



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114768761 A

(43) 申请公布日 2022.07.22

(21) 申请号 202210393781.X

C02F 101/22 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.15

(71) 申请人 广东省科学院生态环境与土壤研究所

地址 510650 广东省广州市天源路808号

申请人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 胡淑捷 刘承帅 卜红玲 陈曼佳

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有  
限公司 44205

专利代理师 齐键

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种含高持久性自由基生物炭的制备及对重金属的去除应用

(57) 摘要

本发明提供一种含高持久性自由基生物炭的制备及对重金属的去除应用,本发明以稻壳为原料,FeCl<sub>3</sub>为过渡金属化合物,采用过渡金属浸渍法制备生物炭。相比于直接热解法,本发明制备的含高持久性自由基生物炭的PFRs含量提高1.05~9.95倍,g因子介于2.003-2.004之间,稳定性更好,可提高其在环境中的利用效率。与未添加FeCl<sub>3</sub>的原始生物炭相比,本发明制备的含高持久性自由基生物炭的产率以及对Cr(VI)的去除效率分别提高1.23~1.38倍和1.58~10.2倍,且对Cr(VI)的去除率可达99%以上。本发明原料来源广泛,操作简单,对于水体中重金属的去除应用前景良好。

1. 一种生物炭,其特征在于,所述生物炭包括生物质和 $\text{FeCl}_3$ ,所述 $\text{FeCl}_3$ 和生物质的质量比为2.90%~14.5%,所述生物炭表面含有具备氧化还原活性的持久性自由基,g因子为2.003~2.004,自旋浓度为 $0.842 \times 10^{20}$  spins/g~ $7.93 \times 10^{20}$  spins/g。

2. 根据权利要求1所述的生物炭,其特征在于,所述生物质选自稻壳、花生壳、椰子壳中的至少一种。

3. 一种如权利要求1或2所述的生物炭的制备方法,其特征在于,包括:

S1:将所述生物质的粉末和所述 $\text{FeCl}_3$ 溶液混合,搅拌,烘干;

S2:取S1烘干后研磨的样品在惰性气体气氛保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,在 $300^\circ\text{C}$ ~ $800^\circ\text{C}$ 保持2h~6h,冷却,得到所述生物炭。

4. 根据权利要求3所述的生物炭的制备方法,其特征在于,S1中所述 $\text{FeCl}_3$ 的浓度为 $0.008\text{mol/L}$ ~ $0.09\text{mol/L}$ 。

5. 根据权利要求4所述的生物炭的制备方法,其特征在于,S1中所述 $\text{FeCl}_3$ 的浓度为 $0.009\text{mol/L}$ ~ $0.045\text{mol/L}$ 。

6. 根据权利要求3所述的生物炭的制备方法,其特征在于,S2中所述取S1烘干后研磨的样品在惰性气体气氛保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,先在 $100^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ 保持30min~120min,再在 $500^\circ\text{C}$ ~ $550^\circ\text{C}$ 保持2h~3h,冷却,得到所述生物炭。

7. 根据权利要求3所述的生物炭的制备方法,其特征在于,S1中所述搅拌的时间为20h~30h。

8. 根据权利要求3所述的生物炭的制备方法,其特征在于,S1中所述烘干的温度为 $60^\circ\text{C}$ ~ $85^\circ\text{C}$ ;所述烘干的时间为7h~12h。

9. 一种如权利要求1~2所述的生物炭或权利要求3~8所述的方法制备的生物炭在修复变价重金属污染中的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述变价重金属为Cr(VI)。

## 一种含高持久性自由基生物炭的制备及对重金属的去除应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物炭材料技术领域,具体涉及一种含高持久性自由基生物炭的制备及对重金属的去除应用。

### 背景技术

[0002] 近年来,生物炭持久性自由基(Persistent free radicals,PFRs)的氧化还原性能在促进污染物降解转化方面表现出了一定的优良性能。一方面生物炭PFRs可作为电子供体直接参与污染物的还原转化,另一方面也可通过提供电子给氧化剂产生活性氧(Reactive oxygen species,ROS)间接参与污染物的氧化降解。目前针对生物炭PFRs的实验室制备以直接热解法为主,除了热解条件的影响,生物炭PFRs的含量和稳定性主要受控于生物质原料。因此,直接热解法制备的生物炭PFRs的含量和稳定性不确定性程度较高。前期研究报道可以通过添加过渡金属来调控模型化合物(多环芳烃)的PFRs。并且提出PFRs是生物质的有机分子前驱体在高温热解过程中通过和过渡金属氧化物羟基官能团发生脱水或脱氯化氢作用,将自身的电子转移到过渡金属上,进而在颗粒物上形成的具有较高活性和顺磁稳定性的自由基。有研究在热解生物炭上通过共沉淀法获得磁改性生物炭,然而此时磁改性生物炭的PFRs明显低于原始生物炭的PFRs。

### 发明内容

[0003] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明第一个方面提出一种生物炭,具有还原性PFRs,能够增强生物炭材料对变价重金属的去除效果。

[0004] 本发明的第二个方面提出了一种生物炭的制备方法。

[0005] 本发明的第三个方面提出了一种生物炭在修复变价重金属污染上的应用。

[0006] 根据本发明的第一个方面,提出了一种生物炭,所述生物炭包括生物质和 $\text{FeCl}_3$ ,所述 $\text{FeCl}_3$ 和生物质的质量比为2.90%~14.5%,所述生物炭表面含有具备氧化还原活性的持久性自由基,g因子为2.0029~2.0037,自旋浓度为 $0.842 \times 10^{20}$  spins/g~ $7.93 \times 10^{20}$  spins/g。

