



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102389777 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 09

---

(21) 申请号 201110276178. 5

(22) 申请日 2011. 09. 19

(73) 专利权人 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 许崇娟 李慧芝 庄海燕 卢燕

(51) Int. Cl.

B01J 20/24(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

审查员 曾基

---

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种巯基棉秆皮的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种巯基棉秆皮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,硫代乙醇酸:48~52%,四氢呋喃:36~46%,乙酸酐:2~4%,浓硫酸:0.2~0.5%,脱胶棉秆皮:12~20%,加塞,于55~65℃下,搅拌下回流3~4h,然后用去离子水洗涤、抽滤、至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在35℃烘箱中干燥,得到巯基棉秆皮对金属离子的吸附量大,可直接对水体中各种金属离子的吸附和洗脱,吸附效率高,吸附的速度快,有良好的物理化学和机械稳定性,能够在较宽的酸碱范围内使用,再生能力强反复使用的次数要比巯基棉高10%,是棉秆的废弃物利用,既节省了成本又绿色环保。

1. 一种巯基棉秆皮制备方法,其特征是:在于该方法具有以下工艺步骤:

(1) 棉秆皮预处理:取棉秆在室温水中浸泡1-3天,剥皮、水洗、去杂、干燥后进行粉碎,用20-40目的筛子过筛;

(2) 脱胶棉秆皮制备:将粉碎的棉秆皮按总质量的35%,用浓度为0.3mol/L的尿素溶液和1%双氧水混合溶液室温浸泡30min,水洗后用浓度为0.1mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液浸渍2min;用浓度为0.4mol/LNaOH溶液煮沸60min,在煮沸期间不断加入蒸馏水,以保持溶液体积恒定,冷却后用去离子水洗涤至pH为7,抽滤后在60℃下烘干,得到脱胶棉秆皮;

(3) 在具塞的三角瓶中,加入20mL硫代乙醇酸和16mL四氢呋喃,加入1mL乙酸酐,加两滴浓硫酸,混匀,加入8g已经脱胶的棉秆皮,加塞,于60℃下搅拌回流3h,然后用去离子水洗涤、抽滤,至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在35℃烘箱中干燥,在避光的干燥器中保存,获得巯基棉秆皮。

2. 一种巯基棉秆皮制备方法,其特征是:在于该方法具有以下工艺步骤:

(1) 棉秆皮预处理:取棉秆在室温水中浸泡1-3天,剥皮、水洗、去杂、干燥后进行粉碎,用20-40目的筛子过筛;

(2) 脱胶棉秆皮制备:将粉碎的棉秆皮按总质量的30%,用浓度为0.2mol/L的尿素溶液和1%双氧水混合溶液室温浸泡30min,水洗后用浓度为0.1mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液浸渍2min;用浓度为0.4mol/LNaOH溶液煮沸60min,在煮沸期间不断加入蒸馏水,以保持溶液体积恒定,冷却后用去离子水洗涤至pH为7,抽滤后在60℃下烘干,得到脱胶棉秆皮;

(3) 在具塞的三角瓶中,加入15mL硫代乙醇酸和12mL四氢呋喃,加入1mL乙酸酐,加两滴浓硫酸,混匀,加入7g已经脱胶的棉秆皮,加塞,于40℃恒温放置30h,然后用去离子水洗涤、抽滤,至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在35℃烘箱中干燥,在避光的干燥器中保存,获得巯基棉秆皮。

## 一种巯基棉秆皮的制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域,涉及巯基棉秆皮的制备方法与应用技术,具体地说是一种制备巯基棉秆皮方法及对水体中金属离子吸附的应用技术。

### 背景技术

[0002] 我国是世界上产棉大国,棉花种植面积在 50 多万公顷。棉秆是棉农摘取棉花后的废弃物,棉秆皮是生长在棉秆表面的一种优良的韧皮。每公顷棉田产棉秆在 4000kg 左右,而棉秆皮占 26% 左右,我国棉秆年产量达到 1500 多万吨,有棉秆皮约 400 多万吨,以此我国的棉秆皮资源及其丰富。棉秆作为农业废料,在农村大多作为燃料烧掉,其余无法利用变为废料,十分可惜。充分利用好这些可创造可观的经济效益,我们利用棉秆皮纤维素合成新型吸附剂用于水体中重金属离子的吸附,使这种吸附剂具有天然、绿色、可生物降解的特点。

