



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110204658 B

(45) 授权公告日 2022.07.22

(21) 申请号 201910395302.6

C02F 103/30 (2006.01)

(22) 申请日 2019.05.13

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110204658 A

CN 107321393 A, 2017.11.07

CN 103102453 A, 2013.05.15

US 2008113866 A1, 2008.05.15

(43) 申请公布日 2019.09.06

CN 102250291 A, 2011.11.23

(73) 专利权人 天津工业大学
地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

朱鲁华等. 淀粉-SMAS接枝共聚物的制备及其应用研究.《化学研究与应用》.2008,第20卷(第2期),第201-204页.

(72) 发明人 张昊 李雅兴 张毅 程博闻

Singha, NR等. In Situ Attachment of Acrylamido Sulfonic Acid-Based Monomer in Terpolymer Hydrogel Optimized by Response Surface Methodology for Individual and/or Simultaneous Removal (s) of M(III) and Cationic Dyes.《Acs omega》.2019,第4卷(第1期),1763-1780.

(74) 专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11465

专利代理师 崔自京

审查员 聂聪

(51) Int. Cl.

C08F 251/00 (2006.01)

C08F 228/02 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

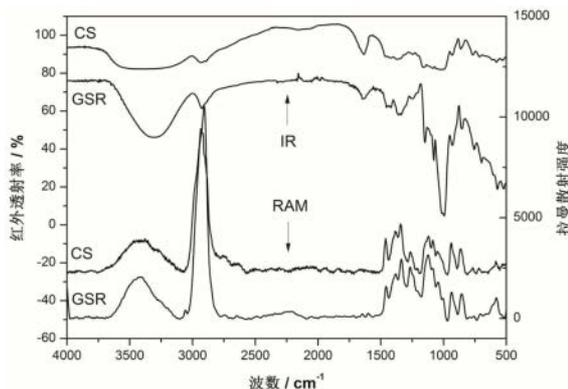
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

一种磺酸型淀粉基离子交换树脂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种磺酸型淀粉基离子交换树脂采用的原料包括如下重量份的组分:100份玉米淀粉、42~44份甲基丙烯磺酸钠、16~18份苯乙烯、20~21份过硫酸铵、3~4份亚硫酸氢钠、7~8份吐温20、2~3份司班80和1400~1570份蒸馏水;其对亚甲基蓝(MB)、蕃红花红T(ST)、孔雀石绿(MG)吸附性显著,对混合染料废水的脱色率高达85.08%,可有效的解决印染废水净化问题。同时本发明还公开了一种磺酸型淀粉基离子交换树脂的制备方法,方法简单高效、过程易控制、可重复性高、安全性高、无污染。



1. 一种磺酸型淀粉基离子交换树脂的制备方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

(1) 量取各原料,备用;

所述原料包括如下重量份的组分:100份玉米淀粉、42~44份甲基丙烯磺酸钠、16~18份苯乙烯、20~21份过硫酸铵、3~4份亚硫酸氢钠、7~8份吐温20、2~3份司班80和1400~1570份蒸馏水;

(2) 将100份玉米淀粉与900~1000份蒸馏水混合均匀,制成悬浮液;然后在85~90℃的水浴加热条件下进行糊化反应30~40min,反应结束后冷却至55~65℃;

(3) 将吐温20和司班80混合均匀得到吐温20和司班80混合物,将甲基丙烯磺酸钠溶解于300~350份蒸馏水中得到甲基丙烯磺酸钠水溶液,将过硫酸铵和亚硫酸氢钠溶解于200~220份蒸馏水中得到过硫酸铵和亚硫酸氢钠水溶液,备用;

(4) 然后向步骤(2)得到的产物中加入吐温20和司班80的混合物混合均匀,接着加入苯乙烯和甲基丙烯磺酸钠水溶液进行反应5~10min;

(5) 将过硫酸铵和亚硫酸氢钠水溶液均分为两次滴加到上述步骤(4)得到的反应体系中,每次滴加完成后进行反应1.4~1.6h;

(6) 加入与反应后悬浮体系等体积的乙醇进行沉淀,然后经过抽滤、使用70%乙醇洗涤三次、烘干最终得到磺酸型淀粉基离子交换树脂;

(7) 将步骤(6)得到的磺酸型淀粉基离子交换树脂用筛子筛分为710 μm -900 μm 、450 μm -710 μm 、250 μm -450 μm 、150 μm -250 μm 、90 μm -150 μm 、50 μm -90 μm 6种不同粒径的磺酸型淀粉基离子交换树脂。

2. 一种磺酸型淀粉基离子交换树脂在染料废水处理方面的应用,其特征在于,所述磺酸型淀粉基离子交换树脂采用如权利要求1所述方法制备得到。

一种磺酸型淀粉基离子交换树脂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及改性天然淀粉在印染废水净化中的应用技术领域,更具体的说是涉及一种磺酸型淀粉基离子交换树脂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,随着纺织、印染工业的快速发展,大量废水排放造成污染日益严重。染料废水成分复杂、色泽度高、可降解性差、毒性大,为避免污染环境需要经过吸附处理才能排放。染料废水处理中常用的吸附材料,按结构可分为无机吸附剂、天然吸附剂与合成高分子吸附剂三大类。

[0003] 首先,具有代表性的天然吸附剂包括淀粉基吸附剂,其作为自然界中生成量最大的天然高分子材料,具有其它合成吸附剂不可比拟的优点,如廉价易得、可再生性、可降解性等。但是,在实际使用过程中亦存在诸多限制:首先,淀粉主要通过氢键与范德华力进行吸附,故吸附速度慢,吸附量较低;其次,作为多糖基化合物,稳定性差,易在酸、碱或微生物作用下降解,使用寿命短;再次,目前淀粉基吸附剂多是以无定形粉末状出现,增加了其在使用与回收中的困难,不利于连续化操作,限制了其在工业中的推广应用。

