



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110605095 A

(43)申请公布日 2019.12.24

(21)申请号 201910271999.6

(22)申请日 2019.04.04

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 李心清 黄一敏 雪莉 D·明特尔

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所 52100

代理人 张行超

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 101/10(2006.01)

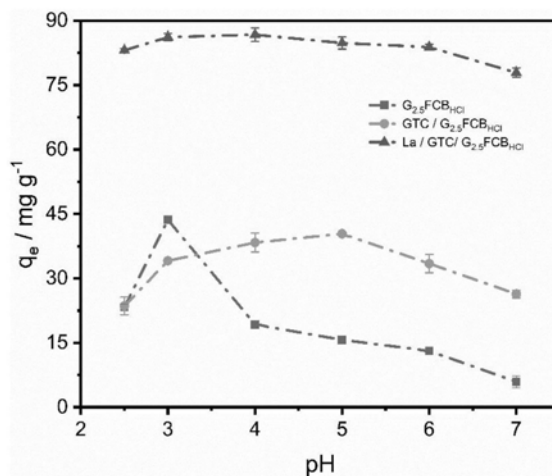
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种水体污染物吸附材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种水体污染物吸附材料及其制备方法。本发明公开了一种以黑炭或生物炭为支撑材料、以次加载季铵盐和镧的技术方法用以解决水环境中阴离子污染物的去除难题。其特征在于：(1)利用生物质废弃物或其衍生物为原料，通过碳化过程制备黑炭或生物炭；(2)利用先酸后碱法在生物炭上加载壳聚糖；(3)对壳聚糖上的氨基进行保护；(4)对氨基保护后的壳聚糖进行交联；(5)对交联后的壳聚糖进行氨基释放；(6)对氨基释放后的生物炭壳聚糖复合体加载季铵盐；(7)对加载了季铵盐的生物炭壳聚糖复合体加载镧。上述技术方案所得的生物炭改性产品具有去除污染物能力强、速度快、下限浓度低、适用酸碱范围宽、不受温度影响等特点，为水环境中阴离子形态污染物的去除提供了一条新途径。



1. 一种水体污染物吸附材料,其特征在于:所述的吸附材料为镧、季铵盐和壳聚糖改性碳化物La/GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>。

2. 如权利要求1所述的一种水体污染物吸附材料的制备方法,其特征在于:包含以下步骤:

(1) 将碳化物研磨,再用稀盐酸去除灰分;然后水洗、过滤和干燥;

(2) 先用稀酸溶液溶解壳聚糖,再与干燥后的碳化物反应,然后将产物pH调成碱性;经充分反应后用蒸馏水清洗、过滤、干燥,得产物为碳化物基壳聚糖CB;

(3) 将CB与过量甲醛溶液混合,充分反应后用蒸馏水清洗、过滤,得产物为胺基保护的碳化物基壳聚糖FCB;

(4) 将FCB转移至水溶液中,调节pH至9以上,与戊二醛溶液混合,充分反应后用蒸馏水清洗、过滤,得产物为经过交联的碳化物基壳聚糖GFCB;

(5) 过滤后的GFCB溶液与稀盐酸反应,充分反应后水洗过滤,过滤后再加入碱性溶液,室温下充分反应后再次水洗,得产物为酸洗交联碳化物基壳聚糖GFCB<sub>HCl</sub>;

(6) 将GFCB<sub>HCl</sub>的水溶液进行超声处理,然后加热至40-60℃,再缓慢加入过量季铵盐,充分反应后,用水洗过滤样品,烘干,得产物为季铵盐改性碳化物基壳聚糖GTC/GFCB<sub>HCl</sub>;

(7) 在40-60℃条件下,向上述GTC/GFCB<sub>HCl</sub>的水溶液中缓慢加入镧的溶液,然后用碱性溶液调节pH值至碱性,充分反应后再进行水洗、过滤和干燥,得产物为镧、季铵盐和壳聚糖改性碳化物La/GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>。

3. 根据权利要求2所述的一种水体污染物吸附材料的制备方法,其特征在于:所述的碳化物是将生物质废弃物或生物质废弃物的衍生物或其他形式的有机物质碳化而成。

4. 根据权利要求1所述的一种水体污染物吸附材料,其特征在于:所述的碳化物与壳聚糖质量比为1:1-1:10。

5. 根据权利要求2所述的一种水体污染物吸附材料的制备方法,其特征在于:所述的壳聚糖改性碳化物FCB与戊二醛的质量比为13:1-17:1。

## 一种水体污染物吸附材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环境污染物去除剂的生产 and 合成方法,特别涉及一种黑炭或生物炭改性方法。

### 背景技术

[0002] 水体富营养化和重金属污染是当今人类面临的重大环境问题。无论污染物初始排放的化学形态,通过在环境中的迁移和转化,大多都以离子的形式存在于环境之中,对环境的影响也通过离子形态产生。如营养元素N和P被释放到水环境中之后,最终将分别转化为硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )和磷酸根( $\text{PO}_4^{3-}$ ),并以此形态被藻类利用造成水体富营养化。再如重金属元素Cr被释放到水环境中后最终被转化为铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )并由此形态产生重金属的环境危害。这种离子形式污染物的共同特点是易溶于水,不易从水环境中去除。对可转化成气态形式的污染物如 $\text{NO}_3^-$ ,常用的去除方法是用还原法将其转化为气态物质 $\text{N}_2$ 排放到大气中,从而将其从水环境中去除。但这种还原过程耗能高,同时会产生伴生环境问题。如 $\text{NO}_3^-$ 转化为 $\text{N}_2$ 过程中会释放大量温室气体 $\text{N}_2\text{O}$ ,后者的增温潜势是 $\text{CO}_2$ 的300倍左右。对不能转化为气态形式的离子污染物,如 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{CrO}_4^{2-}$ ,目前还没有可以利用的去除方法。对此,近年来很多研究都在尝试水环境中阴离子形态污染物的去除。去除途径包括生物技术,化学技术,离子交换和吸附技术等。其中离子交换和吸附技术是一种很有潜力的技术途径,其优点是操作简单、效率高、成本低、有广泛可利用的吸附剂。

