



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102000552 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010574956. 4

(22) 申请日 2010. 12. 06

(73) 专利权人 河海大学

地址 210098 江苏省南京市鼓楼区西康路 1 号

(72) 发明人 任凌霄 李轶

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

代理人 徐冬涛

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 1/62 (2006. 01)

C02F 101/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101298038 A, 2008. 11. 05, 说明书 1-5 页.

CN 1724142 A, 2006. 01. 25, 说明书 1-4 页.

JP 特开 2005-225935 A, 2005. 08. 25, 说明

书 2-13 页.

易琼 等. 壳聚糖吸附剂的制备及其性能. 《离子交换与吸附》. 1996, 第 16 卷 (第 1 期), 19-26.

Chia-Pin Chio et al.. Low-cost farmed shrimp shells could remove arsenic from solutions kinetically. 《Journal of Hazardous Materials》. 2009, 第 171 卷 859-864.

A. Moret et al.. Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells. 《Minerals Engineering》. 2003, 第 16 卷 715-722.

陈扬. 壳聚糖的制备工艺及作为吸附剂在水处理中的应用. 《西北纺织工学院学报》. 1999, 第 13 卷 (第 3 期), 294-298.

审查员 郝小燕

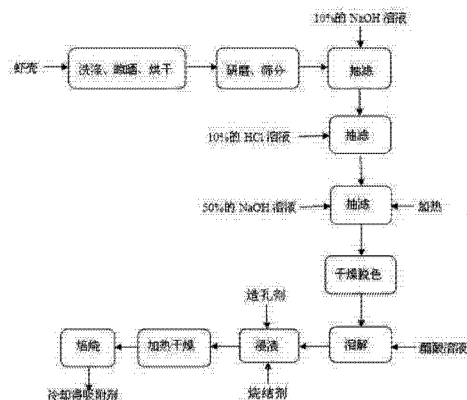
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种以虾壳为主要原料的重金属吸附剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以虾壳为主要原料的新型重金属吸附剂及其制备方法, 制备方法包括如下步骤: a、将虾壳脱水干燥后, 粉碎后进行初步处理制成主要成分为壳聚糖的虾壳粉。b、将步骤 a 制得的含有壳聚糖的虾壳粉, 洗涤、脱色、干燥。c、制备吸附剂: 按质量百分数计, 将步骤 b 加工制备的虾壳粉 57%~77%、造孔剂 20%~35% 和烧结剂 3%~8% 加入到醋酸溶液中, 在一定温度下加热焙烧处理后, 冷却至室温。制得的新型重金属吸附剂具有方法简单、成本低廉、环境友好且吸附效果优异等优点。



1. 一种以虾壳为主要原料的重金属吸附剂,其特征在于经过如下步骤得到:

a、将虾壳脱水干燥后,粉碎至过 60 目筛制成粉状固体;将虾壳粉进行初步处理制成主要成分为壳聚糖的虾壳粉;

b、洗涤、脱色、干燥:将步骤 a 制得的主要成分为壳聚糖的虾壳粉,先用 2.5 ~ 3.5mol/L 的 HCl 溶液清洗,再蒸馏水漂洗至水的 pH > 6,然后脱色、干燥;

c、制备吸附剂:按质量百分数计,将步骤 b 加工制备的虾壳粉 57% ~ 77%、造孔剂 20% ~ 35% 和烧结剂 3% ~ 8% 加入到醋酸溶液中,调成糊状使之充分浸润制得生料球;先将此生料球在 105℃ ~ 110℃ 下干燥 20 ~ 24h;再在 110℃ ~ 130℃ 下,保温 20 ~ 60min 进行预热处理;最后将预热后的生料球在 150℃ ~ 200℃ 温度下焙烧 30 ~ 60min 后,冷却至室温。

2. 根据权利要求 1 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂,其特征在于步骤 a 所述的将虾壳粉进行初步处理的步骤为:将虾壳粉用质量百分浓度为 10% 的 NaOH 溶液进行浸泡抽滤,再用质量百分浓度为 10% 的 HCl 溶液浸泡抽滤,最后将滤饼加入质量百分浓度为 50% 的 NaOH 溶液中混合均匀,并在 130℃ ~ 150℃ 下均匀加热 15 ~ 25min,然后过滤并保留滤饼备用,50% 的 NaOH 溶液与虾壳粉用量的体积质量比为 20 ~ 30 : 1。