[0004] 其次,合成高分子吸附剂中具有代表性的是离子交换树脂,其多是以聚苯乙烯或聚丙烯酸酯为基体的合成高分子吸附材料,骨架上带有可离子化的交换基团,可通过与外界离子的交换反应实现吸附功能,具有交换速度快、吸附量大、结构稳定、使用寿命长等优点,且多被制成珠状或颗粒状,很适合连续化操作,故一直是工业水处理领域中使用最广泛、用量最大的吸附分离材料。但是,人工合成的离子交换树脂多采用悬浮聚合或乳液聚合生产,生产过程不环保,易产生大量有机废液,且离子交换树脂自身难降解,大量废弃树脂的回收处理成为日益严重的问题,如处理不当极易造成二次污染。

[0005] 再次,接枝淀粉在工业废水处理中具有广泛应用,接枝淀粉使用乙烯类单体对淀粉进行接枝共聚,在淀粉分子中引入具有一定聚合度的高分子链段,可使后者具有合成高分子的部分性质,取长补短,使淀粉基吸附剂在保持良好可降解性的同时,提高吸附能力,同时增强结构的稳定性,延长使用寿命,还可使之具备类似合成树脂的颗粒形态,以提高在连续化工艺中的可操作性。但现有的接枝淀粉采用弱酸型单体,如丙烯酸、马来酸等对淀粉的接枝改性,得到的接枝淀粉离子交换速率低、易受pH影响,吸附效果受到影响。

[0006] 因此,提供一种磺酸型淀粉基离子交换树脂及其制备方法和应用,以解决现有的接枝淀粉存在的缺陷是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明提供了一种磺酸型淀粉基离子交换树脂及其制备方法和应用,制备方法简单高效、过程易控制、可重复性高、安全性高、无污染,且得到的带磺酸基的淀粉离子交换树脂对亚甲基蓝(MB)、蕃红花红T(ST)、孔雀石绿(MG)吸附性显著,对混合染料废水的脱色率高达85.08%,可有效的解决印染废水净化问题。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种磺酸型淀粉基离子交换树脂,其特征在于,采用的原料包括如下重量份的组分:100份玉米淀粉、42~44份甲基丙烯磺酸钠、16~18份苯乙烯、20~21份过硫酸铵、3~4份亚硫酸氢钠、7~8份吐温20、2~3份司班80和1400~1570份蒸馏水。

[0010] 上述优选技术方案的有益效果是:本发明公开的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂,其中淀粉分子量大、结构疏松、相对表面积大,且苯乙烯与甲基丙烯磺酸钠单体通过接枝共聚反应与淀粉形成三元共聚物,将磺酸基团引入到淀粉大分子中,制备出具有离子交换功能的淀粉离子交换树脂,在其中磺酸基作为一种强酸基团,在水中完全解离较羧酸与磷酸等弱酸基团交换速度更快,且不受pH的影响,故具有更广泛的应用前景。

[0011] 优选的,采用的原料包括如下重量份的组分:100份玉米淀粉、43.3份甲基丙烯磺酸钠、15.7份苯乙烯、20.4份过硫酸铵、3.2份亚硫酸氢钠、8.5份吐温20、2.2份司班80和1400份蒸馏水。

[0012] 本发明还提供了一种磺酸型淀粉基离子交换树脂的制备方法,具体包括如下步骤:

[0013] (1) 根据权利要求1所述的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂量取各原料,备用;

[0014] (2) 将玉米淀粉与蒸馏水混合均匀,制成悬浮液;然后在水浴加热条件下进行糊化反应,反应结束后冷却;

[0015] (3) 将吐温20和司班80混合均匀得到吐温20和司班80混合物,将甲基丙烯磺酸钠溶解于蒸馏水中得到甲基丙烯磺酸钠水溶液,将过硫酸铵和亚硫酸氢钠溶解于蒸馏水中得到硫酸铵和亚硫酸氢钠水溶液,备用;

[0016] (4) 然后向步骤(2)得到的产物中加入吐温20和司班80的混合物混合均匀,接着加入苯乙烯和甲基丙烯磺酸钠水溶液进行反应;

[0017] (5) 将硫酸铵和亚硫酸氢钠水溶液均分为两次滴加到上述步骤(4)得到的反应体系中,每次滴加完成后进行反应;

[0018] (6) 加入乙醇进行沉淀,然后经过抽滤、洗涤、烘干最终得到带磺酸基的淀粉离子交换树脂;

[0019] (7) 将步骤(6)得到的带磺酸基的淀粉离子交换树脂进行粉碎和筛分,得到不同粒径的球状淀粉基阳离子交换树脂。

[0020] 上述优选技术方案的有益效果是:本发明公开的制备方法反应温度低、反应时间段,具有节能省时、反应效率高、反应条件缓和、便于产物分离、过程易控制、可重复性高,且生产过程中无污染,安全性高等显著优点,并且制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂可以作为吸附剂处理印染废水,具有优异的使用效果。

[0021] 优选的,所述步骤(2)中将100份玉米淀粉与900份蒸馏水混合均匀制成悬浮液;水浴加热温度为85~90℃,糊化反应时间为30~40min,反应结束后冷却至55~65℃。

[0022] 上述优选技术方案的有益效果是:本发明公开的玉米淀粉和蒸馏水混合比例适中,保证制备得到的悬浮液性能优异,否则玉米淀粉含量过高,则导致悬浮液粘度高,链自由基卷曲,双基扩散终止困难,玉米淀粉含量过低,溶液粘度不足,妨碍单体扩散,影响反应速率。而且反应温度、糊化时间和冷却温度适中,冷却温度过低不利于引发剂的分解,冷却温度高会导致均聚反应增加,中级自由基浓度高、链终止速度增加,不利于反应进行;反应