[0003] 常用的吸附材料有氧化铝、氧化铁、氢氧化钙和壳聚糖等。不同材料各有特色,相比之下壳聚糖具有较好的阴离子吸附潜力,但存在三个问题:1.酸性条件会致其溶解,吸附能力消失;2.碱性条件下吸附能力差;3.机械强度较低,不易与水分离。对壳聚糖上的胺基进行保护和交联可以较好地解决第一个问题。常用保护剂有甲醛(如Li等人2015年的研究)和苯甲醛(如Dong等人2017年的研究)。在保护的基础上再进行交联,以降低壳聚糖在酸性条件下的溶解。常用交联剂有乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)(如Li等人2006年的研究)、环氧氯丙烷(如Schmuhl等人2001年的研究)和戊二醛(如Wan等人2002年的研究)等。在胺基保护和交联的基础上加载季铵基官能团可以一定程度上解决第二个问题。季铵官能团具有很强的碱性,在一定的碱性条件下能有效地吸附阴离子。利用季铵官能团增强阴离子吸附的实例较多,包括Sowmya等人2014年的研究,Wei等人2014年的研究以及Li等人2016年的研究等;将壳聚糖加载到一些硬质的宿主材料上可以有效地解决第三个问题。所用宿主材料包括 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ 纳米颗粒(如Jiang等人2013年的研究)、聚塑有机材料(如Rajeswari等人2015年的研究),秸秆(如Qiu等人2017年的研究)和生物炭(如Cui等人2016年的研究)等。

[0004] 镧在废水处理技术中具有适用pH范围宽、对低浓度阴离子污染物亲和力高、对氧化还原条件不敏感、环境友好等特点。然而单纯利用镧作为吸附剂效果并不理想。如果能与其他材料复合,有望解决这一问题。如将镧直接加载到生物炭上(如Wang等人2016年的研究)、或将季铵基官能团与镧依次加载到秸秆上(如Qiu等人2017年的研究)等。

## 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是：提供一种以黑炭或生物炭为基础，依次加载壳聚糖、季铵盐和镧盐的技术方法，用于去除环境特别是水体中以阴离子形式存在的污染物。

[0006] 本发明的技术思路是：首先在黑炭或生物炭上加载壳聚糖，然后用甲醛和戊二醛依次对壳聚糖的胺基进行保护和交联，在此基础上加载季铵盐、释放被保护的胺基，最后加载镧。

[0007] 本发明的技术方案是：一种水体污染物吸附材料，所述的吸附材料为镧、季铵盐和壳聚糖改性碳化物La/GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>。

[0008] 其制备方法包含以下步骤：

[0009] (1) 将碳化物研磨，再用稀盐酸去除灰分；然后水洗、过滤和干燥；

[0010] (2) 先用稀酸溶液溶解壳聚糖，再与干燥后的碳化物反应，然后将产物pH调成碱性；经充分反应后用蒸馏水清洗、过滤、干燥，得产物为碳化物基壳聚糖CB；

[0011] (3) 将CB与过量甲醛溶液混合，充分反应后用蒸馏水清洗、过滤，得产物为胺基保护的碳化物基壳聚糖FCB；

[0012] (4) 将FCB转移至水溶液中，调节pH至9以上，与戊二醛溶液混合，充分反应后蒸馏水清洗、过滤，得产物为经过交联的碳化物基壳聚糖GFCB；

[0013] (5) 过滤后的GFCB溶液与稀盐酸反应，充分反应后水洗过滤，过滤后再加入碱性溶液，室温下充分反应后再次水洗，得产物为酸洗交联碳化物基壳聚糖GFCB<sub>HCl</sub>；

[0014] (6) 将GFCB<sub>HCl</sub>的水溶液进行超声处理，然后加热至40-60℃，再缓慢加入过量季铵盐，充分反应后，用水洗过滤样品，烘干，得产物为季铵盐改性碳化物基壳聚糖GTC/GFCB<sub>HCl</sub>；

[0015] (7) 在40-60℃条件下，向上述GTC/GFCB<sub>HCl</sub>的水溶液中缓慢加入镧盐溶液，然后用碱性溶液调节pH值至碱性，充分反应后再进行水洗、过滤和干燥，得产物为镧、季铵盐和壳聚糖改性碳化物La/GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>。

[0016] 所述的碳化物是将生物质废弃物或生物质废弃物的衍生物或其他形式的有机物质碳化而成，碳化物可称为黑炭或生物炭。

[0017] 所述的碳化物与壳聚糖质量比为1:1-1:10。

[0018] 所述的壳聚糖改性碳化物FCB与戊二醛的质量比为13:1-17:1。

[0019] 本发明的有益效果：

[0020] 本申请的吸附效果高于仅加载了季铵盐的吸附材料。对加载了镧的吸附材料，最大吸附能力和有效吸附pH范围的对比见表1。

[0021] 表1. 本申请与镧有关吸附材料的磷酸根吸附量和有效吸附pH范围对比

	吸附材料	最大吸附量(mg P g <sup>-1</sup> )	有效吸附 pH 范围	数据出处
[0022]	镧/火山石	6.7	2-13	H.Li 等 2009_
	镧/膨润土	10.5	5-7	F.Haghsereest 等 2009_
	镧/介孔矿物	26.7	4-10	J.Zhang 2010 等
	镧/3D杂合介孔矿物	54.3	3-7	J.Zhang 2011 等
	镧/鳞片蛭石	79.6	3-7	W.Y.Huang 等 2014
	镧/电气石	108.7	4-10	G.Li 等 2015_
	镧基有机化合物	142.0	3-10	H.Li 等 2016_
	镧/沸石	58.2	3-7	J.Goscianska 等 2018_
	镧/活性碳纤维	7.92	6-12	J.Liu 等 2011
[0023]	镧/活性碳纤维	15.3	4-12	L.Zhang 等 2012_
	铁镧/活性碳纤维	29.44	4-12	J.Liu 等 2013
	镧/季铵盐 /麦秸秆	67.1	3-8	H.Qiu 等 2017
	镧/生物炭	142.7	---	Z.Wang 等 2015
	镧/季铵盐/壳聚糖/生物炭	108.8	2.5-7	本申请

