



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110124616 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 201910459190.6

B01J 20/28 (2006.01)

(22) 申请日 2019.05.29

B01J 20/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09K 17/02 (2006.01)

申请公布号 CN 110124616 A

C02F 1/28 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.08.16

B01D 53/02 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

(73) 专利权人 贵州省材料产业技术研究院

(56) 对比文件

地址 550014 贵州省贵阳市白云区白金大道3491号贵州科学城材料2号楼

CN 102489296 A, 2012.06.13

道3491号贵州科学城材料2号楼

CN 108554375 A, 2018.09.21

专利权人 贵州欧博高科环保科技有限公司

CN 108940192 A, 2018.12.07

中国科学院地球化学研究所

CN 103949214 A, 2014.07.30

(72) 发明人 徐国敏 张兵兵 薛斌 杨照

Hongbo Li et al..Mechanisms of metal sorption by biochars:Biochar characteristics and modifications.《Chemosphere》.2017,第466-478页.

张华 黄国培 陆永兴 滕东晔

(74) 专利代理机构 北京格旭知识产权代理事务所(普通合伙) 11443

专利代理师 雒纯丹

审查员 刘志芳

(51) Int.Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

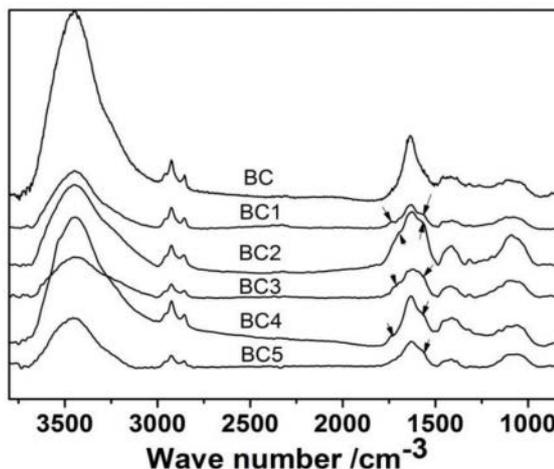
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种改性生物炭及其改性方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及改性生物炭制备和应用技术领域,特别涉及一种利用超临界二氧化碳改性生物炭的方法、材料及应用。本发明提供了一种利用超临界二氧化碳改性生物炭的方法,将生物炭置于超临界二氧化碳反应釜中反应,即可得到利用超临界二氧化碳改性的生物炭。该方法简单、环境友好、成本低廉,易于实现工业化推广应用。所制备的改性生物炭具有较大的比表面积和较高的孔容积,并且生物炭的表面官能团丰富,能有效去除水溶液中的重金属离子。



1. 一种超临界二氧化碳改性生物炭在土壤改良、水体治理和/或大气治理中去除重金属离子的应用,其特征在于,所述超临界二氧化碳改性生物炭由如下步骤制备得到:将生物炭置于超临界二氧化碳中反应,得到利用超临界二氧化碳改性的生物炭;其中,所述反应的反应温度为40-50℃,反应压力为7.4-30MPa,反应的搅拌转速为100-200r/min;

所述重金属离子为汞离子、镉离子和/或铅离子。

2. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述反应的搅拌转速为120-180r/min。

3. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述反应的搅拌转速为170-180r/min。

4. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述反应的反应压力为 10-20MPa。

5. 根据权利要求2所述的应用,其中,所述反应的反应压力为10-15MPa。

6. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述反应的反应时间为2-5小时。

7. 根据权利要求2所述的应用,其中,所述反应的反应时间为2-5小时。

8. 根据权利要求4所述的应用,其中,所述反应的反应时间为2-5小时。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的应用,其中,所述生物炭选自烟杆生物炭、秸秆类生物炭、壳类生物炭、木质类生物炭、松塔生物炭和稻壳生物炭中的一种或两种以上。

10. 根据权利要求1-8中任一项所述的应用,其中,所述生物炭为烟杆生物炭和/或稻壳生物炭。

11. 根据权利要求1-8中任一项所述的应用,其中,所述生物炭为烟杆生物炭。

12. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述改性生物炭对汞离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 0.67\%$,对镉离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 1.69\%$,对铅离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 1.63\%$ 。

13. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述改性生物炭对汞离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 3.68\%$,对镉离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 6.40\%$,对铅离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 20.81\%$ 。

14. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述生物炭为烟杆生物炭,改性烟杆生物炭对汞离子的饱和吸附量 $\geq 414.15\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对镉离子的饱和吸附量 $\geq 210.18\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对铅离子的饱和吸附量 $\geq 102.74\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

15. 根据权利要求1所述的应用,其中,改性烟杆生物炭对汞离子的饱和吸附量 $\geq 422.47\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对镉离子的饱和吸附量 $\geq 217.18\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对铅离子的饱和吸附量 $\geq 119.17\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

一种改性生物炭及其改性方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及改性生物炭制备和应用技术领域,特别涉及一种利用超临界二氧化碳改性生物炭的方法、材料及应用。

背景技术

[0002] 生物炭作为一种环境修复新型材料近年来受到人们的广泛关注,但由于生物炭本身孔结构发展不完全,缺乏有效的官能团,所以其比表面积和表面吸附位点非常有限,吸附性能和吸附稳定性受到极大的限制,难以满足越来越高的应用要求,因此对生物炭进行改性成为当今研究的热点,具有重要的现实意义。

[0003] 当前对生物炭改性的方法主要通过表面强酸刻蚀,表面接枝改性,金属离子负载等方式实现。

[0004] 中国专利CN103506077 A公布了一种改性生物炭的制备方法,该方法是利用浓硫酸和浓硝酸的硝化作用将生物炭先氧化,然后再加入还原剂还原得到一种吸附性能良好、稳定性高的氨基修饰改性生物炭。

[0005] 中国专利CN 107459992 A公布了一种巯基-磺基改性生物炭的制备方法及其改性生物炭。该方法是先将生物炭加到巯基溶液中,加热搅拌,抽滤烘干后得到巯基改性生物炭;然后将巯基改性生物炭加入到磺基溶液中,加热搅拌并用超声分散,抽滤烘干后得到磺基改性生物炭。

[0006] 中国专利CN 106925221 A公布了生物炭胺硫双基团改性方法,该方法将生物炭进行硝酸酸化氧化后,加入甲醛作为催化剂,然后加入多胺物质反应得到表面基团丰富、比表面积高、孔容大的氨基改性生物炭。

[0007] 综上所述,目前生物炭表面性质的方法多为溶液法,均需用到强酸、强碱等化学危险品,易于产生二次污染,难于规模化推广应用。

发明内容

[0008] 针对目前现有技术中存在的技术问题,开发一种工艺简单,环境友好,成本低廉,易于实现规模化推广应用的改性生物炭及其制备方法十分迫切。

[0009] 本发明人为解决上述技术问题发现,超临界二氧化碳($Sc-CO_2$)是一种具有类似液体密度和类似气体低粘度的流体,是一种无毒且对环境无害的反应介质,对许多固体物质具有溶解性,且这种溶解性可以随操作温度和压力进行调节。在改性生物炭制备过程中引入 $Sc-CO_2$ 流体,利用其优异的溶解性,进入生物炭微孔中,并通过快速泄压的过程将生物炭的微孔撑开或撑大,提高其比表面积和孔容积,利用 CO_2 活化特性,增加生物炭的表面官能团含量,提高生物炭的吸附活性位点。因此,将 $Sc-CO_2$ 流体技术引入改性生物炭的制备中可以解决改性生物炭存在的技术问题。

[0010] 本发明解决的技术问题是:提供一种提高生物炭比表面积、孔容积和表面活性位点的生物炭改性的方法,该方法不需要有机溶剂、强酸和强碱,工艺简单,环境友好,成本低

廉,易于实现规模化推广应用,以克服现有技术的不足。

[0011] 具体来说,本发明提出了如下技术方案:

[0012] 本发明提供了一种利用超临界二氧化碳改性生物炭的方法,其将生物炭置于超临界二氧化碳中反应,反应后即得到利用超临界二氧化碳改性的生物炭。

[0013] 优选的,其中,所述反应的反应温度为31.3-70℃,优选为40-60℃,进一步优选为40-50℃。

[0014] 优选的,其中,所述反应的搅拌转速为100-200r/min,优选为120-180r/min,进一步优选为170-180r/min。

[0015] 优选的,其中,所述反应的反应压力为7.4-30Mpa,优选为10-20Mpa,进一步优选为10-15Mpa。

[0016] 优选的,其中,所述反应的反应时间为1-5小时,优选为1-3小时,进一步优选为1-2小时。

[0017] 优选的,其中,所述生物炭选自烟杆生物炭、秸秆类生物炭、壳类生物炭、木质类生物炭、松塔生物炭和稻壳生物炭中的一种或两种以上,优选为烟杆生物炭和/或稻壳生物炭,进一步优选为烟杆生物炭。

