



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110479218 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 28

(21) 申请号 201910828551.X

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2019.09.03

B01D 17/022 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110479218 A

(56) 对比文件

CN 105056901 A, 2015.11.18

CN 103756006 A, 2014.04.30

(43) 申请公布日 2019.11.22

CN 105566673 A, 2016.05.11

(73) 专利权人 东北林业大学

CN 105670393 A, 2016.06.15

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和  
兴路26号

US 3346507 A, 1967.10.10

Wu, MB, et al.. Delignified wood with  
unprecedented anti-oil properties for the  
highly efficient separation of crude oil/  
water mixtures.《JOURNAL OF MATERIALS  
CHEMISTRY A》.2019,第7卷(第28期),第16735-  
16741页.

(72) 发明人 王成毓 王鑫

审查员 甘雷

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

专利代理师 岳泉清

权利要求书1页 说明书6页 附图12页

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006.01)

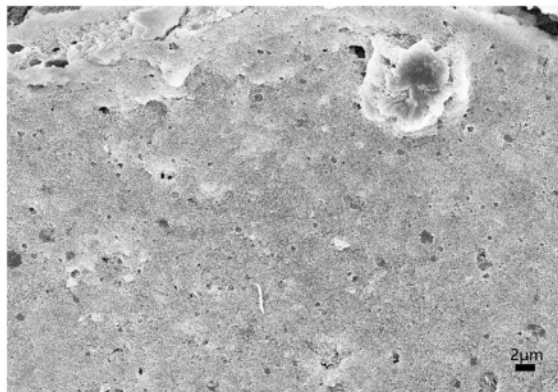
B01J 20/28 (2006.01)

(54) 发明名称

一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备  
超疏水超亲油气凝胶材料的方法

(57) 摘要

一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备  
超疏水超亲油气凝胶材料的方法,它涉及一种制  
备超疏水超亲油气凝胶材料的方法。本发明解决  
现有纳米纤维素气凝胶在制备过程中使用含氟  
有毒改性剂及挥发性的有机溶剂,需要特定设备  
和复杂过程的问题。制备方法:一、制备改性纳米  
纤维素溶液;二、制备改性二氧化硅溶液;三、混  
合;四、预冷;五、冷冻。本发明用于以纳米纤维素  
和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材  
料。



1. 一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法,其特征在于所述方法是按以下步骤进行的:

一、在转速为100000r/min的条件下,将纳米纤维素通过高速均质器分散到去离子水中,分散均匀,在转速为1000r/min的磁力搅拌及加入速度为20mL/h的条件下,加入 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,然后在转速为1000r/min的磁力搅拌下,加入十六烷基三甲氧基硅烷,得到改性纳米纤维素溶液;

所述的纳米纤维素的质量与去离子水的体积比为1g:100mL;所述的纳米纤维素与 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的质量比为1:0.5;所述的纳米纤维素与十六烷基三甲氧基硅烷的质量比为1:1.3;

二、将纳米二氧化硅加入到去离子水中,然后在功率为900W的条件下,超声分散均匀,在转速为600r/min的磁力搅拌下,依次加入十六烷基三甲氧基硅烷及质量百分数为88%的甲酸,得到改性二氧化硅溶液;

所述的纳米二氧化硅的质量与去离子水的体积比为1g:15mL;所述的纳米二氧化硅与十六烷基三甲氧基硅烷的质量比为1:1.2;所述的纳米二氧化硅与质量百分数为88%的甲酸的质量比为1:1.1;

三、将改性纳米纤维素溶液和改性二氧化硅溶液混合,并在功率为900W的条件下,超声处理45min,然后在转速为1000r/min的磁力搅拌下,混合均匀,得到混合溶液;

所述的改性纳米纤维素溶液与改性二氧化硅溶液的体积比为1:2;

四、将混合溶液在温度为-12℃的条件下,冷冻6h,得到预先冷冻后的溶液;

五、将预先冷冻后的溶液置于真空冷冻干燥机中,在温度为-50℃的条件下,冷冻12h,得到所述超疏水超亲油气凝胶材料;

步骤二中所述的纳米二氧化硅的粒径为7nm~40nm;

