头搜集的多种统计数据发现,穷人一直忍受没法获得清洁饮用水的痛苦,这种现象非常普遍。因此,对可获得的现有技术负担能力进行改善的技术干预很重要。在改善全球人民健康上,这还要走很长的路。

[0005] 用于由饮用水去除无机阴离子(例如氟化物和砷酸根)的基于铝的组合物已经得到彻底的研究。相比其他吸附剂,基于铝的组合物具有相对更高的氟化物吸附能力,所以基于铝的组合物的利用与由水中吸附氟化物更为相关。而且,基于铝的组合物不需要任何另外的过滤前/后处理。迄今已然提出基于铝的组合物能力的各种改善。实际上,在现场使用的所有基于铝的组合物可频繁再生,这大大降低水纯化的费用。然而,由于在污泥中高氟化物浓度、在水中铝浸出和污泥中高度溶解的盐含量,再生常见的随后操作(即,碱处理,随后为酸化)会导致水源的第二次污染。使用基于铝的组合物去除氟化物相关的现有技术以及相关的挑战在我们之前印度专利申请1529/CHE/2010中已经详细涵盖,其全部内容以引用方式并入本文中。

[0006] 印度专利申请1529/CHE/2010描述在室温下生产羟基氧化铝-壳聚糖复合材料的方法。在吸附剂组合物中它有大量优势,其包括在室温下基于绿色化学制备;无粘合剂成粒;容易过滤能力/洗涤能力和容易适用于制备混合的金属氢氧化物/氧化物的能力。

[0007] 据报道,当供给氟化物范围为1-10mg/L时,500mg/L的吸附剂剂量足以去除氟化物浓度至0.5ppm以下。在去离子水中10mg/L的初始氟化物浓度下,羟基氧化铝-壳聚糖复合材料表现出超过53mg/g的氟化物吸附能力。由于在地下水存在竞争性阴离子,当在地下水中供给氟化物浓度范围为1-10mg/L时,组合物的氟化物吸附能力减小,需要1.5g/L的吸附剂剂量来去除氟化物浓度至0.5ppm以下。材料费用约为350印度卢比/kg。经换算为5印度卢比/10L的材料费用(假设每户家庭需要10L的无氟饮用水/天)。

[0008] 而且,下列现有技术文件尝试使用基于铝和/或壳聚糖的组合物来开发各种去除氟化物的技术:

[0009] 1.Miretzky P.,Cirelli A.F.,Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites:A review,Journal of Fluorine Chemistry 132(2011) 231-240;

[0010] 2.Jagtap S.,Yenkie M.K.,Das S.,Rayalu S.,Synthesis and

characterization of lanthanum impregnated chitosan flakes for fluoride removal in water, Desalination 273(2011)267-275;

[0011] 3. Fluoride removal from water by adsorption—A review, Bhatnagar A., Kumar E., Mika Sillanpää M., Chemical Engineering Journal, 171(2011)811-840; 和

[0012] 4. Liu R., Gong W., Lan H., Gao Y., Liu H., Qu J., Defluoridation by freshly prepared aluminum hydroxides, 175(2011)144-149.

[0013] 尽管现有技术方法和组合物对由水中去除氟化物很大程度上有效,但是仍然有改善的空间。例如,即使吸附剂组合物费用降低了,但是对于某些印度家庭来说还是太贵了。大体上,预期的水纯化组合物满足以下条件:

[0014] 首先,吸附剂组合物应当可在家庭水平下实施,即,它应当表现出高吸附动力学和低空床接触时间。其次,吸附剂组合物应当无需再生,因而不应当产生任何再度污染。第三,吸附剂组合物应当容易使用和保存,即,它应当无需任何过滤前/后处理。第四,按照去除水中氟化物的印度国家卫生基金会(Indian National Sanitation Foundation)标准,吸附剂剂量应当能够降低任何供给浓度至10ppm以下至1ppm以下。最后但最重要的是,水纯化的费用应当不超过3印度卢比/10L的纯化水(即,应当可负担该组合物)和吸附剂的量应当不超过2-3g/10L的纯化水。

[0015] 鉴于上述讨论,对解决现有技术方法和组合物相关的上述问题和其他缺陷仍存在需求。通过本公开的水纯化组合物可满足这些需求以及其他需求。鉴于全球范围内氟化物的广泛污染,加之本发明的水纯化组合物可用于供应使用点滤水器(point-of-use water filter),它对社会健康具有重大积极作用。

## 发明概要

[0016] 根据本发明的目的,如本文所实施和广泛描述,在一方面中,本公开涉及水纯化。特别地,本公开涉及在有机模板化-勃姆石-纳米结构上金属氧化物/氢氧化物的纳米级壳。

[0017] 本发明的目的是为了提供表现出高吸附动力学和低空床接触时间以及在家庭水平下容易实施的吸附复合材料。

[0018] 本发明的另一目的是为了提供无需再生因而没有再度污染的吸附复合材料。

[0019] 本发明的又一目的是为了提供容易使用和保存的吸附剂组合物,即,该吸附剂组合物应当无需过滤前/后处理。

[0020] 本发明的又一目的是为了提供能够降低任何供给浓度至10ppm以下至1ppm以下的吸附剂剂量。

[0021] 本发明的再一目的是最小化水纯化费用至小于3印度卢比/10L的纯化水,以及最小化吸附剂的量至2-3g/10L的纯化水。

[0022] 在一方面中,提供由水中去除氟化物的吸附剂组合物。吸附剂组合物包括在有机模板化-勃姆石-纳米结构(OTBN,称为“芯”)上的金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物。壳的尺寸小于约3nm,其表现出高的由水中吸附阴离子能力。通过在OTBN的表面上沉淀金属离子来制备小于约3nm尺寸的纳米级金属氢氧化物。当在壳中铝与在芯中铝的重量比( $Al_{壳}:Al_{芯}$ )达到90%时,得到最高氟化物吸附能力。因此,报道相比OTBN,氟化物吸附能力改善100%。

[0023] 在另一方面中,当在地下水中供给氟化物浓度的范围为1-10mg/L时,需要0.75g/L

的吸附剂剂量以去除氟化物浓度至0.5ppm以下。经换算为2.5印度卢比/10L水的材料费用，这导致与之前报道的组合物相比，材料费用降低50%。

[0024] 在一方面中，提供在OTBN(“芯”)上纳米级多层金属羟基氧化物(“壳”)的粒状复合材料。通过在OTBN上以凝胶形态形成多层来制备粒状复合材料。在另一方面中，通过在OTBN上以固体形态形成多层来制备粒状复合材料。

[0025] 在另一方面中，本公开提供在OTBN上制备纳米级金属氧化物/氢氧化物/羟基氧化物壳的方法。在通常方面中，本方法包括在水性介质中使金属前体接触凝胶状OTBN，然后使所得混合物接触碱。在另一方面中，使在水性介质中金属前体接触固态OTBN，并使所得混合物接触碱。

[0026] 在各方面中，金属前体包括金属盐或其溶液。在各方面中，金属组分包括铝盐、铁盐、钛盐、锰盐、钴盐、镍盐、铜盐、银盐、锌盐、镧盐、铈盐、锆盐、钙盐、镁盐、钡盐或其组合至少一种。在另一方面中，金属前体包括铝盐(包括硫酸铝)溶液。在另一方面中，金属前体包括铝盐溶液，该铝盐包括硝酸铝、醋酸铝、氯化铝、异丙醇铝或其组合。在另一方面中，金属前体包括任何所需比率的两种或多种单独的金属前体的混合物，例如约20:1至约1:20，和例如约20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、1:2、1:5、1:10和1:20。

