



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102430393 A

(43) 申请公布日 2012.05.02

(21) 申请号 201110276244.9

(22) 申请日 2011.09.19

(71) 申请人 济南大学

地址 250022 山东省济南市市中区济微路  
106 号

(72) 发明人 李慧芝 许崇娟 庄海燕 张瑾

(51) Int. Cl.

*B01J 20/24* (2006.01)

*B01J 20/28* (2006.01)

*B01J 20/30* (2006.01)

*C02F 1/28* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

柠檬酸丝瓜络制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种柠檬酸丝瓜络制备方法及应用技术,特征是:在具塞的三角瓶中,按质量百分比加入柠檬酸:18~25%,皂化丝瓜络:18~25%,水:50~60%,加塞,于60~70℃下,搅拌下回流2~3h,然后升温至110~120℃反应2~3h,冷却后,用去离子水洗涤、抽滤,至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在75℃烘箱中干燥,得到柠檬酸丝瓜络对金属离子和有机染料具有很强的吸附能力,可直接对水体中各种金属离子、有机染料的吸附和洗脱,吸附效率高,吸附的速度快,有良好的物理化学稳定性和优异的机械稳定性,能够在较宽的酸碱范围内使用,同时具有再生能力,是一种天然绿色的吸附剂。

1. 一种柠檬酸丝瓜络制备方法,其特征是:在具塞的三角瓶中,按如下组成质量百分比加入,柠檬酸:18~25%,皂化丝瓜络:18~25%,水:50~60%,加塞,于60~70℃下,搅拌下回流2~3h,然后升温至110-120℃反应2-3h,冷却后,用去离子水洗涤、抽滤,至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在75℃烘箱中干燥,得到柠檬酸丝瓜络。

2. 一种皂化丝瓜络制备方法,其特征是:将洗净、去杂、粉碎的丝瓜络按总质量的40-50%,用浓度为0.3~0.5mol/L的NaOH溶液和0.5~1%OP溶液混合共沸1~2h,在共沸期间不断加入水,以保持溶液体积恒定,冷却后用去离子水洗涤至pH为7,再放入异丙醇中浸泡2~3h,抽滤后在65~75℃下烘干,得到皂化丝瓜络。

