



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102284277 B

(45) 授权公告日 2013.03.13

(21) 申请号 201110213421.9

(22) 申请日 2011.07.28

(73) 专利权人 中国科学院新疆理化技术研究所

地址 830011 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市
北京南路 40 号附 1 号

(72) 发明人 王晓焕 王传义

(74) 专利代理机构 乌鲁木齐中科新兴专利事务
所 65106

代理人 张莉

(51) Int. Cl.

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 1/62(2006.01)

C02F 101/22(2006.01)

(56) 对比文件

US 7485670 B2, 2009.02.03, 全文 .

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种汞离子吸附剂

(57) 摘要

本发明涉及一种汞离子吸附剂及其制备方法，该吸附剂由壳聚糖和聚乙烯醇组成，通过高速搅拌使聚乙烯醇高分子链与壳聚糖高分子链相互穿插、缠绕，采用戊二醛交联剂交联和冷冻交联相结合的方法有效避免了吸附剂在使用过程中壳聚糖和聚乙烯醇的释出。所制备的吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量可以达到 585.90mg/g，而对 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II) 离子的饱和吸附量则分别仅为 78.68、32.12、13.16mg/g，表现出对 Hg(II) 离子的优异吸附选择性。负载汞离子的吸附剂可以用 0.1mol/L 的碘化钾溶液脱附，再生性好。该汞离子吸附剂的制备方法简便，能耗低，整个制备过程均在水溶液中进行，环境友好。

1. 一种汞离子吸附剂的制备方法,其特征在于该吸附剂是由壳聚糖和聚乙烯醇组成,各组分的质量比为 1 : 9~9 : 1,采用戊二醛交联剂交联和冷冻交联相结合的方法,具体操作按下列步骤进行:

- a、将壳聚糖用浓度为 1% 的醋酸溶液溶解,配制成浓度为 2% 的壳聚糖溶液;
- b、将聚乙烯醇用去离子水溶解,配制成浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液;
- c、将步骤 a 和步骤 b 溶液,在室温下,高速机械搅拌 1h,充分混合后,加入交联剂戊二醛,继续在室温下搅拌 4h;
- d、将交联产物置于冰箱中,温度 -18℃ 冷冻 24h 后,室温下解冻 6h,如此冷冻 - 解冻反复 3 次后,将所得产物置于氢氧化钠溶液中浸泡 24h,除去其中的醋酸,再用去离子水洗涤至中性;
- e、将产物用无水乙醇脱水 3 次,温度 80℃ 干燥至恒重,粉碎,过 160 目筛,即得吸附剂产品。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 b 所用聚乙烯醇的聚合度为 1700,醇解度为 99%。

一种汞离子吸附剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种汞离子吸附剂及其制备方法,特别涉及一种将聚乙烯醇和壳聚糖共混形成的交联聚合物的制备方法。

背景技术

[0002] 重金属中的汞,是一种剧毒、高挥发性的神经毒物,能在生物体内持续累积,可使肾脏、脑细胞受损害,中枢神经系统发生障碍,也可导致畸胎、死胎,对人体健康和生态环境的危害性非常大。汞被联合国环境规划署列为全球性污染物,是除了温室气体外唯一一种对全球范围产生影响的化学物质,具有跨国污染的属性。据统计,世界上有 80 多种工业以汞为原料,每年全球散失于环境中的汞约为 $1.5 \times 10^4\text{--}3.0 \times 10^4\text{t}$ 。含汞工业废水成为一种对环境污染最严重、危害最大的工业废水之一。

[0003] 处理含汞废水的方法很多,传统的处理方法主要有化学沉淀法、金属还原法、吸附法、离子交换法、电解法、微生物法等。化学沉淀法易于快速去除水体中大量的金属离子,但出水浓度往往达不到排放要求,所产生的沉淀物若处理不当,会造成二次污染。电解法适合用于处理高浓度的无机汞废水,但不能将水中的汞离子浓度降得很低,而且耗电量大,投资成本高,容易产生汞蒸汽,形成二次污染。离子交换法虽能从低浓度溶液中去除汞离子,但该法受废水中杂质的影响以及交换剂品种、产量和成本等的限制较大。金属还原法适用于处理成分单一的含汞废水,其反应速率较高,可直接回收金属汞。但此法脱汞不完全,需和其他方法结合使用。微生物法虽然运行费用低,需处理的化学或生物污泥量少,但由于从自然界得到的菌种耐汞能力相当差,仅能用于处理低浓度的含汞废水,无法实现工业化。

