



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103599761 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201310548286. 2

(22) 申请日 2013. 11. 08

(71) 申请人 王善良

地址 454650 河南省济源市文昌北路北海教
办家属院

(72) 发明人 王红果 李继明

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 1/62 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种除汞吸附剂

(57) 摘要

本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种用于水体系统中去除微量汞的吸附剂。该吸附剂采用聚乙烯醇与壳聚糖混合作为基体,并且在基体表面沉积硫元素以及二氧化钛进行改性得到,它不仅能保证吸附剂具有足够的力学强度和尺寸稳定性等物理与力学性能,而且它能显著提高其对汞离子的吸附性能,尤其是在微/痕量汞离子环境下对汞离子的有效吸收性能,并且该吸附剂的制备方法简便易行,合成效率高,应用范围广泛。

1. 一种除汞吸附剂,由下述方法制备获得:

(1) 配制质量比为 5 ~ 10% 的壳聚糖乙酸溶液,以及质量比为 5 ~ 10% 的聚乙烯醇水溶液,然后将上述两种溶液按壳聚糖:聚乙烯醇=1:1-2 的质量比混合在一起搅匀,然后在搅拌状态下加入表面活性剂,再搅拌约 1-2h,升温至 60-80℃,继续反应 4-8 小时,降低搅拌速度,加入溶液重量 5 ~ 10% 的 20% 戊二醛水溶液,反应 3 ~ 12 小时,经过滤、洗涤,制备得聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体;

(2) 将硫代硫酸盐配制成 0.5-1mol / L 的水溶液作为改性剂,对步骤(1)得到的聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体进行浸渍,其中改性剂与基体的质量比为 10-20:100,浸渍时间为 12-24h,然后在 100-120℃ 下干燥,得到中间成品;

(3) 将纳米二氧化钛溶于乙醇中形成悬浮溶液,将步骤(2)得到的中间成品浸渍于纳米二氧化钛悬浮溶液中,其中二氧化钛与中间成品的质量比为 5-20:100,搅拌 12-18h,然后在 100-120℃ 下烘干固化 5-10h,得到改性聚乙烯醇-壳聚糖微球作为除汞吸附剂。

2. 根据权利要求 1 所述的除汞吸附剂,其特征在于所述的表面活性剂为非离子型表面活性剂,优选为吐温 80。

3. 根据权利要求 1 所述的除汞吸附剂,其特征在于所述的表面活性剂的加入量为混合溶液质量的 10-15%。

4. 根据权利要求 1 所述的除汞吸附剂,其特征在于所述的硫代硫酸盐为硫代硫酸钠。

5. 根据权利要求 1 所述的除汞吸附剂,其特征在于所述的二氧化钛的晶型为锐钛矿型与金红石型的混合物,其重量比为 1:1。

一种除汞吸附剂

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种除汞吸附剂。

背景技术

[0002] 汞是毒性很大的重金属,如不妥善处理,会给水生动物以及人类的健康造成很大的危害,因此国家废水排放标准(GB15581-95)对汞排放有严格的要求,同时汞污染也已日益受到国际社会的高度重视,国际汞公约也对汞的使用与排放有更严格的约束。

[0003] 传统的含汞废水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、膜分离法、微生物法等。

[0004] 化学沉淀法是应用较普遍的一种含汞废水的处理方法,该法具有工艺简单、操作方便、经济实用等优点。常见的沉淀剂为石灰、硫化物、聚合硫酸铁、碳酸盐,以及它们的混合物。化学沉淀法易于快速去除大量的汞金属离子,但由于受沉淀剂和环境条件的影响,出水浓度往往达不到排放要求,因此还需进一步处理,产生的沉淀物必须很好的处理处置,否则会造成二次污染。

[0005] 离子交换法处理含汞废水,净化程度高,无二次污染,但该法受废水中杂质的影响以及交换剂品种、产量和成本的限制。

[0006] 电渗析是膜分离技术的一种,它是在直流电场作用下,以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择性,把电解质从溶液中分离出来,从而实现溶液的淡化、浓缩、精制或纯化的目的。