[0007] 在本发明的一些实施方式中,所述生物质为稻壳、花生壳、椰子壳中的至少一种。

[0008] 根据本发明的第二个方面,提出了一种生物炭的制备方法,包括:

[0009] S1:将所述生物质的粉末和所述 $\text{FeCl}_3$ 溶液混合,搅拌,烘干;

[0010] S2:取S1烘干后研磨的样品在惰性气体气氛保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,在 $300^\circ\text{C}$ ~ $800^\circ\text{C}$ 保持2h~6h,冷却,得到所述生物炭。

[0011] 在本发明的一些实施方式中,S1中所述 $\text{FeCl}_3$ 和生物质的质量比为2.9%~14.5%。

[0012] 在本发明的一些优选的实施方式中,S1中所述 $\text{FeCl}_3$ 和生物质的质量比为2.9%~11.6%。

[0013] 在本发明的一些更优选的实施方式中,S1中所述 $\text{FeCl}_3$ 和生物质的质量比为

2.90%~8.70%。

[0014] 在本发明的一些更优选实施方式中,S1中所述生物质为稻壳。

[0015] 在本发明的一些更优选的实施方式中,S1中所述 $\text{FeCl}_3$ 的浓度为 $0.008\text{mol/L}$ ~ $0.09\text{mol/L}$ 。

[0016] 进一步地,S1中所述 $\text{FeCl}_3$ 的浓度为 $0.009\text{mol/L}$ ~ $0.045\text{mol/L}$ 。

[0017] 在本发明的一些更优选的实施方式中,S2中所述取S1烘干后研磨的样品在惰性气体气氛保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,先在 $100^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ 保持 $30\text{min}$ ~ $120\text{min}$ ,再在 $500^\circ\text{C}$ ~ $550^\circ\text{C}$ 保持 $2\text{h}$ ~ $3\text{h}$ ,冷却,得到所述生物炭。

[0018] 在本发明的一些更优选的实施方式中,所述惰性气体为氮气。

[0019] 在本发明的一些更优选的实施方式中,S1中所述搅拌的时间为 $20\text{h}$ ~ $30\text{h}$ 。

[0020] 在本发明的一些更优选的实施方式中,S1中所述烘干的温度为 $60^\circ\text{C}$ ~ $85^\circ\text{C}$ 。

[0021] 在本发明的一些更优选的实施方式中,S1中所述烘干的时间为 $7\text{h}$ ~ $12\text{h}$ 。

[0022] 根据本发明的第三个方面,提出一种生物炭在修复环境污染中的应用。

[0023] 在本发明的一些实施方式中,所述环境污染为重金属污染。

[0024] 在本发明的一些优选的实施方式中,所述环境污染为变价重金属污染。

[0025] 在本发明的一些更优选的实施方式中,所述变价重金属为 $\text{Cr(VI)}$ 。

[0026] 本发明的有益效果为:

[0027] (1) 本发明原料来源广泛,工艺简单,价格低廉,热解温度低,热解时间短,能源损耗低。

[0028] (2) 与未添加 $\text{FeCl}_3$ 的原始生物炭相比,本发明制备的生物炭的PFRs含量提高9.94倍,g因子介于 $2.003$ ~ $2.004$ 之间,稳定性更好。

[0029] (3) 与未添加 $\text{FeCl}_3$ 的原始生物炭相比,本发明制备的生物炭的产率以及对 $\text{Cr(VI)}$ 的去除和还原效率分别提高 $1.23$ ~ $1.38$ 倍和 $1.58$ ~ $10.2$ 倍,且对 $\text{Cr(VI)}$ 的去除率可达99%以上。

## 附图说明

[0030] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明,其中:

[0031] 图1为以本发明实施例1为例和对比例1制备生物炭的工艺流程图;

[0032] 图2为不同热解温度制备的普通生物炭PFRs响应图;

[0033] 图3为本发明实施例1~3不同 $\text{FeCl}_3$ /稻壳质量比的生物炭和对比例1生物炭的产率图;

[0034] 图4为本发明实施例1~3不同 $\text{FeCl}_3$ /稻壳质量比的生物炭和对比例1生物炭的PFRs响应图;

[0035] 图5为不同铁形态化合物 $\text{Fe}$ /稻壳质量比为1%的生物炭PFRs响应图;

[0036] 图6为本发明实施例1~3和对比例1制备的生物炭对 $\text{Cr(VI)}$ 的去除动力学图;

[0037] 图7为本发明实施例1~3和对比例1的生物炭对 $\text{Cr(VI)}$ 的去除和还原效率图;

[0038] 图8为不同吸附剂含量下实施例1和3以及对比例1的生物炭对 $\text{Cr(VI)}$ 的去除动力学图;

[0039] 图9为本发明实施例1的生物炭去除 $\text{Cr(VI)}$ 前后的PFRs响应图。

## 具体实施方式

[0040] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0041] 实施例1

[0042] 本实施例制备了一种生物炭,具体过程为:

