



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113145085 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 202110424023.5

C02F 101/22 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.20

(71) 申请人 湖南省林业科学院

地址 410018 湖南省长沙市韶山南路658号

(72) 发明人 李辉 邓佳钦 刘宇男 黄忠良

谭梦娇 吴子剑 张轩 覃晓莉

黄兢

(74) 专利代理机构 重庆市信立达专利代理事务

所(普通合伙) 50230

代理人 任苇

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

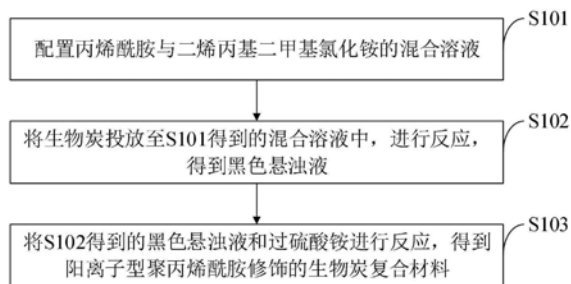
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于环境新材料技术领域,公开了一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料及其制备方法,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料包括生物炭,所述生物炭表面修饰有阳离子型聚丙烯酰胺;所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法包括:配置丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液;将生物炭投放至混合溶液中,进行反应,得到黑色悬浊液;将黑色悬浊液和过硫酸铵进行反应,得到阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料。本发明提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料具有表面带正电、吸附能力强、实际应用价值高等优点,能够用于吸附水体中带负电污染物,是一种极具前途的新型生物炭材料。



1. 一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,其特征在于,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料包括生物炭,所述生物炭表面修饰有阳离子型聚丙烯酰胺。

2. 一种如权利要求1所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法,其特征在于,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法包括:

步骤一,配置丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液;

步骤二,将生物炭投放至步骤一得到的混合溶液中,进行反应,得到黑色悬浊液;

步骤三,将步骤二得到的黑色悬浊液和过硫酸铵进行反应,得到阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料。

3. 如权利要求2所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法,其特征在于,步骤一中,所述丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液中丙烯酰胺与水的质量体积比为20g~40g:100mL,二烯丙基二甲基氯化铵与水的质量体积比为10~60g:100mL。

4. 如权利要求2所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述生物炭和混合溶液的质量体积比为10~20g:100mL,所述反应为向所述混合溶液通入100mL~200mL/min氮气并在50~60℃下以转速为100rpm~180rpm搅拌1h。

5. 如权利要求2所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,所述过硫酸铵与黑色悬浊液的质量体积比为1mg~20mg:100mL,所述反应为在50℃~60℃下以转速为100rpm~180rpm搅拌12h。

6. 一种如权利要求1所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用。

7. 如权利要求6所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用,其特征在于,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用方法,包括:将阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料与含带负电污染物的水体混合进行振荡处理,完成对水体中带负电污染物的吸附处理。

8. 如权利要求7所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用,其特征在于,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料与含带负电污染物的水体的质量体积比为0.5g~1.0g:1L。

9. 如权利要求7所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用,其特征在于,所述带负电污染物为铬,所述含带负电污染物的水体中带负电污染物的初始浓度为10mg/L~500mg/L。

10. 如权利要求7所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用,其特征在于,所述振荡处理的温度为20℃~30℃,所述振荡处理的转速为150rpm~200rpm,所述振荡处理的时间为0.5h~24h。

阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境新材料技术领域,尤其涉及一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,生物炭是生物质通过热化学转化获得的一种富碳固体材料,其具有芳香性,还含有大量的含氧官能团,例如:羟基、羧基、羰基、酯基、环氧基等多种基团。这些理化特性使生物炭具有pH缓冲性、亲/疏水性、表面电性和离子交换能力等特点。这些特点使生物炭被广泛应用于农业、能源以及环境治理等多个领域。近年来,已有不少研究以生物炭作为研究对象,探索了其对于各种污染物的吸附性能。大量的报道表明了生物炭可作为吸附剂用于去除水体中的重金属、有机物等污染物。根据现有研究,生物炭对污染物的吸附机理涉及多种机制的共同作用,包括物理吸附、络合作用和静电作用等。为了进一步提高生物炭的吸附性能,大量的生物炭改性技术应运而生。包括酸碱改性、氧化剂改性、金属化合物改性等。这些改性方法主要通过改变生物炭的孔隙结构、灰分和官能团种类及含量以加强物理吸附和络合等机制在吸附过程中的作用,从而提高生物炭的吸附性能。然而,针对生物炭静电作用强化的改性技术尚未见报道。由于生物炭表面带负电,吸附带正电的污染物时,静电引力会促进吸附的进行;吸附带负电的污染物时,静电斥力的存在则会使吸附受阻,影响生物炭对带负电污染物的吸附效果。因此,如何降低生物炭的表面负电性乃至获得一种表面带正电的生物炭材料,对于有效去除带负电污染物具有十分重要的意义。