3. 根据权利要求1,2所述的皂化丝瓜络预处理方法,其特征是:将成熟的丝瓜去皮、去子、洗净、干燥后进行粉碎,用40-60目的筛子过筛。

4. 根据权利要求2所述的异丙醇使用后回收可以重复使用。

## 柠檬酸丝瓜络制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水体系中金属离子、有机染料的吸附剂的制备方法与应用技术, 特别涉及一种柠檬酸丝瓜络制备方法及应用技术。

### 背景技术

[0002] 国内丝瓜络作为吸附剂在金属离子吸附中的应用, 申请号为 200810034734.6 的专利中公开了丝瓜络对多种金属离子吸附性能及丝瓜络作为吸附剂在金属离子吸附中的应用, 其中丝瓜络对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的脱附率均在 40% 左右, 丝瓜络对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量分别为 0.16mmol/g, 对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附量约为 0.39mmol/g, 在 pH 为 1 的体系中, 脱附率分别为 46%、47%; 在申请号为 200810034735.0 的专利中公开了丝瓜络的碱化改性方法及其应用, 其权利要求为 1. 一种丝瓜络的碱化改性方法, 其特征在于该方法的具有步骤为: 将丝瓜络与浸没在重量百分浓度为 8~50% 的 NaOH 的乙醇溶液中, 在 25~80°C 下搅拌反应 1~48h, 然后回流反应 0.5~3h; 冷却后用去离子水洗涤至 pH 值为 7, 抽滤后在 70°C 下烘干, 得到碱化改性的丝瓜络。2. 一种丝瓜络的碱化改性方法, 其特征在于该方法的具体步骤为: 将丝瓜络与浸没在重量百分浓度为 8~50% 的 NaOH 的乙醇溶液中, 在 25~80°C 下搅拌反应 1~48h, 然后用 500~700W 微波间歇辐射 1~10min, 间隔时间为 1~10min; 再将该混合体系回流 0.5~3h, 冷却后用去离子水洗涤至 pH 值为 7, 抽滤后在 70°C 下烘干, 得到碱化改性的丝瓜络。3. 一种根据权利要求 1 或 2 所述的方法制备的碱化改性的丝瓜络作为吸附剂在金属离子吸附中的应用, 其中碱处理丝瓜络对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附量较  $\text{Cu}^{2+}$  高, 且吸附量差距较大, 经原子吸收定量分析, 丝瓜络对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量约为 7~8mg/g, 对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附量约为 21~22mg/g; 在申请号为 200810034737.X 的专利中公开了醚化丝瓜络的制备方法及其在金属离子吸附中的应用, 其权利要求为 1. 一种丝瓜络粉末的制备方法, 其特征在于该方法具有以下工艺步骤: a. 碱预处理: 将天然材料丝瓜络与适量的重量百分浓度为 8~50% 的 NaOH 乙醇溶液相混合, 形成碱性混合体系, 然后在 25~80°C 下碱化 1~48h; 混合体系在 80°C 恒温水浴中回流 0.5~3h, 冷却后用去离子水洗涤至中性, 抽滤后在 70°C 下烘干, 得到碱处理丝瓜络; b. 醚化丝瓜络制备: 将步骤 a 的碱处理丝瓜络, 用适量的重量百分浓度为 8% 的 NaOH 溶液充分浸润于三颈烧瓶中, 逐渐滴加一氯乙酸的醇溶液, 一氯乙酸与碱处理丝瓜络的摩尔比为 3:1~10:1, 在 50~100°C 下反应 1~24h, 冷却至室温, 抽滤, 弃去反应液, 用去离子水洗涤 3~5 次, 洗涤至中性, 在 70°C 下烘干, 得到醚化丝瓜络。2. 一种醚化丝瓜络的制备方法, 其特征在于该方法具有以下工艺步骤: a. 碱预处理: 将天然材料丝瓜络与适量的重量百分浓度为 8~50% 的 NaOH 乙醇溶液相混合, 形成碱性混合体系, 然后用 500~700W 微波间歇辐射 1~10min; 混合体系在 80°C 恒温水浴中回流 0.5~3h, 冷却后用去离子水洗涤至中性, 抽滤后在 70°C 下烘干, 得到碱处理丝瓜络; b. 醚化丝瓜络制备: 将步骤 a 的碱处理丝瓜络, 用适量的重量百分浓度为 8% 的 NaOH 溶液充分浸润于三颈烧瓶中, 逐渐滴加一氯乙酸的醇溶液, 一氯乙酸与碱处理丝瓜络的摩尔比为 3:1~10:1, 在 50~100°C 下反应 1~24h, 冷却至室温, 抽滤, 弃去反应液, 用去离子水洗涤 3~5 次, 洗

涤至中性,在 70℃下烘干,得到醚化丝瓜络。3. 按权利要求 1 或权利要求 2 方法制备的醚化丝瓜络在金属离子吸附中的应用,其中醚化丝瓜络对  $\text{Fe}^{3+}$  的最大吸附量为 27.4mg/g。对  $\text{Zn}^{2+}$  的最大吸附量为 36.3mg/g。

[0003] 国外对丝瓜络化学改性和吸附性能也有研究,Nasreen 等研究了采用丝瓜络为固定化载体,附着对金属离子有特殊吸附功能的微球藻,用以处理含  $\text{Cd}^{2+}$  污水,通过静态和动态的吸附实验,结果表明采用未固载的小球藻吸附容量为 33.5mg/g,而固载后的为 39.2mg/g,  $\text{Cd}^{2+}$  的动态最大吸附容量可达 192mg/g。