[0043] 准确称取2.90g  $\text{FeCl}_3$ 配制成1000mL浓度为0.018mol/L的溶液;准确称取50g稻壳粉末,与现制的1000mL  $\text{FeCl}_3$ 溶液在2L烧杯中混合,在室温下搅拌24h;之后放于烘箱中80℃过夜烘干并用球磨机研磨1h。然后称取50g研磨后的样品加入石英舟,并置于管式炉中,先通30min氮气排除管道内的空气,然后以10℃/min从室温升至100℃并保持30min,再以10℃/min升至500℃并保持2h,热解过程结束后在 $\text{N}_2$ 气氛下冷却,取出样品研磨。涉及的具体工艺流程见图1。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施例制备了一种生物炭,与实施例1的区别仅在于加入的 $\text{FeCl}_3$ 为1.45g。

[0046] 实施例3

[0047] 本实施例制备了一种生物炭,与实施例1的区别仅在于加入的 $\text{FeCl}_3$ 为7.24g。

[0048] 以上各实施例中稻壳与Fe的质量及比例以及产率如下表1所示:

[0049] 表1实施例1~3原料添加量及Fe与稻壳的质量比及产率

实施例	稻壳添加量 (g)	$\text{FeCl}_3$ 添加量 (g)	$\text{FeCl}_3$ 与稻壳质量比	Fe 与稻壳质量比	产率
实施例1	50	2.90	5.80 %	2%	47.9%
实施例2	50	1.45	2.90 %	1%	45.7%
实施例3	50	7.24	14.5 %	5%	51.5%

[0050] 对比例1

[0051] 本对比例制备了一种普通生物炭,与实施例1的主要区别在于未添加 $\text{FeCl}_3$ ,具体过程为:

[0052] 准确称取50g稻壳粉末于石英舟中,在管式炉中热解,热解条件为:先通30min $\text{N}_2$ 排除管道内的空气,然后以10℃/min从室温升至100℃并保持30min,再以10℃/min升至500℃并保持2h,热解过程结束后在 $\text{N}_2$ 气氛下冷却,取出样品研磨,测定PFRs,获得含PFRs的普通生物炭样品,产率为37.5%,实施例1~3和对比例1制备的生物炭的产率见图3。

[0053] 试验例1

[0054] 1) 考察不同热解温度制备的普通生物炭的PFRs

[0055] 称取50g稻壳粉末于石英舟中,在管式炉中热解,热解条件为:先通30min氮气排除管道内的空气,然后以10℃/min从室温升至100℃并保持30min,再以10℃/min升至目标温

度并保持2h,热解过程结束后在 $N_2$ 气氛下冷却,取出样品分别研磨,获得普通生物炭样品。其中,目标温度分别为300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃。使用电子顺磁共振波谱分别测定上述制备的普通生物炭的PFRs,具体操作为:分别准确称取10mg普通生物炭样品,放于4mm的石英管中,在常温黑暗条件下进行测试。电子顺磁共振波谱测定的不同热解温度的普通生物炭的PFRs强度如图2所示。由图2可知,在热解温度为500℃时制备的生物炭PFRs信号最高,自旋浓度为 $0.797 \times 10^{20}$  spins/g,g因子为2.0035。

[0057] 2) 考察不同 $FeCl_3$ /稻壳质量比的生物炭的PFRs

[0058] 分别准确称取10mg实施例1~3制备的生物炭样品,放于4mm的石英管中,在常温黑暗条件下进行测试。使用电子顺磁共振波谱分别测定上述制备的生物炭的PFRs,具体操作为:分别准确称取10mg生物炭样品,放于4mm的石英管中,在常温黑暗条件下进行测试。电子顺磁共振波谱测定的不同 $FeCl_3$ /稻壳质量比的生物炭的PFRs如图4所示。由图4可知,实施例1制备的生物炭PFRs信号最高,即在 $FeCl_3$ /稻壳质量比为5.8%时制备的生物炭PFRs信号最高,此时PFRs的自旋浓度为 $7.93 \times 10^{20}$  spins/g,g因子为2.0035。

[0059] 3) 考察不同铁形态化合物对生物炭PFRs的影响

[0060] 以 $\alpha-Fe_2O_3$ 为改性剂制备 $Fe$ /稻壳质量比为1%的生物炭材料。其制备的具体实施方法如下:准确称取0.714g $\alpha-Fe_2O_3$ ,加入50g稻壳粉末,使 $Fe$ /稻壳的质量比为1%,使用球磨机研磨1h,使 $\alpha-Fe_2O_3$ 和稻壳粉末充分混合。然后称取50g混合粉末于石英舟中,按照实施例1的热解过程热解,得到 $\alpha-Fe_2O_3$ 基生物炭。使用电子顺磁共振波谱分别测定实施例2以及上述制备的生物炭的PFRs,具体操作为:分别准确称取10mg生物炭样品,放于4mm的石英管中,在常温黑暗条件下进行测试。电子顺磁共振波谱测定的 $FeCl_3$ (实施例2)和 $\alpha-Fe_2O_3$ 改性的 $Fe$ /稻壳质量比为1%的生物炭PFRs强度如图5所示。由图5可知,在相同的 $Fe$ /稻壳质量比下, $FeCl_3$ 制备的生物炭PFRs强度显著高于 $\alpha-Fe_2O_3$ 。

[0061] 试验例2

[0062] 1) 考察不同 $FeCl_3$ /稻壳质量比的生物炭材料对 $Cr(VI)$ 的吸附还原效果

[0063] (1) 配制100mg/L的 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液;

