



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106861663 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(21)申请号 201710128769.5

C02F 101/20(2006.01)

(22)申请日 2017.03.06

(71)申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72)发明人 白志山 罗文强 朱勇 王炳捷

杨晓勇 罗会清

(74)专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任

公司 31203

代理人 沈履君

(51)Int.Cl.

B01J 20/30(2006.01)

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

B01J 19/00(2006.01)

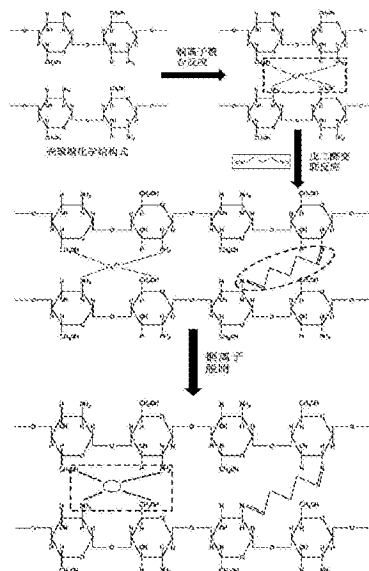
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂

(57)摘要

本发明涉及一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂,其由如下方法制备:将可溶性的铜盐和乙酸溶解在壳聚糖溶液中,铜离子、壳聚糖和乙酸的质量比为1:(1~5):(1~4),加热搅拌得到分散相;再用微流控装置将连续相剪所述分散相,并将形成的微液滴引入到固化液中交联固化;最后将固化好的微液滴使用脱附剂脱附,并洗净、烘干,即制得所需吸附剂。本发明操作简单、成本低,得到的吸附剂对于铜离子有特定的选择吸附性能,吸附速度快、吸附能力高,且可重复使用;使用微流控造粒技术,颗粒粒径均匀,组分、形貌和大小均一,对于含铜离子的工业废水的处理具有深远的研究前景。



1. 一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂, 其特征在于, 所述的吸附剂是通过以下方法制备而成的:

1) 将可溶性的铜盐和乙酸溶解在壳聚糖溶液中, 并加热搅拌, 得到分散相, 铜离子、壳聚糖和乙酸的质量比为1:(1~5):(1~4),

2) 通过微流控装置用连续相剪切步骤1) 所得的分散相, 并将形成的微液滴引入到装有固化液的烧杯中进行交联固化,

3) 将固化好的微液滴使用脱附剂进行脱附, 并洗净、烘干, 即制得用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂;

其中, 连续相为司班与正辛烷或司班与正辛醇的混合溶液, 司班在连续相中的质量分数为2%~4%, 正辛烷或正辛醇为油相;

固化液为连续相与固化剂的混合物, 其中固化液中固化剂的质量分数为0.5%~2%, 所述的固化剂为戊二醛、环氧氯丙烷、冠醚中的一种;

可溶性铜盐为氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜中的一种。

2. 如权利要求1所述的用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂, 其特征在于, 所述步骤1) 中, 配制分散相的加热温度为50~80℃, 时间为3~5小时。

3. 如权利要求1所述的用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂, 其特征在于, 所述步骤2) 中, 使用微流控装置将连续相剪切分散相时, 其分散相与连续相的流速比为(5:65)~(10:65)。

4. 如权利要求1所述的用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂, 其特征在于, 所述步骤2) 中, 烧杯中装有的固化液的量为40~80毫升, 固化时间为0.5~3小时。

5. 如权利要求1所述的用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂, 其特征在于, 所述步骤3) 中, 脱附剂可为硝酸、盐酸、乙二胺四乙酸中的一种, 其浓度为0.1~0.5mol/L。

6. 如权利要求1所述的用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂, 其特征在于, 所述步骤3) 中, 烘干温度为30~50℃, 烘干时间为2~10小时。

一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂,属于高分子复合材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着现代化工业的发展,废水中重金属污染已成为当前最严峻的环境问题之一。含重金属的废水可直接或间接的造成人类和牲畜的永久性中毒,铜对人体造血、细胞生长、人体某些酶的活动以及内分泌腺功能均有影响,如摄入过量的铜,就会刺激消化系统,引起腹痛、呕吐,甚至死亡。吸附技术在水污染控制和水净化领域发挥着其它技术无法替代的作用。吸附材料是指具有某种特定分子或离子,从而具有选择性亲和作用的高分子材料,这类材料一般具有较大的孔径和比表面积,能有效的从气体或液体中吸附其中某些成分的固体物质,具有制造方便、容易再生、较高的机械强度等特点。但传统的吸附材料由于很难生物降解,使用废弃后往往对环境造成污染。天然高分子化合物如纤维素、壳聚糖等具有多种功能基团,且来源经济广泛,具有良好的生物相容性和生物降解性能,因此,已成为制备吸附树脂的重要原料。

