

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102206300 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201110088328. X

C02F 1/62(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 08

(56) 对比文件

(73) 专利权人 南京大学

WO 03054029 A1, 2003. 07. 03, 全文.

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路  
22 号

WO 2010030372 A2, 2010. 03. 18, 全文.

WO 9854234 A1, 1998. 12. 03, 全文.

(72) 发明人 李正魁 周涛 吴宁梅 赵琳

审查员 肖刚

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任  
公司 32112

代理人 查俊奎

(51) Int. Cl.

C08F 220/28(2006. 01)

C08F 220/54(2006. 01)

C08F 2/46(2006. 01)

B01J 20/26(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

B01J 20/28(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

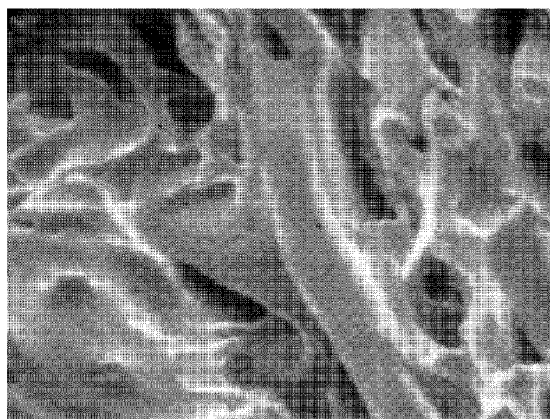
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种共聚物的制备方法、由该制备方法得到的共聚物及其在水处理中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种共聚物的制备方法,包括以下步骤:将 N- 乙烯基甲酰胺单体、丙烯酸羟乙酯单体和水混合均匀,其中, N- 乙烯基甲酰胺单体与丙烯酸羟乙酯单体的体积比为 1 : 1 ~ 1 : 9; 然后充入保护气体,在 -63℃ ~ -95℃ 温度下,采用高能射线辐照聚合。本发明还涉及通过该制备方法得到的共聚物,该共聚物具有较好的孔结构,含有可吸附重金属离子的功能基团,对 Cr<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 离子的吸附容量高;并且具有一定的机械强度,使用寿命长。此外,本发明的制备方法无需添加引发剂、交联剂,保证了共聚物的纯净,且制备方法简单,易于操作,生产成本相对较低。



1. 一种共聚物的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)将 N- 乙烯基甲酰胺单体、丙烯酸羟乙酯单体和水混合均匀,其中,N- 乙烯基甲酰胺单体与丙烯酸羟乙酯单体的体积比为 1:1~1:9;

(2)充入保护气体,在  $-63^{\circ}\text{C} \sim -95^{\circ}\text{C}$  温度下,采用高能射线辐照聚合,所述高能射线为  $\gamma$  射线或电子束,辐照聚合的辐射剂量为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{Gy}$ 。

2. 按权利要求 1 所述的共聚物的制备方法,其特征在于:所述  $\gamma$  射线为  $^{60}\text{Co}-\gamma$  射线或  $^{137}\text{Cs}-\gamma$  射线。

3. 按权利要求 1~2 任意一项所述的共聚物的制备方法,其特征在于:N- 乙烯基甲酰胺和丙烯酸羟乙酯之和与水的体积比为 1:6~2:3。

4. 按权利要求 1~2 任意一项所述的共聚物的制备方法,其特征在于:所述保护气体为氮气。

5. 按权利要求 1~2 任意一项所述的共聚物的制备方法,其特征在于:混合均匀的混合物经过超声波处理,并且充入保护气体隔绝氧气。

6. 通过权利要求 1~5 任意一项所述制备方法得到的共聚物。

7. 权利要求 1~5 任意一项所述制备方法得到的共聚物在水处理中除去  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  中一种或两种以上金属离子的应用。