[0003] 通过上述分析,现有技术存在的问题及缺陷为:生物炭表面带负电,吸附带负电污染物时,两者之间的静电斥力会阻碍吸附的进行,影响生物炭对带负电污染物的去除效果。现有改性技术主要通过改变生物炭灰分和官能团的含量及种类,改善生物炭的孔隙结构来提高其吸附性能。但是这些改性技术无法改变生物炭的表面带电性质。因此,现有改性技术无法大幅度提高生物炭对带负电污染物的去除效果。现有技术中关于制备表面带正电的生物炭材料的方案尚未见技术报道。

[0004] 解决以上问题及缺陷的难度为:生物炭的表面负电性与灰分、含氧官能团、极性基团等理化性质相关。通常,灰分、含氧官能团、极性基团含量越高,生物炭的表面负电荷越多。虽然,酸碱改性等技术可以降低生物炭的灰分含量,但是也会为生物炭引入新的含氧基团。由于含氧基团的增加有助于吸附性能的提升,现有的改性技术会通过各种改性试剂提高含氧基团含量,而不会针对性地降低含氧基团的含量。因此,现有改性技术不能降低生物炭的表面负电性。

[0005] 解决以上问题及缺陷的意义为:有利于提高生物炭对带负电污染物的吸附效果。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料及其制备方法。

[0007] 本发明是这样实现的,一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料包括生物炭,所述生物炭表面修饰有阳离子型聚丙烯酰胺。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种应用所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0009] 步骤一,配置丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液;

[0010] 步骤二,将生物炭投放至步骤一得到的混合溶液中,进行反应,得到黑色悬浊液;

[0011] 步骤三,将步骤二得到的黑色悬浊液和过硫酸铵进行反应,得到阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料。

[0012] 进一步,步骤一中,所述丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液中丙烯酰胺与水的质量体积比为(20g~40g):100mL,二烯丙基二甲基氯化铵与水的质量体积比为(10~60g):100mL。

[0013] 进一步,步骤二中,所述生物炭和混合溶液的质量体积比为(10~20)g:100mL,所述反应为向所述混合溶液通入(100mL~200mL)/min氮气并在50~60℃下以转速为100rpm~180rpm搅拌1h。

[0014] 进一步,步骤三中,所述过硫酸铵与黑色悬浊液的质量体积比为(1mg~20mg):100mL,所述反应为在50℃~60℃下以转速为100rpm~180rpm搅拌12h。

[0015] 丙烯酰胺为聚合物单体,二烯丙基二甲基氯化铵为阳离子单体。在一定浓度下与生物炭混合后,部分单体附着于生物炭上,通过加入适量的过硫酸铵使两种单体反应形成阳离子型聚丙烯酰胺。该过程由于生物炭的存在,阳离子型聚丙烯酰胺会附着于生物炭上,获得生物炭复合材料。

[0016] 本发明的另一目的在于提供一种所述的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用。

[0017] 进一步,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用方法,包括:

[0018] 将阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料与含带负电污染物的水体混合进行振荡处理,完成对水体中带负电污染物的吸附处理。

[0019] 进一步,所述阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料与含带负电污染物的水体的质量体积比为(0.5g~1.0g):1L。

[0020] 进一步,所述带负电污染物为铬,所述含带负电污染物的水体中带负电污染物的初始浓度为10mg/L~500mg/L。

[0021] 进一步,所述振荡处理的温度为20℃~30℃,所述振荡处理的转速为150rpm~200rpm,所述振荡处理的时间为0.5h~24h。

[0022] 结合上述的所有技术方案,本发明所具备的优点及积极效果为:本发明提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,包括生物炭,生物炭表面修饰有阳离子型聚丙烯酰胺。本发明中,阳离子型聚丙烯酰胺的分子链上带有正电荷基团,具有很强的电性中和作用,其分子量可达百万甚至千万以上,故其也拥有很强的吸附架桥作用,将丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵反应制备阳离子型聚丙烯酰胺,用于修饰生物炭,有利于改变吸附材