[0024] 从对比中可经看出,仅有三例文献报导的吸附效果超过本申请或与本申请相近,即对比文献6,7和13。其中对比文献6是将电气石浸渍氯化镧溶液,对比文献7是将硝酸镧与对苯二甲酸和N-二甲基甲酰胺等有机化合物反应制成镧基有机化合物,对比文献13是在橡树锯末中浸渍氯化镧溶液,然后制成生物炭。前两个对比文献分别用电气石和有机合成物质作为固体支撑材料,其成本高于生物炭;后一个对比文献的不足之处是氯化镧的消耗量较大。如果先碳化后再加载镧会大幅度降低氯化镧的使用量。本申请的做法是利用生物炭作为固体支撑材料,可以实现生物质废弃物的循环和高值利用,在生态环境保护方面产生额外的价值,在加载程序上是先碳化,再加载,可以大幅度降低镧的消耗。

[0025] 本发明的有益效果体现在如下几个方面:

[0026] 1. 本发明所公开的技术方法所产生的产品具有较高的污染物去除能力,较宽的酸碱适用范围,常温条件下即可对污染物进行去除,节省能源,简化操作。

[0027] 2. 本发明公开的技术方案所生产的产品具有去除污染物速度快、在污染物浓度较低的条件也具有很强去除能力。

[0028] 3. 所公开的技术利用的主要原材料是生物质废弃物,具有成本低廉、可获得性强的特点。不仅可以实现水环境的污染治理,还有助于生物质废弃物的高值循环利用、防治废弃物的环境污染。

## 附图说明

[0029] 图1为不同pH条件下以次加载了季铵盐(GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>)和镧(La/GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>)的改性生物炭与加载二者之前(G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>)对水溶液中磷污染物(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)吸附量对比。加载之前,不仅PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的去除能力低,而且有效的吸附酸碱条件仅出现在pH为3的酸性条件下。加载了季铵盐后,有效的吸附酸碱条件从pH 3拓展到了pH 7。在此基础上再加载镧盐,有效吸附的酸碱范围进一步拓宽,从pH 2拓展到pH 7,吸附能力也得到大幅提升。

[0030] 图2为加载了季铵盐和镧的生物炭在不同污染物浓度和温度条件下对污染物( $\text{PO}_4^{3-}$ )的去除能力。显示在不同污染物浓度条件下,加载了季铵盐和镧的生物炭对磷污染物( $\text{PO}_4^{3-}$ )的去除均不受温度影响。因此污染水体中阴离子污染物的去除可以在水体自然温度下进行,不需要对其温度另行处理,既节省能源又简化的治污程序。

[0031] 图3为加载了季铵盐和镧盐的生物炭对水溶液中磷污染物( $\text{PO}_4^{3-}$ )的去除能力与污染物浓度之间的关系。显示当污染物的浓度较低时,其去除率可达100%,表明本申请年公开的技术在低污染物的环境水体中也具有很好的污染治理能力。

[0032] 图4为实施例2的季铵盐和镧盐改性生物炭对硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )的去除能力结果图。

[0033] 图5(左)  $\text{G}_0\text{CB}$ ,  $\text{G}_{0.1}\text{CB}$ ,  $\text{G}_{0.25}\text{CB}$ ,  $\text{G}_{0.5}\text{CB}$ 和 $\text{G}_{2.5}\text{CB}$ 在不同pH值下的吸附量(直接交联);

[0034] 图6(左图)  $\text{G}_0\text{CB}$ ,  $\text{G}_{0.1}\text{CB}$ ,  $\text{G}_{0.25}\text{CB}$ ,  $\text{G}_{0.5}\text{CB}$ 和 $\text{G}_{2.5}\text{CB}$ 的最大吸附量; (右图)  $\text{G}_{0.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ ,  $\text{G}_{1.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 和 $\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 的最高吸附量。

### 具体实施方式

[0035] 实施例1:

[0036] 1、生产原料为小麦秸秆。首先将麦秸秆用烘箱在 $80^\circ\text{C}$ 下烘干,然后切成5厘米的节段。将10g的麦秆节段放入坩埚中,用管状马弗炉在通入 $\text{N}_2$ 的状态下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $550^\circ\text{C}$ ,并保温30min。随后,关闭加热,继续通 $\text{N}_2$ 至冷却至室温。制成的小麦秸秆生物炭被研磨至 $150\mu\text{m}$ 。10g研磨好的麦秆生物炭加入1L 1M HCl中搅拌过夜去除灰分,然后水洗过滤,在烘箱中 $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥。

[0037] 2、取1g壳聚糖添加在400ml 2%的乙酸溶液,在 $40^\circ\text{C}$ 搅拌3h后,加入1g上述小麦秸秆生物炭。继续搅拌1小时后,添加1M NaOH溶液调节溶液的pH到12,然后继续在 $40^\circ\text{C}$ 下搅拌2小时。之后,混合物过滤并4L水清洗,并使用真空干燥箱在 $60^\circ\text{C}$ 真空干燥。该样本为CB。

[0038] 3、将1g CB加入100ml水和100ml 37.8%甲醛溶液的混合溶液中,在室温下搅拌4小时。然后用2L水清洗并过滤样品。该样品为FCB。

[0039] 4、将1g FCB转移到200ml水溶液中,用0.1M NaOH溶液调整pH为12后,加入过量戊二醛在 $40^\circ\text{C}$ 混合搅拌5小时。然后用4L水清洗并过滤样品。该样品为GFCB。