步骤三中所述的改性纳米纤维素溶液与改性二氧化硅溶液混合后的总体积为10mL。

## 一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法。

### 背景技术

[0002] 石油泄漏已经造成了巨大的经济和生态负担。对于灾难性的石油泄漏,有几种拯救措施,如过滤、机械提取、化学降解、生物修复和吸附材料。在这些方法中,吸附材料因其易操作性而脱颖而出,具有优良的捕油能力和经济成本效益。这种吸附材料不仅能用于大型的石油泄漏事故中,也在化学实验室,生产基地,甚至家庭中有着广阔的应用前景。基于纳米纤维素的气凝胶用于油水分离引起了人们的关注。与其他聚合物气凝胶相比,丰富且可持续生产的纳米纤维素气凝胶由于其环保和生物相容性而具有更大的价值。但是,纤维素的固有亲水性对其构成了在油水分离中应用的障碍。目前,各种各样已经开发出的表面改性方法用于制备具有特殊浸润性的纤维素基气凝胶,例如化学气相沉积技术被广泛应用在纤维素基气凝胶的疏水改性中,原子层沉积、溶胶-凝胶和冷等离子体技术制备具有特殊润湿性纳米纤维素气凝胶。这些方法使用含氟有毒改性剂和在使用过程中使用挥发性的有机溶剂,以及需要特定设备和复杂的过程,使得大规模制备纳米气凝胶超疏水气凝胶很困难。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决现有纳米纤维素气凝胶在制备过程中使用含氟有毒改性剂及挥发性的有机溶剂,需要特定设备和复杂过程的问题,而提供一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法。

[0004] 一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法,它是按以下步骤进行的:

[0005] 一、在转速为1000r/min~100000r/min的条件下,将纳米纤维素通过高速均质器分散到去离子水中,分散均匀,在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌及加入速度为10mL/h~20mL/h的条件下,加入 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,然后在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌下,加入无氟改性剂,得到改性纳米纤维素溶液;

[0006] 所述的纳米纤维素的质量与去离子水的体积比为1g:(50~600)mL;所述的纳米纤维素与 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的质量比为1:(0.2~8);所述的纳米纤维素与无氟改性剂的质量比为1:(0.33~1);

[0007] 二、将纳米颗粒加入到去离子水中,然后在功率为800W~1500W的条件下,超声分散均匀,在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌下,依次加入十六烷基三甲氧基硅烷及质量百分数为10%~88%的甲酸,得到改性二氧化硅溶液;

[0008] 所述的纳米颗粒的质量与去离子水的体积比为1g:(15~800)mL;所述的纳米颗粒与十六烷基三甲氧基硅烷的质量比为1:(0.22~15.6);所述的纳米颗粒与质量百分数为

10%~88%的甲酸的质量比为1:(0.5~8);

[0009] 三、将改性纳米纤维素溶液和改性二氧化硅溶液混合,并在功率为800W~1500W的条件下,超声处理2min~60min,然后在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌下,混合均匀,得到混合溶液;

[0010] 所述的改性纳米纤维素溶液与改性二氧化硅溶液的体积比1:(0.5~5);

[0011] 四、将混合溶液在温度为-12℃~-5℃的条件下,冷冻2h~12h,得到预先冷冻后的溶液;

[0012] 五、将预先冷冻后的溶液置于真空冷冻干燥机中,在温度为-50℃~-5℃的条件下,冷冻2h~12h,得到超疏水超亲油气凝胶材料。

[0013] 本发明的有益效果是:

[0014] 1、使用纳米纤维素作为原材料,是一种天然可降解的生物材料,具有储量丰富,且环境友好。

[0015] 2、本发明制备的超疏水超亲油气凝胶材料具有较高的强度,能经受住200g砝码的压力而保持结构稳定,并且在接触角测试过程中,水滴无法停留在气凝胶表面,因此气凝胶具有良好的疏水效果。

[0016] 3、本发明制备的疏水超亲油气凝胶材料作为一种新型的吸油材料,具有吸附速度快,在10s能够达到吸附平衡,吸附量大,对于四氯化碳最大的吸附量可以达到32.95g/g,正己烷最大的吸附量可以达到13.01g/g,方法简单,绿色环保,可应用于含油废水的处理,并且在抽滤泵的辅助下可以完成连续高效的分离油水混合物,对于抽滤泵所用的压力范围是-0.01MPa~0.02MPa。

