



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106000298 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201610333777.9

(22)申请日 2016.05.18

(71)申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72)发明人 王栋 张灏 姚冬梅 孙迎超
乔娜

(74)专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 温福雪 李宝元

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

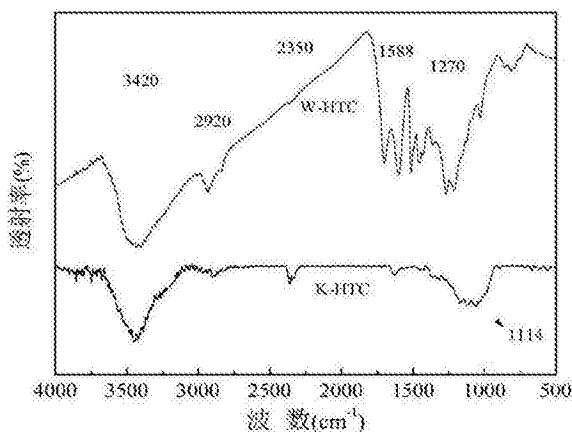
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种基于KOH改性核桃壳生物质水热炭的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种基于KOH改性生物质水热炭的制备方法,属于生物炭吸附材料以及环境污染治理领域,对于缓解能源短缺、预防环境污染、维护生态平衡等问题具有重要意义。其步骤包括:将核桃壳磨碎后过80目筛;取一定量的核桃壳粉末与去离子水混合,在反应釜中加热制备水热炭材料;将制备的水热炭材料与KOH混合搅拌,在管式炉中隔绝空气加热后,进行酸洗、水洗、过滤、烘干,即获得改性核桃壳水热炭。本发明方法简单,制备材料吸附性能突出,且具有相当稳定的碳结构,对于亚甲基蓝的吸附效果远优于传统制备的活性炭。



1. 一种基于KOH改性核桃壳生物质水热炭的制备方法,其特征在于,步骤如下:

1)将核桃壳磨碎后过80目筛,得到核桃壳粉末;

2)将核桃壳和去离子水按照比例混合,在240℃温度条件下,恒温5h,然后冷却至室温,得到固液混合物;其中,每60mL去离子水中添加4g核桃壳粉末;

3)将步骤2)中得到的固液混合物用乙醇和去离子水冲洗至中性,烘干后保存,即为核桃壳水热炭;

4)将步骤3)得到的核桃壳水热炭和KOH按照碱炭质量比为3:1混合,加入去离子水,搅拌,烘干待用;

5)将步骤4)烘干得到的混合物置于800℃管式炉中隔绝空气加热2h,冷却至室温后酸洗、水洗、烘干,即得到改性核桃壳生物质水热炭。

一种基于KOH改性核桃壳生物质水热炭的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物炭吸附材料以及环境污染治理领域,特别涉及一种基于KOH改性核桃壳生物质水热炭的制备方法。

背景技术

[0002] 目前,大量的生物质资源被废弃,不但对环境造成污染,而且浪费了资源。因此生物质可为二次工业加工过程提供原料。由于生物质含有丰富的碳素,是制备各种碳功能材料的原料,生物质的清洁高效转换技术已成为近几年研究的热点之一。随着技术的进步和能源危机的加剧,大力开发生物质资源与转化新技术,对于缓解能源短缺、预防环境污染、维护生态平衡等问题具有重要意义。近年来,国内外对水热碳化技术的优化做了大量的研究,水热碳化过程可以更好地阻碍焦油的挥发并减少碳损失,降低二次处理的费用和对环境的污染,为开发新型碳材料可提供优良的原材料。由于水热炭材料结构不稳定且孔结构没有大量生成,从而影响了其比表面积。为了提高水热炭材料在催化、吸附以及储能等领域的实际应用,有必要将水热炭材料的比表面积增大并制备出较稳定的碳结构材料。

[0003] 将KOH作为改性剂,对生物质水热炭进行改性,制备条件温和,过程简单且易操作。该方法通过利用KOH改性,可将水热炭材料的官能团含量发生改变,并且能提高材料的比表面积、孔容和孔径分布,具有稳定的碳骨架结构。此方法可减少废弃生物质的浪费和环境污染问题,同时提高废弃生物质在吸附材料中的实际应用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种吸附性能良好的KOH改性核桃壳生物质水热炭的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案:

[0006] 一种基于KOH改性核桃壳生物质水热炭的制备方法,步骤如下:

[0007] 1)将核桃壳磨碎后过80目筛,得到核桃壳粉末;

