



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105126789 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510550136. 4

(22) 申请日 2015. 09. 01

(71) 申请人 武汉长海高新技术有限公司

地址 430223 湖北省武汉市东湖高新技术开  
发区长海工业园

(72) 发明人 李海港 梅映新 夏焕锦

(74) 专利代理机构 武汉凌达知识产权事务所

(特殊普通合伙) 42221

代理人 宋国荣

(51) Int. Cl.

*B01J 20/26*(2006. 01)

*B01J 20/30*(2006. 01)

*C02F 1/28*(2006. 01)

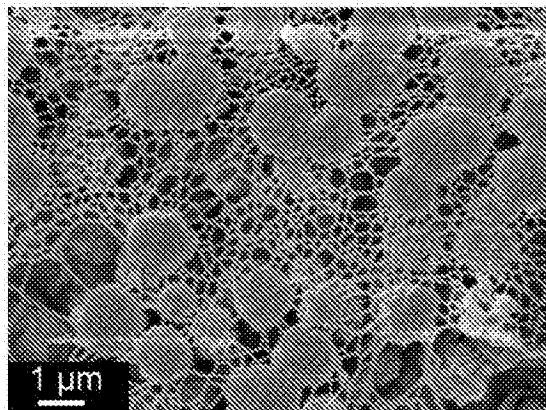
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

### (54) 发明名称

硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂及制备方法和用于回收废水中金的方法

### (57) 摘要

本发明涉及硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂及制备方法和用于回收废水中金的方法。硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂,它由铸膜液制备而成,所述铸膜液按以下各组分及质量百分比组成:硫基聚偏氟乙烯15%~20%,溶剂80%~85%;还涉及膜吸附剂用的硫基聚偏氟乙烯的制备方法;硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法包括配料、成膜、获得膜吸附剂步骤。本发明优点是:硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂具有对金选择性高、回收速度快、操作压力低、吸附容量利用率高等优点;应用该膜吸附剂从废水中选择性回收微量金的方法,其融合了亲和吸附和膜过滤两者的优点,克服了传统技术对金回收不彻底和金的纯度低的问题。



1. 一种硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂,其特征在于,它由铸膜液制备而成,所述铸膜液按以下各组分及质量百分比组成:

硫基聚偏氟乙烯(PVDF) 15% ~ 20%,

溶剂 80% ~ 85%,

各组分的质量百分比之和为 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的膜吸附剂,其特征在于,所述溶剂为 N- 甲基吡咯烷酮或 / 和 N, N- 二甲基甲酰胺。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的膜吸附剂,其特征在于,所述膜吸附剂的平均孔径为 1.0 ~ 5.0  $\mu\text{m}$ ;膜吸附剂的厚度为 100 ~ 300  $\mu\text{m}$ 。

4. 一种权利要求 1 所述膜吸附剂用的硫基 PVDF 的制备方法,其特征在于,所述方法是将 PVDF 树脂经浓碱液处理后与硫代乙酰胺发生加成反应而获得硫基 PVDF。

5. 根据权利要求 4 所述膜吸附剂用的硫基 PVDF 的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

A、先将 PVDF 树脂加入到氢氧化钾溶液中,加热搅拌,然后用去离子水将树脂洗涤,再经过真空干燥后得到分子链上有碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、将碱处理过的 PVDF 树脂与硫代乙酰胺溶于 N, N- 二甲基甲酰胺中进行反应,于反应结束后,用过量的无水甲醇将硫基 PVDF 树脂析出,再用去离子水和乙醇反复清洗,获得硫基 PVDF 树脂。

6. 根据权利要求 5 所述膜吸附剂用的硫基 PVDF 的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

A、先将 PVDF 树脂加入到 10 ~ 20 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中,在氮气氛围中,于 50 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$  油浴中加热搅拌 2-8h, 过滤,然后用去离子水将树脂洗涤至中性,再经过 40 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥后得到分子链上有碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、将碱处理过的 PVDF 树脂与硫代乙酰胺按质量比 1 : 1 ~ 5 溶于 N, N- 二甲基甲酰胺中进行反应,于 80 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$  条件下反应 10 ~ 15h 结束后,再将反应液冷却后用过量的无水甲醇将硫基 PVDF 树脂沉淀析出出来,再用去离子水和乙醇反复清洗至中性并经干燥后,获得硫基 PVDF 树脂备用;