时间短,引发剂分解不完全,接枝率降低,反应时间长会增加能源损耗。

[0023] 优选的,所述步骤(3)中将甲基丙烯磺酸钠溶解于300~350份蒸馏水中得到甲基丙烯磺酸钠水溶液;将过硫酸铵和亚硫酸氢钠溶解于200~220份蒸馏水中得到硫酸铵和亚硫酸氢钠水溶液。

[0024] 上述优选技术方案的有益效果是:本发明中使用的引发剂含量适中,引发剂可提高体系中自由基的浓度,促使接枝反应的进行;但引发剂浓度过高时,产生过多的自由基可能会促进引发剂分子的诱导分解,不利于反应。

[0025] 优选的,所述步骤(4)中反应时间为5~10min。

[0026] 上述优选技术方案的有益效果是:本发明公开的反应时间可以促使溶液形成完全分散的乳浊液,成为均匀稳定的分散系。

[0027] 优选的,所述步骤(5)中每次滴加完成后反应1.4~1.6h。

[0028] 上述优选技术方案的有益效果:本发明分两次滴加,第一次反应1.5小时后,溶液体系内的自由基浓度降低,但单体未完全反应,补加一次引发剂提高反应效率。

[0029] 优选的,所述步骤(6)中加入与悬浮后体系等体积的乙醇;洗涤过程使用70%乙醇洗涤三次。

[0030] 优选的,所述步骤(7)具体为,将步骤(6)得到的带磺酸基的淀粉离子交换树脂用20目、26目、40目、65目、100目、180目及300目的筛子筛分为710- μm -900 μm 、450 μm -710 μm 、250 μm -450 μm 、150 μm -250 μm 、90 μm -150 μm 、50 μm -90 μm 6种不同粒径的球状淀粉基阳离子交换树脂。

[0031] 本发明还提供了一种磺酸型淀粉基离子交换树脂在染料废水处理方面的应用,所述带磺酸基的淀粉离子交换树脂采用如上所述方法制备得到。

[0032] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明公开提供了一种磺酸型淀粉基离子交换树脂及其制备方法和应用具有如下有益效果:

[0033] (1) 本发明将磺酸基通过接枝共聚的方式引入淀粉大分子,得到强酸型(磺酸型)淀粉基离子交换树脂,磺酸根是一个强的亲水基团,可与染料废水中的阳离子染料因正负电荷相互吸引产生离子键,离子键的形成非常快,能够快速吸附染料,因此可在低温下,对染料废水进行处理;

[0034] (2) 本发明使用乙烯类单体对淀粉进行接枝共聚,在淀粉分子中引入具有一定聚合度的高分子链段,可使后者具有合成高分子的部分性质,取长补短,使淀粉基吸附剂在保持良好可降解性的同时,提高吸附能力,同时增强结构的稳定性,延长使用寿命,扩大使用范围。同时,将淀粉过不同粒径的筛子得到不同粒径的淀粉微球,其粒径较天然淀粉增大,与合成树脂颗粒尺寸相仿,提高了在使用与回收过程中的便捷性,使其无论在用于反应器(静态吸附)中或作为柱床填料(动态吸附)时的可操作性均显著增强,提高了其在使用、回收与再生方面的便捷性,为其在工业染料废水处理中实现连续性操作与大规模应用提供了可能。

[0035] (3) 本发明的球状淀粉基阳离子交换树脂是利用玉米淀粉、苯乙烯和甲基丙烯磺酸钠制备的,来源广泛、丰富易得、价廉;吸附剂制备过程简单,使用设备少;吸附条件少,方便易实施,且吸附效果好,对染料的脱色可达82.08%;在后续处理中,不易于造成二次污染,可回收利用。

附图说明

[0036] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0037] 图1是玉米淀粉(CS)与本发明实施例1制备得到一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)的红外/拉曼谱图;

[0038] 图2是玉米淀粉(CS)(a)与本发明实施例1一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)(b)的扫描电镜图;

[0039] 图3是玉米淀粉(CS)与本发明实施例1制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)的X-射线衍射图;

[0040] 图4是玉米淀粉(CS)与本发明实施例1制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂微球(GSR)在酸碱溶液中的形态;

[0041] 图4(1)是玉米淀粉(CS)微球在酸中的形态;

[0042] 图4(2)是玉米淀粉(CS)微球在碱中为形态;

[0043] 图4(3)是实施例1制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)微球在酸中的形态;

[0044] 图4(4)是实施例1制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)微球在碱中的形态;

[0045] 图5是玉米淀粉(CS)、实施例1制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)、沸石、001×7分别对亚甲基蓝、番红花红T及孔雀石绿混合废水染料的脱色率。

具体实施方式

[0046] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0047] 本发明实施例公开了一种磺酸型淀粉基离子交换树脂,采用的原料包括如下重量份的组分:100份玉米淀粉、42~44份甲基丙烯磺酸钠、16~18份苯乙烯、20~21份过硫酸铵、3~4份亚硫酸氢钠、7~8份吐温20、2~3份司班80和1400~1570份蒸馏水。

[0048] 为了进一步的优化技术方案,采用的原料包括如下重量份的组分:100份玉米淀粉、43.3份甲基丙烯磺酸钠、15.7份苯乙烯、20.4份过硫酸铵、3.2份亚硫酸氢钠、8.5份吐温20、2.2份司班80和1400份蒸馏水。

[0049] (1)根据上述的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂量取各原料,备用;

[0050] (2)将玉米淀粉与900~1000份蒸馏水混合均匀,制成悬浮液;然后在85~90℃水浴加热条件下进行30~40min糊化反应,反应结束后冷却至55~65℃;

[0051] (3)将吐温20和司班80混合均匀得到吐温20和司班80混合物,将甲基丙烯磺酸钠溶解于300~350份蒸馏水中得到甲基丙烯磺酸钠水溶液,将过硫酸铵和亚硫酸氢钠溶解于200~220份蒸馏水中得到硫酸铵和亚硫酸氢钠水溶液,备用;