[0003] 传统的制备壳聚糖微球的方法有乳化-交联法、反向悬浮法、单凝聚法等,这些方法大多存在微球尺寸不均一、不可控、制备效率不高、重复性较差等特点,而壳聚糖微球的大小和单分散性对于其吸附方面的应用至关重要。因此,应用微流控设备实现对微球的数目及大小的精确控制,制备出粒径均匀、高单分散性的吸附剂,实现了高效的吸附性能。为了能进一步的提高吸附过程的效率和可靠性,也是工业上对铜离子高效特定选择性吸附性能的需求,我们采用了离子印迹技术。

[0004] 离子印迹技术是指为获得在空间和结合位点上与某一离子完全匹配的聚合物的制备技术,这种聚合物被称为离子印迹聚合物。离子印迹聚合物带有许多固定形状和大小的空穴,空穴内通常带有确定排列的功能基团,它对印迹离子的立体结构具有记忆功能。

[0005] 因此,我们利用微流控及离子印迹技术制备的这种壳聚糖吸附剂对铜离子具有选择吸附性,吸附效率高,吸附溶液大,而且操作简单、成本低廉。

发明内容

[0006] 为了提高对含铜离子工业废水的吸附效率以及满足对铜离子的特定选择吸附的需求,本发明出一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂,制作该吸附剂的方法操作简单,得到的吸附剂吸附效率高且对铜离子具有选择吸附性。

[0007] 本发明指通过如下技术方案实现的:

[0008] 一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂,其特征在于,所述的吸附剂是通过以下方法制备而成的:

[0009] 1) 将可溶性的铜盐和乙酸溶解在壳聚糖溶液中,并加热搅拌,得到分散相,铜离子、壳聚糖和乙酸的质量比为1:(1~5):(1~4),

[0010] 2) 通过微流控装置用连续相剪切步骤1) 所得的分散相, 并将形成的微液滴引入到装有固化液的烧杯中进行交联固化,

[0011] 3) 将固化好的微液滴使用脱附剂进行脱附, 并洗净、烘干, 即制得用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂;

[0012] 其中, 连续相为司班与正辛烷或司班与正辛醇的混合溶液, 司班在连续相中的质量分数为2%~4%, 正辛烷或正辛醇为油相;

[0013] 固化液为连续相与固化剂的混合物, 其中固化液中固化剂的质量分数为0.5%~2%, 所述的固化剂为戊二醛、环氧氯丙烷、冠醚中的一种;

[0014] 可溶性铜盐可以为氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜中的一种, 这些铜盐提供的铜离子都为正二价的铜离子。

[0015] 所述步骤1) 中, 配制分散相的加热温度为50~80℃, 时间为3~5小时。

[0016] 所述步骤2) 中, 使用微流控装置将连续相剪切分散相时, 其分散相与连续相的流速比为(5:65)~(10:65)。

[0017] 所述步骤2) 中, 烧杯中装有的固化液的量为40~80毫升, 固化时间为0.5~3小时。

[0018] 所述步骤3) 中, 脱附剂可为硝酸、盐酸、乙二胺四乙酸中的一种, 其浓度为0.1~0.5mol/L。

[0019] 所述步骤3) 中, 烘干温度为30~50℃, 烘干时间为2~10小时。

[0020] 本发明的优点:

[0021] 本发明是基于微流控造粒技术应用离子印迹技术制备了一种用于含铜废水处理的微流控合成印迹吸附剂, 该吸附剂对于铜离子具有选择吸附性, 吸附效率高, 吸附溶液大, 操作简单、成本低廉, 且具有可重复使用性能; 使用微流控造粒技术, 颗粒粒径均匀, 组分、形貌和大小均一, 对于含铜离子的工业废水的处理具有深远的研究前景。

附图说明

[0022] 图1为本发明制备的铜离子印迹吸附剂的制备过程示意图

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明作进一步阐述。

[0024] 实施例1:

[0025] 吸附剂的制备步骤:

[0026] 1) 在100毫升的烧杯中加入1.6克壳聚糖, 然后加入40毫升去离子水, 再加入0.3824克的氯化铜晶体, 放在磁力搅拌器上搅拌, 搅拌的同时加入0.8毫升冰乙酸, 充分溶解后, 放在水浴锅中以60℃的恒温加热3小时, 得到分散相;

[0027] 2) 在250毫升烧杯中加入3克的司班, 再加入209毫升的正辛烷, 搅拌1小时得到连续相; 在250毫升烧杯中加入3克的司班, 再加入205毫升的正辛烷, 最后加入3毫升的戊二醛, 搅拌1小时得到水浴固化液; 使用微流控装置, 以分散相与连续相的流速比为5:65, 用连续相剪切配制好的分散相, 并将形成的液滴引入到装有60毫升水浴固化液的烧杯中, 水浴固化1小时;

[0028] 3) 将固化好的微液滴用乙醇溶液以及去离子水清洗, 由于加入了离子印迹所需的

铜盐,清洗完的微球呈淡绿色,然后使用乙二胺四乙酸脱附剂进行脱附15分钟,再次清洗抽滤,脱附后的微球则成淡黄色,可以很明显的看出颜色由淡绿色变成淡黄色,这说明之前配制分散相加入的印迹铜