[0064] (2) 分别称取500mg  $FeCl_3$ /稻壳质量比为5.8%、2.9%和14.5%(实施例1~3)的生物炭材料及对比例1的生物炭材料,分别与锥形瓶中的 $K_2Cr_2O_7$ 混合,并通过0.1mol/L的HCl和NaOH将溶液的pH调为 $5 \pm 0.1$ 。

[0065] (3) 在锥形瓶中放入转子并用锡纸包裹避光,置于磁力搅拌器上搅拌,实验温度为 $25 \pm 1^\circ C$ 。

[0066] (4) 在实验过程中,达到设定的反应时间(10min,30min,1h,2h,4h,8h,12h、24h,以及48h)后取出2mL溶液,过 $0.45\mu m$ 的滤膜,通过1,5-二苯卡嗪比色法测定溶液中 $Cr(VI)$ 的含量。利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液中总 $Cr$ 的含量,溶液中还原的三价 $Cr(III)$ 的含量为总 $Cr$ 与 $Cr(VI)$ 的差值。同时将反应后的固体冷冻干燥,再使用X射线光电子能谱分析生物炭吸附的 $Cr$ 的价态(三价和六价),计算生物炭对 $Cr(VI)$ 的还原率。

[0067] 吸附动力学如图6所示,吸附效果和还原效果如图7所示,由图7可以看出,生物炭对 $Cr(VI)$ 有明显的吸附还原效果,实施例1~3的生物炭对 $Cr(VI)$ 的去除率为16.0%~88.8%,是对比例1(10.1%)的1.58~8.79倍。实施例1~3的生物炭对 $Cr(VI)$ 的还原率为13.5%~74.4%,是对比例1(7.32%)的1.84~10.2倍。

[0068] 2) 考察不同吸附剂含量生物炭材料对Cr(VI)的吸附还原效果

[0069] 实验按照1)中步骤(1-4)进行。在步骤(2)中,分别称取500mg、1000mg实施例1和3制备的生物炭(FeCl<sub>3</sub>/稻壳质量比为5.8%和14.5%,去除Cr(VI)效果较好的两种)和对比例1制备的普通生物炭,吸附剂的量分别为5g/L和10g/L,与锥形瓶中的K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>混合。吸附动力学如图8所示。

[0070] 由图8可以看出,随着吸附剂的量增加,实施例1的生物炭和对比例1的普通生物炭对Cr(VI)的吸附还原率增加。在吸附剂为10g/L时,对比例1的普通生物炭对Cr(VI)的去除率为14.4%,实施例1和3的生物炭对Cr(VI)的去除率为60.5和100%,是普通生物炭的4.20和6.94倍。

[0071] 3) 考察Cr(VI)含量对生物炭PFRs的影响

[0072] 实验按照1)中步骤(1-4)进行。在步骤(1-2)中分别配制pH=5的H<sub>2</sub>O和100mg/L的K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>水溶液,称取500mg实施例1的生物炭(PFRs浓度最高,FeCl<sub>3</sub>/稻壳质量比为5.80%),分别与锥形瓶中的H<sub>2</sub>O溶液和K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>混合。反应结束后,离心分离吸附剂,冷冻干燥后测定反应后实施例1制备的生物炭材料的PFRs。Cr(VI)含量对生物炭PFRs的影响结果如附图9所示。

[0073] 由图9可以看出,无Cr(VI)时,生物炭PFRs的响应与热解后的相同,PFRs的自旋浓度为 $7.93 \times 10^{20}$  spins/g;当溶液中存在Cr(VI)时,PFRs可参与Cr(VI)的还原反应,PFRs的自旋浓度为 $0.862 \times 10^{20}$  spins/g,与无Cr(VI)时相比,降低9.20倍。

[0074] 表2本发明实施例1~3、对比例1以及试验例1~2中的生物炭的PFRs、自旋浓度及g值

	铁化合物	Fe/稻壳质量比	PFRs 自旋浓度 ( $10^{20}$ spins/g)	g 值	
	无	0	0.797	2.0035	
[0075]	实施例 1	FeCl <sub>3</sub>	2.0%	7.93	2.0035
	实施例 2	FeCl <sub>3</sub>	1.0%	5.86	2.0035
	实施例 3	FeCl <sub>3</sub>	5.0%	0.842	2.0035
	试验例 1	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0%	0.757	2.0035

[0076] 

试验例 2-Cr(VI)	FeCl <sub>3</sub>	2.0%	0.862	2.0036
--------------	-------------------	------	-------	--------

