



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102658100 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201210125575. 7

(22) 申请日 2012. 04. 26

(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 陈芳艳 唐玉斌 叶伟

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

B01J 20/30 (2006. 01)

B01J 20/28 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂的制备方法,它是采用有机季铵盐与累托石发生阳离子交换反应形成有机累托石,然后使丙烯酸原位聚合于有机累托石的纳米层间,形成插层型聚合物/粘土复合材料,同时负载上腐植酸,制得聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂。本发明充分利用累托石和腐植酸对多环芳烃的优良吸附能力以及聚丙烯酸对重金属的高效吸附能力,使得发明的吸附剂能同时吸附重金属和多环芳烃,同时,发挥了聚丙烯酸树脂的吸附速度快的优势,该吸附剂对重金属和多环芳烃的吸附效率高、吸附速度快。

1. 一种聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 有机累托石的制备:将 5~15 份累托石加入 50~150 份水中,搅拌,配制成累托石水悬浮液,加入 0.5~2 份季铵盐,调节 pH 值到 5.5~6.5,并在 60~70°C 水浴下搅拌反应 18~24h,然后用去离子水洗涤,直到无残留的卤素离子为止,并经过干燥、研磨至 180~240 目,得到有机累托石;

(2) 丙烯酸水溶液的制备与中和:称取 1.0~1.5 份丙烯酸,加入 20~30 份去离子水中,溶解;然后加入 0.3~0.8 份 NaOH,搅拌反应 10~20min;

(3) 聚合反应:将步骤(2)获得的丙烯酸水溶液转移至反应容器中,并在惰性气体的保护下,加入 2~3 份有机累托石和 0.1~0.5 份腐植酸,充分搅拌 10min,缓慢加入 0.002~0.01 份交联剂和 0.01~0.05 份引发剂,将温度升至 40~50°C,预聚合反应 25~40min,然后升温至 60~80°C 反应 2~3h;

(4) 将第(3)步的产物用乙醇充分洗涤,然后于 70~85°C 下干燥,研磨至 180~240 目,得到聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂;

上述制备步骤中,各物料的份数均为质量份数。

2. 根据权利要求 1 所述聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂的制备方法,其特征在于:所述季铵盐为十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵或十二烷基二甲基苄基氯化铵中的任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂的制备方法,其特征在于:所述交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。

4. 根据权利要求 1 所述聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂的制备方法,其特征在于:所述引发剂为过硫酸钾。

聚丙烯酸 - 腐植酸 - 累托石复合吸附剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理材料技术领域,具体的说是涉及一种有机 / 无机复合吸附剂的制备工艺。

背景技术

[0002] 重金属和多环芳烃是环境中两类典型的持久性污染物,因此对重金属和多环芳烃污染治理是环境工程领域的研究热点。重金属和多环芳烃污染的治理通常采用吸附法,工业上使用的吸附剂主要是活性炭和高分子吸附树脂,但这两类吸附剂价格昂贵,再生困难,在一定程度上限制了它的应用。近年来,对价格低廉且吸附效率高的吸附剂的开发一直是废水处理领域的研究热点,然而,目前对吸附材料的研究与开发,只针对单一的重金属或单一的多环芳烃,尚未有人开发能同时高效吸附重金属和多环芳烃的吸附剂。实际上,重金属和多环芳烃往往同时或先后进入环境中,形成重金属和多环芳烃复合污染。如木材防腐剂厂使用的杂酚油中含有大量的重金属和多环芳烃,它们在环境中通常可同时被检测到。目前,我国表面水体普遍受到重金属和多环芳烃的复合污染,如太湖流域,长春南湖等,其中,在南湖水体中重金属铅、镉、铜、锌和多环芳烃茚、菲、葱、芘均有检出。环境中的重金属和多环芳烃会发生化学交互作用,如形成重金属有机络合物等,这些络合物相对于单一污染物,将会产生更复杂的环境效应,导致更严重的环境污染。因此,重金属 - 多环芳烃复合污染的治理将越来越受到人们的关注,开发出一种能同时去除重金属离子和多环芳烃类物质的吸附材料对于重金属和多环芳烃复合污染水体的修复具有重要意义。

[0003] 近年来,随着有机 - 无机复合材料在各领域的应用研究的深入,已有研究者采用有机物和无机粘土为原料制备聚合物 / 粘土复合吸附材料,由于无机组分的引入,降低了吸附剂的制备成本。然而,已开发的聚合物 / 粘土复合吸附材料,主要用于吸附亲水性强的重金属离子和阳离子染料等,不能吸附疏水性有机污染物,如多环芳烃等。

发明内容

[0004] 发明目的:针对上述现有存在的问题和不足,本发明的目的是提供一种聚丙烯酸 - 腐植酸 - 累托石复合吸附剂的制备方法,该吸附剂对水中重金属和多环芳烃类污染物同时具有优异的吸附性能,克服了现有的聚合物 / 粘土复合吸附材料只用于吸附亲水性强的重金属离子和阳离子染料等,不能吸附疏水性有机污染物的弊端,为重金属和多环芳烃复合污染的治理提供了新材料。