[0004] 以上采用丝瓜络或丝瓜络化学改性获取的水体系中金属离子的吸附剂的吸附量较小。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的之一是提供一种柠檬酸丝瓜络制备方法,主要使获取的柠檬酸丝瓜络作为水体系中金属离子的吸附剂的吸附量更大。

[0006] 一种柠檬酸丝瓜络制备方法,特点是:在具塞的三角瓶中,按如下组成质量百分比加入,柠檬酸:18~25%,皂化丝瓜络:18~25%,水:50~60%,加塞,于 60~70℃下,搅拌下回流 2~3h,然后升温至 110-120℃反应 2-3h,冷却后,用去离子水洗涤、抽滤,至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在 75℃烘箱中干燥,得到柠檬酸丝瓜络。

[0007] 丝瓜络预处理方法,其特点是:丝瓜络来源于丝瓜果实,通过去皮去核而得到,将丝瓜络剪成小块清水洗净,干燥后进行粉碎,用 40~60 目的筛子过筛。

[0008] 皂化丝瓜络制备方法,特点是:将预处理的丝瓜络按总质量的 40-50%,用浓度为 0.3~0.5mol/L 的 NaOH 溶液和 0.5~1% OP 溶液混合共沸 1~2h,在共沸期间不断加入水,以保持溶液体积恒定,冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7 左右,再放入异丙醇中浸泡 2~3h,抽滤后在 65~75℃下烘干,得到皂化丝瓜络。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种柠檬酸丝瓜络作为吸附剂在水体系中金属离子吸附中的应用,特点为:将制备好的柠檬酸丝瓜络用去离子水浸泡 2h,按静态法吸附。

[0010] 还可以将制备好的柠檬酸丝瓜络用去离子水浸泡 2h,按动态法吸附。

[0011] 本发明的有益效果是:(1) 获得的柠檬酸丝瓜络对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附容量可高达 189mg/g,最高吸附率可达 98.5%,对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量为 285mg/g,最高吸附率可达 99.2%,对亚甲基蓝的最大吸附量为 316mg/g,最高吸附率可达 96.2%,具有羧酸特性,可直接对水体中各种金属离子、有机染料的吸附和洗脱,吸附效率高,吸附的速度快,解吸性能好,有良好的物理化学稳定性和优异的机械稳定性,能够在 pH 3.8~9.2 范围内使用,同时柠檬酸丝瓜络具有再生能力可反复使用;(2) 稳定性好,是天然绿色产品,可生物降解;(3) 合成的过程要求的条件容易控制,能耗低,操作简单,整个生产过程中无“三废”排放,属于清洁生产工艺。

## 具体实施方式

[0012] 实施例 1

[0013] (1) 丝瓜络预处理:丝瓜络来源于丝瓜果实,通过去皮去核而得到,将丝瓜络剪成小块清水洗净,干燥后进行粉碎,用 60 目的筛子过筛;

[0014] (2) 皂化丝瓜络 :将粉碎的丝瓜络按总质量的 50%，用浓度为 0.5mol/L 的 NaOH 溶液和 1% OP 溶液混合浸没共沸 1h，在共沸期间不断加入水，以保持溶液体积恒定，冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7 左右，再放入异丙醇中浸泡 3h，抽滤后在 75℃ 下烘干，得到皂化丝瓜络。

[0015] (3) 在具塞的三角瓶中，加入 20g 柠檬酸和 100mL 蒸馏水，混匀，加入 20g 皂化丝瓜络，加塞，于 70℃ 下，搅拌下回流 2h，然后升温至 110℃ 反应 2h，冷却后，用去离子水洗涤、抽滤，至滤液呈中性为止，用少量乙醇洗涤后，放在 75℃ 烘箱中干燥，得到柠檬酸丝瓜络。