[0007] 吸附法是利用多孔性的固体物质,使水中的一种或多种物质被吸附在固体表面而除去的方法。可用于处理含汞废水的吸附剂有:活性炭、风化煤、磺化煤、高炉矿渣、沸石、壳聚糖、硅藻土、改良纤维、活性氧化铝、蛋壳等。吸附法具有去除率高、设备相对简单等特点。吸附剂处理含汞废水的控制条件比较多,如吸附剂的粒度、吸附剂的添加量、废水的成分、废水的含铬浓度、pH值、吸附时间等。因此,仍然需要开发高效、成本低廉和使用方便的吸附剂材料体系及其制备技术。

[0008] 目前,采用改性聚乙烯醇-壳聚糖微球作为除汞吸附剂在国内外还未见报道。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,提供一种制备工艺简单、无二次污染、除汞能力强的改性聚乙烯醇-壳聚糖微球除汞吸附剂。

[0010] 本发明提供的除汞吸附剂,由下述方法制备获得:

[0011] (1) 配制质量比为5~10%的壳聚糖的乙酸溶液,以及质量比为5~10%的聚乙烯醇水溶液,然后将上述两种溶液按壳聚糖:聚乙烯醇=1:1-2的质量比混合在一起搅匀,然后在搅拌状态下加入表面活性剂,再搅拌约1-2h,升温至60-80℃,继续反应4-8小时,降低搅拌速度,加入溶液重量5~10%的20%戊二醛水溶液,反应3~12小时,经过滤、洗涤,制备得聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体;

[0012] (2) 将硫代硫酸盐配制成 0.5-1mol / L 的水溶液作为改性剂,对步骤(1)得到的聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体进行浸渍,其中改性剂与基体的质量比为 10-20 :100,浸渍时间为 12-24h,然后在 100-120℃下干燥,得到中间成品;

[0013] (3) 将纳米二氧化钛溶于乙醇中形成悬浮溶液,将步骤(2)得到的中间成品浸渍于纳米二氧化钛悬浮溶液中,其中二氧化钛与中间成品的质量比为 5-20 :100,搅拌 12-18h,然后在 100-120℃下烘干固化 5-10h,得到改性聚乙烯醇-壳聚糖微球作为除汞吸附剂。

[0014] 更进一步的,所述的表面活性剂为非离子型表面活性剂,优选为吐温 80。

[0015] 更进一步的,所述的表面活性剂的加入量为混合溶液质量的 10-15%。

[0016] 更进一步的,所述的硫代硫酸盐为硫代硫酸钠。

[0017] 更进一步的,所述的二氧化钛的晶型为锐钛矿型与金红石型的混合物,其重量比为 1 :1。

[0018] 本发明提出的改性聚乙烯醇-壳聚糖微球除汞吸附剂,它不仅能保证吸附剂具有足够的力学强度和尺寸稳定性等物理与力学性能,而且它能显著提高其对汞离子的吸附性能,尤其是在微/痕量汞离子环境下对汞离子的有效吸收性能,并且该吸附剂的制备方法简便易行,合成效率高,应用范围广泛。

[0019] 本发明的优点在于:(1) 该吸附剂采用聚乙烯醇与壳聚糖混合作为基体,并且在基体表面沉积溴化物以及二氧化钛进行改性,尝试新的基体材料,并利用硫与二氧化钛共同协同吸附微量汞,取得了很好的吸附效果,显著提高其对汞离子的吸附性能,尤其是在微/痕量汞离子环境下对汞离子的有效吸收性能,汞的去除率在 99%以上;(2) 本发明的制备方法具有工艺简便、生产效率高、成本低廉等优点,可应用于浓度范围更广泛的含汞废水的处理领域。

[0020] 本发明所制备的除汞吸附剂吸附汞离子吸附容量和去除率,采用静态吸附法检测,步骤如下:

[0021] 室温下,称取 0.5g 样品投入 100ml 锥形瓶中,该锥形瓶再分别加入 25ml 不同浓度 C_0 下的汞离子溶液(微量 0.1g / L, 20g / L),调解 pH 值为 7,在室温下搅拌吸附 45 分钟,过滤,用意大利 DMA-80 测汞仪测出稀释测定液中 Hg^{2+} 的浓度 C_1 。根据式(1)和(2)分别计算吸附剂的吸附容量 Q (mg / g) 和去除率 q (%) :

[0022] $Q = (C_0 - C_1) * 25 / 0.5$ (1),

[0023] $q = (C_0 - C_1) * 100\% / C_0$ (2)。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明做进一步说明:

[0025] 实施例 1

[0026] 配制质量比为 5% 的壳聚糖乙酸溶液,以及质量比为 5% 的聚乙烯醇水溶液,然后将上述两种溶液按壳聚糖:聚乙烯醇 = 1 :1 的质量比混合在一起搅匀,然后在搅拌状态下加入吐温 80,加入量为混合溶液质量的 10%,再搅拌约 1h,升温至 60℃,继续反应 4 小时,降低搅拌速度,加入溶液重量 5% 的 20% 戊二醛水溶液,反应 3 小时,经过滤、洗涤,制备得聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体;

[0027] (2) 将硫代硫酸钠配制成 $1\text{mol} / \text{L}$ 的水溶液作为改性剂,对步骤(1)得到的聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体进行浸渍,其中改性剂与基体的质量比为 $10 : 100$,浸渍时间为 12h ,然后在 100°C 下干燥,得到中间成品;

[0028] (3) 将纳米二氧化钛溶于乙醇中形成悬浮溶液,将步骤(2)得到的中间成品浸渍于纳米二氧化钛悬浮溶液中,其中二氧化钛与中间成品的质量比为 $5 : 100$,搅拌 12h ,然后在 100°C 下烘干固化 10h ,得到改性聚乙烯醇-壳聚糖微球作为除汞吸附剂。

[0029] 经静态吸附法检测,该吸附剂对 25mL 初始浓度为 $0.1\text{g} / \text{L}$ 的硝酸汞吸附 45 分钟,测得其残余汞离子浓度分别为 $0.5\text{mg} / \text{L}$,其吸附容量分别为 $4.98\text{mgHg} / \text{g}$ 吸附剂,去除率分别为 99.5% 。

[0030] 经静态吸附法检测,该吸附剂对 25mL 初始浓度为 $20\text{g} / \text{L}$ 的硝酸汞吸附 45 分钟,测得其残余汞离子浓度分别为 $100.0\text{mg} / \text{L}$,其吸附容量分别为 $995.0\text{mgHg} / \text{g}$ 吸附剂,去除率分别为 99.5% 。

[0031] 实施例 2

[0032] (1) 配制质量比为 10% 的壳聚糖乙酸溶液,以及质量比为 10% 的聚乙烯醇水溶液,然后将上述两种溶液按壳聚糖:聚乙烯醇 $=1 : 2$ 的质量比混合在一起搅匀,然后在搅拌状态下加入吐温 80 ,加入量为混合溶液质量的 15% ,再搅拌约 2h ,升温至 80°C ,继续反应 6 小时,降低搅拌速度,加入溶液重量 8% 的 20% 戊二醛水溶液,反应 6 小时,经过滤、洗涤,制备得聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体;

[0033] (2) 将硫代硫酸钠配制成 $0.5\text{mol} / \text{L}$ 的水溶液作为改性剂,对步骤(1)得到的聚乙烯醇-壳聚糖微球吸附剂基体进行浸渍,其中改性剂与基体的质量比为 $20 : 100$,浸渍时间为 15h ,然后在 120°C 下干燥,得到中间成品;

[0034] (3) 将纳米二氧化钛溶于乙醇中形成悬浮溶液,二氧化钛的晶型为锐钛矿型与金红石型的混合物,其重量比为 $1 : 1$,将步骤(2)得到的中间成品浸渍于纳米二氧化钛悬浮溶液中,其中二氧化钛与中间成品的质量比为 $10 : 100$,搅拌 15h ,然后在 120°C 下烘干固化 8h ,得到改性聚乙烯醇-壳聚糖微球作为除汞吸附剂。

[0035] 经静态吸附法检测,该吸附剂对 25mL 初始浓度为 $0.1\text{g} / \text{L}$ 的硝酸汞吸附 45 分钟,测得其残余汞离子浓度分别为 $0.60\text{mg} / \text{L}$,其吸附容量分别为 $4.97\text{mgHg} / \text{g}$ 吸附剂,去除率分别为 99.4% 。

[0036] 经静态吸附法检测,该吸附剂对 25mL 初始浓度为 $20\text{g} / \text{L}$ 的硝酸汞吸附 45 分钟,测得其残余汞离子浓度分别为 $120.0\text{mg} / \text{L}$,其吸附容量分别为 $994.0\text{mgHg} / \text{g}$ 吸附剂,去除率分别为 99.4% 。