



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103933951 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201410199659. 4

(22) 申请日 2014. 05. 13

(71) 申请人 农业部环境保护科研监测所  
地址 300191 天津市南开区复康路 31 号

(72) 发明人 漆新华 郝乙龙 谭腾飞

(51) Int. Cl.

*B01J 20/24* (2006. 01)

*B01J 20/30* (2006. 01)

*C02F 1/28* (2006. 01)

*C02F 1/62* (2006. 01)

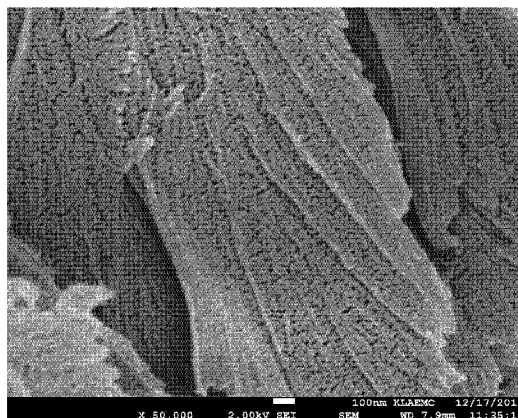
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于壳聚糖的吸附六价铬的吸附剂的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种基于壳聚糖的吸附六价铬的吸附剂的制备方法,是以自然界广泛存在的壳聚糖为原材料,在高压水热反应釜中进行水热反应,得到富含羟基和胺基而又耐酸的新型碳材料吸附剂。该吸附剂能够在较宽的 pH 值范围内稳定存在,不会溶解于酸性溶液中,对水溶液中六价铬显示了良好的吸附性能和循环利用性能。本发明所需原材料常见易得,天然无毒,制备方法简单,得到的碳材料吸附剂对于废水中亲水性离子液体的吸附、回收与循环利用具有良好效果,是处理含六价铬的废水的一种新的吸附剂。



1. 一种基于壳聚糖的吸附六价铬的吸附剂的制备方法,其特征是以自然界广泛存在的壳聚糖为原材料,在高压反应釜中经过不完全水热碳化后生成黑色的碳材料,该碳材料碳含量在 37 ~ 50%,氧含量在 30 ~ 50%,氮含量在 6 ~ 9%。

2. 如权利要求 1 所述的基于壳聚糖的吸附六价铬的吸附剂的制备方法,其特征是该方法经过如下步骤:

(1) 在磁力搅拌下先后加入 1~4 质量份的壳聚糖和 10 质量份的蒸馏水,持续搅拌 30min;

(2)将步骤(1)配制的混合液物转入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜内,密封加热至 160~230 °C 恒温反应 4~16 h,1000 转 / 分钟转速搅拌;

(3)反应结束后冷却至室温,生成的黑色粉末用蒸馏水和乙醇交替洗涤,于 80°C 恒温干燥 12h 去除全部的水分,得到呈黑色的吸附六价铬的吸附剂。

3. 根据权利 2 所述的壳聚糖基吸附剂应用于吸附水中的六价铬离子,其特征在于:在 20~50 °C,六价铬离子的起始浓度在 20~1000 mg/L,溶液 pH 在 2~10 之间,加入的吸附剂量在 0.005-0.05g 吸附 1-24 h,六价铬离子在吸附剂上的吸附量可以达到 200~400 mg/g。

## 一种基于壳聚糖的吸附六价铬的吸附剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于壳聚糖基吸附剂及其制备方法,特别涉及到一种用于吸附六价铬离子的材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 铬及其化合物广泛应用于电镀、鞣革、颜料、冶金、油漆等行业,在国民经济中占有重要地位。但是传统的高温焙烧铬盐生产工艺排放的铬渣造成的水体污染以及电镀、鞣革、印染等行业排放的含铬废水,对环境造成严重污染。尤其是其中的六价铬毒性更大,有强烈的刺激性与腐蚀性,进入人体能使细胞产生癌变,对环境中的其他生物危害也很大。所以铬污染水体修复和含铬废水净化处理对改善环境有十分重要的意义。吸附法是去除废水中金属离子的常见方法,具有处理量大、吸附剂可重复使用、成本低且可以回收重金属等优点。然而,一些传统的吸附剂吸附六价铬离子时,存在着吸附量偏低或者吸附达到平衡所需时间长的缺点。