3. 根据权利要求 1 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂,其特征在于步骤 b 中的干燥温度为 100℃ ~ 105℃,干燥时间为 3 ~ 4h;采用加入高锰酸钾溶液或过氧化氢溶液浸泡、日晒或紫外灯照射来进行脱色。

4. 根据权利要求 3 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂,其特征在于所述的高锰酸钾溶液的质量百分浓度为 0.3% ~ 0.4%,过氧化氢溶液的质量百分浓度为 0.4% ~ 0.5%。

5. 根据权利要求 1 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂,其特征在于步骤 c 中所述的烧结剂为玻璃粉;所述的造孔剂为淀粉、煤粉、锯末屑、石灰石、白云石和炭黑中的任意一种;所述的醋酸溶液的质量百分浓度为 3% ~ 5%。

6. 一种以虾壳为主要原料的重金属吸附剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

a、将虾壳脱水干燥后,粉碎至过 60 目筛制成粉状固体;将虾壳粉进行初步处理制成主要成分为壳聚糖的虾壳粉;

b、洗涤、脱色、干燥:将步骤 a 制得的主要成分为壳聚糖的虾壳粉,先用 2.5 ~ 3.5mol/L 的 HCl 溶液清洗,再蒸馏水漂洗至水的 pH > 6,然后脱色、干燥;

c、制备吸附剂:按质量百分数计,将步骤 b 加工制备的虾壳粉 57% ~ 77%、造孔剂 20% ~ 35% 和烧结剂 3% ~ 8% 加入到醋酸溶液中,调成糊状使之充分浸润制得生料球;先将此生料球在 105℃ ~ 110℃ 下干燥 20 ~ 24h;再在 110℃ ~ 130℃ 下,保温 20 ~ 60min 进行预热处理;最后将预热后的生料球在 150℃ ~ 200℃ 温度下焙烧 30 ~ 60min 后,冷却至室温。

7. 根据权利要求 6 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂的制备方法,其特征在于步骤 a 所述的将虾壳粉进行初步处理的步骤为:将虾壳粉用质量百分浓度为 10% 的 NaOH 溶液进行浸泡抽滤,再用质量百分浓度为 10% 的 HCl 溶液浸泡抽滤,最后将滤饼加入质量百分浓度为 50% 的 NaOH 溶液中混合,并在 130℃ ~ 150℃ 下均匀加热 5 ~ 25min,然后过滤并保留滤饼备用,50% 的 NaOH 溶液与虾壳粉用量的体积质量比为 20 ~ 30 : 1。

8. 根据权利要求 6 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂的制备方法,其特征在于步骤 b 中的干燥温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $3 \sim 4\text{h}$;采用加入高锰酸钾溶液或过氧化氢溶液浸泡、日晒或紫外灯照射来进行脱色。

9. 根据权利要求 8 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂的制备方法,其特征在于所述的高锰酸钾溶液的质量百分浓度为 $0.3\% \sim 0.4\%$,过氧化氢溶液的质量百分浓度为 $0.4\% \sim 0.5\%$ 。

10. 根据权利要求 6 所述的以虾壳为主要原料的重金属吸附剂的制备方法,其特征在于步骤 c 中所述的烧结剂为玻璃粉;所述的造孔剂为淀粉、煤粉、锯末屑、石灰石、白云石和炭黑中的任意一种;所述的醋酸溶液的质量百分浓度为 $3\% \sim 5\%$ 。

一种以虾壳为主要原料的重金属吸附剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境工程水处理技术领域,具体涉及一种以虾壳为主要原料的新型重金属吸附剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 重金属污染是危害最大的水污染问题之一。重金属通过矿山开采,金属冶炼,金属加工及化工生产废水,化石燃料的燃烧,施用农药化肥和生活垃圾等人为污染源,以及地质侵蚀,风化等天然源形式进入水体,加之重金属具有毒性大,在环境中不易被代谢,易被生物富集并有生物放大效应等特点,不但污染水环境,也严重威胁人类和水生生物的生存。目前,人们对水体重金属污染问题已有相对深入的研究,同时采取了多种方法对重金属废水和污染的水体进行处理和修复。常规的重金属吸附剂对于重金属污染问题确实有着一定的效果,但是存在着很多不足,如活性炭再生过程复杂,离子交换树脂成本较高等。