[0040] 5、将过滤后的样本转移到含有200ml 0.5M HCl溶液,混合搅拌过夜并水洗过滤。过滤后的样品再转移到200ml NaOH溶液,室温下搅拌6小时,并再次水洗至自然pH值。该样品为 $\text{GFCB}_{\text{HCl}}$ 。

[0041] 6、将2g  $\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 加入40ml水中,超声处理3min,加热至 $60^\circ\text{C}$ ,再将5ml季铵盐(GTC)缓慢滴入含有GFCB的溶液中,搅拌30min后,再次缓慢滴入5ml GTC。这个过程一直重复,直到总共添加了20ml GTC。GTC添加完成之后,混合物继续在 $60^\circ\text{C}$ 下搅拌24小时。反应完成后,用水洗过滤样品,去除未与GFCB反应的GTC。然后再 $60^\circ\text{C}$ 下真空烘干。此时样品为 $\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 。

[0042] 7、将0.4g  $\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 加入15ml水中, $60^\circ\text{C}$ 下搅拌。同时在另外15ml水中加入1g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 室温下搅拌。1小时后,将溶解的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 缓慢滴入溶液 $\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 溶液,反应过程继续保持在 $60^\circ\text{C}$ 。24小时后,用0.1M NaOH溶液调节pH值为9,继续在 $60^\circ\text{C}$ 下搅拌2小时。然后关闭加热,在室温下搅拌。48小时后。样品被水洗过滤, $60^\circ\text{C}$ 真空干燥。该样品为 $\text{La}/\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 。

[0043] 8、用上述技术方法所产生的季铵盐和镧盐改性生物炭对阴离子污染物的去除能力评估实例以水溶液中磷酸根( $\text{PO}_4^{3-}$ )为例,操作步骤如下:

[0044] (1)取0.025mg用上述技术方法所制备的吸附剂,加入到50ml $100\text{mg P L}^{-1}$ 的磷酸溶液中,初始的溶液pH值分别被调节至2.5,3,4,5,6,7,在 $30^\circ\text{C}$ 下震荡24小时,所得结果如图1所示。

[0045] (2)取0.025mg用上述技术方法所制备的吸附剂,加入到25,50,100,200,300mg  $\text{P L}^{-1}$ 的磷酸溶液中,每个实验均在三个温度下进行重复,即 $20^\circ\text{C}$ , $30^\circ\text{C}$ 和 $45^\circ\text{C}$ ,震荡时间为24h.。所得污染物去除能力的结果如图2所示,不同浓度下污染物的去除率如图3所示。

[0046] 实施例2:

[0047] 1、生产原料为园林绿化修剪废弃物。首先将废弃物用烘箱在 $105^\circ\text{C}$ 下烘干,然后切成2厘米的节段。将50g的废弃物节段放入坩埚中,用管状马弗炉在通入 $\text{N}_2$ 的状态下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $500^\circ\text{C}$ ,并保温20min。随后,关闭加热,继续通 $\text{N}_2$ 至冷却至室温。制成的生物炭被研磨至 $100\mu\text{m}$ 。50g研磨好的麦秆生物炭加入5L 1M  $\text{HCl}$ 中搅拌过夜去除灰分,然后水洗过滤,在烘箱中 $80^\circ\text{C}$ 下真空干燥。

[0048] 2、取1g壳聚糖添加在400ml 2%的乙酸溶液,在 $40^\circ\text{C}$ 搅拌2h后,加入1g上述生物炭。继续搅拌1小时后,添加1M  $\text{NaOH}$ 溶液调节溶液的pH到12,然后继续在 $40^\circ\text{C}$ 下搅拌3小时。之后,混合物过滤并4L水清洗,并使用真空干燥箱在 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥。该样本为CB。

[0049] 3、将1g CB加入100ml水和100ml 37.8%甲醛溶液的混合溶液中,在室温下搅拌4小时。然后用2L水清洗并过滤样品。该样品为FCB。

[0050] 4、将1g FCB转移到200ml水溶液中,用0.1M  $\text{NaOH}$ 溶液调整pH为12后,加入过量戊二醛在 $40^\circ\text{C}$ 混合搅拌5小时。然后用4L水清洗并过滤样品。该样品为GFCB。

[0051] 5、将过滤后的样本转移到含有200ml 0.5M  $\text{HCl}$ 溶液,混合搅拌过夜并水洗过滤。过滤后的样品再转移到200ml  $\text{NaOH}$ 溶液,室温下搅拌6小时,并再次水洗至自然pH值。该样品为 $\text{GFCB}_{\text{HCl}}$ 。

[0052] 6、将2g  $\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 加入40ml水中,超声处理3min,加热至 $60^\circ\text{C}$ ,再将5ml季铵盐(GTC)缓慢滴入含有GFCB的溶液中,搅拌30min后,再次缓慢滴入5ml GTC。这个过程一直重复,直到总共添加了20ml GTC。GTC添加完成之后,混合物继续在 $60^\circ\text{C}$ 下搅拌24小时。反应完成后,用水洗过滤样品,去除未与GFCB反应的GTC。然后再 $60^\circ\text{C}$ 下真空烘干。此时样品为 $\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 。

[0053] 7、将0.4g  $\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 加入15ml水中, $60^\circ\text{C}$ 下搅拌。同时在另外15ml水中加入1g  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 室温下搅拌。1小时后,将溶解的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 缓慢滴入溶液 $\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 溶液,反应过程继续保持在 $60^\circ\text{C}$ 。24小时后,用0.1M  $\text{NaOH}$ 溶液调节pH值为9,继续在 $60^\circ\text{C}$ 下搅拌2小时。然后关闭加热,在室温下搅拌。48小时后,样品被水洗过滤, $60^\circ\text{C}$ 真空干燥。该样品为 $\text{La}/\text{GTC}/\text{G}_{2.5}\text{FCB}_{\text{HCl}}$ 。