[0018] 本发明还提供了一种改性生物炭,其采用上述的方法制备得到。

[0019] 本发明还提供了上述改性生物炭在土壤改良、水体治理和/或大气治理中的应用,优选为水体治理。

[0020] 优选的,所述水体治理优选为去除水体中的重金属离子,所述重金属离子优选为汞离子、镉离子和/或铅离子。

[0021] 优选的,所述改性生物炭对汞离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 0.67\%$,对镉离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 1.69\%$,对铅离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 1.63\%$;

[0022] 进一步优选为,所述改性生物炭对汞离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 3.68\%$,对镉离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 6.40\%$,对铅离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 20.81\%$ 。

[0023] 优选的,所述生物炭为烟杆生物炭,改性烟杆生物炭对汞离子的饱和吸附量 $\geq 414.15\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对镉离子的饱和吸附量 $\geq 210.18\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对铅离子的饱和吸附量 $\geq 102.74\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0024] 进一步优选为,改性烟杆生物炭对汞离子的饱和吸附量 $\geq 422.47\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对镉离子的饱和吸附量 $\geq 217.18\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对铅离子的饱和吸附量 $\geq 119.17\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0025] 本发明的有益效果包括:

[0026] 本发明所采用的Sc-CO₂流体技术不仅能够调控生物炭的微孔形态结构,提高生物炭的比表面积和孔容积,且其中的CO₂能够活化生物炭,增加生物炭表面官能团和吸附活性位点,提高生物炭的吸附容量。该方法简单、环境友好、成本低廉,易于实现工业化推广应用。所制备的改性生物炭具有较大的比表面积和较高的孔容积,并且生物炭的表面官能团丰富,能有效去除水溶液中的重金属离子。

[0027] 下面结合附图和各个具体实施方式,对本发明及其有益技术效果进行详细说明。

附图说明

[0028] 图1-a为Sc-CO₂改性前生物炭的SEM照片;

- [0029] 图1-b为Sc-CO₂改性后生物炭的SEM照片；
[0030] 图1-c为Sc-CO₂改性后生物炭的表面局部放大SEM照片；
[0031] 图2为改性前后生物炭的FT-IR图谱；

具体实施方式

[0032] 如上所述,本发明的目的在于克服现有技术的缺陷,提供一种提高生物炭比表面积、孔容积和表面活性位点的生物炭改性方法,该方法不需要有机溶剂、强酸和强碱,工艺简单,环境友好,成本低廉,易于实现规模化推广应用。

[0033] 本发明的利用超临界二氧化碳改性生物炭的方法适用市面上大多数生物炭都,包括但不限于烟杆生物炭、秸秆类生物炭、壳类生物炭、木质类生物炭、松塔生物炭、稻壳生物炭。

[0034] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现,包括:

[0035] 本发明提供了一种利用超临界二氧化碳改性生物炭的方法,其将生物炭置于超临界二氧化碳中反应,反应后即得到利用超临界二氧化碳改性的生物炭。

[0036] 优选的,其中,所述反应的反应温度为31.3-70℃,优选为40-60℃,进一步优选为40-50℃。

[0037] 优选的,其中,所述反应的搅拌转速为100-200r/min,优选为120-180r/min,进一步优选为170-180r/min。

[0038] 优选的,其中,所述反应的反应压力为7.4-30Mpa,优选为10-20Mpa,进一步优选为10-15Mpa。

[0039] 优选的,其中,所述反应的反应时间为1-5小时,优选为1-3小时,进一步优选为1-2小时。

[0040] 优选的,其中,所述生物炭选自烟杆生物炭、秸秆类生物炭、壳类生物炭、木质类生物炭、松塔生物炭和稻壳生物炭中的一种或两种以上,优选为烟杆生物炭和/或稻壳生物炭,进一步优选为烟杆生物炭。

[0041] 优选的,所述反应在反应釜中反应后还包括用去离子水洗涤和干燥的过程。

[0042] 本发明还提供了一种改性生物炭,其采用上述的方法制备得到。

[0043] 本发明还提供了上述改性生物炭在土壤改良、水体治理和/或大气治理中的应用,优选为水体治理。

[0044] 优选的,所述水体治理优选为去除水体中的重金属离子,所述重金属离子优选为汞离子、镉离子和/或铅离子。

[0045] 优选的,所述改性生物炭对汞离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 0.67\%$,对镉离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 1.69\%$,对铅离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 1.63\%$;