[0003] 龙虾是深受广大消费者喜爱的一种食品,于是就产生了大量的废弃物——虾壳。以南京地区为例,每年的龙虾消费量有 1500 吨,产生的龙虾壳约有 800 吨。通常虾壳中甲壳素的含量为 20% -30%,无机物(以碳酸钙为主)含量为 40%,有机物(主要是蛋白质)含量为 30%左右。甲壳素是一种特殊的直链高分子多糖,大量存在于虾蟹等节肢动物的外骨骼和一些真菌的细胞壁中。它的化学结构和性质类似于纤维素,但是由于分子中特殊氨基的存在,具有许多纤维素不具备的功能,可以通过酸碱除去无机盐和蛋白质;氧化还原除去色素和杂质;并可通过不同的化学修饰反应获得多种衍生物。由于技术和资金的限制,目前从虾蟹等节肢动物中提取的甲壳素很难达到药品、保健品的生产标准,但是作为吸附剂在处理含重金属废水方面有着很大的利用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种以虾壳为主要原料的新型重金属吸附剂。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种以虾壳为主要原料的新型重金属吸附剂的制备方法。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

[0007] 一种以虾壳为主要原料的新型重金属吸附剂,其在于经过如下步骤得到:

[0008] a、将虾壳脱水干燥后,粉碎至过 60 目筛制成粉状固体;将虾壳粉进行初步处理制成主要成分为壳聚糖的虾壳粉。所述的初步处理的步骤为:将虾壳粉用质量百分浓度为 10%的 NaOH 溶液进行浸泡抽滤来脱去虾壳中的蛋白质或氨基酸,再用质量百分浓度为 10%的 HCl 溶液浸泡抽滤来脱去虾壳中的碳酸钙等物质,最后将滤饼加入质量百分浓度为 50%的 NaOH 溶液中混合均匀,并在 130℃~150℃下均匀加热 15~25min 对虾壳进行脱乙酰化制得主要成分为壳聚糖的虾壳粉,其脱乙酰度在 80%以上。50%的 NaOH 溶液与虾壳粉用量的体积质量比(ml:g 或 L:kg)为 20~30:1,优选为 25:1。

[0009] b、洗涤、脱色、干燥:将步骤 a 制得的含有壳聚糖的虾壳粉,先用 2.5~3.5mol/L

的 HCl 溶液清洗,除去多余的碱液,再蒸馏水漂洗至水的 pH > 6,然后脱色、干燥;所述的干燥温度为 100℃~105℃,干燥时间为 3~4h;可以采用加入质量百分浓度为 0.3%的高锰酸钾溶液或质量百分浓度为 0.5%的过氧化氢溶液浸泡、日晒或紫外灯照射来进行脱色。

[0010] c、制备吸附剂:按质量百分数计,将步骤b加工制备的虾壳粉 57%~77%、造孔剂 20%~35%和烧结剂 3%~8%加入到醋酸溶液中,调成糊状使之充分浸润制得生料球;先将此生料球在 105℃~110℃下干燥 20~24h;再在 110℃~130℃下,保温 20~60min 进行预热处理;最后将预热后的生料球在 150℃~200℃温度下焙烧 30~60min 后,冷却至室温。所述的烧结剂采用熔点低、化学稳定性好的玻璃粉(即硅酸钠);加入造孔剂可避免产品孔隙率下降,煅烧时造孔剂分解,并在颗粒中留下空隙,所述的造孔剂为淀粉、煤粉、锯末屑、石灰石、白云石和炭黑中的任意一种;所述的醋酸溶液的质量百分浓度为 3%~5%。

[0011] 一种以虾壳为主要原料的新型重金属吸附剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

[0012] a、将虾壳脱水干燥后,粉碎至过 60 目筛制成粉状固体;将虾壳粉进行初步处理制成主要成分为壳聚糖的虾壳粉。所述的初步处理的步骤为:将虾壳粉用质量百分浓度为 10%的 NaOH 溶液进行浸泡抽滤来脱去虾壳中的蛋白质或氨基酸,再用质量百分浓度为 10%的 HCl 溶液浸泡抽滤来脱去虾壳中的碳酸钙等物质,最后将滤饼加入质量百分浓度为 50%的 NaOH 溶液中混合均匀,并在 130℃~150℃下均匀加热 15~25min 对虾壳进行脱乙酰化制得主要成分为壳聚糖的虾壳粉,其脱乙酰度在 80%以上。50%的 NaOH 溶液与虾壳粉用量的体积质量比(ml:g 或 L:kg)为 20~30:1,优选为 25:1。