[0054] 8、用上述技术方法所产生的季铵盐和镧盐改性生物炭对硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )的去除能力评估的操作步骤为:取0.025mg用上述技术方法所制备的吸附剂,加入到25,50,100,200,300mg  $\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液中,每个实验在 $30^\circ\text{C}$ 温度和pH5条件下震荡24h。所得污染物去除能力的结果如图4所示。

[0055] 实施例3



[0056] 1、生产原料为玉米秸秆。首先将玉米秸秆用烘箱在100℃下烘干，然后切成5厘米的节段。将10g的秸秆节段放入坩埚中，用管状马弗炉在通入N<sub>2</sub>的状态下以10℃/min的升温速率加热至550℃，并保温30min。随后，关闭加热，继续通N<sub>2</sub>至冷却至室温。制成的玉米秸秆生物炭被研磨至150μm。10g研磨好的麦秆生物炭加入1L 1M HCl中搅拌过夜去除灰分，然后水洗过滤，在烘箱中60℃下真空干燥。

[0057] 2、取10g壳聚糖添加在4000ml 2%的乙酸溶液，在40℃搅拌3h后，加入1g上述玉米秸秆生物炭。继续搅拌1小时后，添加1M NaOH溶液调节溶液的pH到12，然后继续在40℃下搅拌2小时。之后，混合物过滤并4L水清洗，并使用真空干燥箱在60℃真空干燥。该样本为CB。

[0058] 3、将1g CB加入100ml水和100ml 37.8%甲醛溶液的混合溶液中，在室温下搅拌4小时。然后用2L水清洗并过滤样品。该样品为FCB。

[0059] 4、将1g FCB转移到200ml水溶液中，用0.1M NaOH溶液调整pH为12后，加入过量戊二醛在40℃混合搅拌5小时。然后用4L水清洗并过滤样品。该样品为GFCB。

[0060] 5、将过滤后的样本转移到含有200ml 0.5M HCl溶液，混合搅拌过夜并水洗过滤。过滤后的样品再转移到200ml NaOH溶液，室温下搅拌6小时，并再次水洗至自然pH值。该样品为GFCB<sub>HCl</sub>。

[0061] 6、将2g G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>加入40ml水中，超声处理3min，加热至40℃，再将5ml季铵盐(GTC)缓慢滴入含有GFCB的溶液中，搅拌30min后，再次缓慢滴入5ml GTC。这个过程一直重复，直到总共添加了20ml GTC。GTC添加完成之后，混合物继续在40℃下搅拌24小时。反应完成后，用水洗过滤样品，去除未与GFCB反应的GTC。然后再60℃下真空烘干。此时样品为GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>。

[0062] 7、将0.4g GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>加入15ml水中，40℃下搅拌。同时在另外15ml水中加入1g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O室温下搅拌。1小时后，将溶解的La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O缓慢滴入溶液GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>溶液，反应过程继续保持在40℃。24小时后，用0.1M NaOH溶液调节pH值为9，继续在40℃下搅拌2小时。然后关闭加热，在室温下搅拌。48小时后。样品被水洗过滤，60℃真空干燥。该样品为La/GTC/G<sub>2.5</sub>FCB<sub>HCl</sub>。

#### [0063] 实施例4

[0064] 1、生产原料为花生壳。首先将花生壳用烘箱在105℃下烘干，然后切成1厘米的节段。将50g的花生壳节段放入坩埚中，用管状马弗炉在通入N<sub>2</sub>的状态下以5℃/min的升温速率加热至500℃，并保温20min。随后，关闭加热，继续通N<sub>2</sub>至冷却至室温。制成的生物炭被研磨至100μm。50g研磨好的花生壳生物炭加入5L 1M HCl中搅拌过夜去除灰分，然后水洗过滤，在烘箱中80℃下真空干燥。

[0065] 2、取5g壳聚糖添加在2000ml 2%的乙酸溶液，在40℃搅拌2h后，加入1g上述生物炭。继续搅拌1小时后，添加1M NaOH溶液调节溶液的pH到12，然后继续在40℃下搅拌3小时。之后，混合物过滤并4L水清洗，并使用真空干燥箱在80℃真空干燥。该样本为CB。

[0066] 3、将1g CB加入100ml水和100ml 37.8%甲醛溶液的混合溶液中，在室温下搅拌4小时。然后用2L水清洗并过滤样品。该样品为FCB。

[0067] 4、将1g FCB转移到200ml水溶液中，用0.1M NaOH溶液调整pH为12后，加入过量戊二醛在40℃混合搅拌5小时。然后用4L水清洗并过滤样品。该样品为GFCB。

[0068] 5、将过滤后的样本转移到含有200ml 0.5M HCl溶液，混合搅拌过夜并水洗过滤。



过滤后的样品再转移到200ml NaOH溶液,室温下搅拌6小时,并再次水洗至自然pH值。该样品为GFCB<sub>HCl</sub>。

[0069] 6、将2g G<sub>2.5</sub>F<sub>CB</sub><sub>HCl</sub>加入40ml水中,超声处理3min,加热至50℃,再将5ml季铵盐(GTC)缓慢滴入含有GFCB的溶液中,搅拌30min后,再次缓慢滴入5ml GTC。这个过程一直重复,直到总共添加了20ml GTC。GTC添加完成之后,混合物继续在50℃下搅拌24小时。反应完成后,用水洗过滤样品,去除未与GFCB反应的GTC。然后再60℃下真空烘干。此时样品为GTC/G<sub>2.5</sub>F<sub>CB</sub><sub>HCl</sub>。