[0027] 在金属前体的水解中使用的碱可包括任何合适的碱，例如氢氧化钠、氨水、氢氧化钾或其组合。在其他方面中，可使用其他碱或者碱的组合和/或其组合，并且本发明并不旨在限制特定碱。在一方面中，一旦加入碱至金属前体和OTBN的混合物，金属离子水解和在OTBN表面上以纳米级层的形式沉淀。一旦使用碱沉淀金属前体，形成在OTBN上包括纳米级金属氢氧化物/氧化物/羟基氧化物壳的半固体沉淀物。在一方面中，所得壳层的厚度范围为约1nm至约10nm。在另一方面中，所得壳层的厚度范围为约1nm至约5nm。通常进行过滤和使用大量水洗涤来得到半固体沉淀物，然后干燥得到所需粒状复合材料。

[0028] 在各方面中，本发明提供在OTBN上制备金属氧化物/氢氧化物的纳米级壳。在另一方面中，组合物可用于由饮用水中去除无机阴离子，例如砷和氟化物。

[0029] 本发明另外的方面和优势部分阐述在详细描述和后附任何权利要求书中，并且部分由详细描述推导或者通过实施本发明可得知。尤其通过所附权利要求书所指出的单元和组合可实现和得到下述优势。据理解，前述一般描述和以下详细描述仅为示例性和解释性，并不限制如所公开的本发明。

[0030] 附图简述

[0031] 并入和构成该说明书一部分的附图图示多个方面，并连同描述用于解释本发明的原则。

[0032] 图1是根据本发明的方面在制备组合物的方法中所涉及的化学反应示意图。

[0033] 图2示出根据本发明的方面(a)如合成的母材OTBN(按照AlOOH(JCPDS 21-1307)的标准反射编号);(b)涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN(在壳中Al含量与在OTBN中Al含量的比率=0.45)和(c)在OTBN上涂覆纳米级氢氧化铝(在壳中Al含量与在OTBN中Al含量的比率=0.9)的XRD图谱。

[0034] 图3示出根据本发明的方面在OTBN上涂覆的纳米级氢氧化铝的TEM显像。

[0035] 图4示出根据本发明的方面(a)涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN和(b)暴露于100mg/L氟化物的涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的XPS测量光谱，它证实吸附氟化物的存在以及在经F

处理的组合物中硫酸离子的消失。

[0036] 图5示出根据本发明的方面(a)暴露于100mg/L氟化物之前和(b)之后吸附剂组合物的(A)Al 2p,(B)O 1s,(C)F 1s和(D)S 2p的XPS光谱。

[0037] 图6示出涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的EDAX光谱,其中插图显示根据本发明的方面样品的Al K $\alpha$ ,O K $\alpha$ ,C K $\alpha$ 和S K $\alpha$ 的元素X射线显像、对应的SEM显像和元素定量。

[0038] 图7示出暴露于具有5mg吸附剂剂量的100mg/L氟化物(在去离子水中)之后涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的EDAX光谱,其中插图显示根据本发明的方面样品的Al K $\alpha$ ,O K $\alpha$ ,C K $\alpha$ ,F K $\alpha$ 和S K $\alpha$ 的元素X射线显像、对应的SEM显像和元素定量。

[0039] 图8示出根据本发明的方面作为在去离子水(初始氟化物浓度=10mg/L)中吸附剂剂量的函数的(a)OTBN的吸附能力;和(b)涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的吸附能力。

[0040] 图9示出根据本发明的方面作为在纳米级壳中可变铝含量:在芯(初始氟化物浓度=10mg/L,地下水)中铝含量的函数的涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN吸附能力。

[0041] 发明详述

[0042] 通过参照本发明的以下详细描述和本文包括的实例可更加容易地理解本发明。

[0043] 前面公开和描述本发明化合物、组合物、物品、系统、装置和/或方法,应当理解,除非另有说明,它们不限于具体合成方法或者除非另有说明,它们不限于特定试剂,因此,它们当然可以改变。也应当理解,本文所使用的术语仅用于描述具体方面的目的,并不是旨在限制。在本发明的实施或者测试中可使用与本文所述那些相类似或者相同的任何方法和材料,现仅描述实例方法和材料。

[0044] 本文所提的所有出版物均通过引用方式并入本文中,从而公开和描述与这些引用出版物相关的方法和/或材料。

[0045] 定义

[0046] 除非另有定义,本文所使用的所有技术和科学术语具有如本发明所属领域普通技术人员通常所理解的含义。在本发明的实施或者测试中可使用与本文所述那些相类似或者相同的任何方法和材料,现仅描述实例方法和材料。

[0047] 如在说明书和所附权利要求中所使用,除非文本另有明确说明,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数形式。因此,例如,所谓“金属”包括两种或者多种金属的混合物。

[0048] 本文中范围可表示为“约”某一特定数值和/或至“约”另一特定数值。当表达这些范围时,另一方面包括从某一特定数值和/或至其他特定数值。类似地,当数值表示为近似值时,通过使用前缀“约”理解为特定值构成另一方面。进一步理解,范围各端点与另一端点很相关,但是又与另一端点相独立。也理解,本文公开大量值,在本文中各值也作为除了值自身之外特定值的“约”公开。例如,如果公开值“10”,则也公开“约10”。也理解,也公开在两个特定单位之间的各单位。例如,如果公开10和15,则也公开11、12、13和14。

[0049] 如本文所使用,属于“任选的”或者“任选地”表示刚刚描述的事件或者条件可以或者可以不出现,并且该描述包括所述事件或者条件出现的情况和它们不出现的情况。

[0050] 公开用于制备本发明组合物的组分以及在本文公开的方法内使用的组合物自身。本文公开这些和其他材料,理解,当公开这些材料的组合、子集、相互作用、群组等时,尽管无法详尽公开这些化合物的各单独和联合组合具体引用情况,但本文分别具体涵盖和描述了它们。例如,如果公开和讨论特定化合物以及讨论可对包括化合物的大量分子进行的大

量变型,则除非相反具体说明,具体涵盖化合物和可能的变型的各种和每种组合和排列。因此,如果公开分子A、B和C种类和分子D、E和F种类以及组合分子的例子,则公开A-D,且即使没有单独引用,也各自单独和联合涵盖意义组合,意味着公开A-E,A-F,B-D,B-E,B-F,C-D,C-E,和C-F。类似地,也公开这些组合的子集和组合。因此,例如,意味着公开A-E,B-F和C-E的子组合。该概念适用于本申请的所有方面,这包括但不限于制备和使用本发明组合物的方法中步骤。因此,如果有大量可进行的另外步骤,则理解,本发明方法的任何具体实施方案或者实施方案组合可各自进行这些另外的步骤。

[0051] 本文公开的材料各自可市售获得和/或生产其的方法是本领域技术人员已知的。

[0052] 理解,本文公开的组合物具有某些功能。本文公开进行公开功能的结构需求,且理解,有可进行与所公开结构相关的相同功能的各种结构,并且这些结构通常得到相同结果。而且,在此所示结果不应当解释为限制本发明的范围。

[0053] 实验方法

[0054] 材料特征

[0055] 在 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 下使用Cu-K $\alpha$ 辐射通过X射线粉末衍射(Bruker AXS, D8Discover, USA)进行如所制备样品的相位识别。使用JEM3010(JEOL, Japan)获得样品的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)显像。将如上制备的样品点样在支撑于铜载网(copper grid)上的无定形碳膜上,并在室温下干燥。通过使用Omicron Nanotechnology的ESCA探针TPD来进行X射线光电子光谱(XPS)分析。多色Mg K $\alpha$ 用作X射线来源( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ )。收集所需结合能范围的光谱,并取平均值。通过调节X射线通量来减少样品因光束引起的损伤。相对于在284.5eV下C 1s来校准结合能。使用配备X射线(EDAX)(FEI Quanta 200)能量色散分析的扫描电子显微镜(SEM)来进行表面形态学、元素分析和元素映射研究。通过超声处理将样品重新悬浮在水中10min,然后逐滴铸造在铟锡氧化物(ITO)导电玻璃上,并干燥。