[0004] 吸附法作为一种公认的、有效而又经济的污水净化和分离分析方法,近年来受到人们的广泛关注。运用吸附法处理含汞废水,可以达到富集、回收、去除重金属汞的目的。活性碳是世界范围内用于废水处理的最受欢迎、使用最为广泛的吸附剂,在含汞废水处理领域有一定的应用。但是,由于活性炭的吸附选择性差,只适合用于处理成分单一且浓度较低的含汞废水;另外,活性炭价格昂贵,不能用于处理大规模含汞废水。近年来,国内外学者围绕汞的有效去除做了大量的研究工作,各种各样的汞吸附剂被广泛研究。

[0005] 壳聚糖是由甲壳素脱乙酰基后得到的天然高分子氨基多糖,是由氨基葡萄糖和 N-乙酰氨基葡萄糖两种结构单元组成的聚合物。它是一种阳离子生物高聚物,其含氮量高,自然资源丰富,无毒、可生物降解、可再生。由于壳聚糖分子中含有大量的羟基、氨基等活性基团,能与重金属离子发生螯合作用,而且具有有趣的选择性,因而在重金属污水处理方面引起了极大的兴趣。但是,壳聚糖衍生物存在物理化学性能差、在酸性溶液中易溶解、比表面积低、空隙少以及可降解性而不适合长期使用等缺点,需要对壳聚糖进行衍生化引入所渴望得到的性能,从而扩大其潜在的应用领域。

[0006] 聚乙烯醇 (PVA) 是一种带有大量仲羟基的线性高分子聚合物,是唯一一种具有生物降解性能的合成高分子材料。由于其侧基 -H 和 -OH 的体积较小,可进入结晶点中而不造成应力,故有高度结晶性,成膜性好。聚乙烯醇分子中的仲羟基具有较高的活性,能够进行

低级醇类的典型化学反应,如酯化、醚化、缩醛化等,还可以通过羟基与重金属离子发生螯合作用。因此,可以将聚乙烯醇与壳聚糖共混,使二者在高速搅拌下通过高分子链上的羟基、氨基之间的氢键作用形成高分子链的缠绕,从而使聚合物的网络结构得以改善。

[0007] 韩国金乌工科大学王晓等以玉米淀粉为发泡剂,同时采用甲醛和戊二醛对材料进行交联,制备了一种壳聚糖 / 聚乙烯醇混合泡沫,并研究了其对 Cu(II) 离子的吸附性能。该制备方法的缺点是:先用甲醛对聚乙烯醇进行交联后再用戊二醛对壳聚糖进行交联虽然避免了聚乙烯醇和壳聚糖的溶胀释出,但反复交联大大消耗了材料表面官能团的数目,在一定程度上削弱了材料的重金属吸附性能。

发明内容

[0008] 本发明目的在于,提供一种汞离子吸附剂,该吸附剂是用于含汞废水处理的特效吸附剂,是由壳聚糖和聚乙醇组成。通过高速搅拌使聚乙烯醇高分子链与壳聚糖高分子链相互穿插、缠绕,综合采用戊二醛交联剂交联和冷冻交联相结合的方法,有效避免了吸附剂在使用过程中壳聚糖和聚乙醇的释出。所制备的吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量可以达到 585.90mg/g,而对 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II) 离子的饱和吸附量则分别仅为 78.68、32.12、13.16mg/g,表现出对 Hg(II) 离子的优异吸附选择性。负载汞离子的吸附剂可以用 0.1mol/L 的碘化钾溶液脱附。该吸附剂吸附性能好,吸附选择性高,再生性好,制备方法简便,无需特殊的工艺设备,能耗低,易于产业化。整个制备过程均在水溶液中进行,环境友好。

[0009] 本发明所述的一种汞离子吸附剂,是由壳聚糖和聚乙醇组成,各组分的质量比为 1 : 9~9 : 1。

[0010] 所述的汞离子吸附剂的制备方法,采用戊二醛交联剂交联和冷冻交联相结合的方法,具体操作按下步骤列步骤进行:

[0011] a、将壳聚糖用浓度为 1% 的醋酸溶液溶解,配制成浓度为 2% 的壳聚糖溶液;

[0012] b、将聚乙醇用去离子水溶解,配制成浓度为 10% 的聚乙醇溶液;

[0013] c、将步骤 a 和步骤 b 溶液,在室温下,高速机械搅拌 1h,充分混合后,加入交联剂戊二醛,继续在室温下搅拌 4h;