[0003] 自 1971 年日本的西末雄等首次将巯基接到脱脂棉的大分子链上,生成一种新的巯基鳌合固体吸附剂以来,以巯基为功能基团的分离富集吸附剂得到了广泛的应用,这是由于巯基吸附剂中的活性基团巯基与某些重金属离子有很强的鳌合作用。国内外都有通过化学反应把巯基接到天然大分子或树脂上,从而制得巯基棉、巯基葡聚糖凝胶、巯基活性炭和巯基树脂等,以实现对某些重金属离子的定量吸附可达到某些重金属离子的分离。国内巯基吸附剂的合成及应用,申请号为 200310115874.3 的专利中公开了一种制备巯基棉的方法,其特征是用硫代乙醇酸,四氢呋喃和浓硫酸配成反应液,反应液各组分的用量按体积计算,比例为 :硫代乙醇酸 : 四氢呋喃 : 浓硫酸 = 1 : 1 : 0.002, 将反应液在磨口广口瓶反应器中放置 8 ~ 12 分钟 ; 将脱脂棉放入反应器中,让反应液完全浸泡脱脂棉,反应液与脱脂棉的用量是 100mL 反应液加入脱脂棉 15 克 ; 磨口广口瓶加塞后在 35 ~ 45℃ 温度下,放置 45 ~ 50 小时取出,抽滤,加无水乙醇洗涤,于 40℃ 干燥 ; 申请号为 :200410084394. X 的专利中公开了巯基纤维素修饰材料的制备方法,其特征在于,制备工艺由巯基纤维素溶液的制备、用巯基纤维素溶液对活性炭的修饰、材料的洗涤和干燥工序组成 ; 所述的巯基纤维素溶液的制备过程中采用了高比例的乙酸酐,溶液组成百分比为 : 棉花 :2.0 ~ 6.0% ; 巯基乙酸 :25 ~ 35% ; 乙酸酐 :52.5 ~ 70.9% ; 冰醋酸 :2.0 ~ 6.0% ; 硫酸 :0.1 ~ 0.5% ; 所述的巯基纤维素溶液对活性炭的修饰是把活性炭浸泡于巯基纤维素溶液中,30 ~ 40℃ 温度下,放置 30 分钟。以上这两个专利只有巯基吸附剂的制备方法,没有对金属离子吸附的描述。申请号为 :200810039202.1 的专利中公开了巯基官能化二氧化硅中空微球作为汞离子吸附剂的用途,其对  $Hg^{2+}$  的最大吸附容量为 3477mg/g ; 申请号为 :200910019165.2 的专利中公开了巯基功能化丝瓜络制备方法及应用,其特征是 : 在具塞的三角瓶中,按如下组成质量百分比加入,巯基乙酸 :38 ~ 48%, 四氢呋喃 :30 ~ 40%, 碱化改性的丝瓜络 :18 ~ 25%, 浓硫酸 :0.15 ~ 0.3%, 加塞, 于 40℃ 恒温放置 48h, 然后用去离子水洗涤、抽滤, 至滤液呈中性为止, 用少量乙醇洗涤后, 放在 35℃ 烘箱中干燥, 得到巯基功能化丝瓜络。其对  $Cd^{2+}$  的吸附容量可高达 226mg/g, 最高吸附率可达 99.5%, 对  $Fe^{3+}$  的最大吸附量为 30.12mg/g, 对  $Zn^{2+}$  的最大吸附量为 41.81mg/g, 对  $Cu^{2+}$  的最大吸附量为 29.26mg/g。

[0004] 武汉大学的孟令芝等,对棉秆纤维素的改性及吸附性能进行了研究,他的论文在应用化学和离子交换与吸附杂志上发表。其对  $Cd^{2+}$  的吸附容量最高为  $0.43\text{mmol/g}$ ,对  $Hg^{2+}$  的吸附容量最高为  $0.74\text{mmol/g}$ ,对  $Pb^{2+}$  的吸附容量最高为  $0.52\text{mmol/g}$ ,对  $Cu^{2+}$  的吸附容量最高为  $0.42\text{mmol/g}$ ,对 Fe 的吸附容量最高为  $0.38\text{mmol/g}$ 。他采用含氮的螯合剂对棉秆皮化学改性并对水体系中金属离子的吸附,因此 pH 影响比较大,吸附容量也较低。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的之一是提供一种巯基棉秆皮制备方法,主要使获取的巯基棉秆皮作为水体系中金属离子的吸附剂的吸附量更大。