[0017] 4、本发明制备得到的超疏水纳米纤维素气凝胶,由于采用水为环境进行制备,采用无氟改性剂改性,符合环保无毒的要求,且制备工艺简单,减少了溶剂置换的环节。

[0018] 5、本发明实验方案可行性高,操作工艺简单,资金投入少,制备周期短,反应条件温和,不需要大型仪器设备,可以实现大规模的工业化生产加工,具有很广泛的应用前景。

[0019] 本发明用于一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法。

## 附图说明

[0020] 图1为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在标尺为2μm条件下的扫描电镜图片;

[0021] 图2为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在标尺为1μm条件下的扫描电镜图片;

[0022] 图3为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在标尺为100nm条件下的扫描电镜图片;

[0023] 图4为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料放置在水中的实物图;

[0024] 图5为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在200g砝码压力下的实物图;

[0025] 图6为水表面含有轻油的实物图;

[0026] 图7为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水表面轻油的吸附过程实物图;

[0027] 图8为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水表面轻油吸附完成后取出的过程实物图；

[0028] 图9为水底部含有重油的实物图；

[0029] 图10为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水底部重油的吸附过程实物图；

[0030] 图11为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水底部重油吸附完成后取出的过程实物图；

[0031] 图12为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴向下运动实物图；

[0032] 图13为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴向下按压实物图；

[0033] 图14为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴按压后向上运动实物图；

[0034] 图15为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴未停留在表面的实物图。

### 具体实施方式

[0035] 具体实施方式一:本实施方式一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法,它是按以下步骤进行的:

[0036] 一、在转速为1000r/min~100000r/min的条件下,将纳米纤维素通过高速均质器分散到去离子水中,分散均匀,在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌及加入速度为10mL/h~20mL/h的条件下,加入 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,然后在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌下,加入无氟改性剂,得到改性纳米纤维素溶液;

[0037] 所述的纳米纤维素的质量与去离子水的体积比为1g:(50~600)mL;所述的纳米纤维素与 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的质量比为1:(0.2~8);所述的纳米纤维素与无氟改性剂的质量比为1:(0.33~1);

[0038] 二、将纳米颗粒加入到去离子水中,然后在功率为800W~1500W的条件下,超声分散均匀,在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌下,依次加入十六烷基三甲氧基硅烷及质量百分数为10%~88%的甲酸,得到改性二氧化硅溶液;

[0039] 所述的纳米颗粒的质量与去离子水的体积比为1g:(15~800)mL;所述的纳米颗粒与十六烷基三甲氧基硅烷的质量比为1:(0.22~15.6);所述的纳米颗粒与质量百分数为10%~88%的甲酸的质量比为1:(0.5~8);

[0040] 三、将改性纳米纤维素溶液和改性二氧化硅溶液混合,并在功率为800W~1500W的条件下,超声处理2min~60min,然后在转速为50r/min~1000r/min的磁力搅拌下,混合均匀,得到混合溶液;

[0041] 所述的改性纳米纤维素溶液与改性二氧化硅溶液的体积比1:(0.5~5);

[0042] 四、将混合溶液在温度为-12℃~-5℃的条件下,冷冻2h~12h,得到预先冷冻后的溶液;

[0043] 五、将预先冷冻后的溶液置于真空冷冻干燥机中,在温度为-50℃~-5℃的条件

下,冷冻2h~12h,得到超疏水超亲油气凝胶材料。

[0044] 本实施方式的有益效果是:1、使用纳米纤维素作为原材料,是一种天然可降解的生物材料,具有储量丰富,且环境友好。

[0045] 2、本实施方式制备的超疏水超亲油气凝胶材料具有较高的强度,能经受住200g砝码的压力而保持结构稳定,并且在接触角测试过程中,水滴无法停留在气凝胶表面,因此气凝胶具有良好的疏水效果。

[0046] 3、本实施方式制备的疏水超亲油气凝胶材料作为一种新型的吸油材料,具有吸附速度快,在10s能够达到吸附平衡,吸附量大,对于四氯化碳最大的吸附量可以达到32.95g/g,正己烷最大的吸附量可以达到13.01g/g,方法简单,绿色环保,可应用于含油废水的处理,并且在抽滤泵的辅助下可以完成连续高效的分离油水混合物,对于抽滤泵所用的压力范围是-0.01MPa~0.02MPa。