[0046] 进一步优选为,所述改性生物炭对汞离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 3.68\%$,对镉离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 6.40\%$,对铅离子的饱和吸附量的提高率 $\geq 20.81\%$ 。

[0047] 优选的,所述生物炭为烟杆生物炭,改性烟杆生物炭对汞离子的饱和吸附量 $\geq 414.15\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对镉离子的饱和吸附量 $\geq 210.18\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对铅离子的饱和吸附量 $\geq 102.74\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0048] 进一步优选为,改性烟杆生物炭对汞离子的饱和吸附量 $\geq 422.47\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对镉离

子的饱和吸附量 $\geq 217.18\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对铅离子的饱和吸附量 $\geq 119.17\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0049] 超临界二氧化碳具有类似液体密度和类似气体低粘度的特性,使二氧化碳分子有效渗入生物炭微孔中,利用卸压时二氧化碳分子的快速膨胀改变生物炭的微孔形态结构,提高生物炭的比表面积,孔容积增大,表面官能团增多。二氧化碳的超临界温度条件为 31.06°C ;超临界压力条件为 7.38Mpa 。

[0050] 下面实施例和对比例中所用到各试剂和仪器来源如下:

[0051] 表1实施例和对比例所用原料和仪器

	试剂/仪器	型号/纯度	厂家
[0052]	烟杆生物炭		贵州时科金年生物科技有限公司
	稻壳生物炭		贵州时科金年生物科技有限公司
	Sc-CO ₂ 反应釜	GSH	泰兴市兴建化工机械有限公司
[0053]	真空干燥箱	台式真空干燥箱 DZF-6020	无锡玛瑞特科技有限公司
	DMA-80 测汞仪	DMA-80	北京莱伯泰科仪器股份有限公司
	原子吸收光谱仪	WFX-210	北京北分瑞利
	SEM 电镜	FEG250	美国 FEI 公司
	红外光谱仪	NEXUS 570	美国 Nicolet

[0054] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0055] 实施例1

[0056] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为 $120\text{r}/\text{min}$ 、温度为 40°C 、压力为 20MPa 的条件下反应1小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为 80°C 的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC1。

[0057] 实施例2

[0058] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为 $150\text{r}/\text{min}$ 、温度为 40°C 、压力为 20MPa 的条件下反应5小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为 80°C 的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC2。

[0059] 实施例3

[0060] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为 $180\text{r}/\text{min}$ 、温度为 40°C 、压力为 20MPa 的条件下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为 80°C 的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC3。

[0061] 实施例4

[0062] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为 $180\text{r}/\text{min}$ 、温度为 40°C 、压力为 10MPa 的条件下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为 80°C 的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC4。

[0063] 实施例5

[0064] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为 $180\text{r}/\text{min}$ 、温度为 50°C 、压力为 20MPa 的条件下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为 80°C

的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC5。

[0065] 实施例6

[0066] 将50g稻壳生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为180r/min、温度为40℃、压力为10MPa的条件下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为80℃的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭RBC6。

[0067] 实施例7

[0068] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为80r/min、温度为40℃、压力为10MPa的条件下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为80℃的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC7。

[0069] 对比例1

[0070] 所选用烟杆生物炭(BC)的比表面积为115.095m²/g,孔容积0.097cm³/g,孔径为15.483。

[0071] 所选用的稻壳生物炭(RBC)的比表面积为62.605m²/g,孔容积0.098cm³/g,孔径15.499。

[0072] 对比例2

[0073] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为180r/min、温度为20℃、压力为10MPa的条件下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为80℃的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC8。

[0074] 对比例3

[0075] 将50g烟杆生物炭加入到Sc-CO₂反应釜中,在搅拌速度为180r/min、温度为40℃、压力为5MPa的条件下反应2小时后取出反应物,用去离子水反复洗涤3次后,在温度为80℃的真空干燥箱干燥12小时后得到改性生物炭BC9。