[0056] 吸附研究

[0057] 测定由水中去除氟化物(以NaF形式)的吸附剂组合物。在间歇式反应器(250mL聚丙烯锥形瓶)中进行所有吸收能力研究。溶液的工作体积选为100mL并将需要量的吸附剂加入。在室温下在定轨振荡器中以 $160 \pm 5 \text{ rpm}$ 保持振荡烧瓶。在持续1.5小时之后取出样品,然后分析残留溶质浓度。

[0058] 用于研究的水为去离子水或者自来水(用此方法组成相同),并且在各附图和以下描述中会提到。

## 实施例

[0059] 本申请描述在OTBN上制备金属氧化物/氢氧化物纳米级壳的方法。示出下例以提供本领域普通技术人员如何将本文所要求的化合物、组合物、物品、装置和/或方法完整公开和描述,并且它的目的不是纯粹对本发明示例,也不是旨在限制发明人如何认识他们发明的范围。

[0060] 实施例1

[0061] 该实例描述在OTBN上形成作为纳米级层的氢氧化铝。如在之前印度专利申请1529/CHE/2010中记载OTBN制备,其全部内容以引用方式并入本文中。在洗涤盐分之后得到的OTBN凝胶用于形成在其之上的纳米级层。将OTBN凝胶重新分散在水中,将其逐滴加入诸

如硫酸铝的铝前体。在壳中A1与在芯中A1的比率可在0.5-300%之间任意范围内变化。在搅拌溶液2小时之后,将水性氢氧化钠(2M NaOH)逐滴加入溶液,从而水解金属前体。然后搅拌溶液半小时,过滤和使用大量水洗涤。然后在室温下干燥所得凝胶用于进一步研究。

#### [0062] 实施例2

[0063] 根据本发明的方面,该实施例描述在OTBN上形成纳米级多层金属氧化物/氢氧化物。将0.2M铝前体溶液缓慢加入稀释的壳聚糖溶液(0.75g/L),一边剧烈搅拌60分钟,然后不搅拌下保持过夜。此后,将水性2M NaOH缓慢加入金属壳聚糖溶液,一边剧烈搅拌,从而便于沉淀金属壳聚糖复合材料。在30℃以下温度下进行上述步骤。然后过滤沉淀物,并使用大量水洗涤。然后将凝胶重新分散在水中。

[0064] 此后,将铝前体溶液加入上述溶液中。在壳层中A1与在芯中A1的比率可以在0.5-300%之间任意范围内变化。在搅拌溶液2小时之后,将水性氢氧化钠(NaOH)逐滴加入溶液,从而水解金属前体。然后搅拌溶液半小时,过滤和使用大量水洗涤。然后在室温下干燥所得凝胶用于进一步研究。

#### [0065] 实施例3

[0066] 根据本发明的另一方面,该实施例描述在OTBN上形成纳米级多层金属氧化物/氢氧化物/羟基氧化物壳。通过加入水性NaOH至壳聚糖溶液来制备沉淀的壳聚糖溶液。将铝前体溶液缓慢加入沉淀的壳聚糖溶液,一边剧烈搅拌60分钟,然后不搅拌下保持过夜。此后,将水性2M NaOH缓慢加入,从而便于水解在沉淀的壳聚糖基质中金属前体。在30℃以下温度下进行上述步骤。然后过滤沉淀物,并使用大量水洗涤。然后将凝胶重新分散在水中。

[0067] 此后,将铝前体溶液加入上述溶液中。在壳层中A1与在芯中A1的比率可以在0.5-300%之间任意范围内变化。在搅拌溶液2小时之后,将水性2M NaOH逐滴加入溶液,从而进行金属前体的水解反应。然后搅拌溶液半小时,过滤和使用大量水洗涤。然后在室温下干燥所得凝胶用于进一步研究。

#### [0068] 实施例4

[0069] 将干燥的OTBN粉末压碎为100-150微米的粒子尺寸。通过使用振荡器在水中搅拌粉末。然后将铝前体溶液缓慢加入至其中。在壳层中A1与在芯中A1的比率可以在0.5-300%之间任意范围内变化。在搅拌混合物2小时之后,将水性2M NaOH逐滴加入以水解金属前体。搅拌混合物半小时,过滤和使用大量水洗涤。然后在室温下降所得粉末干燥用于进一步研究。

#### [0070] 实施例5

[0071] 根据本发明的方面,该实施例描述在芯组合物上形成金属氧化物/氢氧化物多层。如在实施例1、2和3中所述的组合物壳可以凝胶或者粉末形式使用。将1M铝前体逐滴加入组合物中。在搅拌溶液一小时之后,将2M NaOH缓慢加入以水解金属前体。随后,将离子前体逐滴加入组合物,然后使用水性2M NaOH水解。然后将所得组合物过滤和使用大量水洗涤。在室温下将组合物干燥用于进一步研究。

[0072] 如果芯组合物称为A,壳1组合物称为B,壳2组合物称为C,则对于本领域技术人员显而易见,通过本发明描述的步骤可制备称为AB、ABC、ACB、ABAB、ABCABC的组合物或其组合。

#### [0073] 实施例6

[0074] 根据本发明的方面,该实施例描述形成多元素多层OTBN。可使用如在实施例1、2和3中描述的以凝胶或者粉末形式的组合物。将含有0.5M硫酸铝和0.5M硫酸铁的均质溶液逐滴加入组合物中。在搅拌溶液一小时之后,将2M NaOH缓慢加入以水解金属前体。将所得的组合物过滤和使用大量水洗涤。在室温下将组合物干燥用于进一步研究。

[0075] 实施例7

[0076] 根据本发明的方面,该实施例描述在OTBN上形成作为纳米级层的氢氧化铁。使用如在实施例1、2和3中所详述的制备方法,其中使用铁(III)前体,例如硫酸铁。随后,水解金属前体。过滤半固体沉淀物,使用大量水洗涤,然后干燥用于进一步使用。

[0077] 现参照图1,根据本发明的方面,现显示用于制备组合物方法所涉及的化学反应100示意图。通过反应100得到OTBN的粒状复合材料。通过制备生物聚合物片101的生物聚合物溶液102来开始反应100。随后,将金属前体溶液103加入生物聚合物溶液102,从而得到金属-生物聚合物复合溶液105。将碱104加入金属-生物聚合物复合溶液105,从而得到生物聚合物和纳米级金属-羟基氧化物粒子的复合材料。最终,得到包括在壳聚糖上均衡的纳米级金属-羟基氧化物粒子的半固体沉淀物106,随后使用大量水洗涤它。

[0078] 将过滤的复合材料凝胶106均匀地分散在蒸馏水中。然后将金属前体溶液103加入金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合材料106。金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合材料106和金属前体溶液103的金属离子通过大量官能团彼此相互作用,从而得到金属离子复合的金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合材料107。而且,将碱104加入金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合材料107。一旦加入碱104,金属离子103水解,在金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合材料106上沉淀物作为芯-壳粒子。最终,得到包括在壳聚糖基质上均衡的芯-壳粒子的半固体沉淀物108。使用大量水洗涤沉淀物108,然后在30-60°C之间的温度下干燥。

[0079] 图2图示根据本发明的方面(a)如合成的母材OTBN(按照AlOOH(JCPDS 21-1307)的标准反射编号);(b)涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN(在壳中Al含量与在OTBN中Al含量的比率=0.45)和(c)在OTBN上涂覆纳米级氢氧化铝(在壳中Al含量与在OTBN中Al含量的比率=0.9)的XRD图谱。如所合成的芯组合物显示对应于(020)、(120)、(013)、(200)、(231)和(251)平面的峰(图2,曲线a)。峰值可按照正交-AlOOH(JCPDS 21-1307)编号。涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的XRD图谱显示在图2b中。在OTBN和涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的图谱中观察到两个主要改变。编号(031)和(200)的峰变宽,因而合并;编号(231)和(251)的峰也如此。峰加宽可解释为减少微晶尺寸,因而减少材料的微晶性质。第一种可能性表明在OTBN表面上形成薄纳米级壳,其中粒子尺寸极小。也可能纳米级壳本身为无定形,并且由于它的表面覆盖度,OTBN的结晶性质不明显。随着纳米级壳百分比增加,结晶性质被进一步掩蔽,这表明纳米级壳本身为无定形。