[0047] 4、本实施方式制备得到的超疏水纳米纤维素气凝胶,由于采用水为环境进行制备,采用无氟改性剂改性,符合环保无毒的要求,且制备工艺简单,减少了溶剂置换的环节。

[0048] 5、本实施方式实验方案可行性高,操作工艺简单,资金投入少,制备周期短,反应条件温和,不需要大型仪器设备,可以实现大规模的工业化生产加工,具有很广泛的应用前景。

[0049] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤二中所述的纳米颗粒的粒径为7nm~40nm。其它与具体实施方式一相同。

[0050] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:步骤二中所述的纳米颗粒为纳米二氧化硅、纳米二氧化钛、纳米四氧化三铁、纳米碳酸钙、纳米高岭土或纳米氧化铝。其它与具体实施方式一或二相同。

[0051] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:步骤一中无氟改性剂为十六烷基三甲氧基硅烷。其它与具体实施方式一至三相同。

[0052] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤一中所述的纳米纤维素的质量与去离子水的体积比为1g:(100~600)mL;步骤一中所述的纳米纤维素与 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的质量比为1:(0.5~8);步骤一中所述的纳米纤维素与无氟改性剂的质量比为1:(1.3~1)。其它与具体实施方式一至四相同。

[0053] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:步骤一中在转速为5000r/min~100000r/min的条件下,将纳米纤维素通过高速均质器分散到去离子水中,分散均匀,在转速为100r/min~1000r/min的磁力搅拌及加入速度为15mL/h~20mL/h的条件下,加入 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,然后在转速为100r/min~1000r/min的磁力搅拌下,加入无氟改性剂,得到改性纳米纤维素溶液。其它与具体实施方式一至五相同。

[0054] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:步骤二中所述的纳米颗粒的质量与去离子水的体积比为1g:(15~500)mL;步骤二中所述的纳米颗粒与十六烷基三甲氧基硅烷的质量比为1:(1.2~15.6);步骤二中所述的纳米颗粒与质量百分数为10%~88%的甲酸的质量比为1:(1.1~8)。其它与具体实施方式一至六相同。

[0055] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是:步骤二中将纳米颗粒加入到去离子水中,然后在功率为1000W~1500W的条件下,超声分散均匀,在转速为100r/min~1000r/min的磁力搅拌下,依次加入十六烷基三甲氧基硅烷及质量百分数为

50%~88%的甲酸,得到改性二氧化硅溶液。其它与具体实施方式一至七相同。

[0056] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是:步骤三中所述的改性纳米纤维素溶液与改性二氧化硅溶液的体积比1:(2~5)。其它与具体实施方式一至八相同。

[0057] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是:步骤五中将预先冷冻后的溶液置于真空冷冻干燥机中,在温度为-50℃~-10℃的条件下,冷冻8h~12h。其它与具体实施方式一至九相同。

[0058] 采用以下实施例验证本发明的有益效果:

[0059] 实施例一:

[0060] 一种以纳米纤维素和纳米粒子为原料制备超疏水超亲油气凝胶材料的方法,其特征在于它是按以下步骤进行的:

[0061] 一、在转速为100000r/min的条件下,将纳米纤维素通过高速均质器分散到去离子水中,分散均匀,在转速为1000r/min的磁力搅拌及加入速度为20mL/h的条件下,加入 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,然后在转速为1000r/min的磁力搅拌下,加入十六烷基三甲氧基硅烷,得到改性纳米纤维素溶液;

[0062] 所述的纳米纤维素的质量与去离子水的体积比为1g:100mL;所述的纳米纤维素与 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的质量比为1:0.5;所述的纳米纤维素与十六烷基三甲氧基硅烷的质量比为1:1.3;

[0063] 二、将纳米颗粒加入到去离子水中,然后在功率为900W的条件下,超声分散均匀,在转速为600r/min的磁力搅拌下,依次加入十六烷基三甲氧基硅烷及质量百分数为88%的甲酸,得到改性二氧化硅溶液;

[0064] 所述的纳米颗粒的质量与去离子水的体积比为1g:15mL;所述的纳米颗粒与十六烷基三甲氧基硅烷的质量比为1:1.2;所述的纳米颗粒与质量百分数为88%的甲酸的质量比为1:1.1;

