



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105921126 A

(43)申请公布日 2016.09.07

(21)申请号 201610450707.1

(22)申请日 2016.06.21

(71)申请人 谢松芬

地址 541003 广西壮族自治区桂林市秀峰
区九岗岭21栋1-2

(72)发明人 谢松芬

(74)专利代理机构 桂林市持衡专利商标事务所
有限公司 45107

代理人 石晓玲

(51) Int. Cl.

B01J 20/24(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 1/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

改性稻壳吸附剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了改性稻壳吸附剂的制备方法,包括以下步骤:1)将稻壳干燥,粉碎,得到稻壳粉;2)将稻壳粉和硅酸溶液混合,同时通入氮气,然后加入硝酸铈铵和丙烯酸甲酯进行接枝共聚反应,加入对苯二酚中止反应,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,干燥,即为接枝共聚物;3)向干燥的接枝共聚物中加入氢氧化钠溶液,在60~70℃、超声波5万~10万Hz、200~500MPa下进行皂化处理10~15h,冷却,调节pH至6~7,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,干燥,即为改性稻壳吸附剂。本发明还提供了上述改性稻壳吸附剂以及在重金属吸附剂的应用。本发明的吸附剂仅总负电荷高,且比表面积大,对重金属的吸附能力好。

1. 改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

1) 将稻壳干燥, 粉碎, 得到稻壳粉;

2) 将稻壳粉和硅酸溶液混合, 同时通入氮气直至排除体系中的氧气, 搅拌0.5~1h, 然后将温度降至30℃以下, 加入硝酸铈铵和丙烯酸甲酯进行接枝共聚反应1~2h, 加入对苯二酚中止反应, 过滤, 将滤饼用丙酮洗涤, 干燥, 即为接枝共聚物;

3) 向干燥的接枝共聚物中加入氢氧化钠溶液, 在60~70℃、超声波5万~10万Hz、200~500MPa下进行皂化处理10~15h, 冷却, 调节pH至6~7, 过滤, 将滤饼用丙酮洗涤, 干燥, 即为改性稻壳吸附剂。

2. 根据权利要求1所述改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 步骤2)中, 所述稻壳粉与硅酸溶液的料液比为1:100~150g/ml。

3. 根据权利要求2所述改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 步骤2)中, 所述硅酸溶液的浓度为2~3mol/L。

4. 根据权利要求1所述改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 步骤2)中, 硝酸铈铵的加入量为5~6mmol/L混合溶液。

5. 根据权利要求1所述改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 步骤2)中, 丙烯酸甲酯的加入量为0.5~0.8mol/L混合溶液。

6. 根据权利要求1所述改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 步骤3)中, 氢氧化钠溶液的浓度为0.5~1mol/L。

7. 根据权利要求1所述改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 步骤3)中, 将干燥后的粉末研磨至粒度为0.45mm以下。

8. 根据权利要求1所述改性稻壳吸附剂的制备方法, 其特征在于: 步骤1)中, 将稻壳粉碎至60~100目。

9. 改性稻壳吸附剂, 由权利要求1~8中任一项的方法制得。

10. 权利要求9所述改性稻壳吸附剂在重金属吸附剂中的应用。

改性稻壳吸附剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域,具体涉及一种改性稻壳吸附剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 重金属广泛存在于大气、水体、土壤环境中,主要为汞、铬、镉、铅、铜等,重金属进入环境后不能被生物降解,通过食物链循环,并最终在生物体内积累,破坏生物体的正常生理代谢活动,进而危害人体健康。农林废弃物是农、林业生产和加工过程中产生的副产品,具有价格低、产量大、可再生、再生周期短、可生物降解、环境友好等诸多优点。农林废弃物的孔隙度较高,比表面积较大,可以与金属离子发生物理吸附,有些农林废弃物还含有具有金属离子结合能力的活性物质,可以直接用作金属离子吸附剂,这类物质既有单宁、黄酮醇等多羟基酚类物质,又含有羟基、羧基的纤维素、半纤维素、果胶质的多糖类物质和木质素。将农林废弃物用于去除废水中的金属离子,既能降低废水处理成本,又能充分利用现有的绿色资源,为农林废弃物的综合利用提供新途径。