[0052] (4) 然后向步骤(2)得到的产物中加入吐温20和司班80的混合物混合均匀,接着加入苯乙烯和甲基丙烯磺酸钠水溶液反应5~10min;

[0053] (5) 将硫酸铵和亚硫酸氢钠水溶液均分为两次滴加到上述步骤(4)得到的反应体系中,每次滴加完成后反应1.4~1.6h;

[0054] (6) 加入与反应后悬浮体系等体积的乙醇进行沉淀,然后经过抽滤、70%乙醇洗涤、烘干最终得到带磺酸基的淀粉离子交换树脂;

[0055] (7) 将步骤(6)得到的带磺酸基的淀粉离子交换树脂进行粉碎,然后将带磺酸基的淀粉离子交换树脂用20目、26目、40目、65目、100目、180目及300目的筛子筛分为710- μm -900 μm 、450 μm -710 μm 、250 μm -450 μm 、150 μm -250 μm 、90 μm -150 μm 、50 μm -90 μm 6种不同粒径的球状淀粉基阳离子交换树脂。

[0056] 实施例1

[0057] 一种磺酸型淀粉基离子交换树脂的制备方法,具体包括如下步骤:

[0058] (1) 把10g的玉米淀粉和90mL蒸馏水制成悬浮液,转移至三口烧瓶中,在85℃下水浴加热糊化30min后冷却至65℃,随后加入0.78g的吐温20与0.22g司班80的混合液,搅拌均匀后加入1.7mL的苯乙烯及30mL的蒸馏水包含4.3g的甲基丙烯磺酸钠,5min后滴加10mL蒸馏水包含1.02g的过硫酸铵和0.16g的亚硫酸氢钠,反应1.5h后再滴加10mL蒸馏水包含1.02g的过硫酸铵和0.16g的亚硫酸氢钠,反应1.5h。反应结束后取出加入与反应后悬浮体系等体积的乙醇沉淀,抽滤,用70%的乙醇洗涤三遍、烘干。

[0059] (2) 将干燥后的接枝淀粉粉碎,用20目、26目、40目、65目、100目、180目及300目的筛子将其筛分为710- μm -900 μm 、450 μm -710 μm 、250 μm -450 μm 、150 μm -250 μm 、90 μm -150 μm 、50 μm -90 μm 6种不同粒径(粒径从大到小分别为1、2、3、4、5、6)的球状淀粉基阳离子交换树脂。

[0060] 实施例2

[0061] (1) 把10g的玉米淀粉和100mL蒸馏水制成悬浮液,转移至三口烧瓶中,在90℃下水浴加热糊化40min后冷却至65℃,随后加入0.8g的吐温20与0.3g司班80的混合液,搅拌均匀后加入1.7mL的苯乙烯及40mL的蒸馏水包含4.3g的甲基丙烯磺酸钠,10min后滴加10mL蒸馏水包含1.05g的过硫酸铵和0.2g的亚硫酸氢钠,反应1.6h后再滴加10mL蒸馏水包含1.05g的过硫酸铵和0.2g的亚硫酸氢钠,反应1.6h。反应结束后取出加入与反应后悬浮体系等体积的乙醇沉淀,抽滤,用70%的乙醇洗涤三遍、烘干。

[0062] (2) 将干燥后的接枝淀粉粉碎,用20目、26目、40目、65目、100目、180目及300目的筛子将其筛分为710- μm -900 μm 、450 μm -710 μm 、250 μm -450 μm 、150 μm -250 μm 、90 μm -150 μm 、50 μm -90 μm 6种不同粒径(粒径从大到小分别为1、2、3、4、5、6)的球状淀粉基阳离子交换树脂。

[0063] 实施例3

[0064] (1) 把10g的玉米淀粉和95mL蒸馏水制成悬浮液,转移至三口烧瓶中,在88℃下水浴加热糊化35min后冷却至60℃,随后加入0.78g的吐温20与0.22g司班80的混合液,搅拌均匀后加入0.2mL的苯乙烯及30mL的蒸馏水包含1.9g的甲基丙烯磺酸钠,5min后滴加10mL蒸馏水包含1.02g的过硫酸铵和0.16g的亚硫酸氢钠,反应1.5h后再滴加10mL蒸馏水包含1.02g的过硫酸铵和0.16g的亚硫酸氢钠,反应1.5h。反应结束后取出加入与反应后悬浮体系等体积的乙醇沉淀,抽滤,用70%的乙醇洗涤三遍、烘干。

[0065] (2) 将干燥后的接枝淀粉粉碎,用20目、26目、40目、65目、100目、180目及300目的

筛子将其筛分为710- μm -900 μm 、450 μm -710 μm 、250 μm -450 μm 、150 μm -250 μm 、90 μm -150 μm 、50 μm -90 μm 6种不同粒径(粒径从大到小分别为1、2、3、4、5、6)的球状淀粉基阳离子交换树脂。

[0066] 实施例4

[0067] (1) 把100g的玉米淀粉和900mL蒸馏水制成悬浮液,转移至三口烧瓶中,在85 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴加热糊化30min后冷却至65 $^{\circ}\text{C}$,随后加入8.5g的吐温20与2.2g司班80的混合液,搅拌均匀后加入3.9g的苯乙烯及30mL的蒸馏水包含10.8g的甲基丙烯磺酸钠,5min后滴加10mL蒸馏水包含10.2g的过硫酸铵和1.6g的亚硫酸氢钠,反应1.5h后再滴加10mL蒸馏水包含10.2g的过硫酸铵和1.6g的亚硫酸氢钠,反应1.5h。反应结束后取出加入等体积的乙醇沉淀,抽滤,用70%的乙醇洗涤三遍、烘干。