[0013] b、洗涤、脱色、干燥:将步骤a制得的含有壳聚糖的虾壳粉,先用 2.5~3.5mol/L 的 HCl 溶液清洗,除去多余的碱液,再蒸馏水漂洗至水的 pH > 6,然后脱色、干燥;所述的干燥温度为 100℃~105℃,干燥时间为 3~4h;可以采用加入质量百分浓度为 0.3%的高锰酸钾溶液或质量百分浓度为 0.5%的过氧化氢溶液浸泡、日晒或紫外灯照射来进行脱色。

[0014] c、制备吸附剂:按质量百分数计,将步骤b加工制备的虾壳粉 57%~77%、造孔剂 20%~35%和烧结剂 3%~8%加入到醋酸溶液中,调成糊状使之充分浸润制得生料球;先将此生料球在 105℃~110℃下干燥 20~24h;再在 110℃~130℃下,保温 20~60min 进行预热处理;最后将预热后的生料球在 150℃~200℃温度下焙烧 30~60min 后,冷却至室温。所述的烧结剂采用熔点低、化学稳定性好的玻璃粉(即硅酸钠);加入造孔剂可避免产品孔隙率下降,煅烧时造孔剂分解,并在颗粒中留下空隙,所述的造孔剂为淀粉、煤粉、锯末屑、石灰石、白云石和炭黑中的任意一种;所述的醋酸溶液的质量百分浓度为 3%~5%。

[0015] 重金属吸附实验

[0016] 吸附实验在一带有恒温控制装置的恒温箱中进行,取 2g 制备成功的新型虾壳重金属吸附剂置于 250mL 带电磁搅拌的玻璃锥形瓶内,加入 200mL 含一定量金属离子的溶液,在搅拌下进行吸附操作。

[0017] 室温中振荡每隔 30min,离心取上清液,取 1ml 样品分析金属离子的含量,直至吸附达到平衡为止,并按下式计算溶液中重金属离子的吸附率:吸附率 $E = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$,吸附容量 $= (C_0 - C_1) V / W \times 10^{-3} \text{mg/g}$ 。其中 C_0 、 C_1 分别为溶液中重金属离子的初始浓度和平衡浓度,单位 mg/L, V 为溶液的体积, W 为初步处理后的龙虾壳吸附剂用量。

[0018] 本发明的机理:虾壳中含有丰富的甲壳素,甲壳素脱乙酰后得到的壳聚糖具有很

多优点。如在壳聚糖分子结构中存在大量游离氨基,是天然多糖中少见的带正电荷的高分子化合物;壳聚糖的糖残基在 C2 上有 1 个乙酰氨基或氨基,在 C3 上有一个羟基,从构象上来看,它们都是平伏键,这种特殊结构,使得它们对具有一定离子半径的一些金属离子在一定的 pH 值条件下具有螯合作用。因此将虾壳经过一定的物理和化学加工、改性过程,便可制得具有良好吸附性能的新型重金属吸附剂。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0020] 本发明克服了现有技术中的不足,提供了一种利用价格低廉且来源广泛的虾壳作为原料来制备用以处理废水的新型重金属吸附剂的方法。相比于传统的重金属吸附剂,这种新型吸附剂具有方法简单、成本低廉、环境友好且吸附效果优异等优点。

[0021] 虾蟹类的综合利用不仅仅在于营养物质的提取,更主要的在于开发虾蟹类化工产品。虾壳作为目前消费量巨大的龙虾的副产物,传统丢弃或者简单利用的做法不仅易于对环境造成污染,也形成了对资源的极大浪费。这次的研究能够对废弃的虾壳进行回收利用,在减少虾壳二次污染的同时很大程度上体现了节能减排和节约型社会的理念,因此具有一定的经济效益、环境效益和社会效益。

[0022] 经济效益:新型重金属吸附剂原料低廉、来源广泛且制作过程简单,与目前常用活性炭等吸附剂相比具有很好的优越性。

[0023] 环境效益:新型重金属吸附剂变废为宝,减小二次污染且吸附性能好。

[0024] 社会效益:新型重金属吸附剂的制备方法合理新颖,对于虾壳的回收利用符合我国固废处理的无害化、减量化和资源化原则,在体现节能减排理念和建设节约型社会的同时取得很好的社会效益。

附图说明

[0025] 图 1 为以虾壳为主要原料制备新型重金属吸附剂的工艺流程图。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图与具体实施方式对本发明的实质内容作进一步详细描述,但本发明的内容并不限于此。