[0077] 上面对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

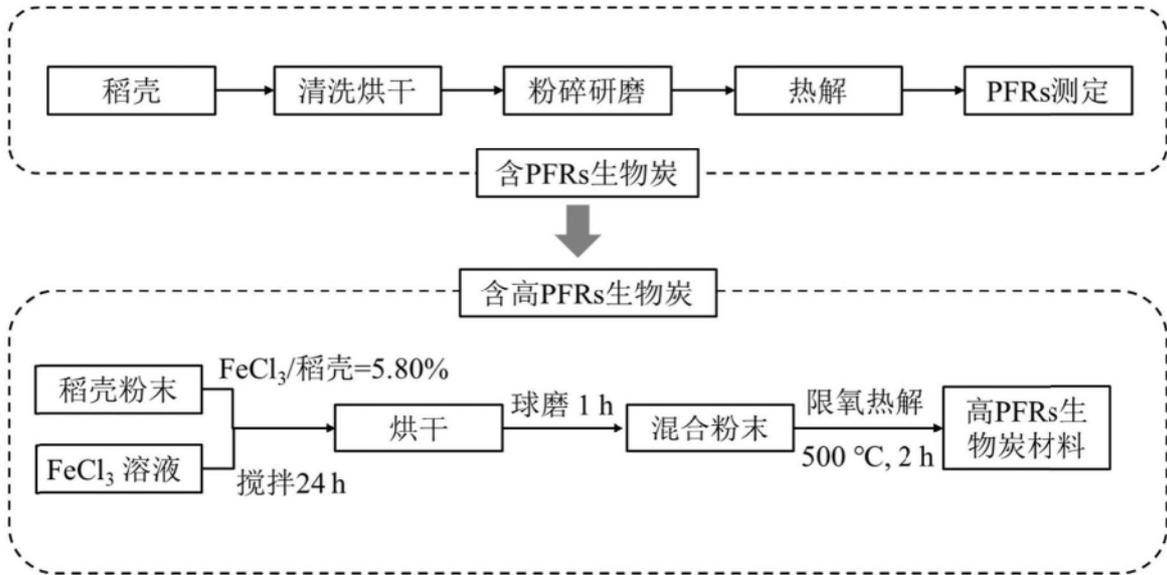


图1