[0003] 农林废弃物一般直接用于用作金属离子吸附剂时,存在比表面积小,吸附能力差的缺点,而且由于低分子量的可溶酚溶解会造成处理后废水颜色加深,削弱了对金属离子的吸附能力。因此,一般需要对农林废弃物进行化学改性,化学改性常采用接枝共聚改性,接枝共聚改性后羧基含量较多,总负电荷数大大提高,对重金属的吸附能力大大增强,但是比表面积却大幅降低。据统计,一般农林废弃物干燥粉末的比表面积在几到几十 m^2/g 左右,经接枝改性后,其比表面积反而远远低于初始比表面。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种改性稻壳吸附剂及其制备方法和应用,该方法制得的吸附剂不仅总负电荷高,且比表面积大,对重金属的吸附能力好。

[0005] 本发明提供的技术方案是提供一种改性稻壳吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 1)将稻壳干燥,粉碎,得到稻壳粉;

[0007] 2)将稻壳粉和硅酸溶液混合,同时通入氮气直至排除体系中的氧气,搅拌0.5~1h,然后将温度降至30℃以下,加入硝酸铈铵和丙烯酸甲酯进行接枝共聚反应1~2h,加入对苯二酚中止反应,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,干燥,即为接枝共聚物;

[0008] 3)向干燥的接枝共聚物中加入氢氧化钠溶液,在60~70℃、超声波5万~10万Hz、200~500MPa下进行皂化处理10~15h,冷却,调节pH至6~7,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,干燥,即为改性稻壳吸附剂。

[0009] 步骤1)中,稻壳粉碎至60~100目。

[0010] 步骤2)中,所述稻壳粉与硅酸溶液的料液比为1:100~150g/ml。硅酸不仅起到酸化的作用,还可以将 H_2SiO_3 与稻壳中纤维素、果胶质以及木质素进行反应,使得 SiO_2 进入到网状纤维素、果胶质以及木质素等大分子中。

- [0011] 步骤2)中,所述硅酸溶液的浓度为2~3mol/L。
- [0012] 步骤2)中,硝酸铈铵的加入量为5~6mmol/L,即每L溶液中硝酸铈铵的含量为5~6mmol。
- [0013] 步骤2)中,丙烯酸甲酯的加入量为0.5~0.8mol/L,即每L溶液中丙烯酸甲酯的含量为0.5~0.8mol。
- [0014] 步骤3)中,氢氧化钠溶液此时既可以产生皂化作用,将-COOCH₃转化为-COO⁻增加羧基活性官能团,还有一个更为重要的作用是,在超声波以及高压条件下,与接枝共聚物中的SiO₂反应生成可溶性的Na₂SiO₃小分子,而Na₂SiO₃小分子溶于水,很容易洗去,从而在接枝共聚物上留下无数个半径约为0.6~0.8nm的微孔,从而大大提高了接枝共聚物的比表面积。
- [0015] 步骤3)中,氢氧化钠溶液的浓度为0.5~1mol/L。
- [0016] 步骤3)中,将干燥后的粉末研磨至粒度为0.45mm以下。
- [0017] 本发明还提供了由上述方法制得的改性稻壳吸附剂。
- [0018] 本发明还提供了上述改性稻壳吸附剂作为重金属吸附剂的应用。
- [0019] 与现有技术相比,本发明制得的重金属吸附剂不仅总负电荷数高(即-COO⁻),可吸附大量重金属离子,而且比表面积也远远高于初始比表面积。

具体实施方式

[0020] 以下实施例对本发明作进一步阐述,但不作为对本发明的限定。

[0021] 实施例1

[0022] 1)将稻壳粉碎至60目,干燥,得到稻壳粉;

[0023] 2)在三口瓶中加入1g稻壳粉和100ml 2mol/L硅酸,通入氮气直至排除体系中的氧气,搅拌0.5h,然后将温度降至30℃以下,加入硝酸铈铵至浓度为5mmol/L(即三口瓶每L溶液中硝酸铈铵的含量为5mmol)和丙烯酸甲酯至浓度为0.5mol/L(即三口瓶每L溶液中丙烯酸甲酯的含量为0.5mol)进行接枝共聚反应1h,加入2ml 5%对苯二酚中止反应,过滤,将滤饼用蒸馏水洗涤,在60℃下干燥后,在索氏提取器中用丙酮洗去均聚物,干燥,即为接枝共聚物;