[0008] 2)将核桃壳和去离子水按照比例混合,在240℃温度条件下,恒温5h,然后冷却至室温,得到固液混合物;其中,每60mL去离子水中添加4g核桃壳粉末。

[0009] 3)将步骤2)中得到的固液混合物用乙醇和去离子水冲洗至中性,烘干后保存,即为核桃壳水热炭;

[0010] 4)将步骤3)得到的核桃壳水热炭和KOH按照碱炭质量比为3:1混合,加入去离子水,搅拌,烘干待用;

[0011] 5)将步骤4)烘干得到的混合物置于800℃管式炉中隔绝空气加热2h,冷却至室温后酸洗、水洗、烘干,即得到改性核桃壳生物质水热炭。

[0012] 本发明的有益效果:

[0013] (1)与现有的生物质水热炭材料相比,对于MB的吸附效果明显提升;

[0014] (2)本发明中利用KOH改性后的碳材料官能团数量发生改变,比表面积增大,且孔

径分布以微孔为主。

[0015] (3)本发明制备出来的碳材料性能与吸附效果比传统中的活性炭效果显著,且在制备过程降低了焦油的产生,降低了对环境造成二次污染的风险,解决了废弃生物质再利用的难题,可为今后对碳功能材料的开发和应用提供基础参考。

附图说明

[0016] 图1(a)为核桃壳水热炭改性前的扫描电镜显微镜照片。

[0017] 图1(b)为核桃壳水热炭改性前的扫描电镜显微镜照片。

[0018] 图2为核桃壳水热炭改性前后傅立叶红外光谱图。

[0019] 图3为核桃壳水热炭改性前后对亚甲基蓝(MB)的吸附动力学图。

[0020] 图4为核桃壳水热炭改性前后对亚甲基蓝(MB)的吸附等温线图。

具体实施方式

[0021] 以下结合附图和技术方案,进一步说明本发明的具体实施方式。

[0022] 实施例1

[0023] 1)将核桃壳磨碎后过80目筛;

[0024] 2)在反应釜中加入4g核桃壳和60mL去离子水,密封并在烘箱中加热到240℃,恒温5h后冷却至室温;

[0025] 3)取出反应釜中的固液混合物用乙醇和去离子水冲洗至中性,105℃烘干后保存,即为核桃壳水热炭(W-HTC);

[0026] 4)将1g核桃壳水热炭和3gKOH混合,加入5mL去离子水,搅拌一段时间后105℃下烘干待用;

[0027] 5)将烘干后的水热炭和KOH混合物放在管式炉中以5℃/min升至800℃,用氮气隔绝空气加热2h,氮气流量控制在8mL/min,冷却至室温后0.1mol/L盐酸酸洗、水洗、烘干,即得到改性核桃壳水热炭(KW-HTC)。

[0028] 实施例2

[0029] 1)将核桃壳磨碎后过80目筛;

[0030] 2)在反应釜中加入40g核桃壳和600mL去离子水,密封并在烘箱中加热到240℃,恒温5h后冷却至室温;

[0031] 3)取出反应釜中的固液混合物用乙醇和去离子水冲洗至中性,105℃烘干后保存,即为核桃壳水热炭(W-HTC);

[0032] 4)将10g核桃壳水热炭和30gKOH混合,加入50mL去离子水,搅拌一段时间后105℃下烘干待用;

[0033] 5)将烘干后的水热炭和KOH混合物放在管式炉中以5℃/min升至800℃,用氮气隔绝空气加热2h,氮气流量控制在8mL/min,冷却至室温后0.1mol/L盐酸酸洗、水洗、烘干,即得到改性核桃壳水热炭(KW-HTC)。

[0034] W-HCT和KW-HTC材料各主要元素质量分数如下表所示,KW-HTC材料与W-HTC材料相比,碳元素含量提高了24.52%,质量分数达到87.58%,O、H元素均下降,N元素基本不变,比表面积显著增大。

[0035]

样品	元素组成 (%)				比表面积 (m^2/g)	
	C	H	NO*			
W-HTC	70.31		5.032	0.319	24.319	19.136 m^2/g
K-HTC	87.58		0.564	0.396	11.46	2892.70 m^2/g

[0036] *差量法

[0037] 如图1(a)所示,改性前的生物质水热炭杂质含量比较多,未出现孔状结构。图1(b)中通过KOH改性后的生物质水热炭表面变得光滑且杂质基本被清除,材料富含大量的孔结构。

[0038] 如图2所示,改性后的生物质水热炭中官能团具有专一化的趋势,含氧官能团数量有所降低,一定的化学特性和吸附活性位点,可以间接地增强活性炭的吸附能力。

[0039] 实施例3

[0040] 称取0.01g改性后的生物质水热炭,加入浓度为 $80\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 100mL的亚甲基蓝溶液250mL的锥形瓶中,在 $\text{pH}=6$,温度为 30°C ,振荡频率为 $150\text{r}/\text{min}$ 的恒温振荡箱中振荡,设定不同的取样时间,用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,采用紫外可见风光光度计测定滤液中的MB浓度。