## 一种共聚物的制备方法、由该制备方法得到的共聚物及其在水处理中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于吸附材料技术领域,涉及吸附材料的制备及其对重金属的吸附性能,具体的说是涉及一种共聚物的制备方法、由该制备方法得到的共聚物及其在水处理中的应用。

### 背景技术

[0002] 随着工业的发展和社会的进步,污染物的排放日趋严重,导致人类赖以生存的自然水体、土壤的污染频发。重金属作为其中一类污染物质,由于其具有较大的毒性而对生态环境及人类危害极大:它不仅对水生生物构成威胁,并且能通过食物链累积到较高的毒性,最终危害人体的健康。例如,日本在上世纪 60 ~ 70 年代曾出现由汞污染引起的水俣病和镉污染引起的骨痛病事件。因此,开展重金属污染物的处理研究具有着重要的现实意义。

[0003] 重金属废水处理技术主要包括化学法(例如,化学沉淀、氧化还原、铁氧体法等)、生物法、蒸发浓缩、电解法、离子交换法、吸附法以及膜分离法等。其中化学沉淀法因投资省、运行成本低等原因应用最为广泛,但重金属污染物的处理深度偏低,出水水质受原废水水质波动、pH 控制、沉淀时间、搅拌条件等因素影响,波动性较大,易出现超标现象;蒸发浓缩、电解法等深度处理技术虽在处理效果上有较好表现,但在设备投资及处理成本上仍然偏高,难以实现大规模推广应用;混凝、生物处理、氧化还原等往往达不到重金属废水排放标准;反渗透、超滤、纳滤等膜分离技术总体处理效果较好,但对运行条件要求较高,出水和回用率不稳定,投资与操作成本偏高。而吸附法因其成本低廉、方法简便易行受到环境界研究人员的重视。目前,常用的吸附剂主要有活性炭、沸石、离子树脂和螯合树脂等,而采用共聚法制备吸附剂的研究相对较少。

[0004] 中国专利 ZL 200580014128 公布了主要由 N- 乙基甲酰胺组成的聚合物的化学制备方法,专利 02825372.8 公开了一种采用化学方法制备的聚乙烯醇-共-聚(N-乙基甲酰胺)共聚物作为喷墨记录的介质体系,郑庆锋等人(2004 年,水处理技术,《新型螯合纤维对重金属离子吸附性能的研究》)报道了 N-乙基甲酰胺/丙烯晴共聚物的化学制备过程及其对重金属的吸附;袁汉江等人(2006 年,安徽工程科技学院学报,NVF/DMAM 的共聚反应和相应共聚物的玻璃化温度(NVF-体系的共聚反应及其共聚物性能……IV))报道了 N-乙基甲酰胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯进行不同摩尔配比的化学法共聚反应。

[0005] 但上述方法为化学聚合法,其制备过程往往需要添加引发剂、交联剂,从而导致制备的高分子聚合物纯度下降。

### 发明内容

[0006] 本发明的一个目的是提供一种共聚物的制备方法,该制备方法采用辐照共聚,方法简单,易于操作;本发明的另一目的是由该制备方法得到的共聚物及其在水处理中的应用,该共聚物中含有可吸附、螯合重金属离子的功能基团,能有效吸附  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$

离子。

[0007] 本发明的技术方案是：一种共聚物的制备方法，包括以下步骤：

[0008] (1) 将 N- 乙烯基甲酰胺单体、丙烯酸羟乙酯单体和水混合均匀，其中，N- 乙烯基甲酰胺单体与丙烯酸羟乙酯单体的体积比为 1 : 1 ~ 1 : 9；

[0009] (2) 充入保护气体，在  $-63^{\circ}\text{C} \sim -95^{\circ}\text{C}$  温度下，采用高能射线辐照聚合。