[0006] 一种巯基棉秆皮制备方法,特点是:在具塞的三角瓶中,按如下组成质量百分比加入,硫代乙醇酸:48~52%,四氢呋喃:36~46%,乙酸酐:2~4%,浓硫酸:0.2~0.5%,脱胶棉秆皮:12~20%,加塞,于55~65°C下,搅拌下回流3~4h,然后用去离子水洗涤、抽滤、至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在35°C烘箱中干燥,得到巯基棉秆皮。

[0007] 一种巯基棉秆皮制备方法,特点是:在具塞的三角瓶中,按如下组成质量百分比加入,硫代乙醇酸:45~50%,四氢呋喃:35~45%,乙酸酐:2~4%,浓硫酸:0.2~0.5%,脱胶亚麻:18~25%,加塞,于35~40°C恒温放置28~36h,然后用去离子水洗涤、抽滤、至滤液呈中性为止,用少量乙醇洗涤后,放在35°C烘箱中干燥,得到巯基棉秆皮。

[0008] 一种脱胶棉秆皮制备方法:将粉碎的棉秆皮按总质量的30~35%,用浓度为0.2~0.4mol/L的尿素溶液和1~2%双氧水混合溶液室温浸泡30~50min,水洗后用浓度为0.1~0.2mol/L的 $H_2SO_4$ 溶液浸渍2~5min;用浓度为0.3~0.5mol/LNaOH溶液煮沸50~70min,在煮沸期间不断加入蒸馏水,以保持溶液体积恒定,冷却后用去离子水洗涤至pH为7,抽滤后在60~70°C下烘干,得到脱胶棉秆皮。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种巯基棉秆皮作为吸附剂在水体系中金属离子吸附中的应用,特点为:将制备好的巯基棉秆皮用去离子水浸泡2~4h,按静态法吸附。

[0010] 还可以将制备好的巯基亚麻用去离子水浸泡2~4h,按动态法吸附。

[0011] 本发明的有益效果是:获得的巯基棉秆皮对  $Cd^{2+}$  的吸附容量可高达  $1.62\text{mmol/g}$ ,最高吸附率可达 98.8%,对  $Pb^{2+}$  的最大吸附量为  $1.59\text{mmol/g}$ ,对  $Hg^{2+}$  的吸附容量最高为  $1.26\text{mmol/g}$ ,对  $Cu^{2+}$  的最大吸附量为  $1.69\text{mmol/g}$ ,对 Fe 的吸附容量最高为  $1.45\text{mmol/g}$ ;具有巯基特性,可直接对水体中各种金属离子的吸附和洗脱,吸附效率高,吸附的速度快,选择性强,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,能够在较宽的 pH 范围内使用;与巯基棉比较巯基棉秆皮具有更大的吸附容量、透水性更好,再生能力更强反复使用的次数要比巯基棉高 10%;更重要的是棉秆皮的废弃物利用,这样既节省了原材料的成本可创造可观的经济效益;可以代替树脂吸附水中的重金属离子,而且具有天然、绿色、可生物降解的特点。

## 具体实施方式

[0012] 实施例 1

[0013] (1) 棉秆皮预处理:取棉秆在室温水中浸泡1~3天,剥皮、水洗、去杂、干燥后进行粉碎,用20~40目的筛子过筛;

[0014] (2) 脱胶棉秆皮制备 : 将粉碎的棉秆皮按总质量的 35%, 用浓度为 0.3mol/L 的尿素溶液和 1% 双氧水混合溶液室温浸泡 30min, 水洗后用浓度为 0.1mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液浸渍 2min ; 用浓度为 0.4mol/LNaOH 溶液煮沸 60min, 在煮沸期间不断加入蒸馏水, 以保持溶液体积恒定, 冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7, 抽滤后在 60℃ 下烘干, 得到脱胶棉秆皮。