其中,所述 N, N- 二甲基甲酰胺的体积 ml 是 PVDF 树脂质量 g 的 30 ~ 60 倍。

7. 一种权利要求 1 所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a、配料:按铸膜液组分及质量百分比配料:

b、成膜:首先将铸膜液充分搅拌,在常温下真空脱泡;然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上,再浸入乙醇浴中,形成初态膜后,转移到水浴中浸泡成膜;

c、获得膜吸附剂:将 b 步骤膜在纯水浴中浸泡后,再用无水乙醇浸泡,将溶剂溶出,最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

8. 根据权利要求 7 所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a、配料:铸膜液按以下各组分及质量百分比配料:

硫基 PVDF 15% ~ 20%,

溶剂 80% ~ 85%，

各组分的质量百分比之和为 100%；

b、成膜：首先将铸膜液于 40 ~ 60℃充分搅拌 8 ~ 20 h，在常温下真空脱泡 4 ~ 5h；然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上，再浸入 25 ~ 45℃的 80% ~ 100wt% 乙醇浴中 0.5-2min，形成初态膜后，转移到 30 ~ 60℃的水浴中浸泡 10 ~ 20h 成膜；

c、获得膜吸附剂：将 b 步骤膜在 70 ~ 90℃纯水浴中浸泡 20-24h 后，再用无水乙醇浸泡 24h 以上，将溶剂彻底溶出，最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

9. 根据权利要求 7 所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

a、配料：铸膜液按以下各组分及质量百分比配料：

硫基 PVDF 18%，

溶剂 82%；

b、成膜：首先将铸膜液于 50℃充分搅拌 10 h，在常温下真空脱泡 5h；然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上，再浸入 30℃的 90wt% 乙醇浴中 1min，形成初态膜后，转移到 40℃的水浴中浸泡 16h 成膜；

c、获得膜吸附剂：将 b 步骤膜在 75℃纯水浴中浸泡 22h 后，再用无水乙醇浸泡 26h，将溶剂彻底溶出，最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

10. 一种权利要求 1 所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂用于回收废水中金的方法，其特征在于，将硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂置于过滤器中，用泵输送废水流过过滤器，利用膜过滤过程回收废水中金离子。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，废水中金离子浓度为 0.1 ~ 10mg·L<sup>-1</sup>，废水中存在的金属还包括铜、铁、镍或锌；镍或锌离子浓度为金离子浓度的 1000 倍以内。

12. 一种用于权利要求 10 所述方法的膜吸附废水中金离子的吸附量检测方法，其特征在于，检测指标：一是穿透点时膜对金的单位吸附量，二是穿透点时处理废水的单位体积；所述穿透点为滤液中金离子浓度达到初始浓度 10% 的时间点；吸附量计算公式如下：

$$q = \frac{C_0 V - \int_0^V C_p dV}{W} \quad (1)$$

式中：q 为吸附量 mg/g；C<sub>0</sub> 为溶液中金离子(III)的初始浓度 mg/L；C<sub>p</sub> 为滤液中金离子(III)的浓度 mg/L；V 为穿透点时过滤的溶液体积 L；W 为膜的质量 g。

## 硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂及制备方法和用于回收废水中金的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂及制备方法和用于回收废水中金的方法,回收废水中金的方法是利用该膜吸附剂选择性富集水中金离子,属于环境与化工工程技术领域。

### 背景技术

[0002] 黄金是国家急需的战略资源,广泛应用于首饰、现代通讯、电子、航天航空和环保等领域,同时还用于储备和投资。随着社会的发展和工业的进步,人类对黄金的需求量逐步增加,但金矿资源有限。因此,如何充分有效的从各种废弃物中回收金显得十分重要。

[0003] 黄金首饰加工、矿产冶炼等生产中产生含金废水及废渣。数据表明智能手机和电脑主板中的含金量比常规金矿含量还高。可见从以上废弃物中可以获得极大质量的金。传统从废水中回收金的技术包括化学法(置换、沉淀)、吸附、萃取和离子交换等。化学和萃取法从高浓度含金废水回收金的效果较好,但处理后的废水中仍残留有部分金。如 CN 1271781 和 CN 101736159A 公开了利用还原沉淀从废水中回收金的方法,但在实施过程中均对温度和废水 pH 具有较严格的要求,且沉淀上清液中仍残留有部分金。离子交换和吸附法虽然可较彻底的回收废水中的金,但往往以固定床的形式运转,具有水流阻力大、回收速度慢、填料利用率低等缺点。此外传统方法对金的选择性较差,容易受到高浓度其它共存金属离子的影响,回收率和纯度低。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于,克服现有技术缺点,提供一种硫基聚偏氟乙烯(PVDF)膜吸附剂及制备方法和用于回收废水中金的方法,硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂具有对金选择性高、回收速度快、操作压力低、吸附容量利用率高等优点;应用该膜吸附剂从废水中选择性回收微量金的方法,其融合了亲和吸附和膜过滤两者的优点,克服了传统技术对金回收不彻底和金的纯度低的问题。