[0010] 混合均匀的混合物经过超声波处理数分钟以上更好。

[0011] 步骤 (1) 中所用水优选为蒸馏水或去离子水，更优选为去离子水；步骤 (2) 中所用保护气体是对聚合无影响气体，以排除空气中氧气，优选为氦气、氩气等惰性气体或氮气，最优选为氮气；所述高能射线优选为  $\gamma$  射线或电子束（由加速器产生，能量一般在 MEV 以上）， $\gamma$  射线优选为  $^{60}\text{Co}-\gamma$  射线或  $^{137}\text{Cs}-\gamma$  射线，其辐射剂量优选为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{Gy}$ 。

[0012] 作为对本发明的进一步揭示，N- 乙烯基甲酰胺和丙烯酸羟乙酯之和与水的体积比为 1 : 6 ~ 2 : 3，混合均匀的混合物经过超声波处理，并且充入保护气体隔绝氧气。

[0013] 上述体积比均为室温下的体积比。

[0014] 本发明还提出了通过本发明制备方法得到的共聚物，并且提出了所述共聚物在水处理中除去  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  中一种或两种以上金属离子的应用。采用本发明提供的共聚物可以单独除去水中  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  离子，也可以同时除去两种以上的金属离子，其机理相同。具体的可以对工业污水、生活污水或湖泊水源等进行处理。

[0015] 本发明的显著有益效果是：本发明采用辐射技术制备共聚物，无需添加引发剂、交联剂，未引入其他杂质，保证了共聚物的纯净，且制备方法简单，易于操作，生产成本相对较低。通过本发明制备方法得到的共聚物具有较好的孔结构，含有可吸附重金属离子的功能基团，对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  离子的吸附容量高，可有效吸附、螯合重金属离子；振荡处理吸附过程中具有一定的机械强度，使用寿命长。

## 附图说明

[0016] 图 1 是本发明共聚物的 SEM 图。

## 具体实施方式

[0017] 按下列步骤制备共聚物：

[0018] (1) 分别称取一定量的 N- 乙烯基甲酰胺单体（简称 NVF）和一定量的丙烯酸羟乙酯单体（简称 HEA）依次加入去离子水中，混合，超声波处理 15min，得到单体混合液。

[0019] (2) 向单体混合液中充入氮气，除去氧气。

[0020] (3) 可以通过直接加入冷冻剂的方式（例如液氮）控制温度为  $-63^{\circ}\text{C} \sim -95^{\circ}\text{C}$ ，采用高能射线辐照，具体可选  $^{60}\text{Co}-\gamma$  射线、 $^{137}\text{Cs}-\gamma$  射线或电子束，其辐射剂量为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{Gy}$ ，制得共聚物。

[0021] (4) 解冻后，将共聚物切成  $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$  的小块放在三角瓶中多次洗涤，充分吸水膨胀后，在  $40^{\circ}\text{C}$  温度下烘干得到共聚物干燥产物。

[0022] 共聚物对重金属离子吸附容量的测定：

[0023] 首先，称取 4 份共聚物干燥产物，每份重 0.1g，分别置于 100ml 三角瓶中；然后分别加入 50ml 浓度为 1g/L 的  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的单一溶液，将三角瓶置于恒温振荡器中

在 25℃ 下进行恒温吸附。

[0024] 分别测定每个重金属离子溶液吸附前和吸附 48h 后的浓度,测量方法为稀释后使用原子吸收法。通过吸附前后离子的浓度差,计算出该共聚物对各个离子的吸附容量。

[0025] 下面结合具体实施例进行进一步说明。

[0026] 实施例 1

[0027] 单体混合液配比 :NVF 与 HEA 的体积比为 1 : 3,水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 7 : 3 ;

[0028] 辐射聚合工艺 :在 -78℃ 温度下,采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  高能射线,控制辐射剂量为  $1 \times 10^5 \text{Gy}$ 。