[0005] 技术方案:为实现上述发明目的,本发明采用以下技术方案:一种聚丙烯酸 - 腐植酸 - 累托石复合吸附剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 有机累托石的制备:将 5~15 份累托石加入 50~150 份水中,搅拌,配制成累托石水悬浮液,加入 0.5~2 份季铵盐,调节 pH 值到 5.5~6.5,并在 60~70℃ 水浴下搅拌反应 18~24h,然后用去离子水洗涤,直到无残留的卤素离子为止,并经过干燥、研磨至 180~240 目,得到有机累托石;

(2) 丙烯酸水溶液的制备:称取 1.0~1.5 份丙烯酸,加入 20~30 份去离子水中,溶解;然后加入 0.3~0.8 份 NaOH,搅拌反应 10~20min;

(3) 聚合反应:将步骤(2)获得的丙烯酸水溶液转移至反应容器中,并在惰性气体的保护下,加入 2~3 份有机累托石和 0.1~0.5 份腐殖酸,充分搅拌 10min,缓慢加入 0.002~0.01 份交联剂和 0.01~0.05 份引发剂,将温度升至 40~50℃,预聚合反应 25~40min,然后升温至 60~80℃反应 2~3h;

(4) 将第(3)步的产物用乙醇充分洗涤,然后于 70~85℃下干燥,研磨至 180~240 目,得到聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂;

上述制备步骤中,各物料的份数均为质量份数。

[0006] 作为优选,所述季铵盐为十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵或十二烷基二甲基苄基氯化铵中的任意一种。

[0007] 作为优选,所述交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺;所述引发剂为过硫酸钾。

[0008] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有以下优点:(1) 本发明充分利用累托石和腐殖酸对多环芳烃的优良吸附能力以及聚丙烯酸对重金属的高效吸附能力,使得发明的吸附剂能同时吸附重金属和多环芳烃,同时,发挥了聚丙烯酸树脂的吸附速度快的优势,该吸附剂对重金属和多环芳烃的吸附效率高、吸附速度快;(2) 本发明使丙烯酸在累托石的纳米层间聚合,使累托石层间距增大、疏水性增强、增加新的吸附位点,使得制备的吸附剂对疏水性有机物的吸附能力提高,加上腐殖酸对多环芳烃的吸附,使得该吸附剂在保证对重金属的高效吸附的同时,对多环芳烃也有良好的吸附效果,克服了类似吸附剂只能吸附重金属,不能吸附疏水性污染物的弊端;(3) 重金属类和多环芳烃类污染物在该吸附剂上的的吸附机理和吸附点位不同,不存在竞争吸附,可使用该吸附剂同时从水中高效去除重金属和多环芳烃,用于同时含重金属和多环芳烃的废水处理和受多环芳烃与重金属复合污染水体的修复;(4) 本发明采用水溶液原位插层聚合法制备吸附剂,不使用有机溶剂,无二次污染。

具体实施方式

[0009] 下面结合具体实施例,进一步阐明本发明,应理解这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定的范围。

[0010] 由于聚丙烯酸类树脂对水中的重金属具有较高的吸附容量,而且吸附速度快,累托石矿物和腐殖酸对重金属和多环芳烃均有良好的吸附能力,将丙烯酸、腐殖酸和累托石复配合成复合吸附剂,可充分利用累托石和腐殖酸对多环芳烃的优良吸附能力以及聚丙烯酸对重金属的高效吸附能力,发挥聚丙烯酸树脂吸附速度快的优势,同时快速吸附去除水中的重金属和多环芳烃。采用有机季铵盐与累托石发生阳离子交换反应形成有机累托石,然后使丙烯酸原位聚合于有机累托石的纳米层间,形成插层型聚合物/粘土复合材料,同时负载上腐殖酸,制得聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂。

[0011] 实施例 1:

称取 10 份累托石加入 100 份水中配制成累托石水悬浮液,再加入 1.0 份十六烷基三甲

基溴化铵,调节 pH 值至 6.5,70℃水浴下搅拌反应 24h,产物用大量去离子水洗涤,直到无残留 Br^- 为止,干燥,研磨至 200 目,得到有机累托石。称取 1.2 份丙烯酸,加入 25 份去离子水中,溶解。然后在冰水浴条件下加入 0.5 份 NaOH,搅拌反应 10min。将上述丙烯酸水溶液转移至四口烧瓶中,在 N_2 保护下,加入 2.6 份有机累托石和 0.2 份腐植酸,充分搅拌 10min,然后缓慢加入 0.005 份交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 0.03 份引发剂过硫酸钾,将水浴升温至 40℃,预聚合反应 30min,然后升温至 70℃反应 3h。反应结束后,将产物用乙醇充分洗涤,于 70℃下干燥,研磨至 200 目,得到聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂。