[0005] 本发明硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的技术方案是:

一种硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂,它由铸膜液制备而成,所述铸膜液按以下各组分及质量百分比组成:

硫基聚偏氟乙烯(PVDF) 15% ~ 20%,

溶剂 80% ~ 85%,

各组分的质量百分比之和为 100%。

[0006] 进一步的技术方案是:

所述的膜吸附剂,其溶剂为 N-甲基吡咯烷酮或 / 和 N,N-二甲基甲酰胺。

[0007] 所述的膜吸附剂,其膜吸附剂的平均孔径为 1.0 ~ 5.0  $\mu\text{m}$ ;膜吸附剂的厚度为 100 ~ 300  $\mu\text{m}$ 。

[0008] 一种本发明所述膜吸附剂用的硫基 PVDF 的制备方法,它是将 PVDF 树脂经浓碱液处理后与硫代乙酰胺发生加成反应而获得硫基 PVDF。

[0009] 进一步的技术方案是:

所述膜吸附剂的硫基的制备方法,包括下述步骤:

A、先将 PVDF 树脂加入到氢氧化钾溶液中,加热搅拌,然后用去离子水将树脂洗涤,再经过真空干燥后得到分子链上有碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、将碱处理过的 PVDF 树脂与硫代乙酰胺溶于 N,N-二甲基甲酰胺中进行反应,于反应结束后,用过量的无水甲醇将硫基 PVDF 树脂析出,再用去离子水和乙醇反复清洗,获得硫基 PVDF 树脂。

[0010] 进一步的技术方案是:

所述膜吸附剂用的硫基 PVDF 的制备方法,包括下述步骤:

A、先将 PVDF 树脂加入到  $10 \sim 20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氢氧化钾溶液中,在氮气氛围中,于  $50 \sim 90^\circ\text{C}$  油浴中加热搅拌 2-8h,过滤,然后用去离子水将树脂洗涤至中性,再经过  $40^\circ\text{C}$  真空干燥后得到分子链上有碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、将碱处理过的 PVDF 树脂与硫代乙酰胺按质量比 1:1 ~ 5 溶于 N,N-二甲基甲酰胺中进行反应,于  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  条件下反应 10 ~ 15h 结束后,再将反应液冷却后用过量的无水甲醇将硫基 PVDF 树脂沉淀析出出来,再用去离子水和乙醇反复清洗至中性并经干燥后,获得硫基 PVDF 树脂备用;

其中,所述 N,N-二甲基甲酰胺的体积 ml 是 PVDF 树脂质量 g 的 30 ~ 60 倍。

[0011] 一种本发明所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

a、配料:按铸膜液组分及质量百分比配料:

b、成膜:首先将铸膜液充分搅拌,在常温下真空脱泡;然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上,再浸入乙醇浴中,形成初态膜后,转移到水浴中浸泡成膜;

c、获得膜吸附剂:将 b 步骤膜在纯水浴中浸泡后,再用无水乙醇浸泡,将溶剂溶出,最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

[0012] 进一步的技术方案是:

所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

a、配料:铸膜液按以下各组分及质量百分比配料:

硫基 PVDF 15% ~ 20%,

溶剂 80% ~ 85%,

各组分的质量百分比之和为 100%;

b、成膜:首先将铸膜液于  $40 \sim 60^\circ\text{C}$  充分搅拌 8 ~ 20 h,在常温下真空脱泡 4 ~ 5h;然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上,再浸入  $25 \sim 45^\circ\text{C}$  的 80% ~ 100wt% 乙醇浴中 0.5-2min,形成初态膜后,转移到  $30 \sim 60^\circ\text{C}$  的水浴中浸泡 10 ~ 20h 成膜;

c、获得膜吸附剂:将 b 步骤膜在  $70 \sim 90^\circ\text{C}$  纯水浴中浸泡 20-24h 后,再用无水乙醇浸泡 24h 以上,将溶剂彻底溶出,最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

[0013] 还有进一步的方案:

所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

a、配料:铸膜液按以下各组分及质量百分比配料:

硫基 PVDF 18%，  
溶剂 82%；

b、成膜：首先将铸膜液于 50℃ 充分搅拌 10 h，在常温下真空脱泡 5h；然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上，再浸入 30℃ 的 90wt% 乙醇浴中 1min，形成初态膜后，转移到 40℃ 的水浴中浸泡 16h 成膜；

c、获得膜吸附剂：将 b 步骤膜在 75℃ 纯水浴中浸泡 22h 后，再用无水乙醇浸泡 26h，将溶剂彻底溶出，最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

[0014] 一种本发明所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂用于回收废水中金的方法，它是将硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂置于过滤器中，用泵输送废水流过过滤器，利用膜过滤过程回收废水中金离子。

[0015] 进一步的技术方案是：

所述回收废水中金的方法，废水中金离子浓度为  $0.1 \sim 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，废水中存在的金属还包括铜、铁、镍或锌；镍或锌离子浓度为金离子浓度的 1000 倍以内。

[0016] 一种用于本发明回收废水中金的方法的膜吸附废水中金离子的吸附量检测方法，其检测指标：一是穿透点时膜对金的单位吸附量，二是穿透点时处理废水的单位体积；所述穿透点为滤液中金离子浓度达到初始浓度 10% 的时间点；吸附量计算公式如下：

$$q = \frac{C_0 V - \int_0^V C_p dV}{W} \quad (1)$$

式中：q 为吸附量 mg/g； $C_0$  为溶液中金离子(III)的初始浓度 mg/L； $C_p$  为滤液中金离子(III)的浓度 mg/L；V 为穿透点时过滤的溶液体积 L；W 为膜的质量 g。

[0017] 与已有技术相比，本发明具有如下显著的有益效果：

由于膜吸附剂上接枝了活性官能团，膜吸附剂对金具有突出的选择和吸附性能，不仅可以富集废水中微量的金离子，而且不受到铜、铁和锌等其它金属离子的影响。由于功能膜的孔径较传统上的填充柱的流动间隙小，金离子在膜内传质以对流为主，径向扩散较快，提高了膜的吸附使用效率，因此处理能力较传统膜或吸附有所提高，降低了处理成本。

## 附图说明

[0018] 图 1 为本发明膜吸附剂一种实施例(实施例 10)的空气侧表面场发射电镜照片图；  
图 2 为本发明膜吸附剂一种实施例(实施例 11)的断面场发射电镜照片图；  
图 3 为本发明膜吸附剂一种实施例(实施例 12)的孔径分布图；  
图 4 为本发明实施例 12 所得膜吸附剂的选择性能图。

## 具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂及制备方法和用于回收废水中金的方法的技术方案作进一步说明如下：

实施例 1：是本发明硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的基本实施例。一种硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂，它由铸膜液制备而成，所述铸膜液按以下各组分及质量百分比组成：

硫基聚偏氟乙烯(PVDF) 15% ~ 20%，  
溶剂 80% ~ 85%，

各组分的质量百分比之和为 100%。

[0020] 实施例 2:是在实施例 1 基础上的进一步的实施例。所述的硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂,其溶剂为 N-甲基吡咯烷酮或 / 和 N,N-二甲基甲酰胺。膜吸附剂的平均孔径为 1.0 ~ 5.0  $\mu\text{m}$ ;膜吸附剂的厚度为 100 ~ 300  $\mu\text{m}$ 。

[0021] 实施例 3:是本发明所述膜吸附剂用的硫基 PVDF 的制备方法实施例。所述方法是将 PVDF 树脂经浓碱液处理后与硫代乙酰胺发生加成反应而获得硫基 PVDF,包括下述步骤:

A、先将 PVDF 树脂加入到氢氧化钾溶液中,加热搅拌,然后用去离子水洗涤将树脂,再经过真空干燥后得到分子链上有碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、将碱处理过的 PVDF 树脂与硫代乙酰胺溶于 N,N-二甲基甲酰胺中进行反应,于反应结束后,用过量的无水甲醇将硫基 PVDF 树脂沉淀析出出来,再用去离子水和乙醇反复清洗至中性,获得硫基 PVDF 树脂。

[0022] 实施例 4:是在实施例 3 的基础上的优选的实施例。本发明的膜吸附剂用的硫基 PVDF 的制备方法包括下述步骤:

A、先将 PVDF 树脂加入到 10 ~ 20 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中,在氮气氛围中,于 50 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$  油浴中加热搅拌 2-8h,过滤,然后用去离子水将树脂洗涤至中性,再经过 40 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥后得到分子链上有碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、将碱处理过的 PVDF 树脂与硫代乙酰胺按质量比 1 :1 ~ 5 溶于 N,N-二甲基甲酰胺中进行反应,于 80 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$  条件下反应 10 ~ 15h 结束后,再将反应液冷却后用过量的无水甲醇将硫基 PVDF 树脂沉淀析出出来,再用去离子水和乙醇反复清洗至中性并经干燥后,获得硫基 PVDF 树脂备用;

其中,所述 N,N-二甲基甲酰胺的体积 ml 是 PVDF 树脂质量 g 的 30 ~ 60 倍。

[0023] 实施例 5:是本发明所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法基本实施例。所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

a、配料:按铸膜液组分及质量百分比配料:

b、成膜:首先将铸膜液充分搅拌,在常温下真空脱泡;然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上,再浸入乙醇浴中,形成初态膜后,转移到水浴中浸泡成膜;

c、获得膜吸附剂:将 b 步骤膜在纯水浴中浸泡后,再用无水乙醇浸泡,将溶剂溶出,最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

[0024] 进一步的技术方案是:

实施例 6:与实施例 5 不同的是优选的实施例。所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

a、配料:铸膜液按以下各组分及质量百分比配料:

硫基 PVDF 15% ~ 20%,

溶剂 80% ~ 85%,

各组分的质量百分比之和为 100%;

b、成膜:首先将铸膜液于 40 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$  充分搅拌 8 ~ 20 h,在常温下真空脱泡 4 ~ 5h;然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上,再浸入 25 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$  的 80% ~ 100wt% 乙醇浴中 0.5-2min,形成初态膜后,转移到 30 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$  的水浴中浸泡 10 ~ 20h 成膜;

c、获得膜吸附剂:将 b 步骤膜在 70 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$  纯水浴中浸泡 20-24h 后,再用无水乙醇浸

泡 24h 以上,将溶剂彻底溶出,最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

[0025] 实施例 7:与实施例 6 不同的是进一步的优选的实施例。所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

a、配料:铸膜液按以下各组分及质量百分比配料:

硫基 PVDF 18%,

溶剂 82% ;

b、成膜:首先将铸膜液于 50℃充分搅拌 10 h,在常温下真空脱泡 5h;然后将铸膜液刮涂在石英玻璃板上,再浸入 30℃的 90wt%乙醇浴中 1min,形成初态膜后,转移到 40℃的水浴中浸泡 16h 成膜;

c、获得膜吸附剂:将 b 步骤膜在 75℃纯水浴中浸泡 22h 后,再用无水乙醇浸泡 26h,将溶剂彻底溶出,即剩余接近为零,最后获得硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂。

[0026] 实施例 8:是本发明所述硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂用于回收废水中金的方法的实施例。硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂用于回收废水中金的方法,它是将硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂置于过滤器中,用泵输送废水流过过滤器,利用膜过滤过程回收废水中金离子。所述回收废水中金的方法,废水中金离子浓度为 0.1 ~ 10mg·L<sup>-1</sup>,废水中存在的金属还包括铜、铁、镍或锌;镍或锌离子浓度为金离子浓度的 1000 倍以内。

[0027] 实施例 9:是用于本发明回收废水中金的方法的膜吸附废水中金离子的吸附量检测方法的实施例。检测指标:一是穿透点时膜对金的单位吸附量,二是穿透点时处理废水的单位体积;所述穿透点为滤液中金离子浓度达到初始浓度 10% 的时间点;吸附量计算公式如下:

$$q = \frac{C_0 V - \int_0^V C_p dV}{W} \quad (1)$$

式中:q 为吸附量 mg/g;C<sub>0</sub>为溶液中金离子(III)的初始浓度 mg/L;C<sub>p</sub>为滤液中金离子(III)的浓度 mg/L;V 为穿透点时过滤的溶液体积 L;W 为膜的质量 g。本发明采用这种方法计算功能膜吸附废水中金离子的吸附量。

[0028] 以下为综合实施例:

实施例 10:

1、硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法:

1.1、制备膜吸附剂用的硫基 PVDF:A、先称取 6g PVDF 树脂加入到 240 ml 的 20mol/L 的氢氧化钾溶液中,在氮气氛围中,于 60℃油浴中加热搅拌 8h,过滤,然后用去离子水将树脂洗涤至中性,再经过 40℃真空干燥后得到分子链上有碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、然后称取 4g 上述树脂固体粉末,硫代乙酰胺 8g 溶于 150 ml N,N-二甲基甲酰胺中进行反应,于 90℃条件充分搅拌下反应 15h 结束后,再将反应液冷却至室温后用过量的无水甲醇将硫基 PVDF 树脂析出,再用去离子水和乙醇反复清洗至中性并经干燥后,获得硫基 PVDF 树脂备用。