[0068] (2) 将干燥后的接枝淀粉粉碎,用20目、26目、40目、65目、100目、180目及300目的筛子将其筛分为710- μm -900 μm 、450 μm -710 μm 、250 μm -450 μm 、150 μm -250 μm 、90 μm -150 μm 、50 μm -90 μm 6种不同粒径(粒径从大到小分别为1、2、3、4、5、6)的球状淀粉基阳离子交换树脂。

[0069] 一、对上述实施例1~4制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂进行结构表征,并对其理化性质进行分析。

[0070] 1、对玉米淀粉(CS)和本发明实施例1制备得到一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)进行红外光谱和拉曼光谱检测,得到的结果如图1所示。

[0071] 2、对玉米淀粉(CS)和本发明实施例1制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)进行扫描电镜检测,得到的结果如图2所示;

[0072] 3、对玉米淀粉(CS)和本发明实施例1制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂(GSR)进行X-射线衍射图谱检测,得到的结果如图3所示;

[0073] 由图1结果可知:与CS相比GSR的IR与RAM光谱均有变化。GSR在3600-3200 cm^{-1} 区域 $\nu_{\text{O-H}}$ 及1600 cm^{-1} 附近 $\delta_{\text{O-H}}$ 谱带变窄,峰强减弱,此变化在红外及拉曼谱图中均易观察到,是由于淀粉分子中部分羟基参与聚合反应被消耗,使O-H键数量减少所致。GSR在红外光谱的1454 cm^{-1} 、1421 cm^{-1} 处成对的出现了中等强度的苯环骨架伸缩振动吸收峰,并在1330 cm^{-1} 与1158 cm^{-1} 处分别出现了 $\text{S}=\text{O}$ 的非对称伸缩振动的强吸收 $\nu_{\text{asS}=\text{O}}$ 和对称伸缩振动的吸收 $\nu_{\text{sS}=\text{O}}$,1047 cm^{-1} 处出现的吸收峰为苯环的呼吸振动吸收,此峰在拉曼光谱中为一强峰。此外,GSR在1010 cm^{-1} 附近的红外吸收显著增强,可能是由于在接枝过程中,大量羟基参与反应使O-H键转化为C-O-C键所致。在拉曼谱图中,除1035 cm^{-1} 附近出现苯环特征峰之外,1220 cm^{-1} 及1100 cm^{-1} 附近出现的散射峰分别对应磺酸基中 $\text{S}=\text{O}$ 的对称伸缩振动与C-S单键的伸缩振动 $\nu_{\text{C-S}}$,由于上述振动引起GSR分子极化率的较大变化,因此具有较强的拉曼活性。

[0074] 由图2结果可知:图2是CS(a)与GSR(b)的SEM图,天然玉米淀粉颗粒多为多角形,表面较光滑,形态规整,粒径较小,多在10 μm ~15 μm 范围内。相比之下,淀粉树脂呈不规则多边形,其颗粒较天然淀粉明显增大,多处于90 μm -150 μm 区间内,尺寸分布较为均匀,表面亦比较平整。

[0075] 由图3结果可知:图3是CS与GSR的XRD,由图3可以看出与CS相比,GSR衍射峰变化显著,其峰形由天然淀粉的尖峰转变为弥散型峰,衍射强度降低,表明其结晶区域遭到的破坏。上述变化的原因可能在于:一方面,淀粉经糊化后原有的结晶区域被破坏,随后在大分子在氢键的作用下重新缔结,形成树脂小球,因而改变了淀粉大分子原有的聚集态与结晶

结构;另一方面,经接枝共聚反应后,大量羟基被取代,同时淀粉大分子中引入了大量由苯乙烯-甲基丙烯酸磺酸钠共聚物组成的侧链,在其较大的空间位阻作用下,加之侧链中磺酸基负离子的同电荷排斥效应,使GSR大分子链间距离增加,羟基之间的缔合被进一步削弱,因此结晶度下降。

[0076] 综合图1、图2和图3的分析结果表明,本发明制备得到的一种磺酸型淀粉基离子交换树脂GSR是一种三元共聚物,CS、苯乙烯和甲基丙烯酸磺酸钠成功的聚合到一起,SEM与XRD观察发现,与CS相比,GSR颗粒大小均匀,其结晶区遭到破坏,一定程度上改变了其理化性能,提高了吸附性能。

[0077] 4、稳定性测试

[0078] 为了对比CS微球与GSR微球在酸碱中的稳定性,本发明同时对CS微球和GSR微球(实施例1)的酸碱稳定性做了测试,结果如图4所示,测试方法为:

[0079] (1)取GSR微球于具塞锥形瓶中,加入pH=3的HCl 20mL在室温下震荡30min,取出部分于载玻片上,在透反射偏光显微镜下观察,测试结果如图4(3)所示。

[0080] (2)取CS微球于具塞锥形瓶中,加入pH=3的HCl 20mL在室温下震荡30min,取出部分于载玻片上,在透反射偏光显微镜下观察,测试结果如图4(1)所示。

[0081] (3)取GSR微球于具塞锥形瓶中,加入pH=11的NaOH 20mL在室温下震荡30min,取出部分于载玻片上,在透反射偏光显微镜下观察,测试结果如图4(4)所示。

[0082] (4)取CS微球于具塞锥形瓶中,加入pH=11的NaOH 20mL在室温下震荡30min,取出部分于载玻片上,在透反射偏光显微镜下观察,测试结果参见图4(2)。

[0083] 由上述图4的检测结果可以得知:CS在酸、碱溶液中颗粒破碎,稳定性较差,而GSR在酸碱溶液中,颗粒无破碎,保持了其完整性,使其稳定性提高,使其在废水处理中的使用寿命延长,应用范围不断扩大,在废水处理中有望替代合成树脂吸附剂,成为一种环保的天然高分子吸附材料。