料的表面带电性质,提供含氮基团,提高吸附能力,拓展生物炭材料在处理收到污染的水体方面的应用。本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料具有表面带正电、吸附能力强、实际应用价值高等优点,能够用于吸附水体中带负电污染物,是一种极具前途的新型生物炭材料。

[0023] 本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料中,由于阳离子型聚丙烯酰胺的修饰,改变了生物炭的表面带电性质,生物炭表面于阳离子型聚丙烯酰胺的含量越高,生物炭表面的正电性越强,与带负电污染物之间的静电引力越强,因而对带负电污染物的吸附去除效果越好。

[0024] 本发明还提供了一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法,以丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵为原料,过硫酸铵作为引发剂制备阳离子型聚丙烯酰胺并通过物理吸附和化学作用修饰在生物炭表面,具体为将生物炭投放到丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液中,通入氮气除氧,随后加入过硫酸铵进行反应,生成阳离子型聚丙烯酰胺,并负载于生物炭表面。可见,本发明制备方法具有工艺简单、容易操作、反应条件温和易控、成本低廉、耗时短等优点,适于连续大规模批量生产,便于工业化利用。

[0025] 本发明还提供了一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中带负电污染物中的应用,通过将阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合与带负电污染物混合进行振荡处理,即可实现对水体中带负电污染物的吸附处理。以含铬的水体为例,本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料对水体中的铬具有较强的吸附能力,当水体中铬的初始浓度为100mg/L时,吸附量相比原始生物炭提高了149.79%。本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料对水体中带负电污染物的吸附去除效果显著,适合受污染水体的修复,能实现对带负电污染物的有效去除,在治理受污染水体方面具有较高的应用价值,有着广泛的应用前景。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对本发明实施例中所需要使用的附图做简单的介绍,显而易见地,下面所描述的附图仅仅是本发明的一些实施例,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这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1是本发明实施例提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法流程图。

[0028] 图2是本发明实施例1制得的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的SEM图。

具体实施方式

[0029] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0030] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料及其制备方法,下面结合附图对本发明作详细的描述。

[0031] 本发明实施例提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料包括生物炭,所述生物炭表面修饰有阳离子型聚丙烯酰胺。

[0032] 如图1所示,本发明实施例提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0033] S101,配置丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液;

[0034] S102,将生物炭投放至S101得到的混合溶液中,进行反应,得到黑色悬浊液;

[0035] S103,将S102得到的黑色悬浊液和过硫酸铵进行反应,得到阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料。

[0036] 本发明提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法业内的普通技术人员还可以采用其他的步骤实施,图1的本发明提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法仅仅是一个具体实施例而已。

[0037] 以下实施例中所采用的原始生物炭为自制,其余材料和仪器均为市售。本发明的实施例中,若无特别说明,所采用的工艺为常规工艺,所采用的设备为常规设备,且所得数据均是三次以上试验的平均值。

[0038] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的描述。

[0039] 实施例1

[0040] 本发明实施例提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,包括油茶果壳生物炭,油茶果壳生物炭表面修饰有阳离子型聚丙烯酰胺。

[0041] 本发明实施例提供的上述实施例中的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1)将油茶果壳用去离子水清洗,然后在80℃下烘干24小时,将烘干后的油茶果壳破碎过筛(0.15mm~0.25mm),随后放入管式炉中热解烧制,热解过程中保持管式炉的石英管密封,同时向管内以200mL/min的流速通入N₂,以此来保持整个热解过程的厌氧条件,管式炉的升温程序设定为:从室温以3℃/min的升温速率加热上升到550℃,并在此温度条件下持续热解2小时,然后开始自然降温过程,在降温过程中保持N₂以相同流速持续通入,冷却到室温后取出即得到原始生物炭,将生物炭过筛得到生物炭粉末(0.15mm~0.25mm)。

[0043] (2)配置丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的混合溶液100mL,丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的质量比为30g:15g;

[0044] (3)将15g生物炭投放至步骤(2)中的混合溶液中,向溶液中以100mL/min的流速通入N₂,在60℃下以转速为100rpm搅拌1小时,得到黑色悬浊液;

[0045] (4)将5mg过硫酸铵加入到步骤(3)中的黑色悬浊液中,在60℃下以转速为100rpm搅拌12小时,过滤收集固体,将固体烘干,得到阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料。

[0046] 本发明实施例1中制得的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,其外观呈黑色粉体。将本发明实施例1中制得的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料放到扫描电子显微镜下观察,结果如图2所示。图2为本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料的SEM图。