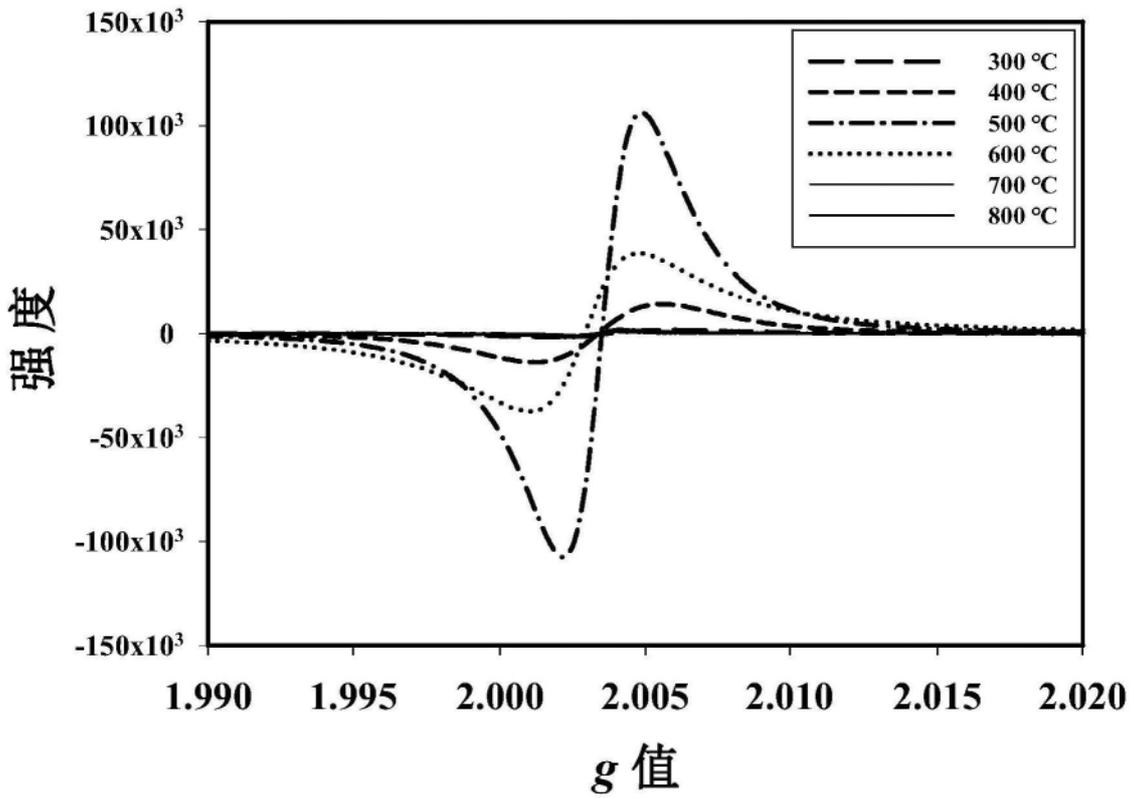


图2

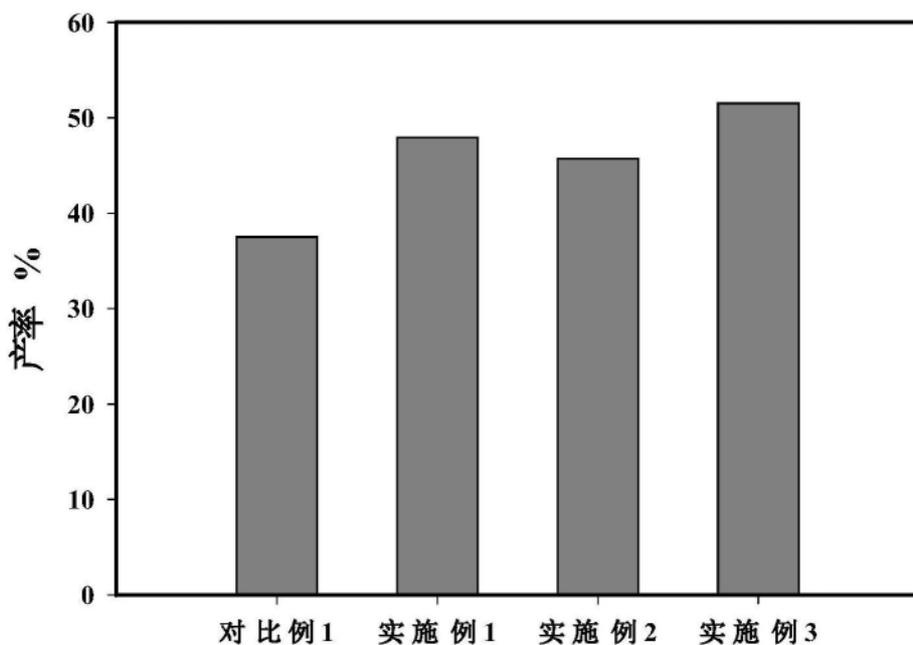


图3

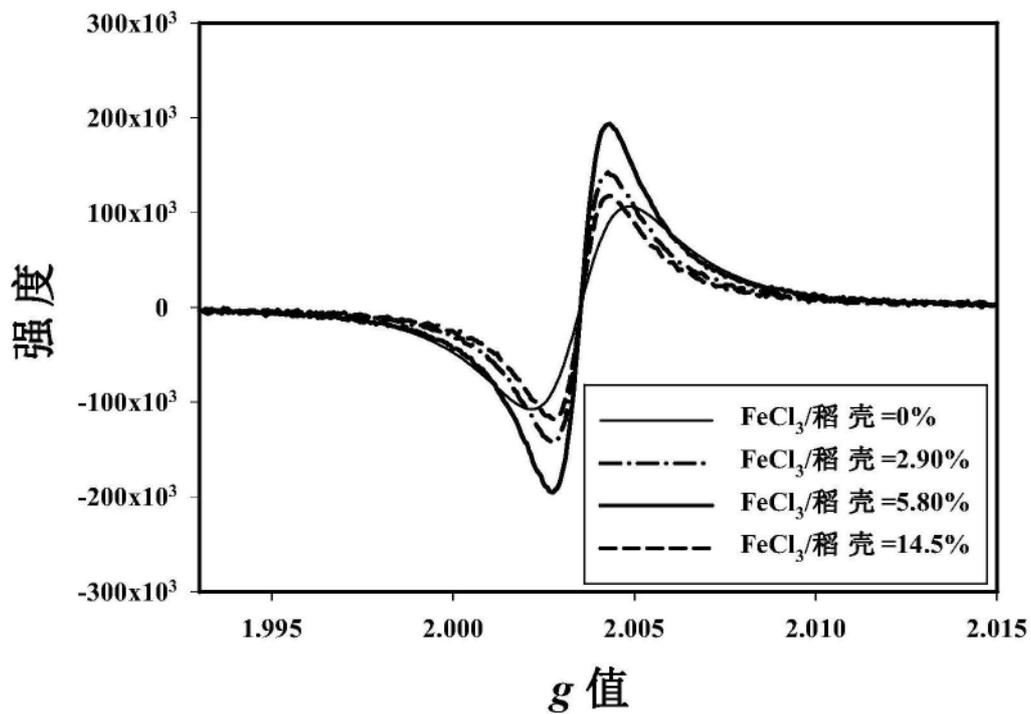