[0003] 壳聚糖(Chitosan)是通过甲壳素脱乙酰基而制得的一种天然阳离子多聚糖,广泛存在于虾、微生物降解性等优良性能被各行各业广泛关注,在医药、食品、化工、化妆品、水处理、金属提取及回收、生化和生物学工程等诸多领域的得到了广泛应用。其中,由于壳聚糖结构中含有大量的羟基和胺基,因而可以通过静电或络合作用从废水中吸附金属离子等污染物。但是,由于壳聚糖在酸性水溶液中不稳定,容易发生溶解并形成胶体,因此壳聚糖在水处理中的应用其 pH 值范围受到很大限制,通常无法直接在酸性条件下使用,而在污染物的吸附中溶液的 pH 值往往是一个很重要的影响因素,某些污染物只能在酸性条件下才能有较好的吸附效果。因此通常要将壳聚糖通过交联等方式改性或与纤维素、蒙脱石等形成复合材料后再加以使用。这些壳聚糖改性或复合材料的制备过程复杂,且需要用到大量的有机溶剂,其吸附能力通常也会有所下降,因而需要寻找更为简便、绿色而又有效的壳聚糖吸附剂的制备方法。

[0004] 本发明中,我们利用壳聚糖的不完全水热碳化,得到一种黑色的碳材料吸附剂,这种材料能够保留大量的羟基和胺基基团,但是可以在 pH=2 的酸性溶液中保持稳定,其 pH 应用范围大大拓宽。将它应用于六价铬的吸附处理,体现了良好的吸附能力和可循环利用性。本发明中提出的壳聚糖基碳材料吸附剂的制备方法工艺简单、无需使用有机溶剂,其对六价铬的吸附快速高效。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有的壳聚糖在酸性溶液中会发生溶解而无法在酸性溶液中使用的问题,提供一种制备新型壳聚糖基碳材料吸附剂的方法,该吸附剂在保留大量的胺基和羟基基团的情况下,能够在较强的酸性溶液中稳定存在而不发生溶解,将其应用于从废水中吸附去除六价铬,体现了很高的吸附效率和吸附容量,且可以循环使用。

[0006] 本发明提出的吸附六价铬的吸附剂的制备方法,是以壳聚糖为原材料,在高压反

反应釜中经过不完全水热碳化后生成黑色的碳材料,该碳材料碳含量在 37 ~ 50%,氧含量在 30 ~ 50%,氮含量在 6 ~ 9%。具体包括以下步骤:

(1) 在磁力搅拌下先后加入 1~4 质量份的壳聚糖和 10 质量份的蒸馏水,持续搅拌 30min;

(2) 将步骤(1)配制的混合液物转入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜内,密封加热至 160~230 °C 恒温反应 4~16 h,1000 转 / 分钟转速搅拌;

(3) 反应结束后冷却至室温,生成的黑色粉末用蒸馏水和乙醇交替洗涤,于 80°C 恒温干燥 12h 去除全部的水分,得到呈黑色的吸附六价铬的碳材料。

**[0007] 【本发明的优点和积极效果】:**

本发明有下列优点:一是吸附剂制备的原料来源是自然界广泛存在的壳聚糖,他们是可再生的,来源广泛;二是吸附剂制备过程中采用的水热碳化方法工艺简单,易于操作;三是制备得到的吸附剂不仅表面富含羟基和胺基,而且其对较宽的 pH 值使用范围内(1-14)都能保持稳定而不发生任何分解。利用这种吸附剂来吸附去除水中的六价铬离子,吸附速率快,吸附容量可达 350 mg/g,且吸附剂易于分离并可以多次循环使用。

**[0008] 【附图说明】:**

图 1 是本发明中制备的壳聚糖基吸附剂的扫描电镜(SEM)图

**【具体实施方式】:**

**实施例 1:**

(1) 在磁力搅拌下先后加入 10 g 的壳聚糖和 50 mL 的蒸馏水,持续搅拌 30min;

(2) 将步骤(1)配制的混合液物转入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜内,密封加热至 180 °C 恒温反应 10 h,1000 转 / 分钟转速搅拌;

(3) 反应结束后冷却至室温,生成的黑色粉末用蒸馏水和乙醇交替洗涤,于 80°C 恒温干燥 12h 去除全部的水分,得到呈黑色的吸附六价铬的碳材料。

**[0009] (4)** 该碳材料经过 SEM、FT-IR 和元素分析后证明其为表面富含 -OH、-NH<sub>2</sub> 基团的黑色碳材料。该材料碳含量 38.4%,氮含量 6.7%,氧含量 48.9%。

**[0010] (5)** 试验显示,本实施例制备的这种碳材料吸附剂,在 20 °C 下对 20 mL 浓度为 100 mg/L 的六价铬水溶液(pH 2.0)进行静态吸附,0.05 g 该吸附剂在 30 min 以内对六价铬离子的去除率达到 96%。吸附等温线试验结果表明其最大吸附量达到 389 mg/g。