[0047] 实施例2

[0048] 本发明实施例提供的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在吸附水体中

带负电污染物中的应用,具体为在吸附水体中铬中的应用,包括以下步骤:

[0049] 按照阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料与水体(含铬水溶液)的质量体积比为1g:1L,称取两份实施例1制备的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,分别加入浓度为20mg/L和100mg/L的含铬水溶液(该溶液的体积为100mL)中,混合均匀,于转速为180rpm、温度为25℃下进行恒温振荡处理24h,完成对含铬水溶液的处理。振荡处理结束后,静置沉淀,取上清液用ICP-OES测定铬的浓度,并以此计算出阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料对铬的吸附量,结果如表1所示。

[0050] 以未经修饰的原始生物炭作为对照,在相同的条件下用于吸附水体中的铬。原始生物炭对铬的吸附量,结果如表1所示。

[0051] 表1不同材料对水体中铬的吸附量

[0052]	铬的初始浓度 (mg/L)	20	100
	原始生物炭 (mg/g)	11.65	26.61
	阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料 (mg/g)	18.78	66.47

[0053] 由表1的结果可知,与原始生物炭相比,本发明实施例1制备的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料对水溶液中铬的吸附能力明显增加。本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,当铬的初始浓度为100mg/L时,对水体中铬的吸附量相比原始生物炭提高了149.79%,说明本发明中将阳离子型聚丙烯酰胺修饰在生物炭表面对提高生物炭吸附带负电污染物的能力有明显的增强作用。

[0054] 实施例3

[0055] 按照阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料与水体(含铬水溶液)的质量体积比为1g:1L,称取两份实施例1制备的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料,加入浓度为10mg/L的含铬水溶液(该溶液的体积为100mL)中,混合均匀,于转速为180rpm、温度为25℃下进行恒温振荡处理,并计时。分别在1小时、2小时和4小时取样测定铬的浓度,并以此计算出阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料对铬的吸附量,结果如表2所示。

[0056] 以未经修饰的原始生物炭作为对照,在相同的条件下用于吸附水体中的铬。原始生物炭对铬的去除率,结果如表2所示。

[0057] 表2不同材料对水体中铬的去除速率

[0058]	取样时间 (小时)	1	2	4
	原始生物炭 (%)	22.8	45.2	58.1
	阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料 (%)	72.7	99.4	99.7

[0059] 由表2的结果可知,与原始生物炭相比,本发明实施例1制备的阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料对水溶液中铬的吸附速率明显提升。当铬的初始浓度为10mg/L时,本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料在2小时内完成吸附,去除率高达99%以上。相比原始生物炭,经历4个小时的吸附,对铬的去除率不到60%。说明本发明中将阳离子型聚丙烯酰胺修饰在生物炭表面不仅提高了生物炭对带负电污染物的去除量也提高了去除速率。

[0060] 本发明中将阳离子型聚丙烯酰胺用于修饰碳纳米管有利于提高吸附材料的吸附能力,拓展生物炭材料在受到污染的水体中的应用。本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料具有结构稳定、吸附能力强、实际应用价值高等优点,是一种极具前途的新型生物炭材料。本发明阳离子型聚丙烯酰胺修饰的生物炭复合材料对水体中带负电污染物的吸附去除效果显著,适合受污染水体的修复,在治理受污染水体方面具有较高的应用价值,有着广泛的应用前景。