[0041] 如图3所示,核桃壳水热炭改性后对于亚甲基蓝的吸附效果非常好,去除率接近100%,表明改性后的生物质水热炭对MB具有良好的去除能力。

[0042] 实施例4

[0043] 称取0.01g改性后的生物质水热炭,加入不同浓度的亚甲基蓝溶液250mL的锥形瓶中,定容到100mL,在 $\text{pH}=6$,温度为 30°C ,振荡频率为 $150\text{r}/\text{min}$ 的恒温振荡箱中振荡24h,用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,采用紫外可见风光光度计测定滤液中的MB浓度。

[0044] 如图4所示,当亚甲基蓝的浓度超过 $60\text{mg}/\text{L}$ 时,去除率为97.6%,随着MB初始浓度增大时,吸附量会达到一个饱和值,同时也表明定量的改性水热炭不能够无限吸附,而且最大吸附量为 $1111\text{mg}/\text{g}$,是未改性水热炭吸附量的3-4倍,表明改性水热炭对亚甲基蓝具有较好的吸附性能。

[0045] 本发明所制备的改性水热炭对有机污染物的去除效果过最为显著,以亚甲基蓝(MB)为例,吸附到达平衡时的吸附效果远超出未改性的水热炭。

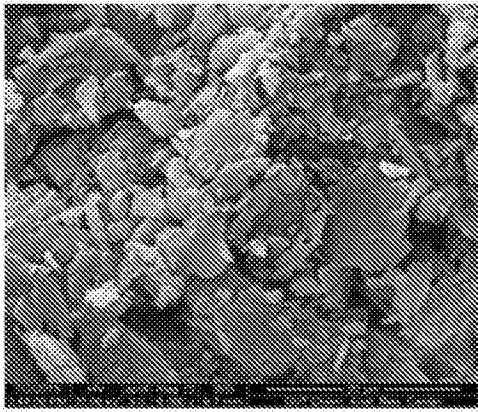


图1(a)

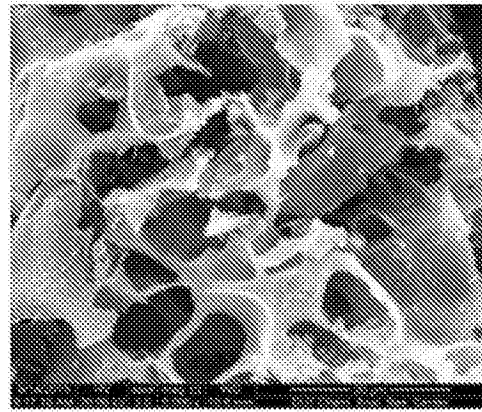


图1(b)