[0029] 1.2、制备硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂:

a、配料:按照硫基 PVDF 树脂、N-甲基吡咯烷酮质量比为 15:85 的比例配置成铸膜液;

b、成膜:首先将铸膜液于 40℃充分搅拌 12 h,在常温下真空脱泡 5h;然后将混合均匀的铸膜液刮涂在洁净的石英玻璃板上,再浸入 30℃的 80wt%乙醇浴中 1min,形成初态膜后,



转移到 60℃ 的纯水浴中浸泡 15h 成膜；

c、获得膜吸附剂：将 b 步骤膜在 80℃ 纯水浴中浸泡 24h 后，再用无水乙醇浸泡 24h 以上，将溶剂彻底溶出，最后获得巯基聚偏氟乙烯膜吸附剂平均孔径 2.01  $\mu\text{m}$ ，厚度为 200  $\mu\text{m}$ 。

[0030] 2、巯基聚偏氟乙烯膜吸附剂用于回收废水中金的方法：

它是将巯基聚偏氟乙烯膜吸附剂置于过滤器中，用泵输送废水流过过滤器，利用膜过滤过程回收废水中金离子。所述回收废水中金的方法，废水中金离子浓度为 0.1 ~ 10mg·L<sup>-1</sup>，废水中存在的金属还包括铜、铁、镍或锌；镍或锌离子浓度为金离子浓度的 1000 倍以内。

[0031] 废水中微量金的富集：

用氯金酸配置成 2mg/L 的金溶液，用 1mol/L 的盐酸将 2mg/L 金溶液的 pH 调至 3。裁剪 3 片圆形直径为 2.5cm 的 1 中制得的巯基聚偏氟乙烯膜，叠加后至于直径为 2.5cm 的过滤器中。用泵以 2ml/min 的流速输送金溶液流过过滤器。取滤液至塑料离心管并密封。用分光光度法测定滤液中金离子浓度，穿透点时金离子的吸附量为 60 mg/g，处理量为 2000 倍膜体积。

[0032] 实施例 11：

1、巯基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法：

1.1、制备膜吸附剂用的巯基 PVDF：A、称取 3g PVDF 树脂，加至 150 ml 的 15mol/L 的 KOH 溶液中，于 80℃ 搅拌 6 h，用去离子水将树脂洗至中性，40℃ 真空干燥后获得含碳碳双键的 PVDF 树脂；

B、然后称取 2g 上述树脂固体粉末，硫代乙酰胺 8g 溶于 100 ml N,N-二甲基甲酰胺中，于 80℃ 充分搅拌反应 12 h，将反应液冷却至室温后，加入过量的无水甲醇，将巯基 PVDF 树脂析出。用去离子水和无水乙醇依次清洗多次干燥后备用。

[0033] 1.2、制备巯基聚偏氟乙烯膜吸附剂：

a、配料：按照巯基 PVDF 树脂、N-甲基吡咯烷酮质量比为 20：80 的比例配置成铸膜液；

b、成膜：首先将铸膜液于 40℃ 充分搅拌 15 h。常温下真空脱泡 5h。将混合均匀的铸膜液在洁净的石英玻璃上刮涂成平板膜，浸入温度为 40℃ 的 100wt% 的乙醇浴中 0.5min，转移到 40℃ 的纯水浴中 20h 成膜；

c、获得膜吸附剂：将 b 步骤膜在 90℃ 的水浴中浸泡 24 后，再用无水乙醇溶液浸泡 24h，所得膜吸附剂的平均孔径 1.02  $\mu\text{m}$ ，厚度为 150  $\mu\text{m}$ 。

[0034] 2、废水中微量金的富集：

用氯金酸配置成 2mg/L 的金溶液，用 1mol/L 的盐酸将 2mg/L 金溶液的 pH 调至 3。裁剪 3 片圆形直径为 2.5cm 的 1 中制得的巯基聚偏氟乙烯膜，叠加后至于直径为 2.5cm 的过滤器中。用泵以 2ml/min 的流速输送金溶液流过过滤器。取滤液至塑料离心管并密封。用分光光度法测定滤液中金离子浓度，穿透点时金离子的吸附量为 90 mg/g，处理量为 3000 倍膜体积。