[0014] d、将交联产物置于冰箱中,温度 -18℃ 冷冻 24h 后,室温下解冻 6h,如此冷冻 - 解冻反复 3 次后,将所得产物置于氢氧化钠溶液中浸泡 24h,除去其中的醋酸,再用去离子水洗涤至中性;

[0015] e、将产物用无水乙醇脱水 3 次,温度 80℃ 干燥至恒重,粉碎,过 160 目筛,即得吸附剂产品。

[0016] 步骤 b 所用聚乙醇的聚合度为 1700,醇解度为 99%。

[0017] 所述的戊二醛交联剂的用量依据壳聚糖的含量而定,使壳聚糖中所含氨基的数目为戊二醛中所含醛基数目的 2 倍。

[0018] 所得的吸附剂材料直接浸泡在含汞溶液中进行吸附。

[0019] 本发明所述的一种汞离子吸附剂,其主要优点和效果为:

[0020] (1) 吸附性能好,吸附选择性高。将吸附剂材料置于含有重金属离子的水溶液中进行吸附,采用乙二胺四乙酸二钠络合滴定法检测重金属离子浓度。结果表明:本发明所述的

吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量可以达到 585.90mg/g, 而对 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II) 离子的饱和吸附量则分别仅为 78.68、32.12、13.16mg/g。这说明该吸附剂对 Hg(II) 离子具有特殊的吸附选择性。

[0021] (2) 再生性好, 将吸附了汞离子的吸附剂浸泡在碘化钾溶液中一定时间, 被吸附的汞离子就会从吸附剂上脱附下来, 从而使吸附剂再生。

[0022] (3) 制备方法简便, 无需特殊的工艺设备, 能耗低, 易于产业化。常规的加热、搅拌、冷冻设备即可满足生产需要, 除个别原料的溶解需要加热到 100℃ 左右外, 其余反应均在室温下完成。

[0023] 本发明采用高速搅拌达到使聚乙烯醇高分子链与壳聚糖高分子链相互缠绕的目的, 利用聚乙烯醇线性高分子链的易结晶性能, 采用冷冻交联与戊二醛交联相结合的方法, 不但有效的防止了聚乙烯醇和壳聚糖的溶解释出, 而且避免了壳聚糖高分子链上有效重金属螯合官能团(氨基、羟基)的过度消耗。整个制备过程均在水溶液中进行, 环境友好。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 制备壳聚糖与聚乙烯醇质量比为 1 : 9 的汞离子特效吸附剂 :

[0026] a、将壳聚糖用浓度为 1% 的醋酸溶液溶解, 配制成浓度为 2% 的壳聚糖溶液;

[0027] b、将聚乙烯醇(聚合度为 1700, 醇解度为 99%) 用去离子水溶解, 配制成浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液;

[0028] c、量取 500mL 浓度为 2% 的壳聚糖溶液和 900mL 浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液, 在室温下, 高速机械搅拌 1h, 使二者充分混合, 缓慢滴加 4mL 浓度为 25% 的戊二醛溶液, 继续室温搅拌 4h;

[0029] d、将交联产物置于冰箱中, 温度 -18℃ 冷冻 24h 后, 取出, 室温下解冻 6h, 如此冷冻 - 解冻反复 3 次, 将所得产物置于氢氧化钠溶液中浸泡 24h, 除去其中所包含的醋酸, 再用去离子水洗涤至中性;

[0030] e、将中和后的产物用无水乙醇脱水 3 次, 温度 80℃ 恒温干燥箱中干燥至恒重, 粉碎, 过 160 目筛, 即得吸附剂产品。

[0031] 该吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量为 :146.50mg/g。

[0032] 实施例 2 :

[0033] 制备壳聚糖与聚乙烯醇质量比为 3 : 7 的汞离子特效吸附剂 :

[0034] a、将壳聚糖用浓度为 1% 的醋酸溶液溶解, 配制成浓度为 2% 的壳聚糖溶液;

[0035] b、将聚乙烯醇(聚合度为 1700, 醇解度为 99%) 用去离子水溶解, 配制成浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液;

[0036] c、量取 1500mL 浓度为 2% 的壳聚糖溶液和 700mL 浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液, 在室温下, 高速机械搅拌 1h, 使二者充分混合, 缓慢滴加 12mL 浓度为 25% 的戊二醛溶液, 继续室温搅拌 4h;