[0016] 实施例 2

[0017] (1) 丝瓜络预处理 :丝瓜络来源于丝瓜果实，通过去皮去核而得到，将丝瓜络剪成小块清水洗净，真空干燥后进行粉碎，用 50 目的筛子过筛；

[0018] (2) 皂化丝瓜络 :将粉碎的丝瓜络按总质量的 45%，用浓度为 0.4mol/L 的 NaOH 溶液和 0.8% OP 溶液混合浸没共沸 1.5h，在共沸期间不断加入水，以保持溶液体积恒定，冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7 左右，再放入异丙醇中浸泡 2.5h，抽滤后在 70℃ 下烘干，得到皂化丝瓜络。

[0019] (3) 在具塞的三角瓶中，加入 25g 柠檬酸和 110mL 蒸馏水，混匀，加入 25g 皂化丝瓜络，加塞，于 60℃ 下，搅拌下回流 3h，然后升温至 120℃ 反应 3h，冷却后，用去离子水洗涤、抽滤，至滤液呈中性为止，用少量乙醇洗涤后，放在 75℃ 烘箱中干燥，得到柠檬酸丝瓜络。

[0020] 实施例 3

[0021] (1) 丝瓜络预处理 :丝瓜络来源于丝瓜果实，通过去皮去核而得到，将丝瓜络剪成小块清水洗净，真空干燥后进行粉碎，用 40 目的筛子过筛；

[0022] (2) 皂化丝瓜络 :将粉碎的丝瓜络按总质量的 50%，用浓度为 0.4mol/L 的 NaOH 溶液和 0.8% OP 溶液混合浸没共沸 2h，在共沸期间不断加入水，以保持溶液体积恒定，冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7 左右，再放入异丙醇中浸泡 3h，抽滤后，在 75℃ 下烘干，得到皂化丝瓜络。

[0023] (3) 在具塞的三角瓶中，加入 18g 柠檬酸和 100mL 蒸馏水，混匀，加入 20g 皂化丝瓜络，加塞，于 65℃ 下，搅拌下回流 3h，然后升温至 120℃ 反应 2h，冷却后，用去离子水洗涤、抽滤，至滤液呈中性为止，用少量乙醇洗涤后，放在 75℃ 烘箱中干燥，得到柠檬酸丝瓜络。

[0024] 实施例 4

[0025] (1) 丝瓜络预处理 :丝瓜络来源于丝瓜果实，通过去皮去核而得到，将丝瓜络剪成小块清水洗净，真空干燥后进行粉碎，用 60 目的筛子过筛；

[0026] (2) 皂化丝瓜络 :将粉碎的丝瓜络按总质量的 40%，用浓度为 0.4mol/L 的 NaOH 溶液和 0.5% OP 溶液混合浸没共沸 2h，在共沸期间不断加入水，以保持溶液体积恒定，冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7 左右，再放入异丙醇中浸泡 2h，抽滤后，在 65℃ 下烘干，得到皂化丝瓜络。

[0027] (3) 在具塞的三角瓶中，加入 22g 柠檬酸和 100mL 蒸馏水，混匀，加入 25g 皂化丝瓜络，加塞，于 70℃ 下，搅拌下回流 2.5h，然后升温至 120℃ 反应 2.5h，冷却后，用去离子水洗涤、抽滤，至滤液呈中性为止，用少量乙醇洗涤后，放在 75℃ 烘箱中干燥，得到柠檬酸丝瓜络。

[0028] 实施例 5

[0029] (1) 丝瓜络预处理:丝瓜络来源于丝瓜果实,通过去皮去核而得到,将丝瓜络剪成小块清水洗净,真空干燥后进行粉碎,用 50 目的筛子过筛;

[0030] (2) 皂化丝瓜络:将粉碎的丝瓜络按总质量的 45%,用浓度为 0.3mol/L 的 NaOH 溶液和 1.0% OP 溶液混合浸没共沸 2h,在共沸期间不断加入水,以保持溶液体积恒定,冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7 左右,再放入异丙醇中浸泡 2.5h,抽滤后,在 70℃ 下烘干,得到皂化丝瓜络。