[0061] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

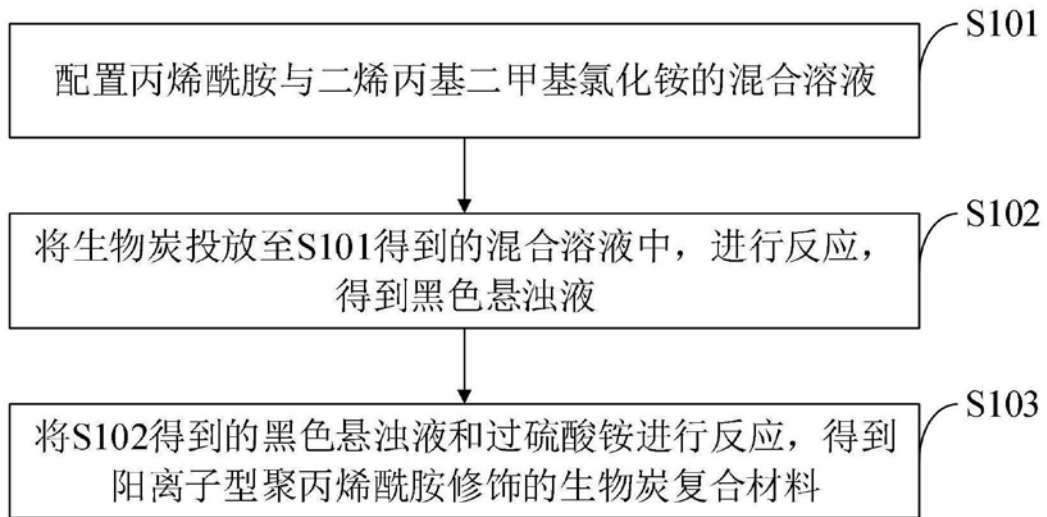


图1

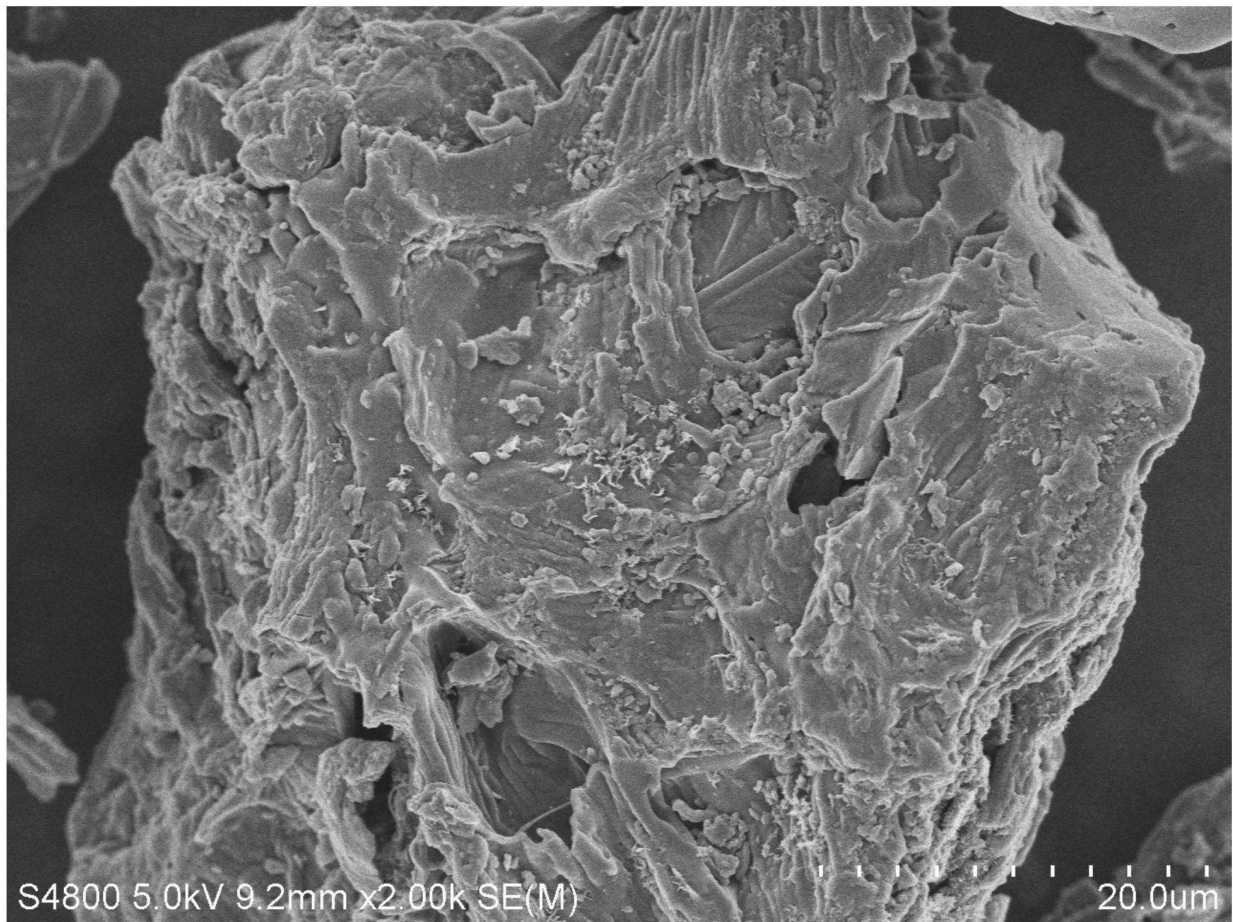


图2