[0070] 7、将0.4g GTC/G<sub>2.5</sub>F<sub>CB</sub><sub>HCl</sub>加入15ml水中,50℃下搅拌。同时在另外15ml水中加入1g LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O室温下搅拌。1小时后,将溶解的LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O缓慢滴入溶液GTC/G<sub>2.5</sub>F<sub>CB</sub><sub>HCl</sub>溶液,反应过程继续保持在50℃。24小时后,用0.1M NaOH溶液调节pH值为9,继续在50℃下搅拌2小时。然后关闭加热,在室温下搅拌。48小时后。样品被水洗过滤,60℃真空干燥。该样品为La/GTC/G<sub>2.5</sub>F<sub>CB</sub><sub>HCl</sub>。

[0071] 对比实施例1

[0072] 戊二醛是最常用的交联剂,它可以防止壳聚糖在酸性溶液(酸性溶液指溶液pH小于4)中的溶解。交联后,壳聚糖在酸性溶液中的稳定性会增加。所使用交联剂的量越多,壳聚糖在酸性溶液中就会越稳定,但是同时壳聚糖上的氨基被交联反应所消耗的数量就会越多,这将导致GCB吸附性能下降。然而过低的戊二醛用量会造成壳聚糖在酸性溶液中部分溶解,从而导致氨基数量的减少,最终降低了GCB的吸附能力。可见,在交联反应中,过多或过少的交联剂使用量都会导致吸附剂吸附能力的下降。因此,最佳戊二醛的使用量应该被调查,这里的最佳戊二醛的使用量是指在防止壳聚糖在酸性溶液溶解和消耗氨基数量这两个方面都产生最好的效果。因此,最佳交联剂使用量下壳聚糖吸附能力最大。由于壳聚糖在不同的pH下对磷酸根的吸附效果不同(这是因为不同pH下磷酸根的种类不一样),所以应该在不同的pH和戊二醛使用量条件下调查壳聚糖的最大吸附能力。

[0073] 实验结果如图5所示,当溶液的pH低于4时,从G<sub>0</sub>CB到G<sub>0.25</sub>CB,最大吸附量逐渐增加(从 $9.7 \pm 2.0 \text{ mg P g}^{-1}$ 增加至 $35.6 \pm 0.4 \text{ mg P g}^{-1}$ )。这是因为随着戊二醛的使用量逐渐增加(从0到0.25ml),交联效果增加,使得G<sub>0</sub>CB到G<sub>0.25</sub>CB在酸性溶液中被溶解的部分逐渐减少,所以吸附的能力增加。但是,从G<sub>0.25</sub>CB到G<sub>2.5</sub>CB,最大吸附能力逐渐降低(从 $35.6 \pm 0.4 \text{ mg P g}^{-1}$ 降低至 $22.2 \pm 2.4 \text{ mg P g}^{-1}$ )。这是因为随着戊二醛使用量的增加,壳聚糖上被戊二醛消耗的氨基数量就越多,导致吸附磷的数量逐渐降低。G<sub>0.25</sub>CB的吸附量最好,是因为0.25ml的戊二醛是保持GCB在酸性溶液中不溶所需要的最少交联剂的量,因而此时保留在壳聚糖上的氨基数量是最大的,所以GCB的最佳戊二醛使用量是0.25ml,GCB的最大磷酸根吸附量是 $35.6 \pm 0.4 \text{ mg P g}^{-1}$ (pH 3)。

[0074] 从图5还可以发现,壳聚糖在pH 3时对磷酸根的吸附量达到最大,这是因为溶液pH为3时,磷酸根存在的主要形态是 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,与其他形态相比,壳聚糖更容易吸附 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。根据这个结论,对GFCB的最佳戊二醛使用量和最大磷酸根吸附量的调查仅在pH 3的条件下进行。值得注意的是,当溶液的pH高于4时,从理论上壳聚糖不会被溶解,此时不使用交联剂的G<sub>0</sub>CB与其他使用了交联剂的GCB相比,在pH大于4时其吸附效果应该较高。但图5显示的结果并非如此。这说明交联作用在一定程度上可以帮助壳聚糖提高吸附效果。

[0075] 对比实施例2

[0076]  $G_{0.5}FCB_{HCl}$ ,  $G_{1.5}FCB_{HCl}$ 和 $G_{2.5}FCB_{HCl}$ 的吸附效果对比如图6所示。 $G_{0.5}FCB_{HCl}$ ,  $G_{1.5}FCB_{HCl}$ 和 $G_{2.5}FCB_{HCl}$ 的最大吸附量分别是 $43.7 \pm 0.4 \text{ mg P g}^{-1}$ ,  $43.4 \pm 2.2 \text{ mg P g}^{-1}$ 和 $39.9 \pm 0.9 \text{ mg P g}^{-1}$ 。 $G_{1.5}FCB_{HCl}$ 和 $G_{2.5}FCB_{HCl}$ 的吸附量几乎一致,这是因为当用过量的甲醛保护壳聚糖上大部分的氨基以后,仅未被保护的部分氨基能与戊二醛发生交联反应。所以即使戊二醛的使用量从1.5ml增加到2.5ml,被消耗的氨基数量也不会有太大变化,从而导致对磷酸根的吸附量近乎一致。 $G_{0.5}FCB$ 的吸附量略低于其他两个处理,可能是因为甲醛保护了壳聚糖上大量的氨基,而0.5ml戊二醛的量太少,导致与未被保护的氨基的接触率降低,因而交联作用不充分,使得 $G_{0.5}FCB_{HCl}$ 在酸性中稳定性较差而溶解了一部分(改性过程中可以看出来),导致吸附效果比 $G_{1.5}FCB_{HCl}$ 和 $G_{2.5}FCB_{HCl}$ 差一点。所以GFCB的最佳戊二醛使用量是2.5ml,最大吸附量是 $43.7 \pm 0.4 \text{ mg P g}^{-1}$ (虽然和0.1ml的戊二醛使用量的吸附量几乎一致,但是还是高了 $0.3 \text{ mg g}^{-1}$ )。