[0029] 采用扫描电镜对产物进行分析,如图 1 所示,从图中可以看出,该产物具有较好的孔结构。采用电子直线加速器产生的电子束辐射得到的结果相同。

[0030] 实施例 2

[0031] 单体混合液配比 :NVF 与 HEA 的体积比为 2 : 5,水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 6 : 1 ;辐射聚合工艺 :在 -78℃ 温度下,采用  $^{137}\text{Cs}-\gamma$  高能射线,控制辐射剂量为  $1 \times 10^4 \text{Gy}$ 。共聚物干燥产物对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  四种金属离子的吸附容量分别为 :212mg/g、153mg/g、101mg/g、75mg/g。

[0032] 实施例 3

[0033] 单体混合液配比 :NVF 与 HEA 的体积比为 1 : 9,水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 3 : 2 ;

[0034] 辐射聚合工艺 :在 -95℃ 温度下,采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  高能射线,控制辐射剂量为  $1 \times 10^3 \text{Gy}$ 。

[0035] 共聚物干燥产物对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  四种金属离子的吸附容量分别为 :200mg/g、156mg/g、86mg/g、68mg/g。

[0036] 实施例 4

[0037] 单体混合液配比 :NVF 与 HEA 的体积比为 2 : 3,水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 5 : 2 ;

[0038] 辐射聚合工艺 :在 -63℃ 温度下,采用  $^{137}\text{Cs}-\gamma$  高能射线,控制辐射剂量为  $1 \times 10^6 \text{Gy}$ 。

[0039] 共聚物干燥产物对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  四种金属离子的吸附容量分别为 :211mg/g、165mg/g、101mg/g、66mg/g。

[0040] 实施例 5

[0041] 单体混合液配比 :NVF 与 HEA 的体积比为 1 : 1,水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 6 : 1 ;

[0042] 辐射聚合工艺 :在 -63℃ 温度下,采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  高能射线,控制辐射剂量为  $1 \times 10^3 \text{Gy}$ 。

[0043] 共聚物干燥产物对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  四种金属离子的吸附容量分别为 :112mg/g、87mg/g、65mg/g、52mg/g。

[0044] 实施例 6

[0045] 单体混合液配比 :NVF 与 HEA 的体积比为 1 : 5,水与 NVF 和 HEA 总体积的比为

5 : 2 ;

[0046] 辐射聚合工艺 : 在  $-95^{\circ}\text{C}$  温度下, 采用  $^{137}\text{Cs}-\gamma$  高能射线, 控制辐射剂量为  $1 \times 10^4\text{Gy}$ 。

[0047] 共聚物干燥产物对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  四种金属离子的吸附容量分别为 :  $211\text{mg/g}$ 、 $178\text{mg/g}$ 、 $166\text{mg/g}$ 、 $97\text{mg/g}$ 。

[0048] 实施例 7

[0049] 单体混合液配比 : NVF 与 HEA 的体积比为 1 : 5, 水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 7 : 3 ;

[0050] 辐射聚合工艺 : 在  $-63^{\circ}\text{C}$  温度下, 采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  高能射线, 控制辐射剂量为  $1 \times 10^5\text{Gy}$ 。

[0051] 共聚物干燥产物对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  四种金属离子的吸附容量分别为 :  $176\text{mg/g}$ 、 $132\text{mg/g}$ 、 $112\text{mg/g}$ 、 $87\text{mg/g}$ 。

[0052] 实施例 8

[0053] 单体混合液配比 : NVF 与 HEA 的体积比为 2 : 3, 水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 7 : 3 ;

[0054] 辐射聚合工艺 : 在  $-95^{\circ}\text{C}$  温度下, 采用加速器电子束, 控制辐射剂量为  $1 \times 10^6\text{Gy}$ 。

[0055] 共聚物干燥产物对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  四种金属离子的吸附容量分别为 :  $98\text{mg/g}$ 、 $85\text{mg/g}$ 、 $66\text{mg/g}$ 、 $45\text{mg/g}$ 。

[0056] 应用例 1

[0057] 单体混合液配比 : NVF 与 HEA 的体积比为 1 : 3, 水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 7 : 3 ;