图4

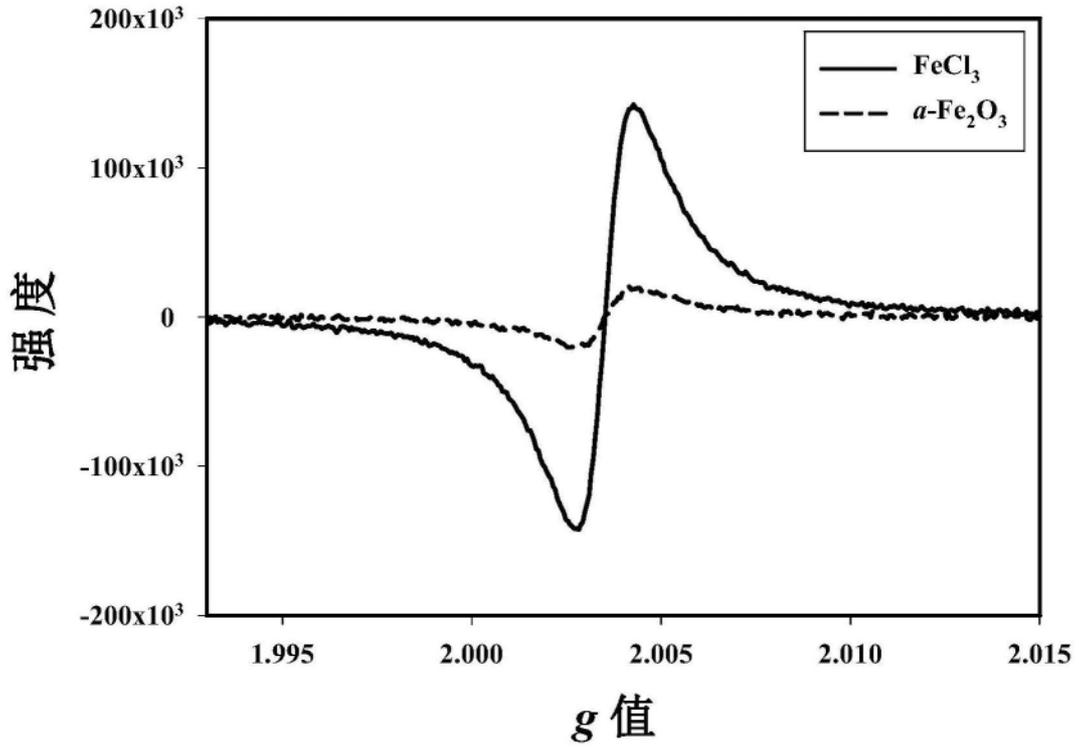


图5

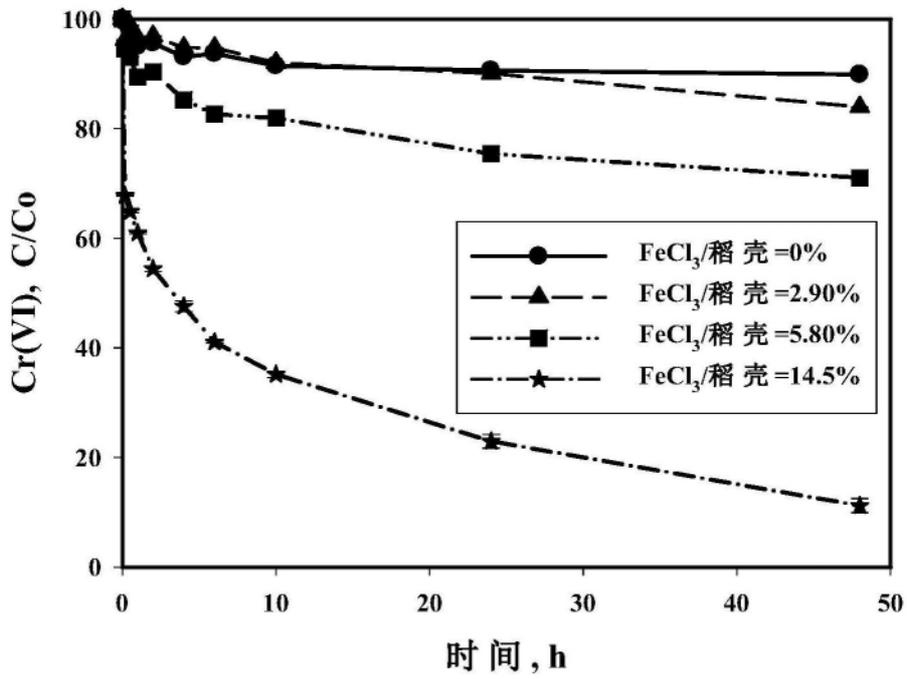


图6