[0076] 经测定,改性后的实施例和对比例中的生物炭的结构参数如下表所示。

[0077] 表2改性生物炭的结构参数

	样品名称	比表面积/ m ² /g	孔容积/ cm ³ /g	孔径
	RBC	62.605	0.098	15.499
	BC	115.095	0.097	15.483
	BC1	117.757	0.099	15.485
	BC2	128.428	0.154	16.227
[0078]	BC3	152.375	0.2842	21.765
	BC4	204.822	0.3142	24.943
	BC5	195.254	0.2972	24.022
	RBC6	96.363	0.149	18.485
	BC7	116.221	0.098	15.484
	BC8	115.128	0.097	15.483
	BC9	115.330	0.097	15.483

[0079] 图1和图2分别为实施例4改性前后烟杆生物炭SEM照片和红外图谱,表2为改性生物炭的结构参数。由图1可知,经Sc-CO₂改性后,烟杆生物炭中部分微孔被Sc-CO₂流体破坏,细胞壁微孔明显增多,同时表面形成许多表面微结构,故其比表面积和孔容积均增大(见表2)。

[0080] 此外,由图2可知,改性生物炭表面官能团相对改性前增加了1700cm⁻¹附近和1569cm⁻¹附近芳基羧基的C=O伸缩振动吸收峰,说明其表面官能团相对改性前明显增加。

[0081] 应用例

[0082] 将实施例和对比例中制备得到的改性生物炭用于吸附水体中浓度为500μg/L的汞离子、镉离子、铅离子,采用DMA-80测汞仪、原子吸收光谱仪测试吸附平衡时水溶液中汞离子、镉离子、铅离子的浓度,并计算饱和吸附量,结果如表3所示。由表3可知,改性生物炭对水体中汞离子、镉离子、铅离子的饱和吸附量(Q₀)相对于未改性生物炭分别提高了0.67-14.75%、1.60-51.99%、1.63-71.99%。

[0083] 表3改性生物炭对水体中重金属离子的饱和吸附量

样品名称	Hg 离子 $Q_0/(mg \cdot g^{-1})$	Hg 离子 Q_0 提高率	Cd 离子 $Q_0/(mg \cdot g^{-1})$	Cd 离子 Q_0 提高率	Pb 离子 $Q_0/(mg \cdot g^{-1})$	Pb 离子 Q_0 提高率
BC	407.47		204.11		98.64	
RBC	183.48		116.34		48.62	
BC1	422.47	3.68%	217.18	6.40%	119.17	20.81%
BC2	433.86	6.48%	245.18	20.12%	142.29	44.25%
[0084] BC3	449.14	10.23%	268.40	31.50%	148.80	50.85%
BC4	456.52	12.04%	303.66	48.77%	168.58	70.90%
BC5	467.57	14.75%	290.49	42.32%	168.39	70.71%
RBC6	202.75	10.50%	176.83	51.99%	83.62	71.99%
BC7	414.15	1.64%	210.18	2.97%	102.74	4.15%
BC8	410.22	0.67%	207.37	1.60%	100.25	1.63%
BC9	412.38	1.20%	208.56	2.18%	100.44	1.82%

[0085] 由上表可知,经过改性后的生物炭,由于比表面积和孔容积均增大,C=O官能团的增加使改性活性炭表面增加了吸附活性位点,进而提高了改性生物炭对金属离子的吸附作用。