[0024] 3)将干燥后的接枝共聚物中加入1000ml 0.5mol/L氢氧化钠溶液,在60℃、超声波5万Hz、200MPa下进行皂化处理10h,冷却后,用盐酸溶液调节pH至6,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,在60℃下干燥,研成粒度在0.45mm以下,即为改性稻壳吸附剂。

[0025] 实施例2

[0026] 1)将稻壳粉碎至100目,干燥,得到稻壳粉;

[0027] 2)在三口瓶中加入1g稻壳粉和150ml 3mol/L硅酸,通入氮气直至排除体系中的氧气,搅拌1h,然后将温度降至30℃以下,加入硝酸铈铵至浓度为6mmol/L(即三口瓶每L溶液中硝酸铈铵的含量为6mmol)和丙烯酸甲酯至浓度为0.8mol/L(即三口瓶每L溶液中丙烯酸甲酯的含量为0.8mol)进行接枝共聚反应2h,加入2ml 5%对苯二酚中止反应,过滤,将滤饼用蒸馏水洗涤,在60℃下干燥后,在索氏提取器中用丙酮洗去均聚物,干燥,即为接枝共聚物;

[0028] 3)将干燥后的接枝共聚物中加入1500ml 1mol/L氢氧化钠溶液在70℃、超声波10

万Hz、500MPa下进行皂化处理15h,冷却后,用盐酸溶液调节pH至7,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,在60℃下干燥,研成粒度在0.45mm以下,即为改性稻壳吸附剂。

[0029] 实施例3

[0030] 1)将稻壳粉碎至80目,干燥,得到稻壳粉;

[0031] 2)在三口瓶中加入1g稻壳粉和120ml 2.5mol/L硅酸,通入氮气直至排除体系中的氧气,搅拌0.8h,然后将温度降至30℃以下,加入硝酸铈铵至浓度为5.5mmol/L(即三口瓶每L溶液中硝酸铈铵的含量为5.5mmol)和丙烯酸甲酯至浓度为0.6mol/L(即三口瓶每L溶液中丙烯酸甲酯的含量为0.6mol)进行接枝共聚反应1.5h,加入2ml 5%对苯二酚中止反应,过滤,将滤饼用蒸馏水洗涤,在60℃下干燥后,在索氏提取器中用丙酮洗去均聚物,干燥,即为接枝共聚物;

[0032] 3)将干燥后的接枝共聚物中加入100ml 0.8mol/L氢氧化钠溶液在65℃、超声波8万Hz、350MPa下进行皂化处理12h,冷却后,用盐酸溶液调节pH至6.5,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,在60℃下干燥,研成粒度在0.45mm以下,即为改性稻壳吸附剂。

[0033] 实施例4

[0034] 1)将稻壳粉碎至60目,干燥,得到稻壳粉;

[0035] 2)在三口瓶中加入1g稻壳粉和150ml 2mol/L硅酸,通入氮气直至排除体系中的氧气,搅拌1h,然后将温度降至30℃以下,加入硝酸铈铵至浓度为5mmol/L(即三口瓶每L溶液中硝酸铈铵的含量为5mmol)和丙烯酸甲酯至浓度为0.8mol/L(即三口瓶每L溶液中丙烯酸甲酯的含量为0.8mol)进行接枝共聚反应1h,加入2ml 5%对苯二酚中止反应,过滤,将滤饼用蒸馏水洗涤,在60℃下干燥后,在索氏提取器中用丙酮洗去均聚物,干燥,即为接枝共聚物;

[0036] 3)将干燥后的接枝共聚物中加入100ml 1mol/L氢氧化钠溶液在60℃、超声波10万Hz、200MPa下进行皂化处理15h,冷却后,用盐酸溶液调节pH至6,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,在60℃下干燥,研成粒度在0.45mm以下,即为改性稻壳吸附剂。

[0037] 对照例

[0038] 1)将稻壳粉碎至60目,干燥,得到稻壳粉;