**[0011] 实施例 2:**

(1) 在磁力搅拌下先后加入 15 g 的壳聚糖和 50 mL 的蒸馏水,持续搅拌 30min;

(2) 将步骤(1)配制的混合液物转入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜内,密封加热至 200 °C 恒温反应 10 h,1000 转 / 分钟转速搅拌;

(3) 反应结束后冷却至室温,生成的黑色粉末用蒸馏水和乙醇交替洗涤,于 80°C 恒温干燥 12h 去除全部的水分,得到呈黑色的吸附六价铬的碳材料。

**[0012] (4)** 该碳材料经过 SEM、FT-IR 和元素分析后证明其为表面富含 -OH、-NH<sub>2</sub> 基团的黑色碳材料。该材料碳含量 37.9%,氮含量 7.6%,氧含量 47.2%。

**[0013] (5)** 试验显示,本实施例制备的这种碳材料吸附剂,在 20 °C 下对 20 mL 浓度为 100 mg/L 的六价铬水溶液(pH 2.0)进行静态吸附,0.05 g 该吸附剂在 30 min 以内对六价铬离

子的去除率达到 91%。吸附等温线试验结果表明其最大吸附量达到 352 mg/g。

[0014] 实施例 3：

(1) 在磁力搅拌下先后加入 10 g 的壳聚糖和 50 mL 的蒸馏水,持续搅拌 30min；

(2) 将步骤(1)配制的混合液物转入内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜内,密封加热至 180 °C 恒温反应 14 h,1000 转 / 分钟转速搅拌；

(3) 反应结束后冷却至室温,生成的黑色粉末用蒸馏水和乙醇交替洗涤,于 80°C 恒温干燥 12h 去除全部的水分,得到呈黑色的吸附六价铬的碳材料。

[0015] (4) 该碳材料经过 SEM、FT-IR 和元素分析后证明其为表面富含 -OH、-NH<sub>2</sub> 基团的黑色碳材料。该材料碳含量 51.3%,氮含量 8.3%,氧含量 30.7%。

[0016] (5) 试验显示,本实施例制备的这种碳材料吸附剂,在 20 °C 下对 20 mL 浓度为 100 mg/L 的六价铬水溶液(pH 2.0)进行静态吸附,0.05 g 该吸附剂在 30 min 以内对六价铬离子的去除率达到 90%。吸附等温线试验结果表明其最大吸附量达到 343 mg/g。

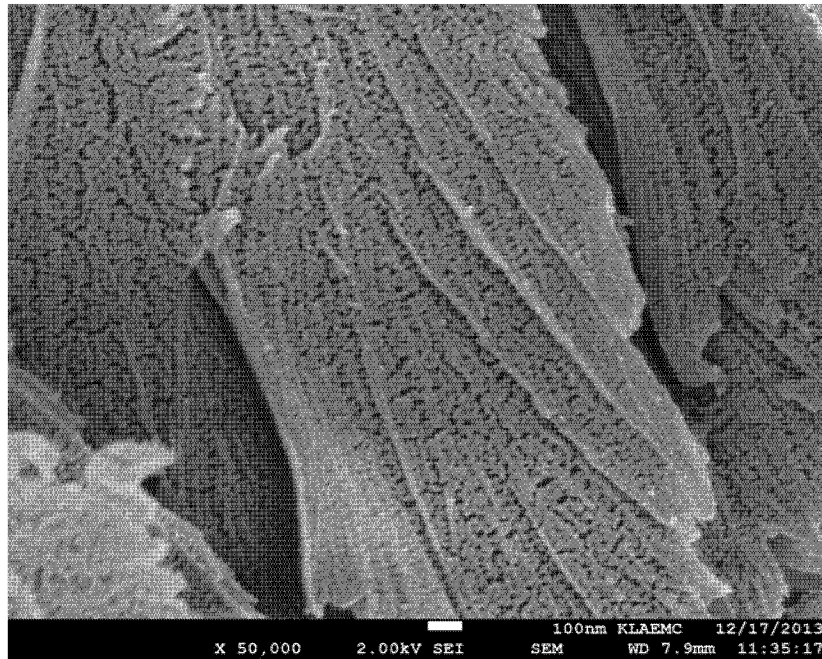


图 1