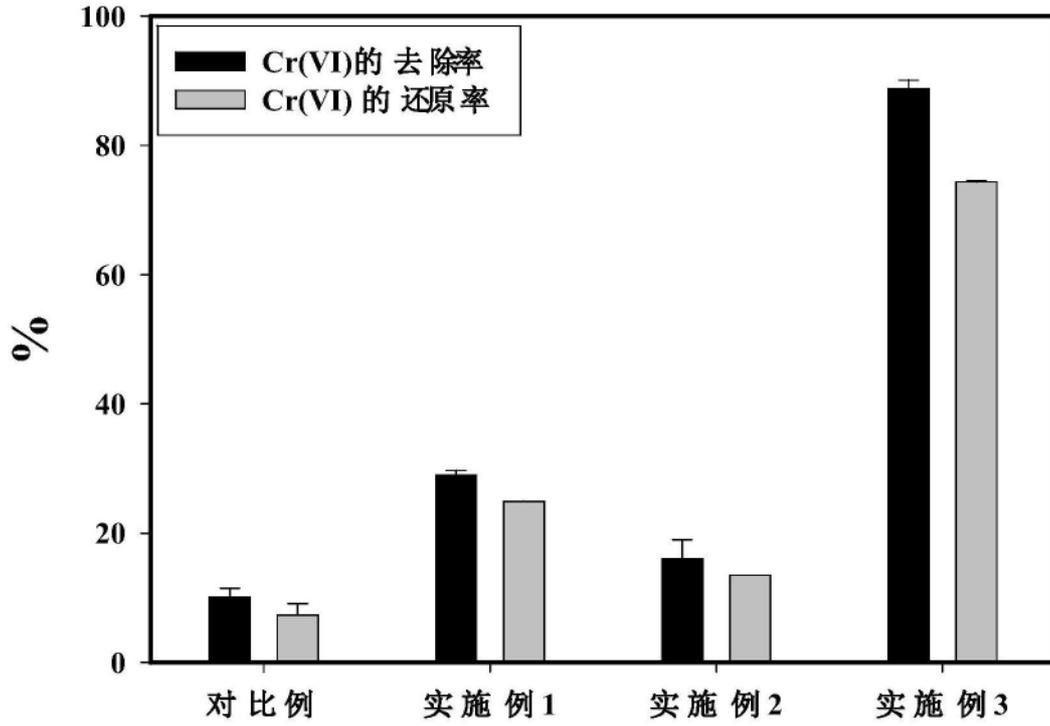


图7

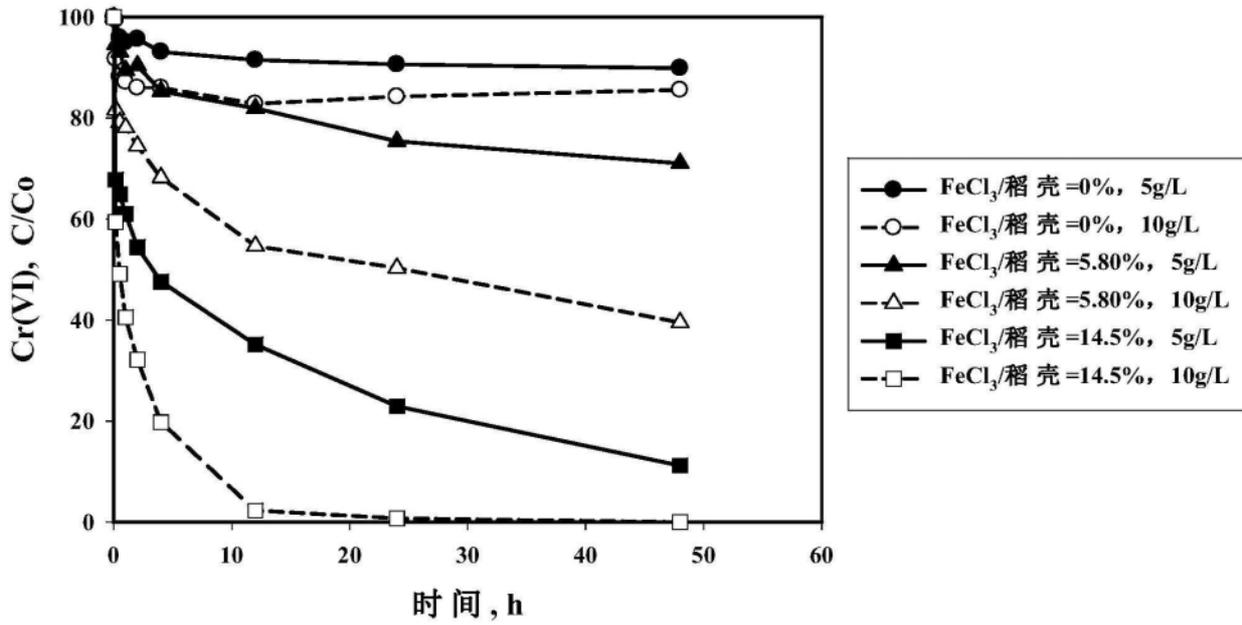


图8

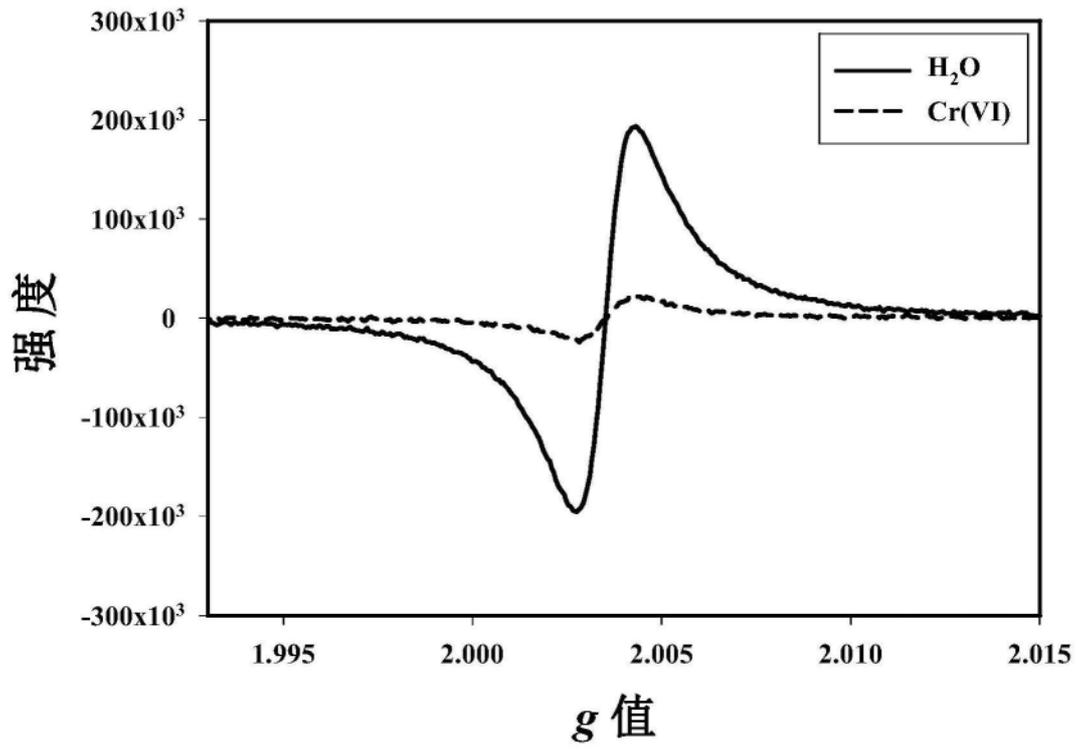


图9