[0035] 实施例 12、

1、巯基聚偏氟乙烯膜吸附剂的制备方法：

1.1、制备膜吸附剂用的巯基 PVDF：A、称取 5g PVDF 树脂，加至 200 ml 的 20mol/L 的 KOH

溶液中,于 60℃ 搅拌 8 h,用去离子水将树脂洗至中性,40℃ 真空干燥后获得含碳碳双键的 PVDF 树脂;

B、然后称取 4g 上述树脂固体粉末,硫代乙酰胺 12g 溶于 200 ml N, N- 二甲基甲酰胺中,于 90℃ 充分搅拌反应 10 h,将反应液冷却至室温后,加入过量的无水甲醇,将硫基 PVDF 树脂析出。用去离子水和无水乙醇依次清洗多次干燥后备用。

[0036] 1. 2、制备硫基聚偏氟乙烯膜吸附剂:

a、配料:按照硫基 PVDF 树脂、N- 甲基吡咯烷酮质量比为 20: 80 的比例配置成铸膜液;

b、成膜:首先将铸膜液于 60℃ 充分搅拌 20 h。常温下真空脱泡 5h。将混合均匀的铸膜液在洁净的石英玻璃上刮涂成平板膜,浸入温度为 45℃ 的 100wt% 的乙醇浴中 2min,转移到 60℃ 的纯水浴中 20h 成膜;

c、获得膜吸附剂:将 b 步骤膜在 90℃ 的水浴中浸泡 24 后,再用无水乙醇溶液浸泡 24h,所得膜吸附剂的平均孔径 5  $\mu\text{m}$ ,厚度为 300  $\mu\text{m}$ 。

[0037] 2、废水中微量金的富集:

用氯金酸、氯化铜、氯化铁配制成含金离子浓度为 2mg/L,铜离子浓度为 500mg/L,铁离子浓度为 600mg/L 的溶液,用 1mol/L 的盐酸将 2mg/L 金溶液的 pH 调至 3。裁剪 3 片圆形直径为 2.5cm 的 2 中制得的硫基 PVDF 膜,叠加后至于直径为 2.5cm 的过滤器中。用泵以 1ml/min 的流速输送金溶液流过过滤器。取滤液至塑料离心管并密封。用分光光度法测定滤液中金离子浓度,穿透点时金离子的吸附量为 80 mg/g,处理量为 1800 倍膜体积。铜离子与铁离子的吸附量均为 0mg/g。

[0038] 申请人声明:本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围之内,即:本发明的权利要求保护范围不限于上述实施例。