[0015] (3) 在具塞的三角瓶中, 加入 20mL 硫代乙醇酸 (滤除沉淀) 和 16mL 四氢呋喃, 加入 1mL 乙酸酐, 加两滴浓硫酸, 混匀, 加入 8g 已经脱胶的棉秆皮, 加塞, 于 60℃ 下搅拌回流 3h, 然后用去离子水洗涤、抽滤, 至滤液呈中性为止, 用少量乙醇洗涤后, 放在 35℃ 烘箱中干燥, 在避光的干燥器中保存, 获得巯基棉秆皮。

#### [0016] 实施例 2

[0017] (1) 棉秆皮预处理 : 取棉秆在室温水中浸泡 1-3 天, 剥皮、水洗、去杂、干燥后进行粉碎, 用 20-40 目的筛子过筛 ;

[0018] (2) 脱胶棉秆皮制备 : 将粉碎的棉秆皮按总质量的 30%, 用浓度为 0.2mol/L 的尿素溶液和 2% 双氧水混合溶液室温浸泡 40min, 水洗后用浓度为 0.1mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液浸渍 2min ; 用浓度为 0.5mol/LNaOH 溶液煮沸 50min, 在煮沸期间不断加入蒸馏水, 以保持溶液体积恒定, 冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7, 抽滤后在 70℃ 下烘干, 得到脱胶棉秆皮。

[0019] (3) 在具塞的三角瓶中, 加入 30mL 硫代乙醇酸 (滤除沉淀) 和 25mL 四氢呋喃, 加入 1mL 乙酸酐, 加两滴浓硫酸, 混匀, 加入 14g 已经脱胶的棉秆皮, 加塞, 于 55℃ 下搅拌回流 3.5h, 然后用去离子水洗涤、抽滤, 至滤液呈中性为止, 用少量乙醇洗涤后, 放在 35℃ 烘箱中干燥, 在避光的干燥器中保存, 获得巯基棉秆皮。

#### [0020] 实施例 3

[0021] (1) 棉秆皮预处理 : 取棉秆在室温水中浸泡 1-3 天, 剥皮、水洗、去杂、干燥后进行粉碎, 用 20-40 目的筛子过筛 ;

[0022] (2) 脱胶棉秆皮制备 : 将粉碎的棉秆皮按总质量的 32%, 用浓度为 0.2mol/L 的尿素溶液和 1% 双氧水混合溶液室温浸泡 50min, 水洗后用浓度为 0.1mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液浸渍 4min ; 用浓度为 0.3mol/LNaOH 溶液煮沸 70min, 在煮沸期间不断加入蒸馏水, 以保持溶液体积恒定, 冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7, 抽滤后在 60℃ 下烘干, 得到脱胶棉秆皮。

[0023] (3) 在具塞的三角瓶中, 加入 25mL 硫代乙醇酸 (滤除沉淀) 和 25mL 四氢呋喃, 加入 1mL 乙酸酐, 加两滴浓硫酸, 混匀, 加入 10g 已经脱胶的棉秆皮, 加塞, 于 65℃ 下搅拌回流 3h, 然后用去离子水洗涤、抽滤, 至滤液呈中性为止, 用少量乙醇洗涤后, 放在 35℃ 烘箱中干燥, 在避光的干燥器中保存, 获得巯基棉秆皮。

#### [0024] 实施例 4

[0025] (1) 棉秆皮预处理 : 取棉秆在室温水中浸泡 1-3 天, 剥皮、水洗、去杂、干燥后进行粉碎, 用 20-40 目的筛子过筛 ;

[0026] (2) 脱胶棉秆皮制备 : 将粉碎的棉秆皮按总质量的 35%, 用浓度为 0.4mol/L 的尿素溶液和 2% 双氧水混合溶液室温浸泡 30min, 水洗后用浓度为 0.1mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液浸渍 5min ; 用浓度为 0.3mol/LNaOH 溶液煮沸 60min, 在煮沸期间不断加入蒸馏水, 以保持溶液体积恒定, 冷却后用去离子水洗涤至 pH 为 7, 抽滤后在 60℃ 下烘干, 得到脱胶棉秆皮。

[0027] (3) 在具塞的三角瓶中, 加入 28mL 硫代乙醇酸 (滤除沉淀) 和 25mL 四氢呋喃, 加入 2mL 乙酸酐, 加两滴浓硫酸, 混匀, 加入 17g 已经脱胶的棉秆皮, 加塞, 于 35℃ 恒温放置 36h,