[0084] 5、吸附性能测试

[0085] (1)测试GSR对亚甲基蓝(MB)的吸附性进行了吸附测试,结果如下表1所示,其吸附与测试方法为:

[0086] 称取0.1g GSR(4号)置于50mL具塞锥形瓶中,加入0.25mmol/L浓度的MB溶液20mL在室温下震荡1h,过滤,滤液稀释并定容,于染料最大吸收波长(λ_{max})处测定吸附前后浓度并计算样品对各个染料的吸附量。

[0087] 表1

	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	nST:nSMAS	nCS:nST:nSMAS	吸附量 (mg/g)
[0088] 实施例 1	65	1:2	4:1.5:3	17.88
实施例 2	55	1:2	4:1.5:3	15.57
实施例 3	65	1:1	4:3:3	14.90
实施例 4	65	1:2	4:1:2	17.97

[0089] 由表1可以看出,以玉米淀粉、甲基丙烯磺酸钠与苯乙烯为原料,通过接枝聚合反应制备了接枝淀粉离子交换树脂,最佳反应条件为:单体比n(ST):n(SMAS)=1:2,底物摩尔比n(CS):n(SMAS):n(ST)=4:2:1,反应温度 65°C ,时间3h。

[0090] (2) 为了对比GSR不同粒径的微球的吸附性能,测试不同粒径对MB吸附性能,结果如表2所示,其吸附与测试方法为:

[0091] 称取0.1g GSR,分别取1、2、3、5、6号粒径的微球置于50mL具塞锥形瓶中,加入0.25mmol/L浓度的MB溶液20mL在室温下震荡30min,过滤,滤液稀释并定容,于染料最大吸收波长(λ_{max})处测定吸附前后浓度并计算样品对各个染料的吸附量。

[0092] 表2

	粒径	吸附量 (mg/g)
[0093] 试验组1	1号	13.29
试验组2	2号	15.52
试验组3	3号	16.72
试验组4	5号	17.90
试验组5	6号	17.95

[0094] 通过表2可以发现随着粒径的减小,GSR对染料的吸附量逐渐增加,这可能是由于粒径减小,GSR的相对表面积增加,吸附量也有所增加,但当粒径小于 $150\mu\text{m}$ 时,吸附量基本维持稳定不变,而4号颗粒的粒径与合成树脂的粒径相仿,在使用过程中颗粒较大,使用方便,易于回收。

[0095] (3) 为了对比GSR(4号)与CS、沸石、001 \times 7阳离子交换树脂的吸附性能,本发明同时对用GSR、CS、沸石、001 \times 7阳离子交换树脂对亚甲基蓝(MB)、蕃红花红T(ST)及孔雀石绿(MG)混合废水染料进行了吸附测试,结果如图5所示,其吸附与测试方法为:

[0096] 分别称取0.1g GSR、CS、沸石、001 \times 7阳离子交换树脂置于50mL具塞锥形瓶中,分别加入0.25mmol/L浓度的亚甲基蓝(MB)、蕃红花红T(ST)及孔雀石绿(MG)的混合染料溶液20mL在室温下震荡30min,过滤,滤液稀释并定容,测定全波段吸附前后浓度并计算混合染料平均吸光值与脱色率。

[0097] 由图5结果可知:GSR对由三种染料组成的高浓度混合染料废水的脱色率可达82.08%,不仅明显高于未改性的天然淀粉,也高于无机吸附材料沸石及001 \times 7阳离子交换树脂。相比之下,GSR树脂在具有较高吸附量的同时,稳定的颗粒结构和较大的粒径,使其无

论在用于反应器(静态吸附)中,或作为柱床填料(动态吸附)时的可操作性均显著增强,提高了其在使用、回收与再生方面的便捷性,为其在工业染料废水处理中实现连续性操作与大规模应用提供了可能。在可生物降解方面更具有后者无法比拟的优势,使其有望替代传统的活性炭与合成树脂吸附剂,成为工业废水处理领域中一种高效环保的天然高分子吸附材料。

[0098] 本发明一种磺酸型淀粉基离子交换树脂制备方法实验设备仪器设备包括:DW-3数显电动搅拌,SYC恒温水浴锅,FA2004电子分析天平GT16-3A台式高速离心机,YLD-2000电热恒温鼓风干燥箱,UV-2600型紫外可见分光光度计。本发明方法所用的仪器设备为常规仪器设备,成本低,操作方便,技术成熟,适用于工业化推广应用。

[0099] 本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。对于实施例公开的装置而言,由于其与实施例公开的方法相对应,所以描述的比较简单,相关之处参见方法部分说明即可。