[0027] 本发明中的实验用虾壳取自江苏省盱眙县,综合考虑加工方便等因素,实验采用虾头壳进行研究。其中粗蛋白的含量约为 21.42%,粗脂肪的含量约为 5.28%,碳酸钙及灰分的含量约为 44.03%,甲壳素的含量约为 25.11%。

[0028] 实施例 1

[0029] 将虾壳洗涤后晾晒进行预脱水 5~6h,然后放于干燥箱中,于 100℃~105℃下干燥 3~4h。将干燥的龙虾壳球磨过 60 目筛得到粉状固体,取出备用。将过 60 目筛的虾壳粉先用质量百分浓度为 10%的 NaOH 溶液进行浸泡抽滤来脱去虾壳中的蛋白质或氨基酸;再采用质量百分浓度为 10%的 HCl 溶液进行浸泡抽滤来脱去虾壳中的碳酸钙等物质;最后在质量百分浓度为 50%的 NaOH 溶液中,并在 140℃下均匀加热 20min(采用微波加热效果较好)对虾壳进行脱乙酰化,制得主要成份为壳聚糖的虾壳粉,其脱乙酰度在 80%以上。50% NaOH 溶液与虾壳粉用量的体积质量 (ml : g) 比为 25 : 1。

[0030] 将上一步制得的虾壳粉先用 3mol/L 的 HCl 溶液清洗多次,除去多余的碱液,再用

70℃以上的蒸馏水漂洗至水的 pH > 6, 然后放于干燥箱中, 于 100℃~105℃下干燥 3~4h。用质量百分浓度为 0.3% 的高锰酸钾溶液进行脱色。

[0031] 按质量百分数计, 将经过以上步骤处理的虾壳粉 70%、淀粉 25% 和玻璃粉 5% 加入到质量百分数为 4% 的醋酸溶液中, 调成糊状使之充分浸润制得生料球; 先将此生料球生料球置于微波炉或烘箱中, 在 105℃下干燥 24h; 再将干燥好的生料球取出, 放入箱式电阻炉中, 升温至 120℃, 在该温度下保温 40min 进行预热处理; 最后将预热后的生料球快速移入已经升温至 180℃的程控式电炉中焙烧 50min 后取出, 冷却至室温即得到所需的基于虾壳的新型重金属吸附剂的工业化成品。

[0032] 实施例 2

[0033] 将虾壳洗涤后晾晒进行预脱水 5~6h, 然后放于干燥箱中, 于 100℃~105℃下干燥 3~4h。将干燥的龙虾壳球磨过 60 目筛得到粉状固体, 取出备用。将过 60 目筛的虾壳粉先用质量百分浓度为 10% 的 NaOH 溶液进行浸泡抽滤来脱去虾壳中的蛋白质或氨基酸; 再采用质量百分浓度为 10% 的 HCl 溶液进行浸泡抽滤来脱去虾壳中的碳酸钙等物质; 最后在质量百分浓度为 50% 的 NaOH 溶液中, 并在 145℃下均匀加热 20min (采用微波加热效果较好) 对虾壳进行脱乙酰化, 制得主要成份为壳聚糖的虾壳粉, 其脱乙酰度在 80% 以上。50% NaOH 溶液与虾壳粉用量的体积质量 (ml : g) 比为 20 : 1。

[0034] 将上一步制得的虾壳粉先用 3mol/L 的 HCl 溶液清洗多次, 除去多余的碱液, 再用 70℃以上的蒸馏水漂洗至水的 pH > 6, 然后放于干燥箱中, 于 100℃~105℃下干燥 3~4h。紫外灯照射进行脱色。

[0035] 按质量百分数计, 将经过以上步骤处理的虾壳粉 60%、淀粉 33% 和玻璃粉 7% 加入到质量百分数为 4% 的醋酸溶液中, 调成糊状使之充分浸润制得生料球; 先将此生料球生料球置于微波炉或烘箱中, 在 110℃下干燥 20h; 再将干燥好的生料球取出, 放入箱式电阻炉中, 升温至 130℃, 在该温度下保温 25min 进行预热处理; 最后将预热后的生料球快速移入已经升温至 200℃的程控式电炉中焙烧 40min 后取出, 冷却至室温即得到所需的基于虾壳的新型重金属吸附剂的工业化成品。

[0036] 实施例 3 重金属吸附实验

[0037] 吸附实验在一带有恒温控制装置的恒温箱中进行, 取重金属吸附剂 2g 置于 250mL 带电磁搅拌的玻璃锥形瓶内, 加入 200mL 含一定量金属离子的溶液, 在搅拌下进行吸附操作。