[0065] 三、将改性纳米纤维素溶液和改性二氧化硅溶液混合,并在功率为900W的条件下,超声处理45min,然后在转速为1000r/min的磁力搅拌下,混合均匀,得到混合溶液;

[0066] 所述的改性纳米纤维素溶液与改性二氧化硅溶液的体积比1:2;

[0067] 四、将混合溶液在温度为-12℃的条件下,冷冻6h,得到预先冷冻后的溶液;

[0068] 五、将预先冷冻后的溶液置于真空冷冻干燥机中,在温度为-50℃的条件下,冷冻12h,得到超疏水超亲油气凝胶材料。

[0069] 步骤二中所述的纳米颗粒的粒径为7nm~40nm;

[0070] 步骤二中所述的纳米颗粒为纳米二氧化硅;

[0071] 步骤三中所述的改性纳米纤维素溶液与改性二氧化硅溶液混合后的总体积为10mL。

[0072] 图1为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在标尺为2 $\mu$ m条件下的扫描电镜图片,图2为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在标尺为1 $\mu$ m条件下的扫描电镜图片,由图可知,超疏水超亲油气凝胶材料表面粗糙。

[0073] 图3为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在标尺为100nm条件下的扫描电镜图片,由图可知,改性后纳米二氧化硅颗粒的平均粒径约为50nm,且均匀分布。

[0074] 图4为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料放置在水中的实物图;由图可知,超疏水超亲油气凝胶材料表面形成光亮通路,表明了制备的气凝胶具有良好的超疏水性。

[0075] 图5为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在200g砝码压力下的实物图,由图可知,在200g砝码的压力下超疏水超亲油气凝胶材料能够保持结构稳定。

[0076] 利用实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料吸附水中轻油正己烷,图6为水表面含有轻油的实物图;图7为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水表面轻油的吸附过程实物图;图8为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水表面轻油吸附完成后取出的过程实物图;经测试0.3681g的超疏水超亲油气凝胶材料可吸附4.79g的正己烷(13.01g/g)。

[0077] 利用实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料吸附水中重油四氯化碳,图9为水底部含有重油的实物图;图10为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水底部重油的吸附过程实物图;图11为实施例一中制备的超疏水超亲油气凝胶材料对水底部重油吸附完成后取出的过程实物图;经测试0.366g的气凝胶能够吸附12.06g的四氯化碳(32.95g/g)。

[0078] 对实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料进行接触角测试,由于本实施例制备的超疏水超亲油气凝胶材料具有较好的疏水性,水滴无法停留在气凝胶表面,图12为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴向下运动实物图;图13为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴向下按压实物图;图14为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴按压后向上运动实物图;图15为实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在接触角测试过程中,水滴未停留在表面的实物图;通过水滴在该气凝胶上的滴落按压测试,可以观察到当水滴在接触该气凝胶表面之后使用一定的力进行按压,在拉回的过程中液滴没能停留在气凝胶表面,因此该气凝胶具有良好的疏水效果。

[0079] 用镊子夹取实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料放入各种有机溶剂(正己烷、丙酮、甲苯、二甲苯、四氯化碳、乙酸乙酯、环己烷、二氯甲烷、汽油、植物油)中,然后每隔2s记录吸附后超疏水超亲油气凝胶材料的质量,可以发现在吸附10s之后超疏水超亲油气凝胶材料的质量不再发生变化,由此可知,实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料具有吸附速度快,在10s能够达到吸附平衡,对于四氯化碳最大的吸附量可以达到32.95g/g。