[0039] 2)在三口瓶中加入1g稻壳粉和100ml 2×10^{-2} mol/L硝酸,通入氮气直至排除体系中的氧气,搅拌0.5h,然后将温度降至30℃以下,加入硝酸铈铵至浓度为5mmol/L和丙烯酸甲酯至浓度为0.5mol/L进行接枝共聚反应1h,加入2ml 5%对苯二酚中止反应,过滤,将滤饼用蒸馏水洗涤,在60℃下干燥后,在索氏提取器中用丙酮洗去均聚物,干燥,即为接枝共聚物;

[0040] 3)将干燥后的接枝共聚物在1000ml 0.5mol/L氢氧化钠溶液进行皂化处理10h,冷却后,用盐酸溶液调节pH至6,过滤,将滤饼用丙酮洗涤,在60℃下干燥,研成粒度在0.45mm以下,即为改性稻壳吸附剂。

[0041] 实验例

[0042] 1、比表面积和总负电荷测试

[0043] 1.1用全自动吸附仪(ASAP2010,美国MICRIMER ITICS)测定实施例1~4制得的重金属吸附剂的比表面积,结果见表1。

[0044] 1.2用改进的Boehm法测定实施例1~4制得的改性稻壳吸附剂的总负电荷数,结果

见表1。

[0045] 表1本发明的改性稻壳吸附剂的比表面积及总负电荷数

[0046]

	比表面积(m ² /g)	总负电荷(mmol/g)
实施例1	1625	4.23
实施例2	1536	4.29
实施例3	1598	4.20
实施例4	1606	4.18
对照例	5.3	3.36

[0047] 2、含铜电镀废水的处理

[0048] 取自某电镀厂含铜废水1000ml,其理化参数为:pH为5.5、电导率为13.06 μ S/cm、Cu²⁺浓度为14.33mg/L。采用静态吸附法,将实施例1~4以及对照例制得的吸附剂,实施例1~4的吸附剂的添加量为1g(1g/L),对照例的添加量为5g(5g/L),投入到含铜废水中,检测去除率,结果见表2。

[0049] 表2本发明的改性稻壳吸附剂对含铜电镀废水的处理

[0050]

	吸附剂浓度 (g/L)	Cu ²⁺ 初始浓度 (mg/L)	Cu ²⁺ 吸附后浓度 (mg/L)	去除率 (%)
实施例1	1	14.33	0.18	98.7
实施例2	1	14.33	0.13	99.1
实施例3	1	14.33	0.16	98.9
实施例4	1	14.33	0.12	99.2
对照例	5	14.33	1.79	87.5

[0051] 由表2可知,实施例1~4的吸附剂对铜的去除率较高,水样中残余铜浓度小于0.5mg/L,达到国家第二类污染物最高允许排放浓度的一级标准,吸附效果远远强于对照例。不仅如此,实施例1~4的吸附剂用量也远远低于对照例。

[0052] 3、冶金厂废水的处理

[0053] 取某冶金厂废水,将实施例1~4的吸附剂以及对照例1的吸附剂用于该厂废水的处理。该水样主要含有Ni²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺,测得水样初始pH2.35,调节pH为5.0~5.3,分别加入10g/L的对照例的吸附剂以及2g/L的实施例1~4的吸附剂,吸附4h后,测溶液中重金属离子浓度,结果见表3。

[0054] 表3本发明的改性稻壳吸附剂对冶金厂废水的处理效果

[0055]

		Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
初始浓度		15.3	5.8	10.1	12.3	2.51
吸附后 浓度	实施例 1	0.16	0.17	0.11	0.31	0.09
	实施例 2	0.12	0.13	0.08	0.40	0.11
	实施例 3	0.18	0.16	0.13	0.38	0.13
	实施例 4	0.13	0.18	0.09	0.42	0.10
	对照例	1.13	0.87	0.89	1.85	0.78

[0056] 由表3可知,实施例1~4的吸附剂对重金属的去除率高,水样中残余重金属离子浓度小于0.5mg/L,达到国家第一类和二类污染物最高允许排放浓度的一级标准,吸附效果极佳。不仅如此,实施例1~4的吸附剂用量也远远低于对照例。