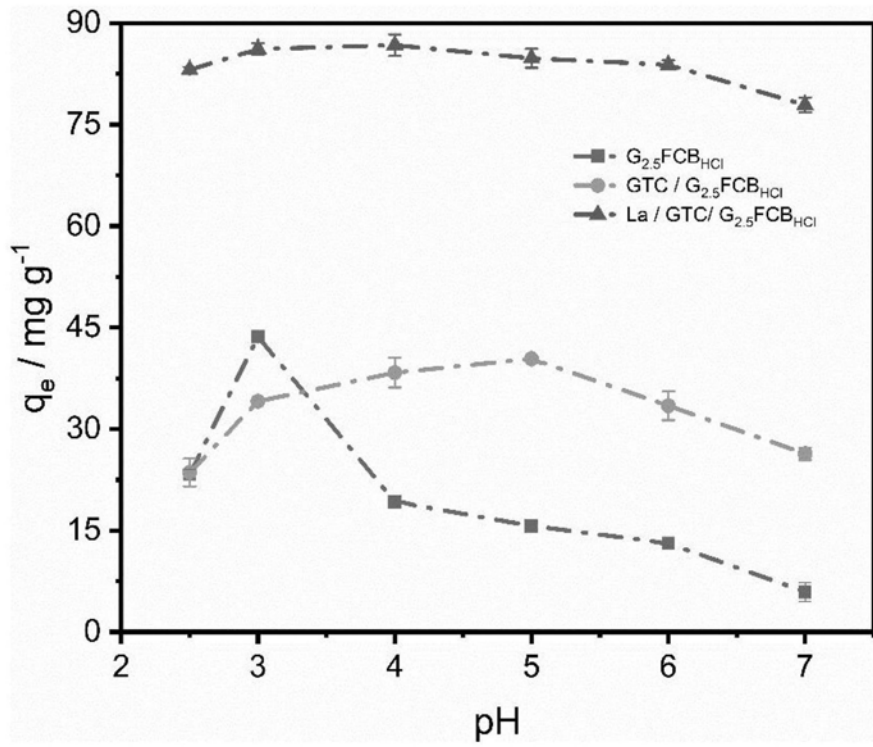


图1

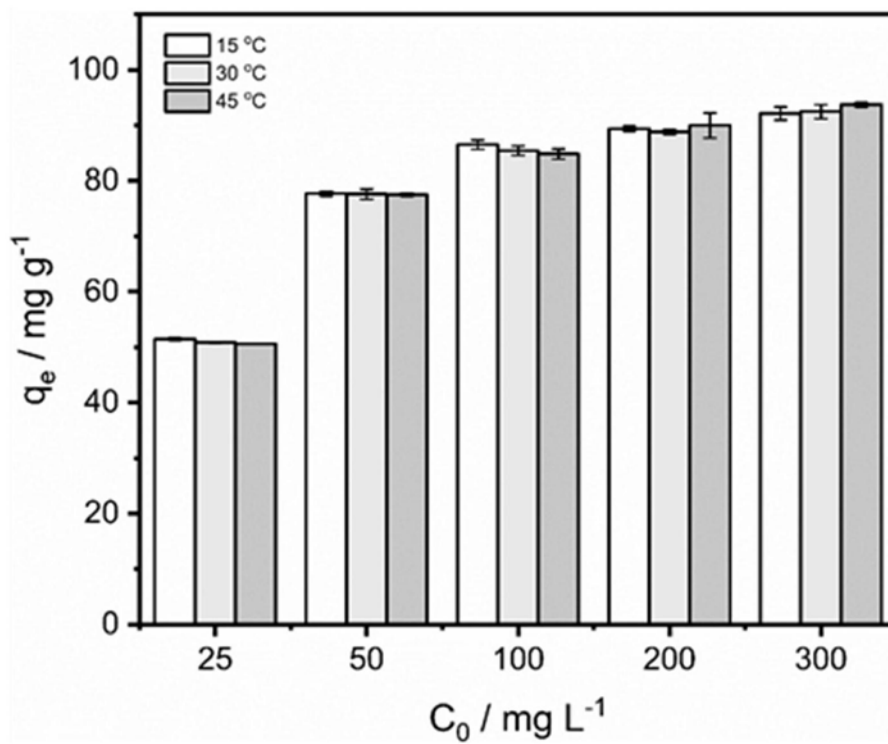


图2

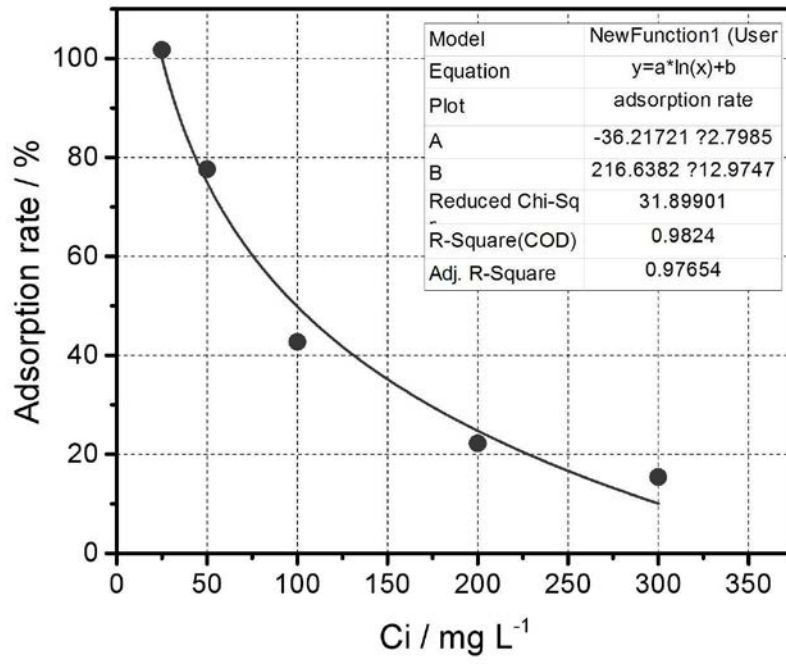


图3