[0086] 以上所述内容仅为本发明构思下的基本说明,而依据本发明的技术方案所作的任何等效变换,均应属于本发明的保护范围。

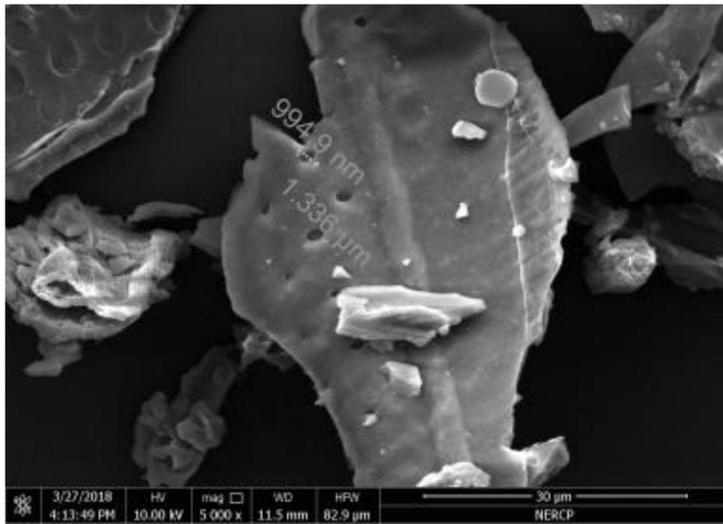


图1-a

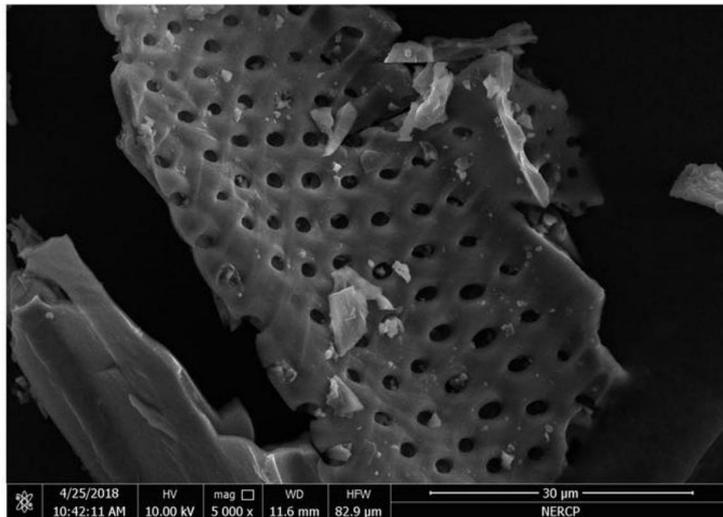


图1-b

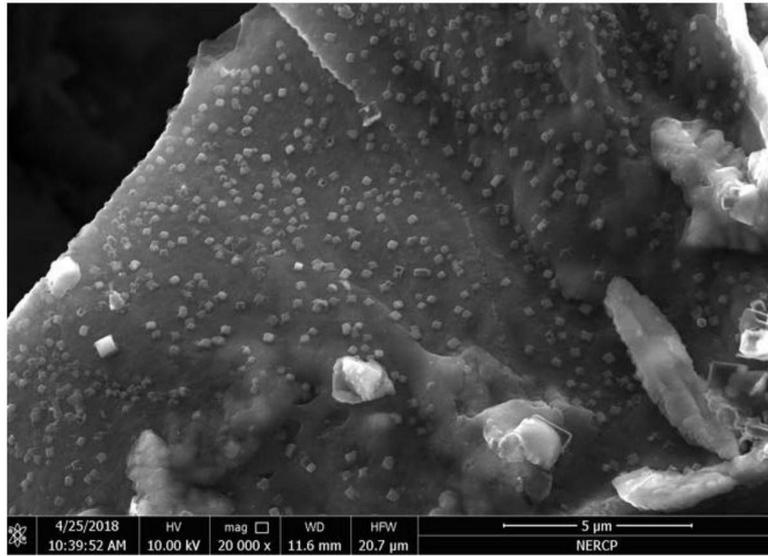


图1-c

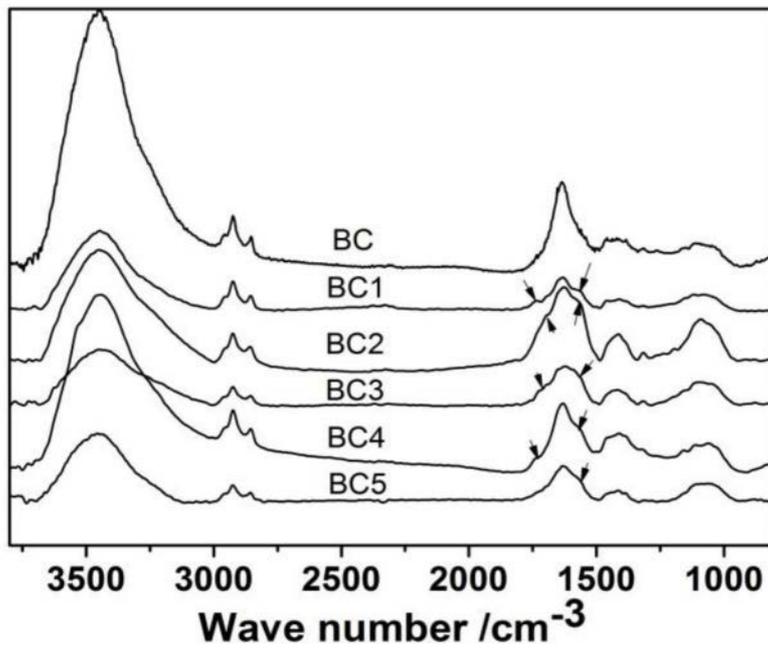


图2