[0100] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

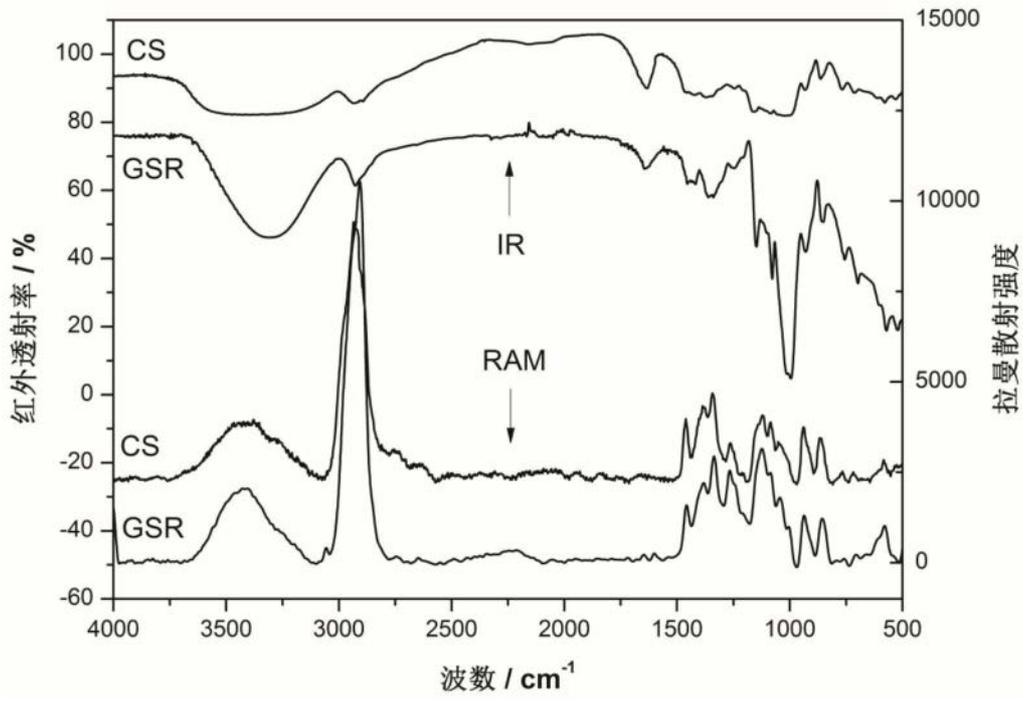


图1

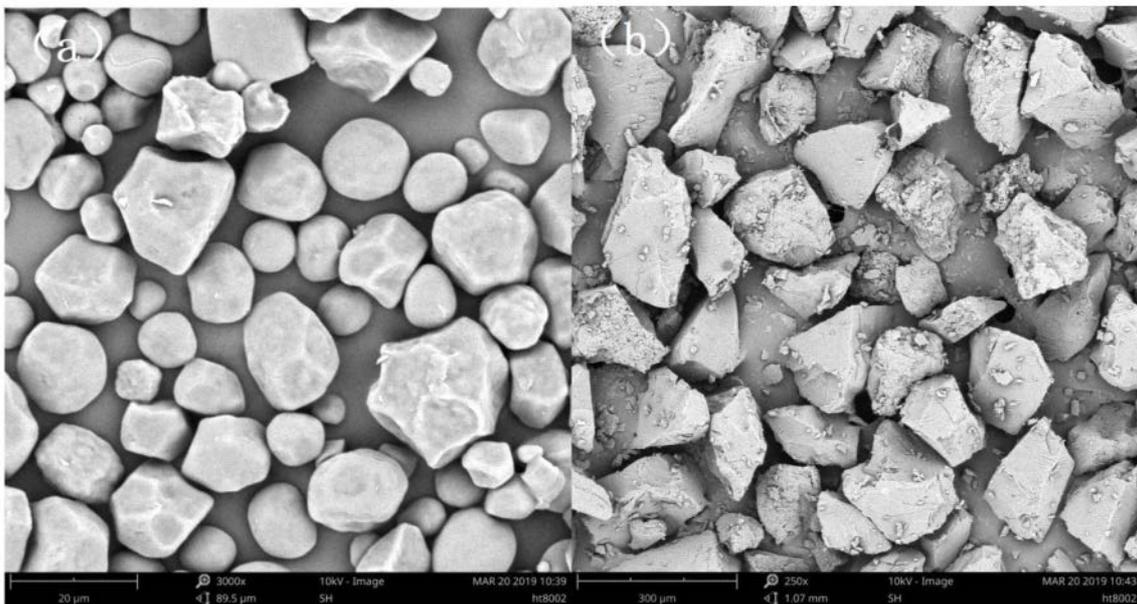