[0080] 图3示出根据本发明的方面在OTBN上涂覆的纳米级氢氧化铝的TEM显像。显然,由显像可知在OTBN上形成纳米级壳。它揭示,纳米级壳囊封超过一个粒子。在显像中可观察到个别OTBN粒子。在OTBN和纳米级壳之间的对比可能由于焦平面中差别。

[0081] 图4示出根据本发明的方面(a)涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN和(b)暴露于100mg/L氟化物的涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的XPS测量光谱,它证实吸附氟化物的存在以及在经F处理的组合物中硫酸离子的消失。为了理解在吸附氟化物之后组合物中化学变化,进行关

键元素(Al, 2p, O 1s, F 1s, S 2p)的具体区域详细扫描。图5显示各目标区域对应光谱。这些光谱证实吸附氟化物和关键元素(铝和氧)的存在。铝2p水平的XPS光谱显示在75.5eV处的峰。氟化物吸附导致在铝位置中轻微移动,并且它出现在较低结合能处;同时在氧气中观察到表面正电荷减少,由此1s在较低结合能处出现,其具有降低的强度。强度降低可归因于在氟化物吸附时硫酸离子消失。

[0082] 一旦吸附氟化物,则硫由组合物完全消除,这表明氟化物在结合位点处取代硫酸根离子。硫酸根离子的存在是由于使用硫酸铝作为金属前体,并且硫酸根离子吸附在氢氧化铝表面上。假设硫酸根离子在保护吸附剂组合物位点上扮演着重要角色;由于硫酸根离子的存在,其他具有较低优先性的干扰离子(例如氯化物、硝酸根等)不会吸附在表面上。然而由于在吸附剂表面上可得到的表面位点数量是固定和有限的,在水中通常见到的各种离子之间总是存在竞争。通常,各离子的位点占用取决于吸附优先性和离子浓度。离子,例如氟化物和砷离子,通常应当具有高优先性,但是发现它们的优先性低。因此,保护表面位点以得到最大吸附能力,这很重要。在本发明的吸附剂组合物中,通过在表面位点上吸附硫酸根离子来完成这点。由于较高优先性,通过氟化物更加容易取代硫酸根离子,因而吸附剂组合物表现出高的氟化物吸附能力。

[0083] 图6图示涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的EDAX光谱,其中插图显示根据本发明的方面样品的Al Ka, O Ka, C Ka和S Ka的元素X射线显像、对应的SEM显像和元素定量。在组合物中S042-含量超过15%(5%硫含量)。使用氟化物取代吸附的硫酸盐。这在图7中反映出来,其示出在氟化物吸附(F-浓度=10ppm)时涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN对应数据。在吸附组合物中氟化物浓度超过5%,而硫浓度降低至小于1%。观察到,吸附的氟化物浓度极高,并且鉴于在低供给氟化物浓度下观察到,所以本组合物用于去除氟化物非常具有前景。

[0084] 图8示出根据本发明的方面作为在去离子水(初始氟化物浓度=10mg/L)中吸附剂剂量的函数的(a)OTBN的吸附能力;和(b)涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的吸附能力。取100mL污染水的工作体积,并且吸附剂剂量的量范围在5mg至25mg之间变化。显然,与OTBN相比,涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN的性能显著改善。当使用低吸附剂剂量情况下,这就突出得更加显著。预期当吸附剂剂量增加时,在水中氟化物浓度降低。因为剩余氟化物浓度非常小,所以在较高剂量下吸附剂剂量范围变化极小。

[0085] 在5mg的吸附剂剂量下,本发明的组合物具有105mg/g的氟化物吸附能力,而OTBN具有67mg/g的氟化物吸附能力。基于铝的化合物氟化物吸附能力不仅有显著改善,OTBN的吸附能力也得到相当大地改善。

[0086] 图9示出根据本发明的方面作为在纳米级壳中可变铝含量:在芯(初始氟化物浓度=10mg/L,地下水)中铝含量的函数的涂覆纳米级氢氧化铝的OTBN吸附能力。在10mg/L的初始氟化物浓度下示踪的地下水中进行研究。测定地下水的pH为7.8,导电率为640 $\mu$ S/cm。下表(A)显示地下水(在使用氟化物示踪后)的离子分析:

[0087]

离子	浓度	离子	浓度
氟化物	10.6ppm	钠	53.7ppm
氯化物	86.4ppm	钾	2.33ppm
硝酸根	1.84ppm	镁	14.34ppm

硫酸根	32.4ppm	钙	28.7ppm
硅酸根	15.9ppm		

[0088] 表(A):地下水的离子分析

[0089] 芯组合物(OTBN,壳百分比=0%)显示在地下水中7.5mg/g的氟化物吸附能力。在地下水中氟化物吸附能力的降低是由于较高的pH和干扰阴离子(例如硅酸根)的存在,已知较高的pH会降低基于铝的化合物的能力。增加纳米级壳的厚度(表示为在壳中Al重量与在芯中Al重量的比率)增加氟化物吸附能力,且在90%的Al<sub>壳</sub>:Al<sub>芯</sub>重量比下得到最大值。观察到的氟化物吸附能力为15mg/g。再进一步增加壳厚度,则氟化物吸附能力最终会降低。因此,最佳壳厚度表示为在90%下的Al<sub>壳</sub>:Al<sub>芯</sub>。

[0090] 在本发明的方面中,提供制备吸附剂组合物的方法。在有机模板化-勃姆石-纳米结构(OTBN)上形成金属羟基氧化物、金属氢氧化物和金属氧化物重至少一种的纳米级层。纳米级层的粒子尺寸小于约3纳米。吸附剂组合物用于由饮用水中去除氟化物。本方法进一步包括通过使用碱性介质来水解金属前体。使金属前体接触OTBN,从而形成金属离子-OTBN络合物,使其接触碱。将形成的沉淀物过滤、洗涤和干燥。

[0091] 在另一方面中,提供包括通过本发明方法制造的过滤器的水纯化系统。过滤器可以烛形物、成型多孔块、过滤床、柱、包、香囊和袋的形式实现。熟练技术人员意识到,过滤器的这些形式是本领域众所周知的,但为了不混淆本发明,省略对它们的描述。

[0092] 描述的方面仅为示意性而非限制性。因此,在未违背本发明精神或者关键特征下采用本发明原则在本发明中描述的任何变型显然仍旧落入本发明的范围内。因此,设计、方法、结构、顺序、材料等变型对于本领域技术人员显然,且仍旧落入本发明的范围内。

[0093] 对于本领域技术人员显然,在未违背本发明的范围或者精神下,在本发明中可进行各种变型和改变。鉴于本文所公开的本发明的说明书和操作,本发明的其他实施方案对于本领域技术人员显而易见。说明书和实例仅旨在示例性考虑,通过所附权利要求书表示本发明的真正范围和精神。

