



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102302924 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 04

(21) 申请号 201110237325. 8

(22) 申请日 2011. 08. 18

(71) 申请人 江苏科技大学

地址 212003 江苏省镇江市梦溪路 2 号

(72) 发明人 唐玉斌 陈芳艳 吕华 王新刚

吕锡武 张东 周新宇 王绍祥

申一尘

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限

公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

B01J 20/10 (2006. 01)

B01J 20/28 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

基于累托石的微球吸附剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于累托石的微球吸附剂的制备方法,称取 2-10g 的 PVA 和 0.05-0.3g 的海藻酸钠于蒸馏水中,水浴加热至完全溶解后冷却,再加入 0.5-5g 的 HDTMA 改性累托石,迅速搅拌使分散均匀,制得累托石/PVA 混合液;称取 0.1-1.5g 氯化钙置于 100ml 的硼酸饱和溶液中,搅拌使完全溶解,并用无水碳酸钠调节 pH 值至 7,制成交联剂溶液;利用针筒制粒器将累托石/PVA 混合液滴入不断搅拌下的交联剂溶液中,待累托石/PVA 混合液全部滴完后继续搅拌 0.5h,再静置得到固化成球的累托石/PVA 微球;经洗涤、真空干燥后得到成品基于累托石的微球吸附剂。本发明具有工艺简单,成型吸附剂强度高的优点。

1. 基于累托石的微球吸附剂的制备方法,其特征在于,步骤为:

(1) 称取 2 ~ 10g 的 PVA 和 0.05 ~ 0.3g 的海藻酸钠于蒸馏水中,水浴加热至完全溶解后冷却,再加入 0.5 ~ 5g 的 HDTMA 改性累托石,迅速搅拌使分散均匀,制得累托石 /PVA 混合液;

(2) 称取 0.1 ~ 1.5g 氯化钙置于 100mL 的硼酸饱和溶液中,搅拌使完全溶解,并用无水碳酸钠调节 pH 值至 7,制成交联剂溶液;

(3) 利用针筒制粒器将步骤 (1) 中的累托石 /PVA 混合液滴入不断搅拌下的交联剂溶液中,待累托石 /PVA 混合液全部滴完后继续搅拌 0.5h,再静置得到固化成球的累托石 /PVA 微球;

(4) 将累托石 /PVA 微球洗涤、真空干燥后得到基于累托石的微球吸附剂成品。

2. 如权利要求 1 所述的基于累托石的微球吸附剂的制备方法,其特征在于,所述的 HDTMA 改性累托石的制备方法为:首先将淘洗后的累托石在 105℃ 条件下烘干,随后粉碎至粒径 ≤ 60 目,在蒸馏水中,于室温下振荡 2 ~ 3h 分散均匀,制备成 5% wt 的累托石泥浆,再加入质量浓度为 1% 的十六烷基三甲基溴化铵,继续振荡 2 ~ 3h 后取出,用超声波强化反应 5min,将反应后的累托石抽滤、洗涤、干燥即制得 HDTMA 改性累托石。

基于累托石的微球吸附剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理材料技术领域,特指一种用于有机废水处理和饮用水源水突发性有机污染物去除的微球状吸附剂制备工艺。

背景技术

[0002] 累托石矿物材料是天然产物,与环境有很好的相容性,是一种颇有应用前景的环境材料,可作为吸附剂使用。与活性炭相比,累托石具有价廉、吸附能力强、来源丰富及可再生性等优点。累托石的晶体结构中含有较大的亲水表面,在水溶液中显示出良好的亲水性和高度分散性。在废水处理和原水突发性污染修复实践中,为了提高累托石吸附有机物的能力,人们往往采用季铵盐等对其进行有机化改性,制备成有机累托石。但这种有机累托石用于废水处理和原水污染修复时,往往以胶体的形式高度分散在废水中,不易与水分离,这限制了累托石的应用。因此,以累托石矿物材料为主要原料制备成型吸附剂,就成了人们的必然选择。如中国专利 01138359.3 “用于废水处理的累托石吸附剂及其生产方法”就是采用累托石矿物制备颗粒吸附剂的例证。该专利采用无机物(铝盐、铁盐或铝盐和铁盐的混合物)作交联剂,在搅拌状态下将交联剂滴加到累托石悬浮液中,经交联反应、静置、过滤、干燥制得交联累托石混合物,再添加成型剂造粒、焙烧制得累托石吸附剂。