[0037] d、将交联产物置于冰箱中, 温度 -18℃ 冷冻 24h 后, 取出, 室温下解冻 6h, 如此冷冻 - 解冻反复 3 次, 将所得产物置于氢氧化钠溶液中浸泡 24h, 除去其中所包含的醋酸, 再用去离子水洗涤至中性;

[0038] e、将中和后的产物用无水乙醇脱水 3 次,温度 80℃恒温干燥箱中干燥至恒重,粉碎,过 160 目筛,即得吸附剂产品。

[0039] 该吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量为 :343. 90mg/g。

[0040] 实施例 3 :

[0041] 制备壳聚糖与聚乙烯醇质量比为 5 : 5 的汞离子特效吸附剂 :

[0042] a、将壳聚糖用浓度为 1% 的醋酸溶液溶解,配制成浓度为 2% 的壳聚糖溶液 ;

[0043] b、将聚乙烯醇 (聚合度为 1700, 醇解度为 99%) 用去离子水溶解,配制成浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液 ;

[0044] c、量取 2500mL 浓度为 2% 的壳聚糖溶液和 500mL 浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液,在室温下,高速机械搅拌 1h,使二者充分混合,缓慢滴加 20. 5mL 浓度为 25% 的戊二醛溶液,继续室温搅拌 4h ;

[0045] d、将交联产物置于冰箱中,温度 -18℃冷冻 24h 后,取出,室温下解冻 6h,如此冷冻 - 解冻反复 3 次,将所得产物置于氢氧化钠溶液中浸泡 24h,除去其中所包含的醋酸,再用去离子水洗涤至中性 ;

[0046] e、将中和后的产物用无水乙醇脱水 3 次,温度 80℃恒温干燥箱中干燥至恒重,粉碎,过 160 目筛,即得吸附剂产品。

[0047] 该吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量为 :477. 60mg/g。

[0048] 实施例 4 :

[0049] 制备壳聚糖与聚乙烯醇质量比为 7 : 3 的汞离子特效吸附剂 :

[0050] a、将壳聚糖用浓度为 1% 的醋酸溶液溶解,配制成浓度为 2% 的壳聚糖溶液 ;

[0051] b、将聚乙烯醇 (聚合度为 1700, 醇解度为 99%) 用去离子水溶解,配制成浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液 ;

[0052] c、量取 3500mL 浓度为 2% 的壳聚糖溶液和 300mL 浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液,在室温下,高速机械搅拌 1h,使二者充分混合,缓慢滴加 28. 5mL 浓度为 25% 的戊二醛溶液,继续室温搅拌 4h ;

[0053] d、将交联产物置于冰箱中,温度 -18℃冷冻 24h 后,取出,室温下解冻 6h,如此冷冻 - 解冻反复 3 次,将所得产物置于氢氧化钠溶液中浸泡 24h,除去其中所包含的醋酸,再用去离子水洗涤至中性 ;

[0054] e、将中和后的产物用无水乙醇脱水 3 次,温度 80℃恒温干燥箱中干燥至恒重,粉碎,过 160 目筛,即得吸附剂产品。

[0055] 该吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量为 :585. 90mg/g。

[0056] 实施例 5 :

[0057] 制备壳聚糖与聚乙烯醇质量比为 9 : 1 的汞离子特效吸附剂 :

[0058] a、将壳聚糖用浓度为 1% 的醋酸溶液溶解,配制成浓度为 2% 的壳聚糖溶液 ;

[0059] b、将聚乙烯醇 (聚合度为 1700, 醇解度为 99%) 用去离子水溶解,配制成浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液 ;

[0060] c、量取 2250mL 浓度为 2% 的壳聚糖溶液和 50mL 浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液,在室温下,高速机械搅拌 1h,使二者充分混合,缓慢滴加 18. 5mL 浓度为 25% 的戊二醛溶液,继续室温搅拌 4h ;

[0061] d、将交联产物置于冰箱中,温度 -18℃冷冻 24h 后,取出,室温下解冻 6h,如此冷冻-解冻反复 3 次,将所得产物置于氢氧化钠溶液中浸泡 24h,除去其中所包含的醋酸,再用去离子水洗涤至中性;

[0062] e、将中和后的产物用无水乙醇脱水 3 次,温度 80℃恒温干燥箱中干燥至恒重,粉碎,过 160 目筛,即得吸附剂产品。

[0063] 该吸附剂对 Hg(II) 离子的饱和吸附量为 :643. 20mg/g。