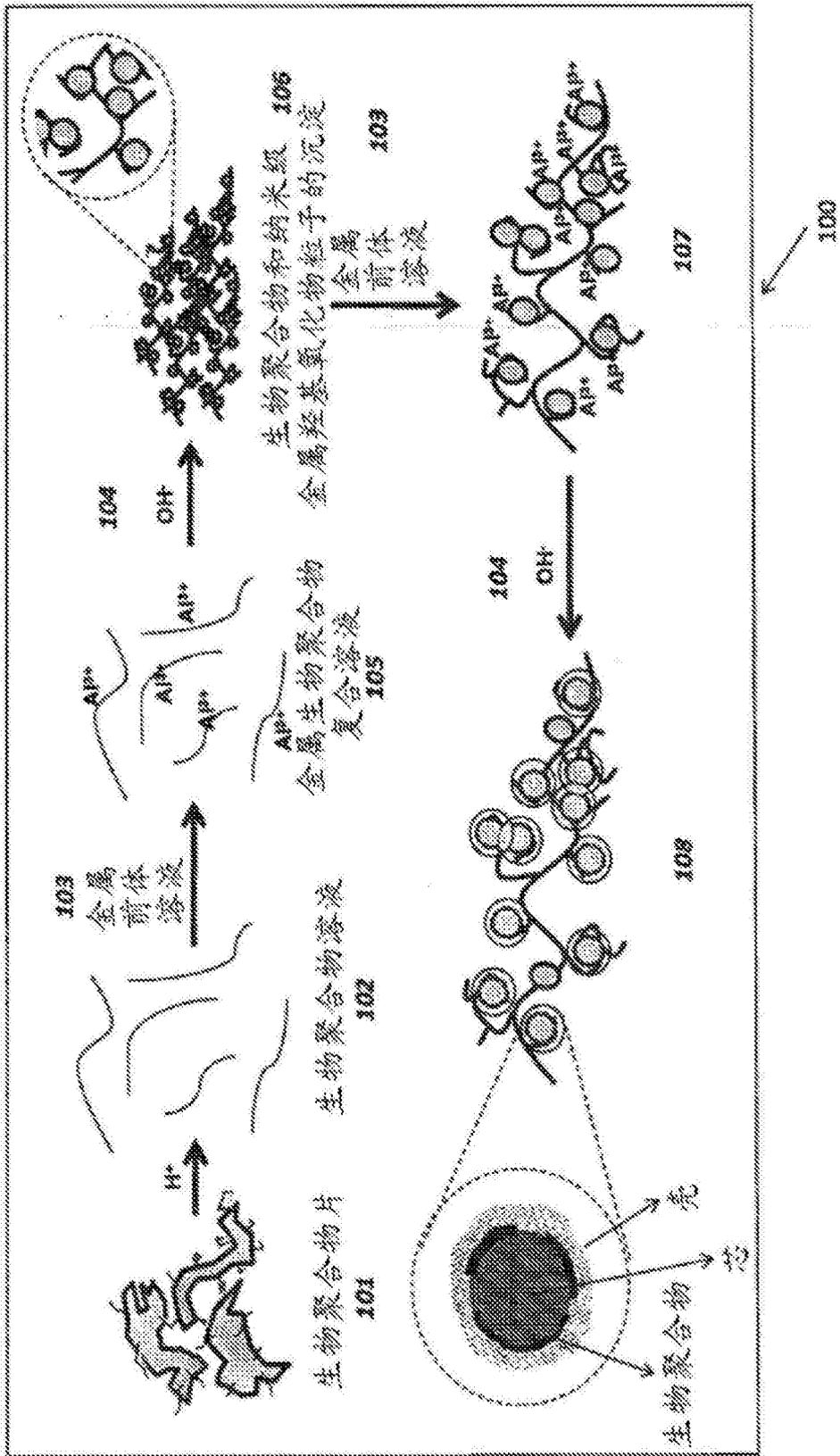


图1

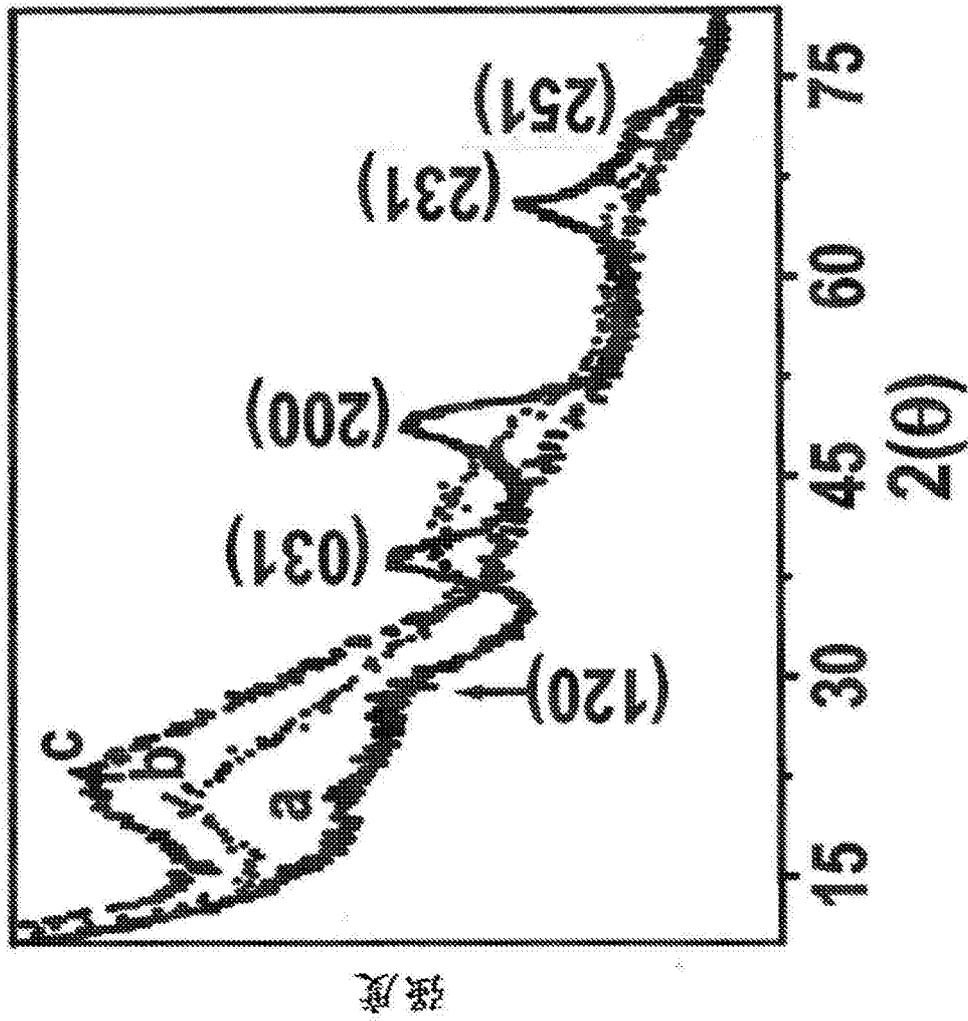


图2