[0012] 配置 1.0L 浓度为 50mg/L 的 Pb^{2+} 溶液,投加上述条件下制备的聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂 0.2g,室温下震荡吸附 20min,采用原子吸收分光光度法测定残留的 Pb^{2+} 浓度为 0.7mg/L, Pb^{2+} 去除率达 98.6%。

[0013] 实施例 2:

称取 8 份累托石加入 120 份水中配制成累托石水悬浮液,再加入 0.5 份十六烷基三甲基溴化铵,调节 pH 值至 6.5,70℃水浴下搅拌反应 20h,产物用大量去离子水洗涤,直到无残留 Br^- 为止,干燥,研磨至 180 目,得到有机化累托石。称取 1.0 份丙烯酸,加入 20 份去离子水中,溶解。然后在冰水浴条件下加入 0.3 份 NaOH,搅拌反应 15min。将上述丙烯酸水溶液转移至四口烧瓶中,在 N_2 保护下,加入 2 份有机累托石和 0.1 份腐植酸,充分搅拌 10min,然后缓慢加入 0.003 份交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 0.01 份引发剂过硫酸钾,将水浴升温至 40℃,预聚合反应 25min,然后升温至 70℃反应 2h。反应结束后,将产物用乙醇充分洗涤,于 70℃下干燥,研磨至 200 目,得到聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂。

[0014] 分别配置 1.0L 浓度均为 50mg/L 的 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液,分别投加上述条件下制备的聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂 0.5g,室温下震荡吸附 30min,采用原子吸收分光光度法测定残留的 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度,计算得到 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率分别为 97.5%、98.0% 和 88.5%。

[0015] 实施例 3:

称取 12 份累托石加入 120 份水中配制成累托石水悬浮液,再加入 1.5 份十六烷基三甲基溴化铵,调节 pH 值至 6.0,70℃水浴下搅拌反应 24h,产物用大量去离子水洗涤,直到无残留 Br^- 为止,干燥,研磨至 240 目,得到有机化累托石。称取 1.2 份丙烯酸,加入 24 份去离子水中,溶解。然后在冰水浴条件下加入 0.6 份 NaOH,搅拌反应 20min。将上述丙烯酸水溶液转移至四口烧瓶中,在 N_2 保护下,加入 2.4 份有机累托石和 0.3 份腐植酸,充分搅拌 10min,然后缓慢加入 0.008 份交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 0.04 份引发剂过硫酸钾,将水浴升温至 40℃,预聚合反应 30min,然后升温至 75℃反应 2.5h。反应结束后,将产物用乙醇充分洗涤,于 70℃下干燥,研磨至 200 目,得到聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂。

[0016] 配置 1.0L 浓度分别为 1.0mg/L 和 0.1mg/L 的葱和菲溶液,分别投加上述条件下制备的聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂 2.0g,室温下震荡吸附 180min,采用气相色谱法测定葱和菲的残余浓度,计算得到葱和菲的去除率分别为 81.5% 和 74.0%。

[0017] 实施例 4:

称取 15 份累托石加入 150 份水中配制成累托石水悬浮液,再加入 1.8 份十四烷基三甲基溴化铵,调节 pH 值至 6.5,70℃水浴下搅拌反应 24h,产物用大量去离子水洗涤,直到无残留 Br^- 为止,干燥,研磨至 200 目,得到有机化累托石。称取 1.5 份丙烯酸,加入 30 份去离子

水中,溶解。然后在冰水浴条件下加入 0.8 份 NaOH,搅拌反应 20min。将上述丙烯酸水溶液转移至四口烧瓶中,在 N_2 保护下,加入 2.8 份有机累托石和 0.5 份腐植酸,充分搅拌 10min,然后缓慢加入 0.01 份交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和 0.05 份引发剂过硫酸钾,将水浴升温至 40℃,预聚合反应 35min,然后升温至 80℃反应 3.0h。反应结束后,将产物用乙醇充分洗涤,于 70℃下干燥,研磨至 200 目,得到聚丙烯酸-腐植酸-累托石复合吸附剂。

[0018] 配置 1.0LPb²⁺ 和菲的混合溶液,混合溶液中 Pb²⁺ 和菲浓度分别为 50mg/L 和 1.0mg/L。在混合溶液中投加 2.0g 上述条件下制备的复合吸附剂,室温下振荡吸附 120min,分别采用原子吸收分光光度法和气相色谱法测定溶液中 Pb²⁺ 和菲的残留浓度,计算得到 Pb²⁺ 和菲的去除率分别为 98.2% 和 80.9%。

[0019] 热重分析表明,在 328.5℃以下,制备的吸附剂没有明显失重,热稳定性良好;使用稀酸溶液和甲醇水溶液分别可使重金属离子和多环芳烃从吸附剂上解吸,再生后的吸附剂还可重复使用。