图2

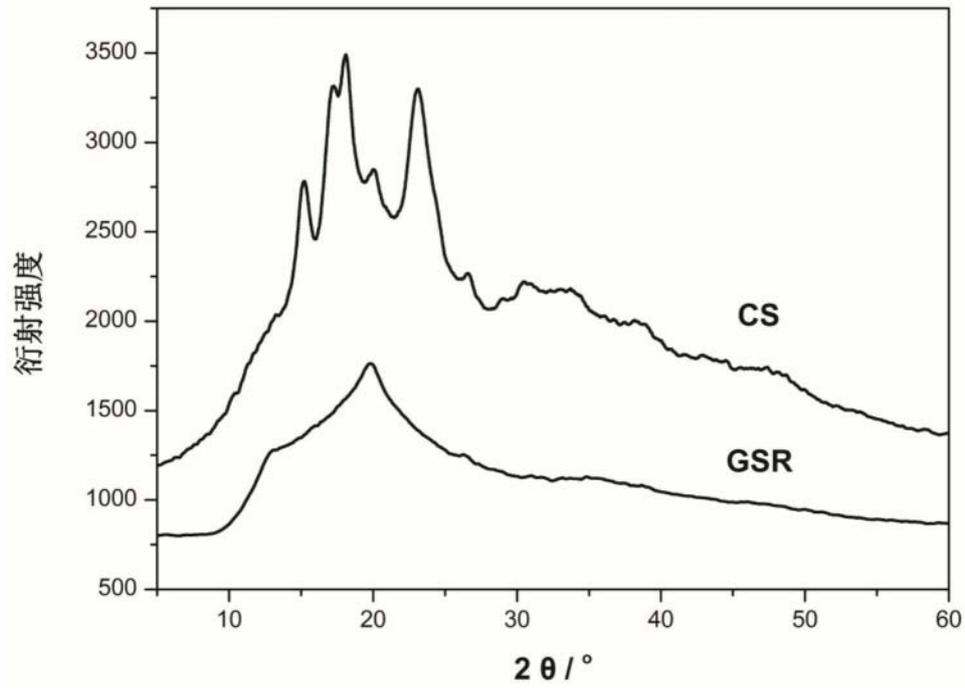


图3

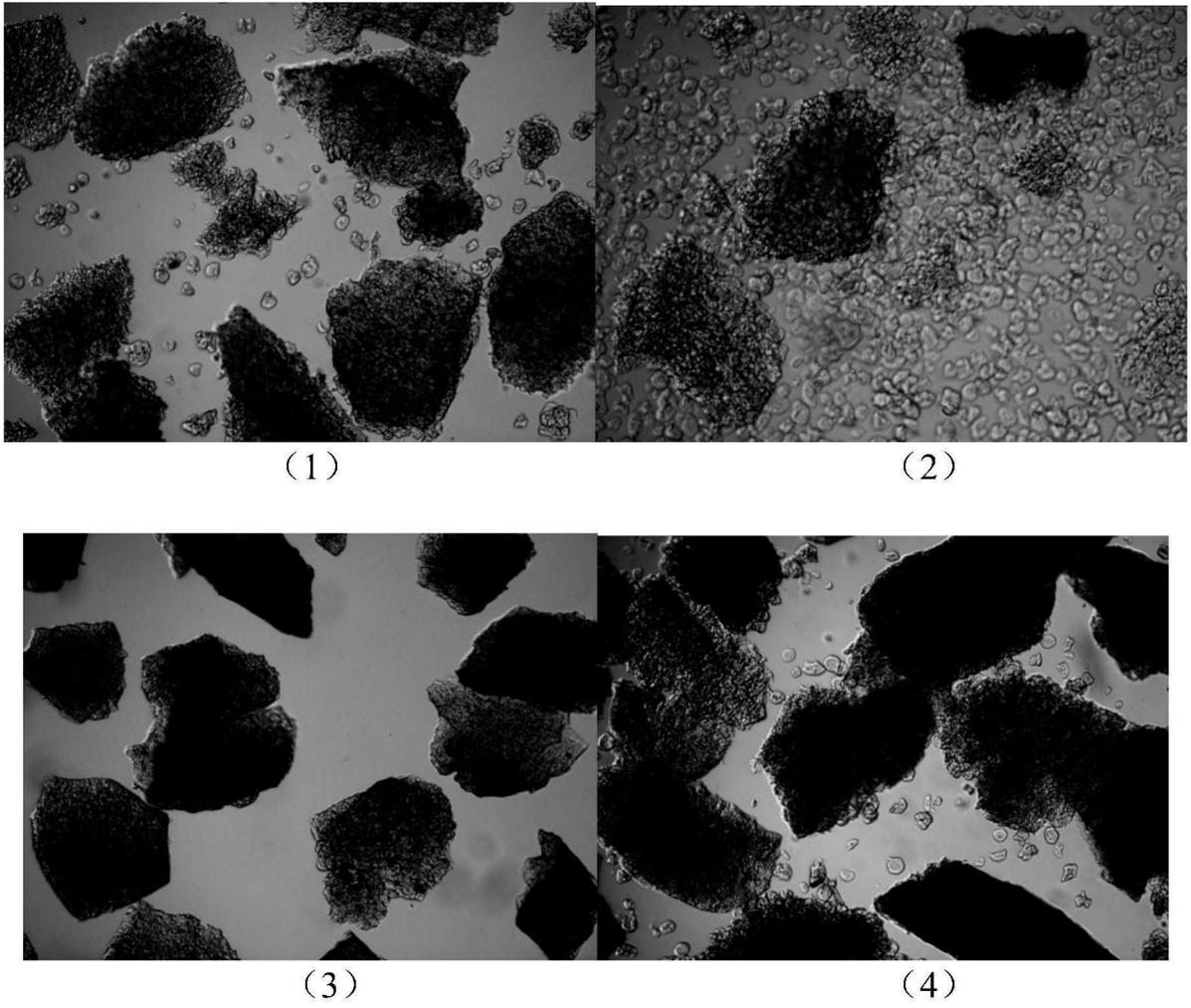


图4

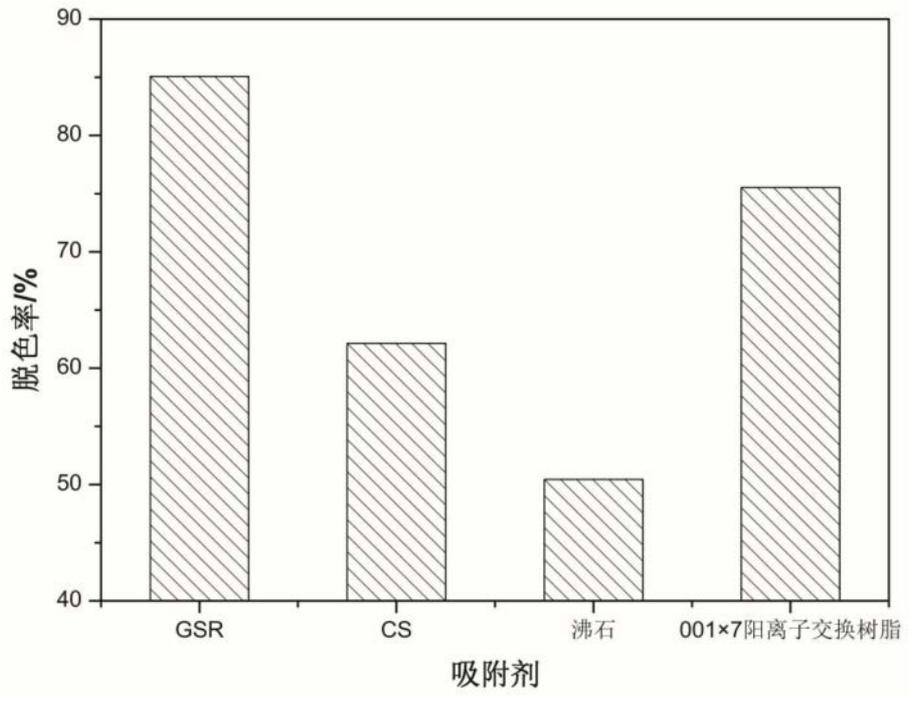


图5