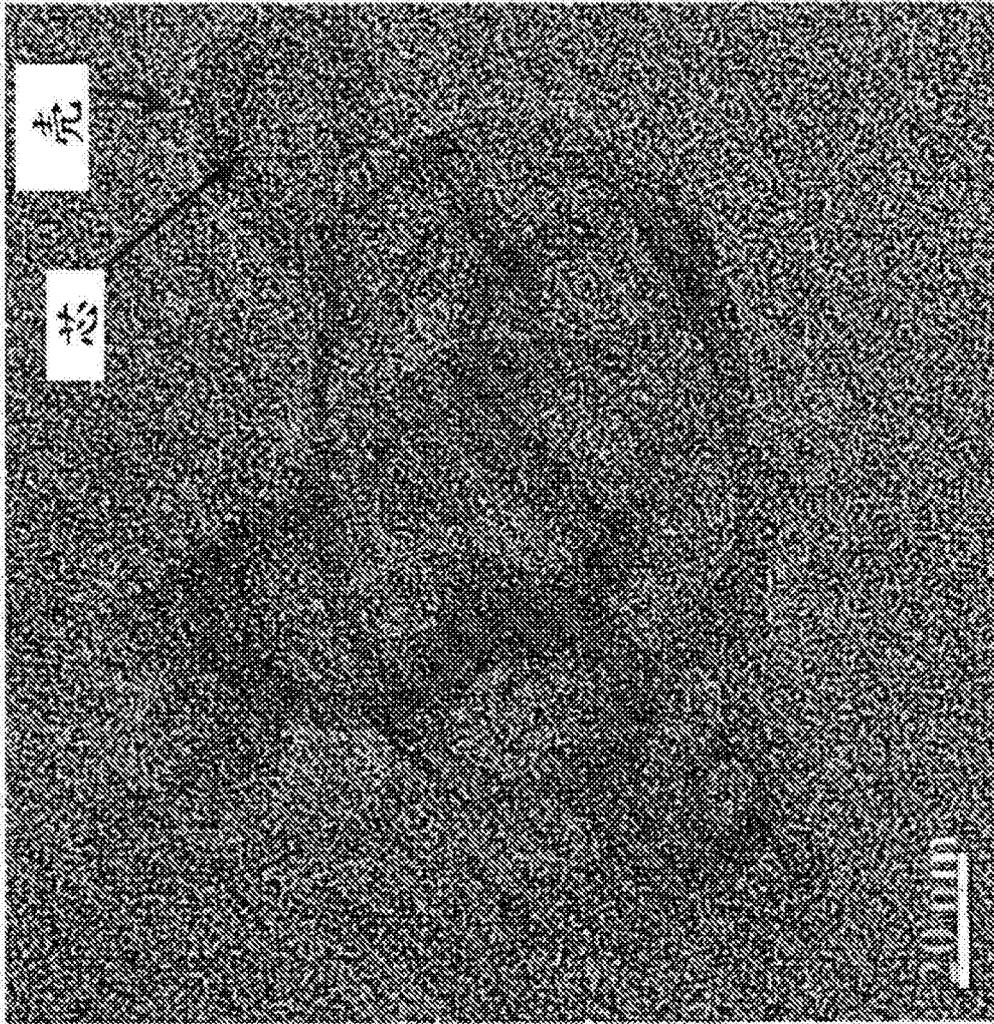


图3

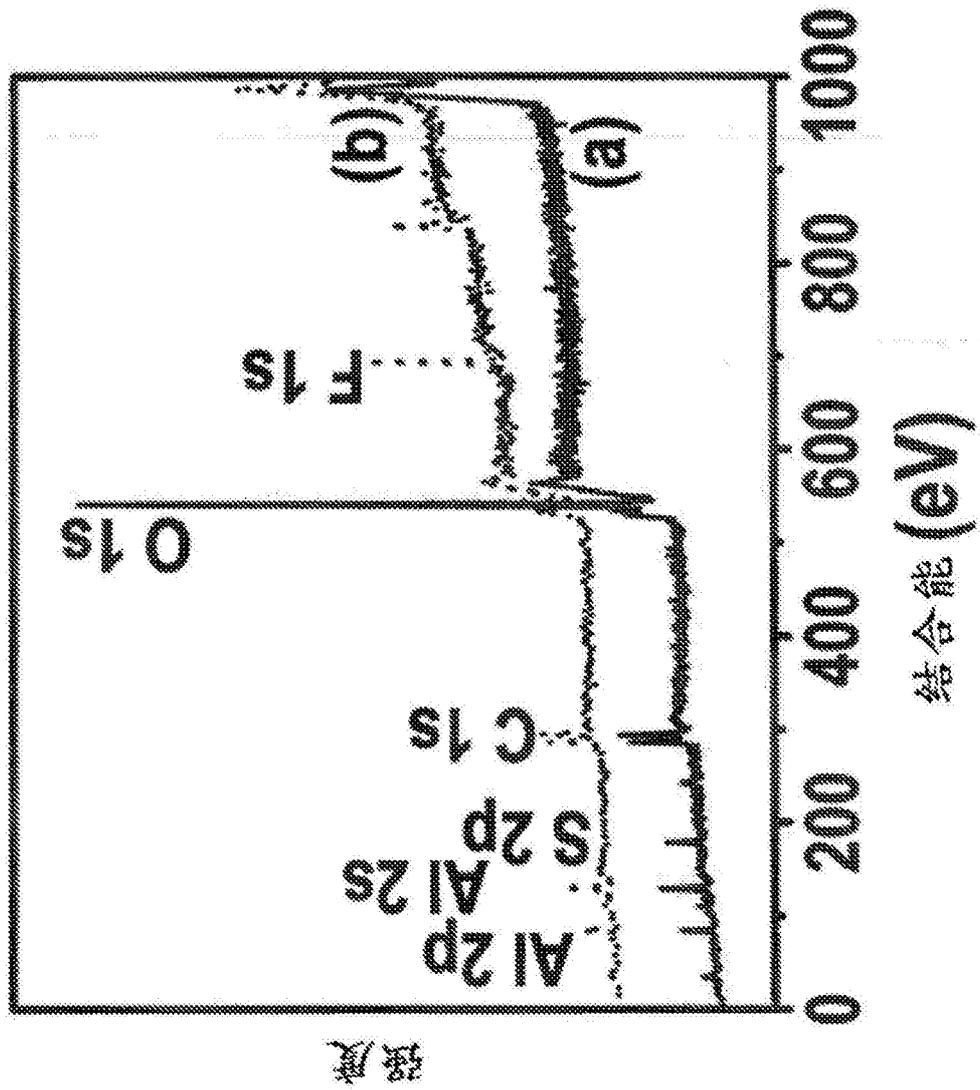


图4

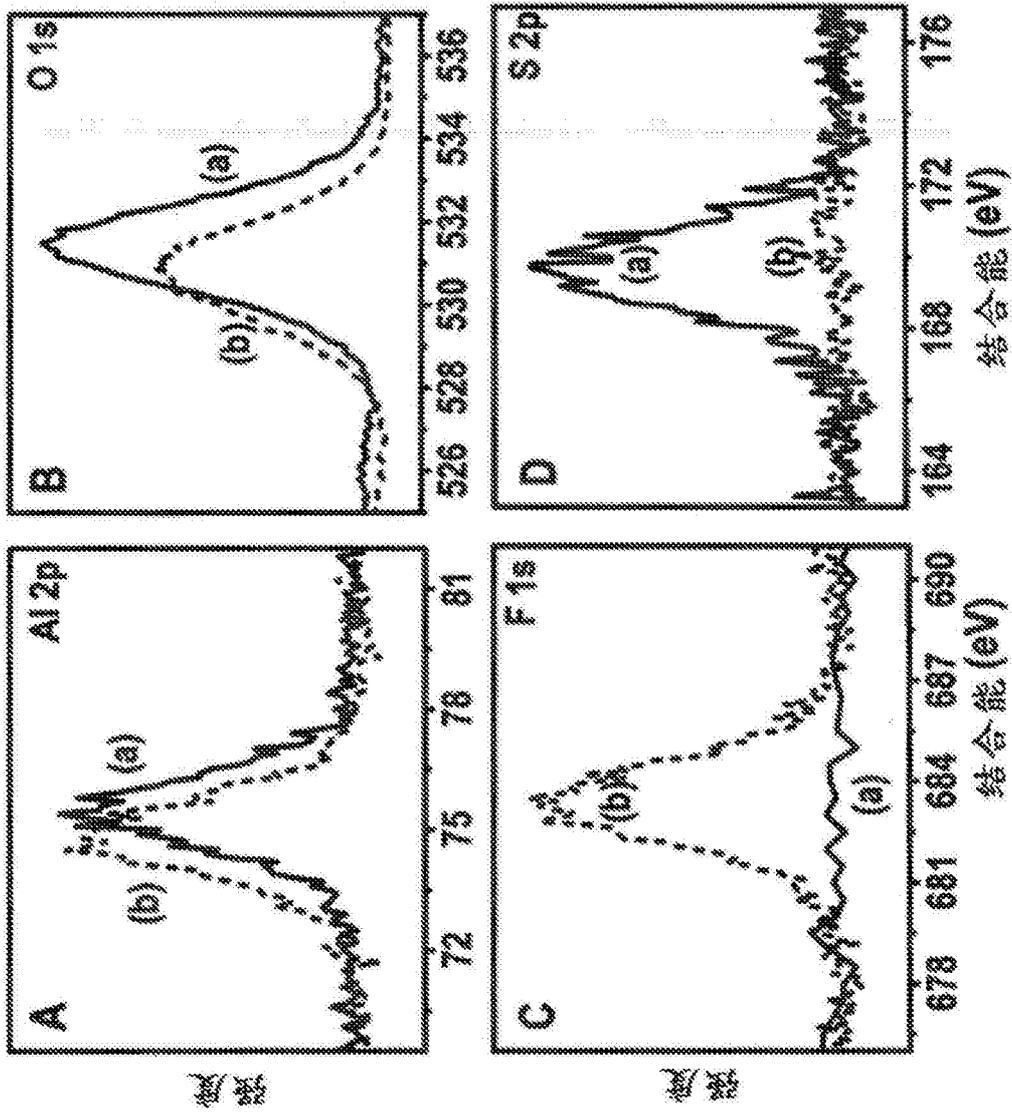