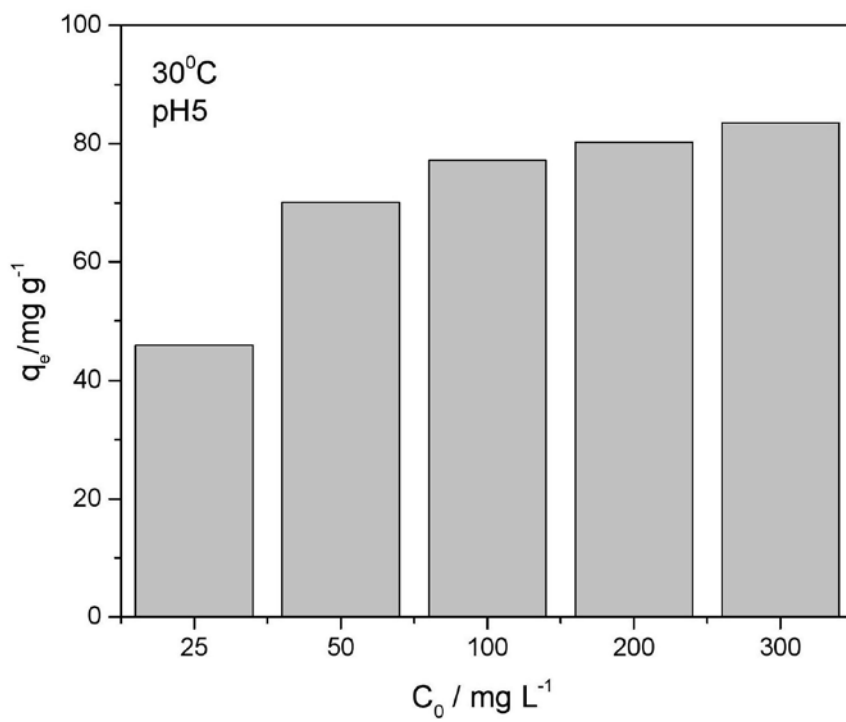


图4

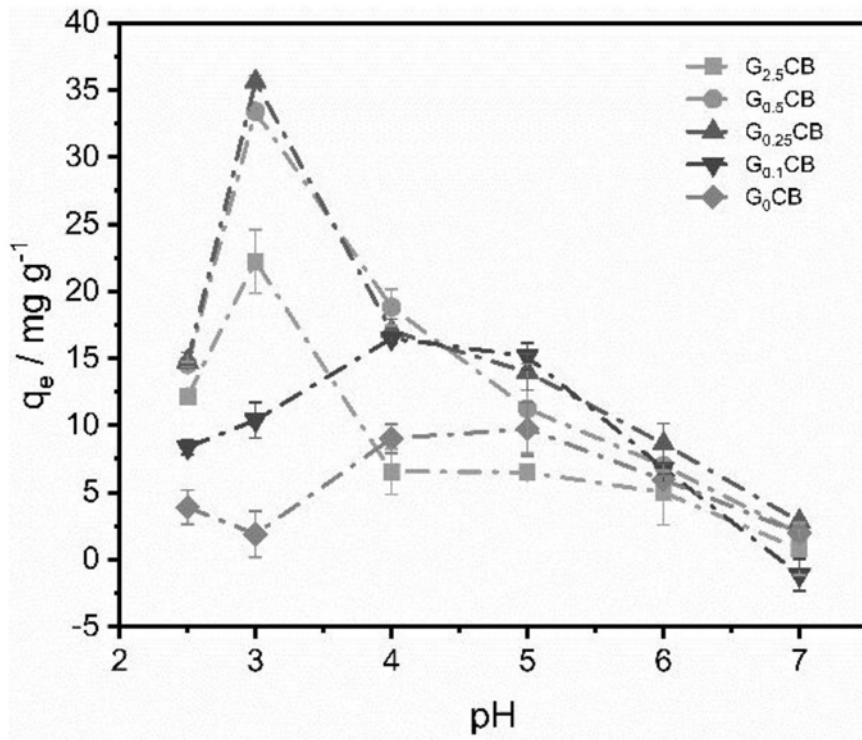


图5

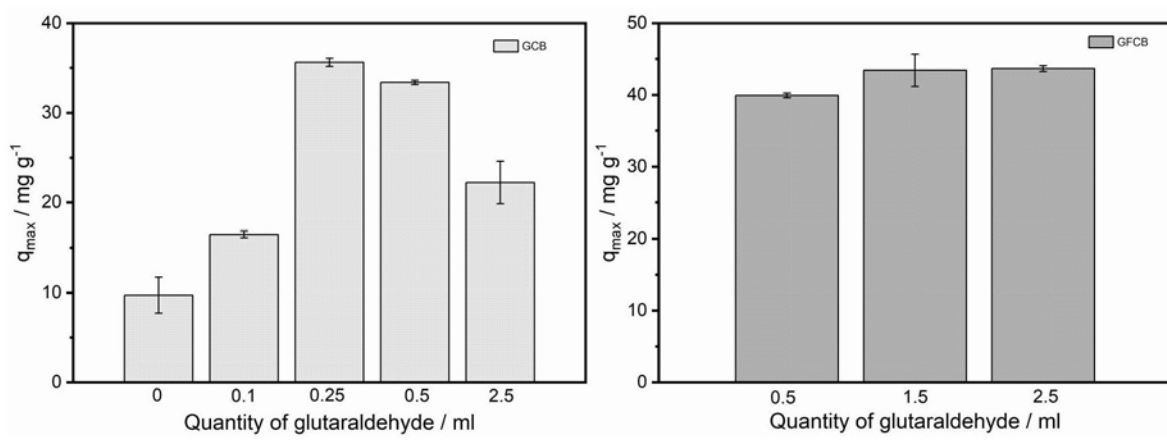


图6