[0031] (3) 在具塞的三角瓶中,加入 40g 柠檬酸和 180mL 蒸馏水,混匀,加入 40g 皂化丝瓜络,加塞,于 65℃ 下,搅拌下回流 2h,然后升温至 110℃ 反应 3h,冷却后,用去离子水洗涤、抽滤,至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在 75℃ 烘箱中干燥,得到柠檬酸丝瓜络。

[0032] 柠檬酸丝瓜络应用方法:将制备好的柠檬酸丝瓜络用去离子水浸泡 2h,按一种是静态吸附法,另一种是动态吸附法,对金属离子或有机染料进行吸附应用。

[0033] 用静态吸附法测定吸附性能,取不同浓度的被吸附物溶液 20mL,在相同条件下加入等量的柠檬酸丝瓜络,震荡吸附 1h 取清液,测定清液中被吸附物的浓度,根据吸附前后溶液浓度变化计算出吸附率。

[0034] 用动态法测定吸附性能,将一定量的柠檬酸丝瓜络以湿法装入吸附柱,取不同浓度的被吸附物溶液,用稀酸和稀碱调节 pH 值,以 4mL/min 的流速通过吸附柱,测定过滤液和柱上吸附的被吸附物的量,由此计算吸附率。

[0035] 按上述方法制备柠檬酸丝瓜络对金属离子和亚甲基蓝吸附中的应用,吸附性能如表 1。

[0036] 表 1 柠檬酸丝瓜络吸附性能测试结果

[0037]

序号	Cd <sup>2+</sup> 吸附容量 (mg/g)	Pb <sup>2+</sup> 吸附容量 (mg/g)	Zn <sup>2+</sup> 吸附容量 (mg/g)	Cu <sup>2+</sup> 吸附容量 (mg/g)	亚甲基蓝吸附 容量 (mg/g)
实施例 1	189.2	284.9	91.2	87.1	312.1
实施例 2	186.8	285.6	92.3	86.5	310.6
实施例 3	189.5	282.7	91.8	85.9	311.2
实施例 4	187.2	284.2	92.7	87.2	309.8
实施例 5	188.1	283.4	91.6	86.8	311.5

[0038] 从表 1 的试验结果可以看出,本发明所制备柠檬酸丝瓜络对重金属离子如 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和有机染料亚甲基蓝有非常好的吸附性能,表 1 中的结果是动态吸附和静态吸附的平均值,所有测定值的相对误差在 ±2% 以内。从表 1 中的结果可见采用 5 个实施例所合成的柠檬酸丝瓜络的吸附性能都符合要求。

[0039] 实验表明,本发明的柠檬酸瓜络对于碱金属和碱土金属如有 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等不吸附,所以说试样中存在碱金属和碱土金属时不影响柠檬酸丝瓜络的吸附性能。

[0040] 静态吸附时,柠檬酸丝瓜络吸附容量与吸附温度、吸附时间、溶液体系的 pH 值等因素有关。

[0041] 动态吸附时,柠檬酸丝瓜络吸附容量与吸附温度、溶液体系的 pH 值、溶液的流速

等因素有关。

[0042] (3) 对于含有有机染料如亚甲基蓝的水体系中,采用柠檬酸丝瓜络用静态或动态吸附的方法进行水处理,其对亚甲基蓝的吸附能力很强,对亚甲基蓝的最大吸附量为 316mg/g。

[0043] 获得的柠檬酸丝瓜络对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附容量可高达 189mg/g,最高吸附率可达 98.5%,对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量为 285mg/g,最高吸附率可达 97.2%,对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附容量可高达 87mg/g,最高吸附率可达 98.2%,对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附容量可高达 92mg/g,最高吸附率可达 97.6%,对亚甲基蓝的最大吸附量为 316mg/g,最高吸附率可达 96.2%。