发明内容

[0003] 为了解决现有技术存在的累托石成型吸附剂工艺复杂的缺点,本发明提供了一种基于累托石的微球吸附剂的制备方法,具有工艺简单,成型吸附剂强度高的优点。

[0004] 本发明的技术方案为:基于累托石的微球吸附剂的制备方法,步骤为:

[0005] (1) 称取 2~10g 的 PVA 和 0.05-0.3g 的海藻酸钠于蒸馏水中,水浴加热至完全溶解后冷却,再加入 0.5~5g 的 HDTMA 改性累托石,迅速搅拌使分散均匀,制得累托石/PVA 混合液;

[0006] (2) 称取 0.1~1.5g 氯化钙置于 100mL 的硼酸饱和溶液中,搅拌使完全溶解,并用无水碳酸钠调节 pH 值至 7,制成交联剂溶液;

[0007] (3) 利用针筒制粒器将步骤(1)中的累托石/PVA 混合液滴入不断搅拌下的交联剂溶液中,待累托石/PVA 混合液全部滴完后继续搅拌 0.5h,再静置得到固化成球的累托石/PVA 微球;

[0008] (4) 将累托石/PVA 微球洗涤、真空干燥后得到基于累托石的微球吸附剂成品。

[0009] 所述的 HDTMA 改性累托石的制备方法为:首先将淘洗后的累托石在 105℃ 条件下烘干,随后粉碎至粒径 ≤ 60 目,在蒸馏水中于室温下振荡 2~3h 分散均匀,制备成 5% wt 的累托石泥浆,再加入质量浓度为 1% 的十六烷基三甲基溴化铵,继续振荡 2~3h 后取出,用超声波强化反应 5min,将反应后的累托石抽滤、洗涤、干燥即制得 HDTMA 改性累托石。

[0010] 本发明与专利 01138359.3 “用于废水处理的累托石吸附剂及其生产方法”相比,本发明采用的成型材料不同,造粒方法简单,也不需要焙烧。所制得的微球吸附剂的机械强

度与活性炭相当,使用后经过焙烧法再生可重复使用而不破碎。

具体实施方式

[0011] 本发明首先将淘洗后的累托石在 105℃ 条件下烘干,随后将其粉碎,过 60 目筛。将过筛后的累托石移至一定量的蒸馏水中,放入恒温水槽振荡器中,在常温下振荡 2 ~ 3h,使其分散均匀,制备成浓度为 5% 的累托石泥浆,再向其中加入质量浓度为 1% 的十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA),继续振荡 2 ~ 3h 后取出,用超声波强化反应 5min,将反应后的累托石用真空泵进行抽滤,然后用蒸馏水进行淘洗,再进行抽滤,如此反复进行 3 次。最后将其放入烘箱,在 85℃ 下烘干即制得 HDTMA 改性累托石。

[0012] 该微球吸附剂的制备方法为:

[0013] (1) 称取 2 ~ 10g PVA 和 0.05-0.3g 海藻酸钠置于 50mL 蒸馏水中,在 100℃ 水浴锅中加热,并不断搅拌,待其完全溶解后冷却,向其中加入 0.5 ~ 5g HDTMA 改性累托石,并迅速搅拌,使其在溶液中分散均匀,制得累托石 /PVA 混合液。

[0014] (2) 称取 0.1 ~ 1.5g 氯化钙置于 100mL 硼酸饱和溶液中,并用磁力搅拌器搅拌,使之完全溶解,制成交联剂溶液,并用无水碳酸钠调节其 pH 值至中性。

[0015] (3) 利用针筒制粒器可以直接采用大的注射针筒将步骤 (1) 中的累托石 /PVA 混合液缓慢均匀滴入不断搅拌条件下的交联剂溶液中。待累托石 /PVA 混合液全部滴下之后继续搅拌 0.5h,再静置,使其充分固化成球。

[0016] (4) 将成型的累托石 /PVA 微球用蒸馏水洗涤至中性,并将其置于真空干燥箱中,于 50℃ 下干燥 24h。

[0017] 实施例 1:

[0018] 称取 2g PVA 和 0.05g 海藻酸钠置于 50mL 蒸馏水中,在 100℃ 水浴锅中加热,并不断搅拌,待其完全溶解后冷却,向其中加入 0.5g HDTMA 改性累托石,并迅速搅拌,使其在溶液中分散均匀,制得累托石 /PVA 混合液。同时,称取 0.1g 氯化钙放入 100mL 硼酸饱和溶液中,置于磁力搅拌器上搅拌,使之完全溶解,制备成交联剂溶液,并用无水碳酸钠调节其 pH 值至中性。利用针筒制粒器将上述累托石 /PVA 混合液缓慢均匀滴入不断搅拌条件下的交联剂溶液中。待累托石 /PVA 混合液全部滴下之后继续搅拌 0.5h,再静置,使其充分固化成球。最后将静置后的累托石 /PVA 微球用蒸馏水洗涤至中性,并将其置于真空干燥箱中,于 50℃ 下干燥 24h。

[0019] 配制 100mL、100mg/L 的酸性橙 II 溶液,加入 1g 按本实施例所述方法制得的微球吸附剂,在室温下搅拌吸附 24h,吸附效率可达 65%。

[0020] 实施例 2:

[0021] 称取 10g PVA 和 0.3g 海藻酸钠置于 50mL 蒸馏水中,在 100℃ 水浴锅中加热,并不断搅拌,待其完全溶解后冷却,向其中加入 5g HDTMA 改性累托石,并迅速搅拌,使其在溶液中分散均匀,制得累托石 /PVA 混合液。同时,称取 1.0g 氯化钙放入 100mL 硼酸饱和溶液中,置于磁力搅拌器上搅拌,使之完全溶解,制备成交联剂溶液,并用无水碳酸钠调节其 pH 值至中性。利用针筒制粒器将上述累托石 /PVA 混合液缓慢均匀滴入不断搅拌条件下的交联剂溶液中。待累托石 /PVA 混合液全部滴下之后继续搅拌 0.5h,再静置,使其充分固化成球。最后将静置后的累托石 /PVA 微球用蒸馏水洗涤至中性,并将其置于真空干燥箱中,于

50℃下干燥 24h。

[0022] 配制 100mL、100mg/L 的酸性橙 II 溶液,加入 2g 按本实施例所述方法制得的微球吸附剂,在室温下搅拌吸附 24h,吸附效率可达 72%。

[0023] 实施例 3:

[0024] 称取 5g PVA 和 0.1g 海藻酸钠置于 50mL 蒸馏水中,在 100℃水浴锅中加热,并不断搅拌,待其完全溶解后冷却,向其中加入 2g HDTMA 改性累托石,并迅速搅拌,使其在溶液中分散均匀,制得累托石 /PVA 混合液。同时,称取 0.5g 氯化钙放入 100mL 饱和硼酸溶液中,置于磁力搅拌器上搅拌,使之完全溶解,制备成交联剂溶液,并用无水碳酸钠调节其 pH 值至中性。利用针筒制粒器将上述累托石 /PVA 混合液缓慢均匀滴入不断搅拌条件下的交联剂溶液中。待累托石 /PVA 混合液全部滴下之后继续搅拌 0.5h,再静置,使其充分固化成球。最后将静置后的累托石 /PVA 微球用蒸馏水洗涤至中性,并将其置于真空干燥箱中,于 50℃下干燥 24h。

[0025] 配制 100mL、100mg/L 的酸性橙 II 溶液,加入 1g 按本实施例所述方法制得的微球吸附剂,在室温下搅拌吸附 24h,吸附效率可达 99%。

[0026] 实施例 4:

[0027] 称取 4.5g PVA 和 0.15g 海藻酸钠置于 50mL 蒸馏水中,在 100℃水浴锅中加热,并不断搅拌,待其完全溶解后冷却,向其中加入 2.5g HDTMA 改性累托石,并迅速搅拌,使其在溶液中分散均匀,制得累托石 /PVA 混合液。同时,称取 0.5g 氯化钙放入 100mL 硼酸饱和溶液中,置于磁力搅拌器上搅拌,使之完全溶解,制备成交联剂溶液,并用无水碳酸钠调节其 pH 值至中性。利用针筒制粒器将上述累托石 /PVA 混合液缓慢均匀滴入不断搅拌条件下的交联剂溶液中。待累托石 /PVA 混合液全部滴下之后继续搅拌 0.5h,再静置,使其充分固化成球。最后将静置后的累托石 /PVA 微球用蒸馏水洗涤至中性,并将其置于真空干燥箱中,于 50℃下干燥 24h。

[0028] 配制 100mL、10mg/L 的菲溶液,加入 2g 按本实施例所述方法制得的微球吸附剂,在室温下搅拌吸附 10h,吸附效率可达 95%。

[0029] 以上所述实施例仅用于说明本发明技术方案,并不用于限制本发明。