图5

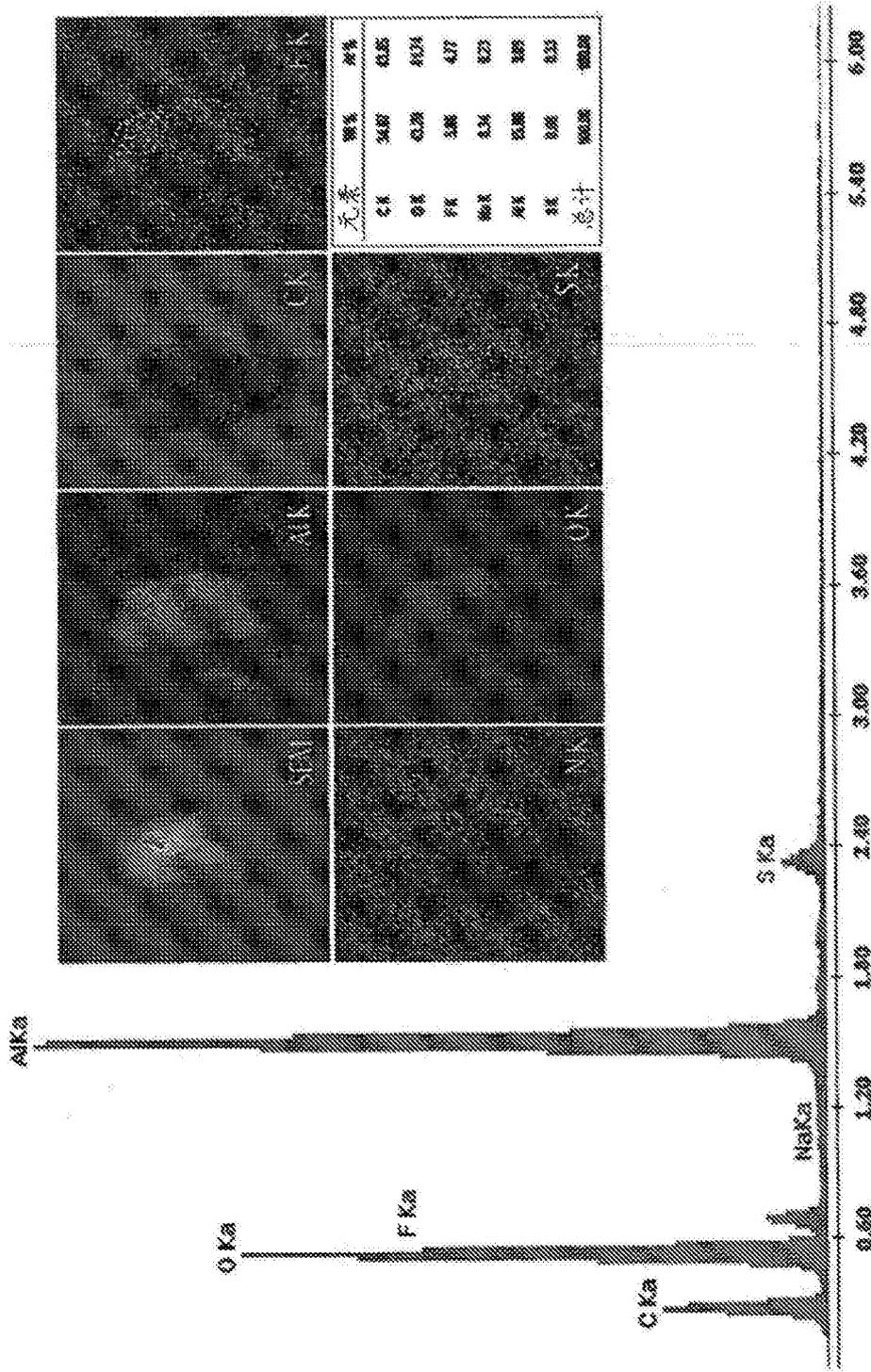


图6

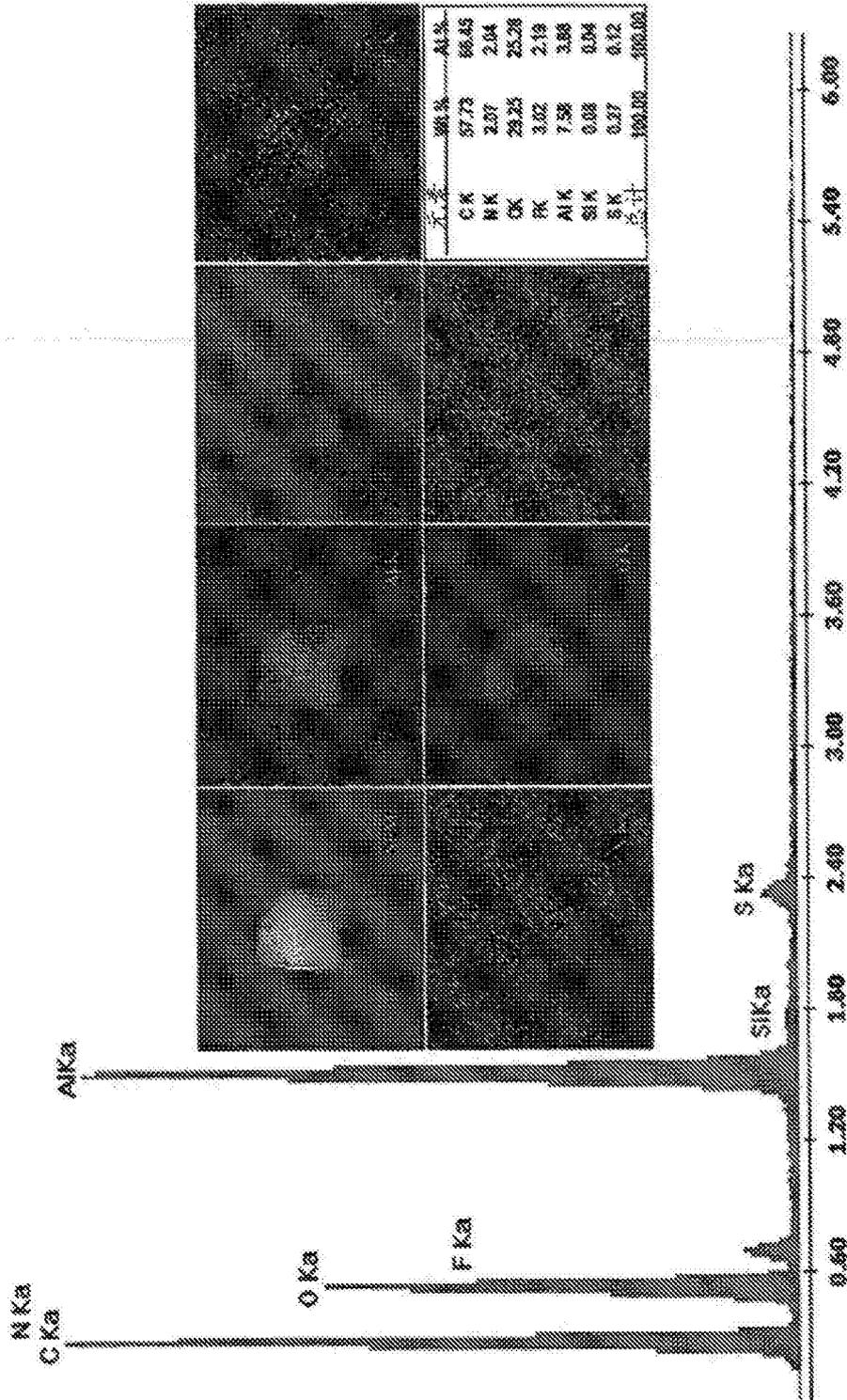