[0038] 室温中振荡每隔一定时间后, 离心取上清液, 取 1mL 样品分析金属离子的含量, 直至吸附达到平衡为止, 并按下式计算溶液中重金属离子的吸附率: 吸附率 $E = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$, 吸附容量 $= (C_0 - C_1) V / W \times 10^{-3} \text{mg/g}$ 。其中 C_0 、 C_1 分别为溶液中重金属离子的初始浓度和平衡浓度, 单位 mg/L, V 为溶液的体积, W 为制得的新型重金属吸附剂的用量。溶液中金属离子 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等) 的含量较高时采用 EDTA 容量法分析, 含量低于 1g/L 时, 采用分光光度法测定。

[0039] 25℃下, 用实施例 1 制备的重金属吸附剂分别对 60mmol/L 的 CuSO_4 溶液、60mmol/L 的 ZnCl_2 溶液、60mmol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、60mmol/L 的 CdCl_2 溶液进行吸附实验, 检测结果如下表:

[0040]

序号	重金属溶液	重金属溶液	吸附剂的平均吸附量
1	CuSO ₄ 溶液	60mmol/L	2.34mmol/g
2	ZnCl ₂ 溶液	60mmol/L	1.62mmol/g
3	Pb(NO ₃) ₂ 溶液	60mmol/L	1.69mmol/g
4	CdCl ₂ 溶液	60mmol/L	1.86mmol/g

[0041] 这种吸附能力不管阴离子的种类如何变化均存在,因而再次验证了这种新型重金属吸附剂用于重金属废水处理的科学性与可行性。

[0042] 本发明中涉及的未说明部分与现有技术相同或采用现有技术加以实现。

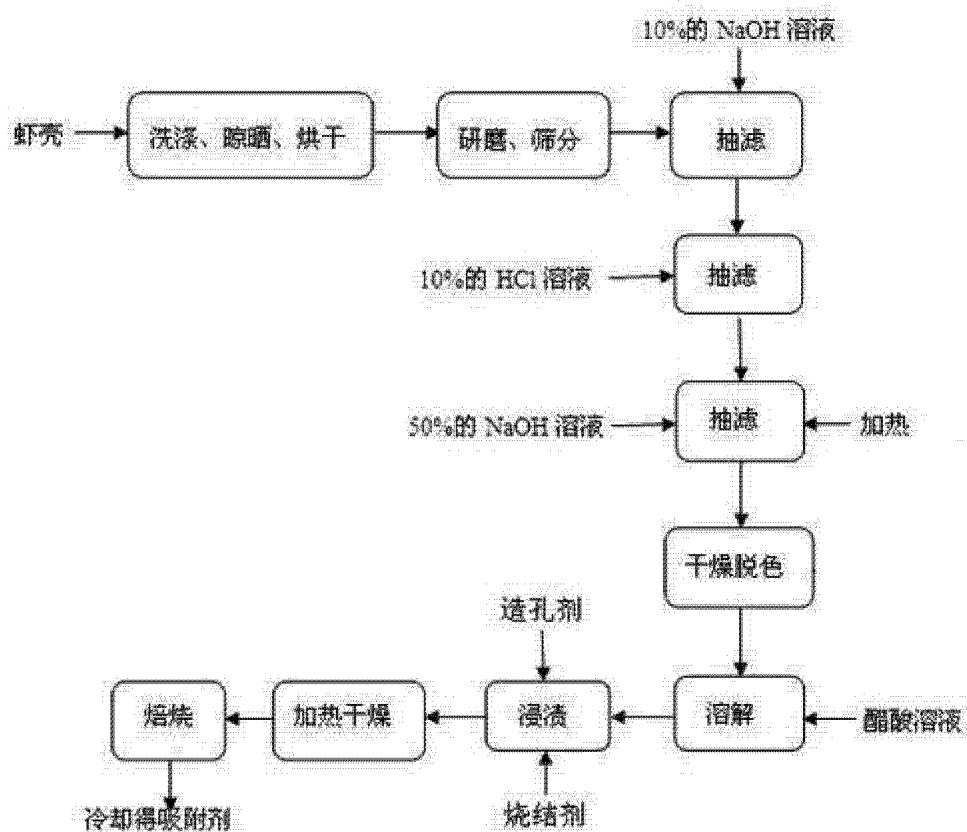


图 1