[0080] 实施例一制备的超疏水超亲油气凝胶材料在抽滤泵的辅助下可以完成连续高效的分离油水混合物,对于抽滤泵所用的压力范围是-0.01MPa~0.02MPa。

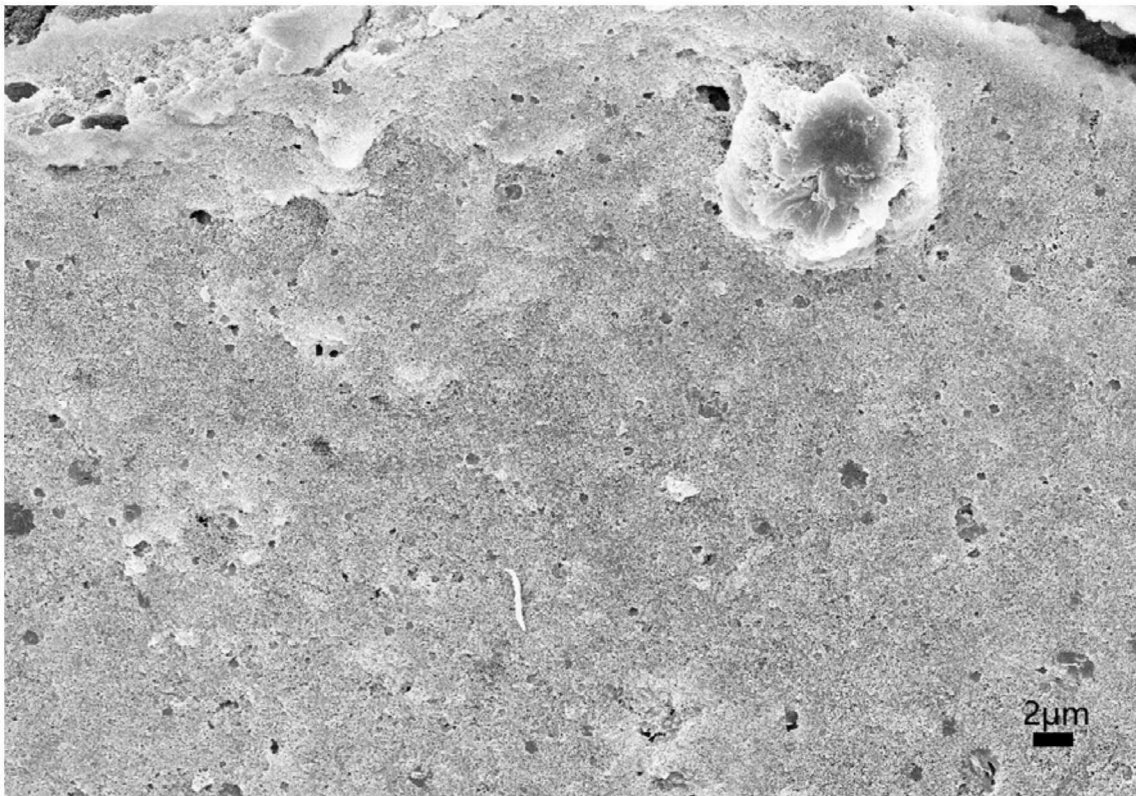