图7

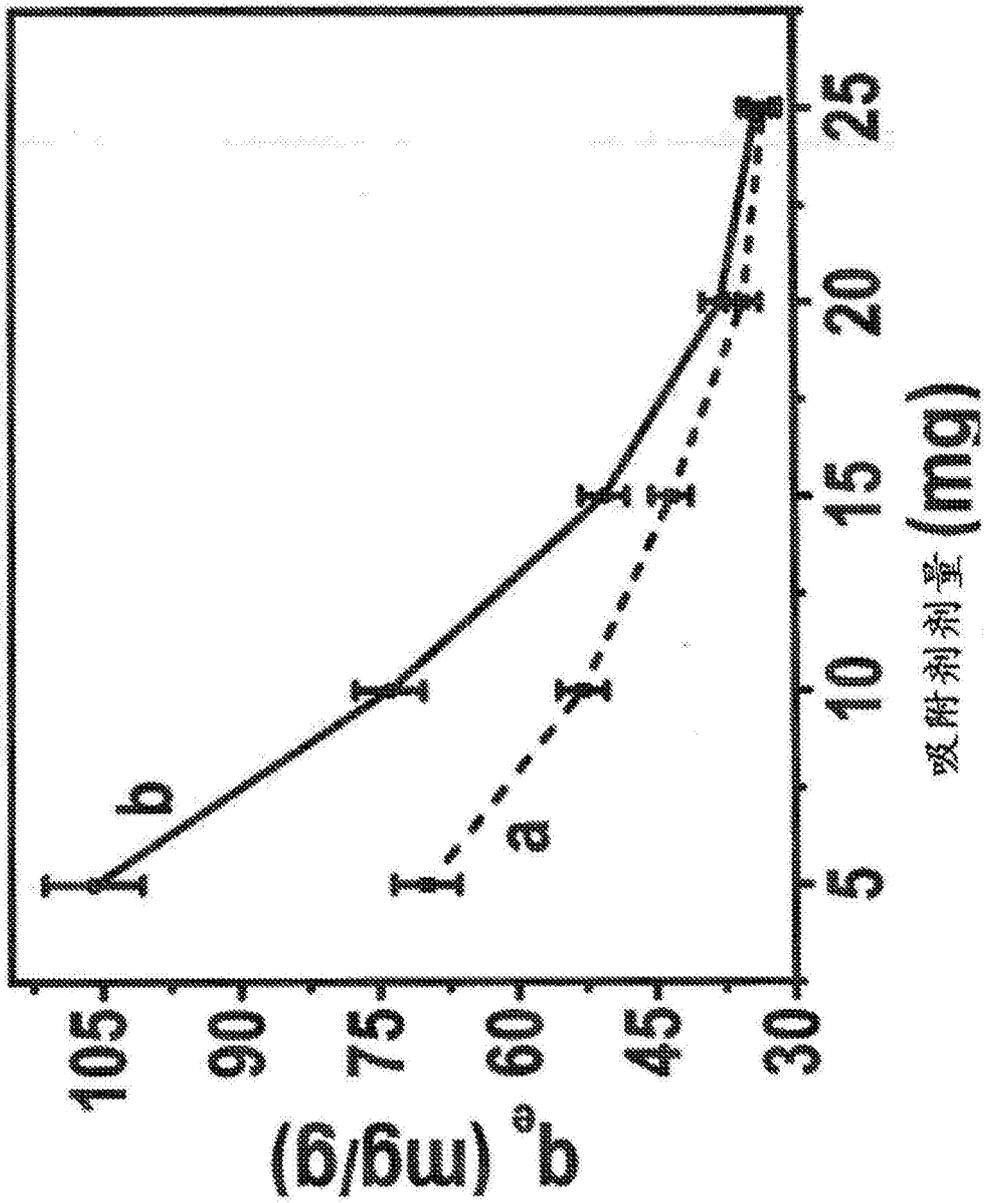


图8

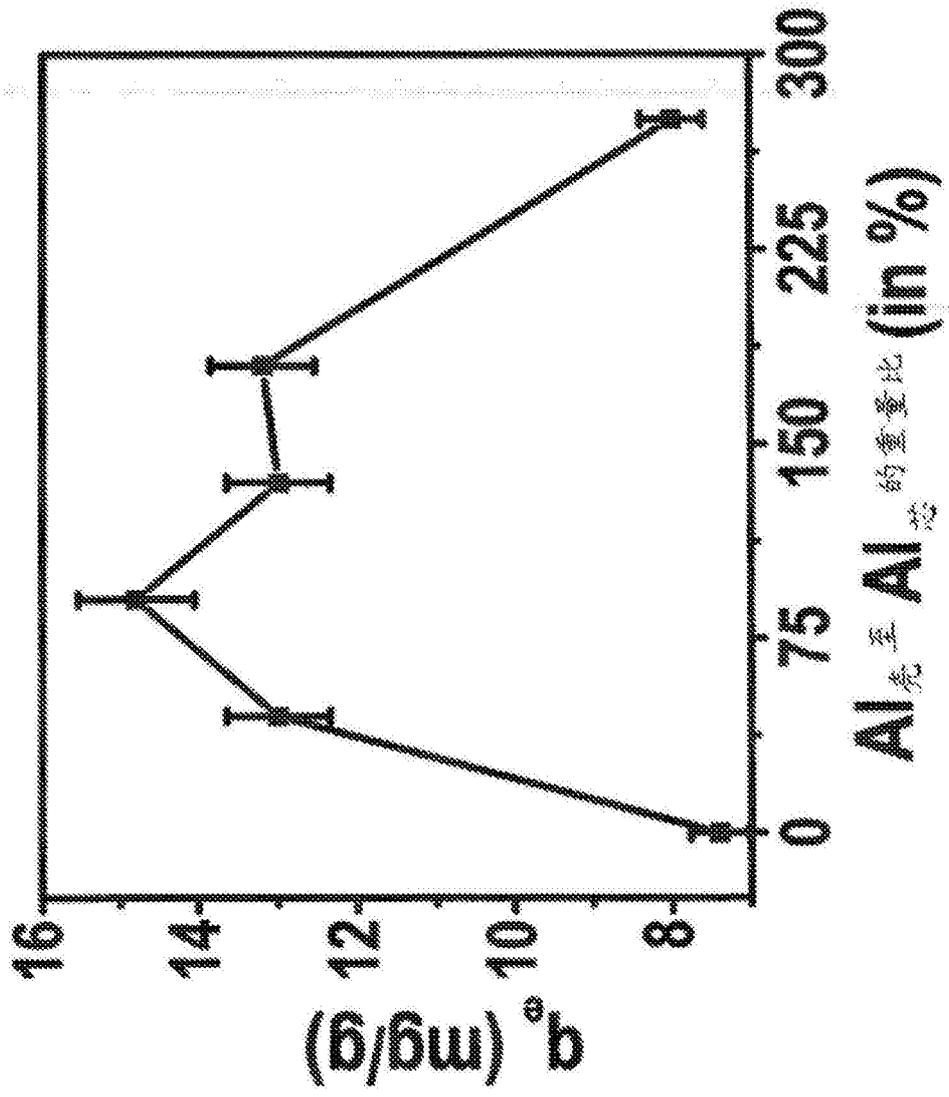


图9