[0029] 盐已经被成功脱附下来,最后在40℃下烘干3小时,得到所需的吸附剂。

[0030] 其整个制备流程如附图1所示,首先是壳聚糖与铜离子的螯合反应,其次是戊二醛的交联反应,最后是吸附剂的脱附过程。

[0031] 实施例1制备的吸附剂对铜离子的吸附能力显著,吸附平衡时间为76小时,最大吸附量为75mg/g。

[0032] 实施例2:

[0033] 按照实施例1的制备方法,把水浴固化时间改为3小时,制得所需的吸附剂,吸附铜离子后,得到其吸附平衡时间为85小时,最大吸附量为60mg/g。

[0034] 实施例3:

[0035] 按照实施例1的制备方法,把加入氯化铜晶体的量改为0.1克,制得所需的吸附剂,吸附铜离子后,得到其吸附平衡时间为90小时,最大吸附量为68mg/g。

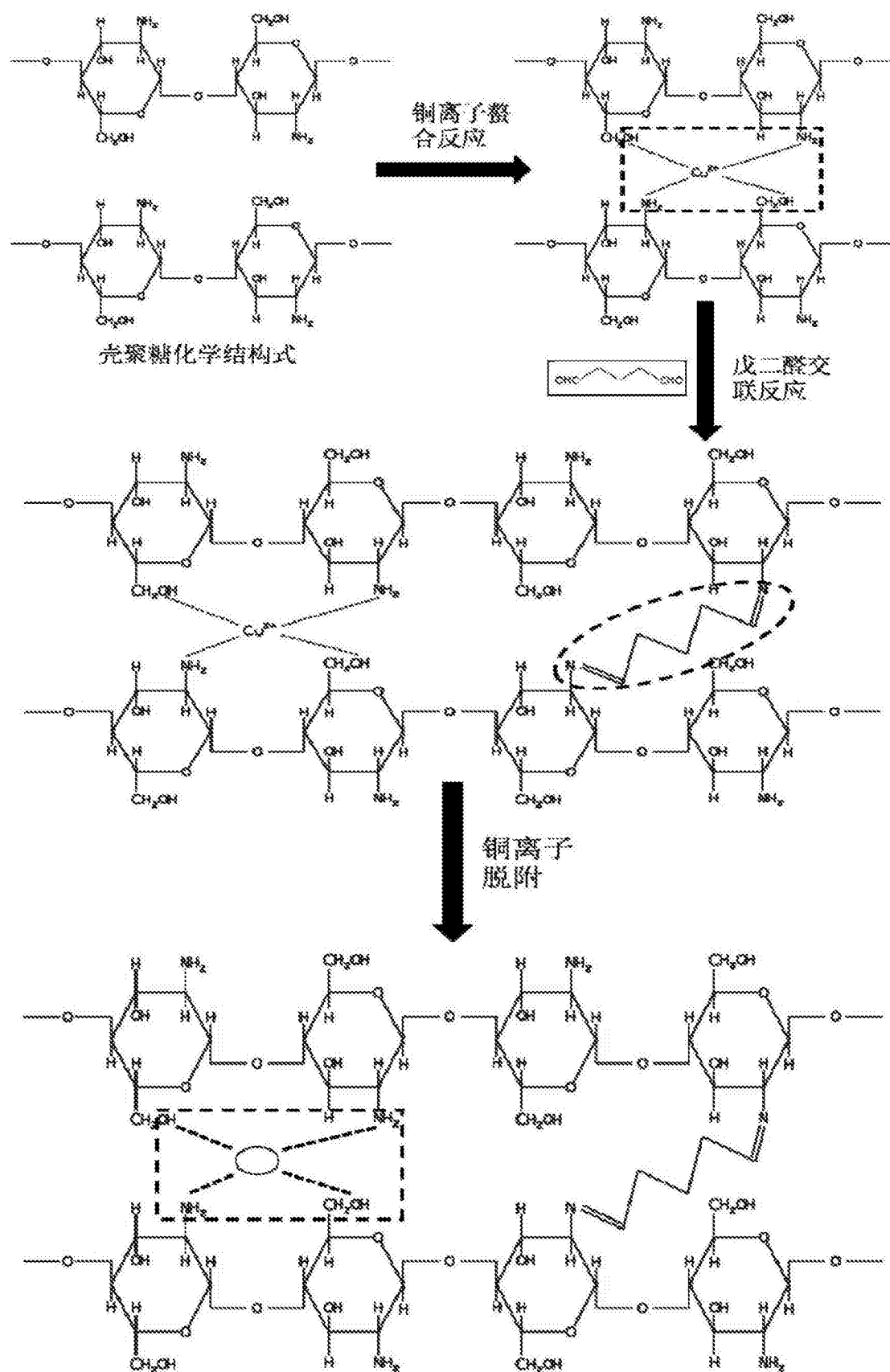


图1