[0058] 辐射聚合工艺 : 在  $-78^{\circ}\text{C}$  温度下, 采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  高能射线, 控制辐射剂量为  $1 \times 10^5\text{Gy}$ 。

[0059] 废水由安徽某电镀厂提供, 其中  $\text{Cr}^{3+}$  的含量约为  $570\text{mg/L}$ 。将该电镀废水经过一定的预处理后, 于 1L 的废水中, 加入 2g 共聚物干燥产物, 在  $25^{\circ}\text{C}$  温度下进行振荡处理, 24h 后, 废水中  $\text{Cr}^{3+}$  吸附率为 56% ; 同等时间条件下, 增加共聚物干燥产物的量至  $10\text{g/L}$  时,  $\text{Cr}^{3+}$  的去除率可以到达 94% 以上。

[0060] 应用例 2

[0061] 单体混合液配比 : NVF 与 HEA 的体积比为 2 : 5, 水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 6 : 1 ;

[0062] 辐射聚合工艺 : 在  $-78^{\circ}\text{C}$  温度下, 采用  $^{137}\text{Cs}-\gamma$  高能射线, 控制辐射剂量为  $1 \times 10^4\text{Gy}$ 。

[0063] 受到污染的某生活污水, 其中  $\text{Cu}^{2+}$  的含量约为  $10\text{mg/L}$ 。将该生活污水经过一定的预处理后, 于 1L 的废水中, 加入 2g 共聚物干燥产物, 在  $25^{\circ}\text{C}$  温度下进行振荡处理, 24h 后, 废水中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附率为 61% ; 同等时间条件下, 增加共聚物干燥产物的量至  $6\text{g/L}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率可以到达 93% 以上。

[0064] 应用例 3

[0065] 单体混合液配比 : NVF 与 HEA 的体积比为 1 : 9, 水与 NVF 和 HEA 总体积的比为 3 : 2 ;

[0066] 辐射聚合工艺：在  $-95^{\circ}\text{C}$  温度下，采用  $^{60}\text{Co}-\gamma$  高能射线，控制辐射剂量为  $1 \times 10^4 \text{Gy}$ 。

[0067] 由于周围工业污水排放的污染，某湖泊水源地受到一定重金属离子的污染，其中  $\text{Cd}^{2+}$  的含量约为  $1 \text{mg/L}$ 。将该湖水采集部分水样，经过一定的预处理后，于  $1 \text{L}$  水样中加入  $2 \text{g/L}$  共聚物干燥产物，在  $25^{\circ}\text{C}$  温度下进行振荡处理，经过  $24 \text{h}$  吸附后，水样中的  $\text{Cd}^{2+}$  降低至  $0.41 \text{mg/L}$  以下。同等时间条件下，当投加量增至  $8 \text{g/L}$  时，处理后的水样中  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度下降至  $0.03 \text{mg/L}$  以下，去除率达到  $97\%$  以上。

[0068] 应当指出的是，本发明共聚物在水处理中的应用不局限于上述应用例，共聚物的用量可根据水中各重金属离子种类、含量及排放标准做出适应性调整。

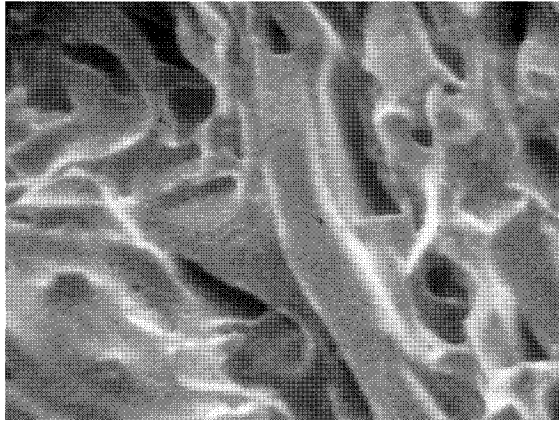


图 1