然后用去离子水洗涤、抽滤，至滤液呈中性为止，用少量乙醇洗涤后，放在35℃烘箱中干燥，在避光的干燥器中保存，获得巯基棉秆皮。

[0028] 实施例 5

[0029] 1) 棉秆皮预处理：取棉秆在室温水中浸泡1-3天，剥皮、水洗、去杂、干燥后进行粉碎，用20-40目的筛子过筛；

[0030] (2) 脱胶棉秆皮制备：将粉碎的棉秆皮按总质量的30%，用浓度为0.2mol/L的尿素溶液和1%双氧水混合溶液室温浸泡30min，水洗后用浓度为0.1mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液浸渍2min；用浓度为0.4mol/LNaOH溶液煮沸60min，在煮沸期间不断加入蒸馏水，以保持溶液体积恒定，冷却后用去离子水洗涤至pH为7，抽滤后在60℃下烘干，得到脱胶棉秆皮。

[0031] (3) 在具塞的三角瓶中，加入15mL硫代乙醇酸（滤除沉淀）和12mL四氢呋喃，加入1mL乙酸酐，加两滴浓硫酸，混匀，加入7g已经脱胶的棉秆皮，加塞，于40℃恒温放置30h，然后用去离子水洗涤、抽滤，至滤液呈中性为止，用少量乙醇洗涤后，放在35℃烘箱中干燥，在避光的干燥器中保存，获得巯基棉秆皮。

[0032] 以上实施例制备的巯基亚麻，其巯基含量在误差范围之内。

[0033] 巍基棉秆皮应用方法：将制备好的巍基棉秆皮用去离子水浸泡2h，按一种是静态吸附法，另一种是动态吸附法，对金属离子吸附进行应用。

[0034] 用静态吸附法测定吸附性能，取不同浓度的金属离子溶液20mL，在相同条件下加入等量的巍基亚麻，震荡吸附2h取清液，用原子吸收测定清液中金属离子的浓度，根据吸附前后金属离子溶液浓度变化计算出吸附率。

[0035] 用动态法测定吸附性能，将一定量的巍基棉秆皮以湿法装入吸附柱，取不同浓度的金属离子溶液，用稀酸和稀碱调节pH值，以5mL/min的流速通过吸附柱，测定过滤液和柱上吸附的金属离子量，由此计算吸附率。

[0036] 按上述方法制备巍基亚麻在金属离子吸附中的应用。本发明的巍基棉秆皮在金属离子吸附领域的应用为直接对水体中各种金属离子的吸附和洗脱。其方法是：

[0037] (1) 对于含有K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Se<sup>4+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Au<sup>3+</sup>中的一种或几种的待处理水体系，采用巍基棉秆皮用静态吸附的方法进行水处理，即取巍基棉秆皮浸没于待处理水体系中，震荡吸附2h，其吸附规律如下：

[0038] a. 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>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</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巍基棉秆皮的吸附性能。

[0039] b. 对于贵金属离子有较强的吸附性能，吸附强弱顺序为：Au<sup>3+</sup> > Pd<sup>2+</sup> > Ag<sup>+</sup>。

[0040] c. 对重金属离子也有较强的吸附性能，吸附强弱顺序为：Se<sup>4+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Hg<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>。

[0041] 吸附容量与巍基棉秆皮中巯基含量用量、吸附温度、溶液体系的pH值等因素有关。

[0042] (2) 对于含有K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Se<sup>4+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Au<sup>3+</sup>中的一种或几种的待处理水体系，采用巍基棉秆皮用动态吸附的方法进行水处理，其吸附的规律同上，吸附容量与巍基棉秆皮中巯基含量用量、吸附温度、溶液体系的pH值、溶液的流速等因素有关。

[0043] 获得的巍基棉秆皮对Cd<sup>2+</sup>的吸附容量可高达1.62mmol/g，最高吸附率可达

98.8%，对  $Pb^{2+}$  的最大吸附量为 1.59mmol/g，对  $Hg^{2+}$  的吸附容量最高为 1.26mmol/g，对  $Cu^{2+}$  的最大吸附量为 1.69mmol/g，对 Fe 的吸附容量最高为 1.45mmol/g。