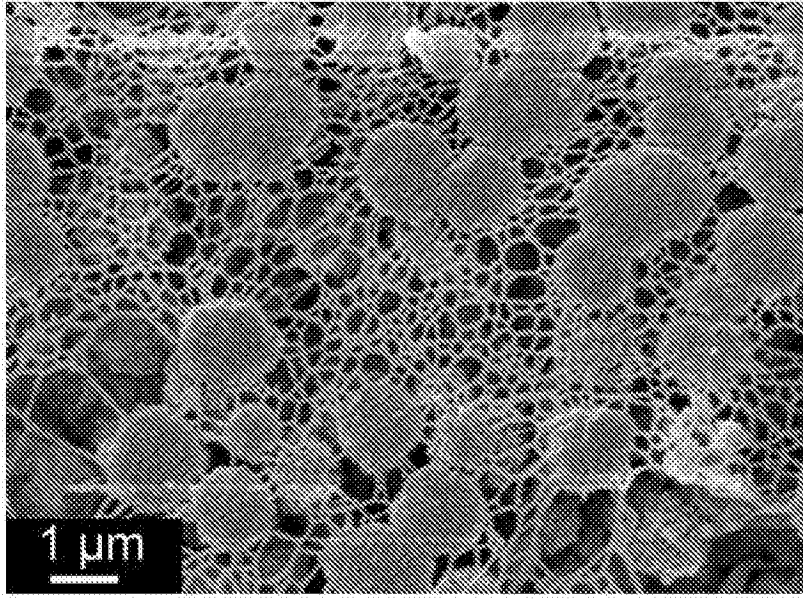


图 1

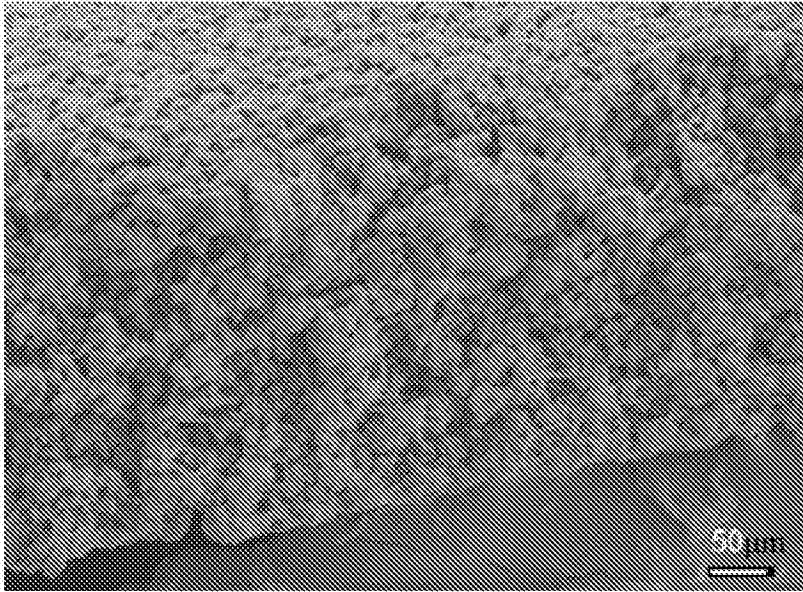


图 2

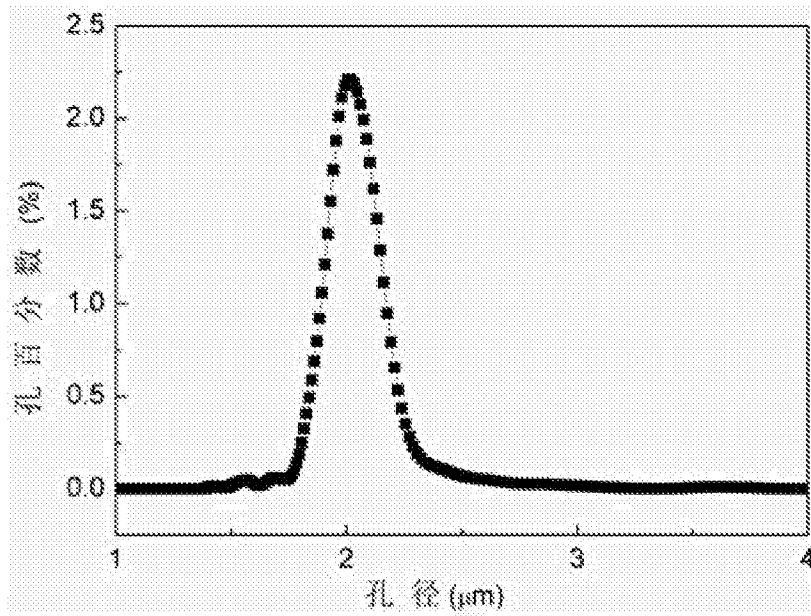


图 3

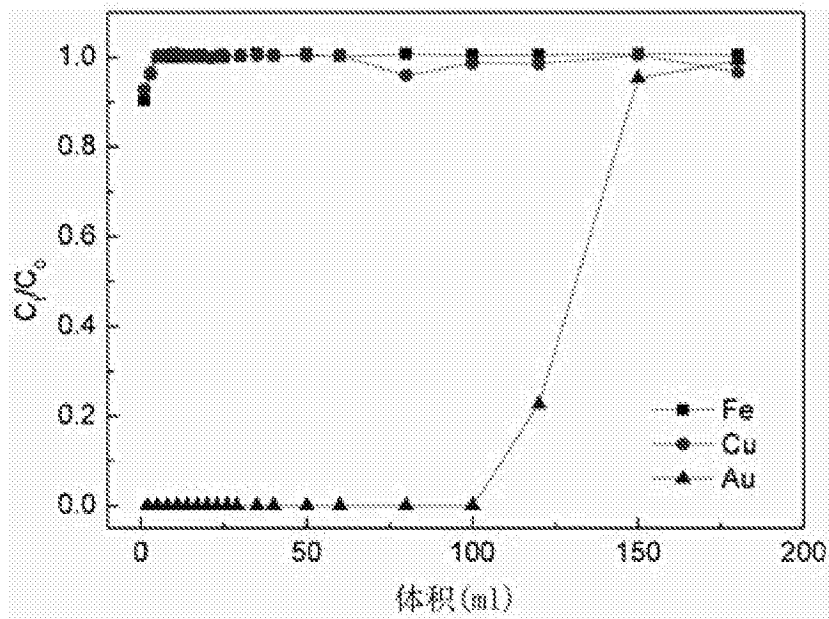


图 4