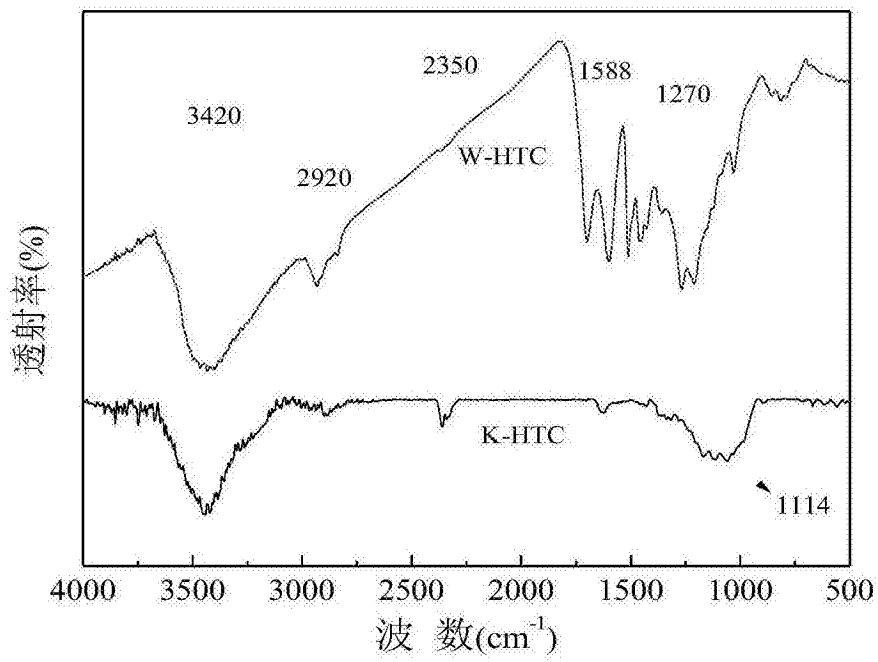


图2

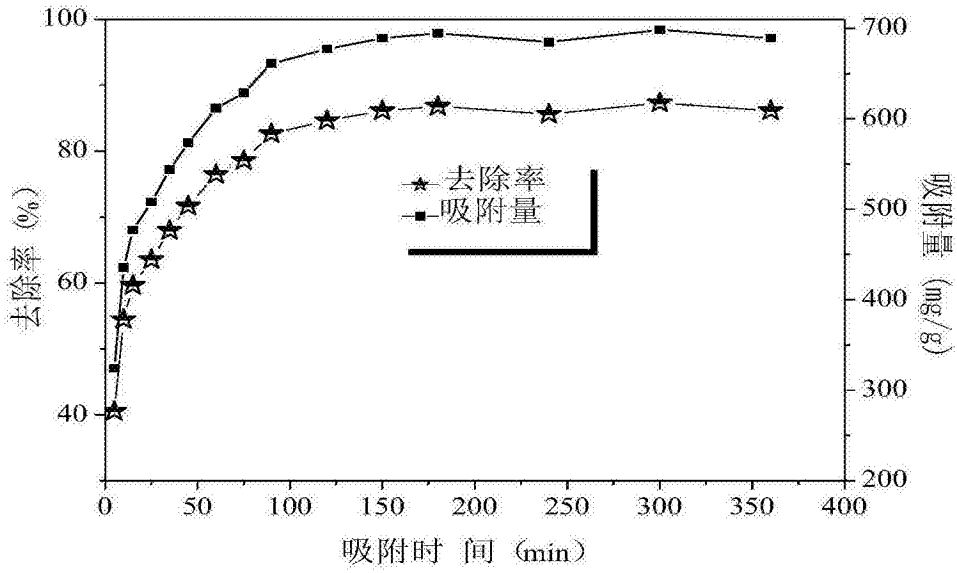


图3

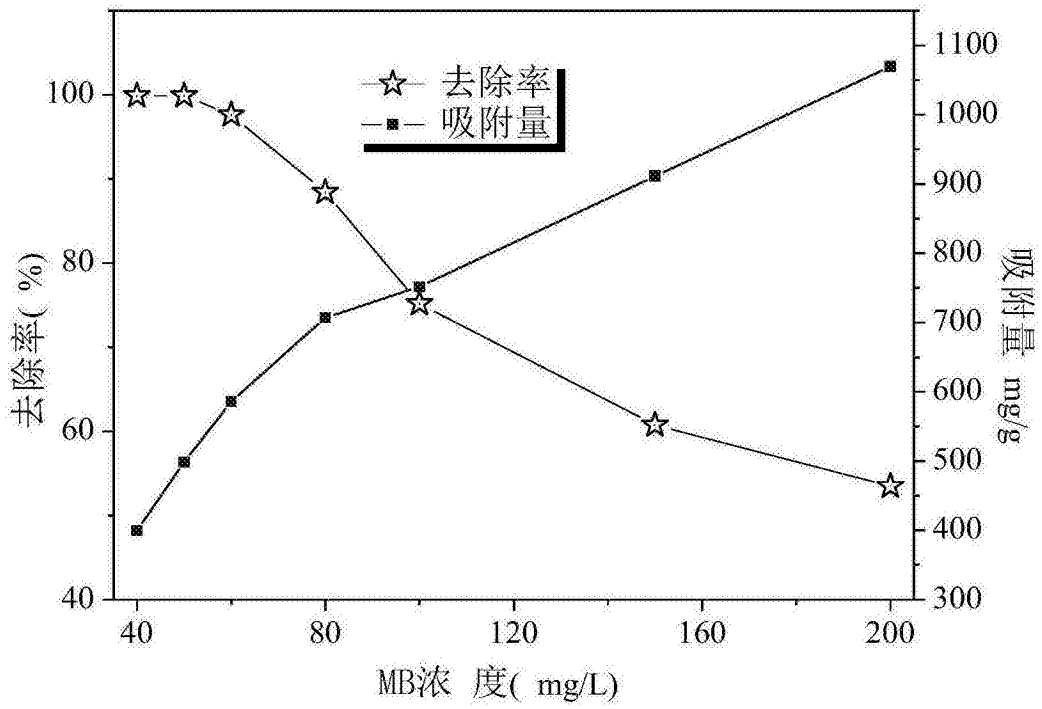


图4