图1

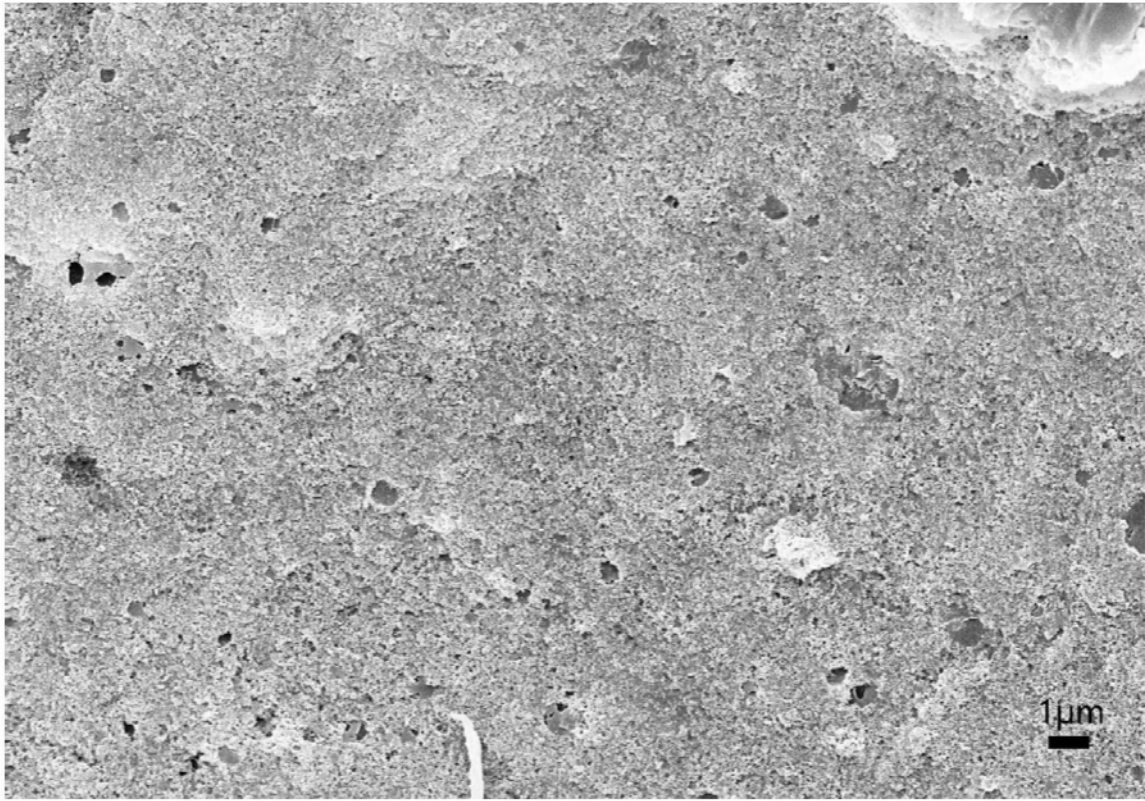


图2

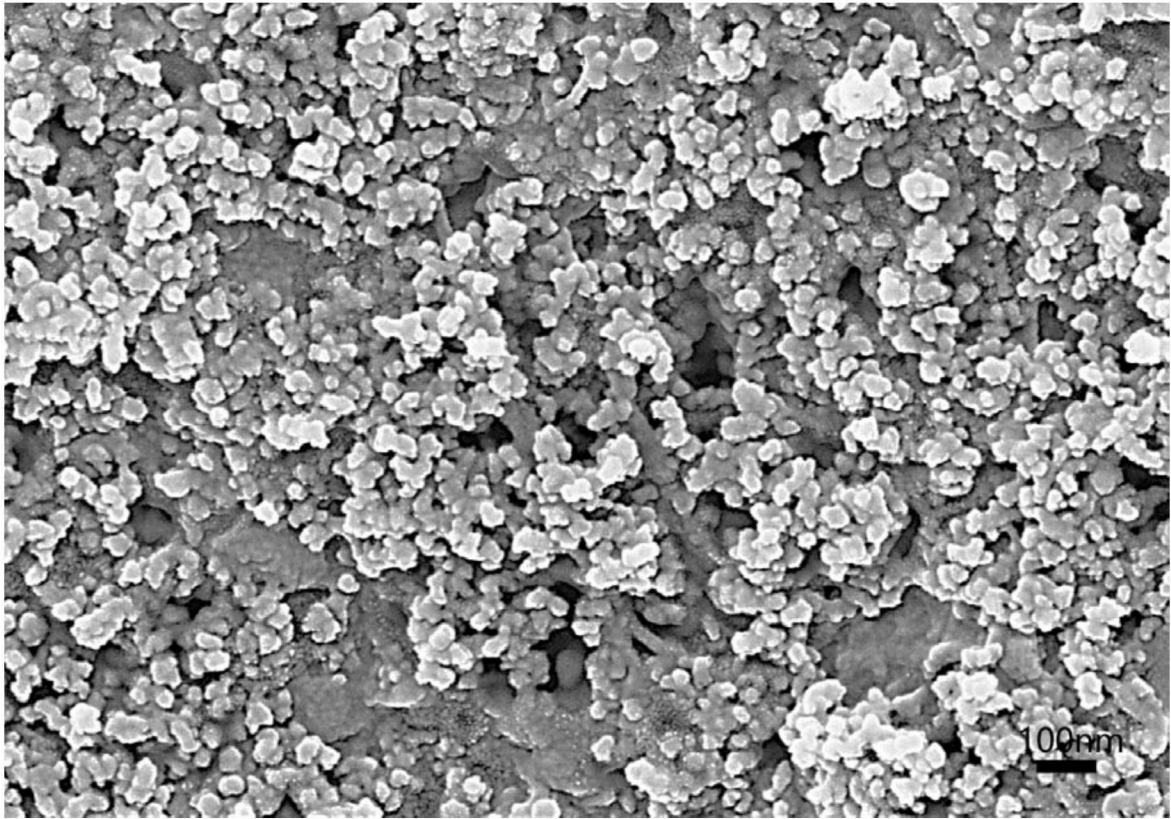


图3

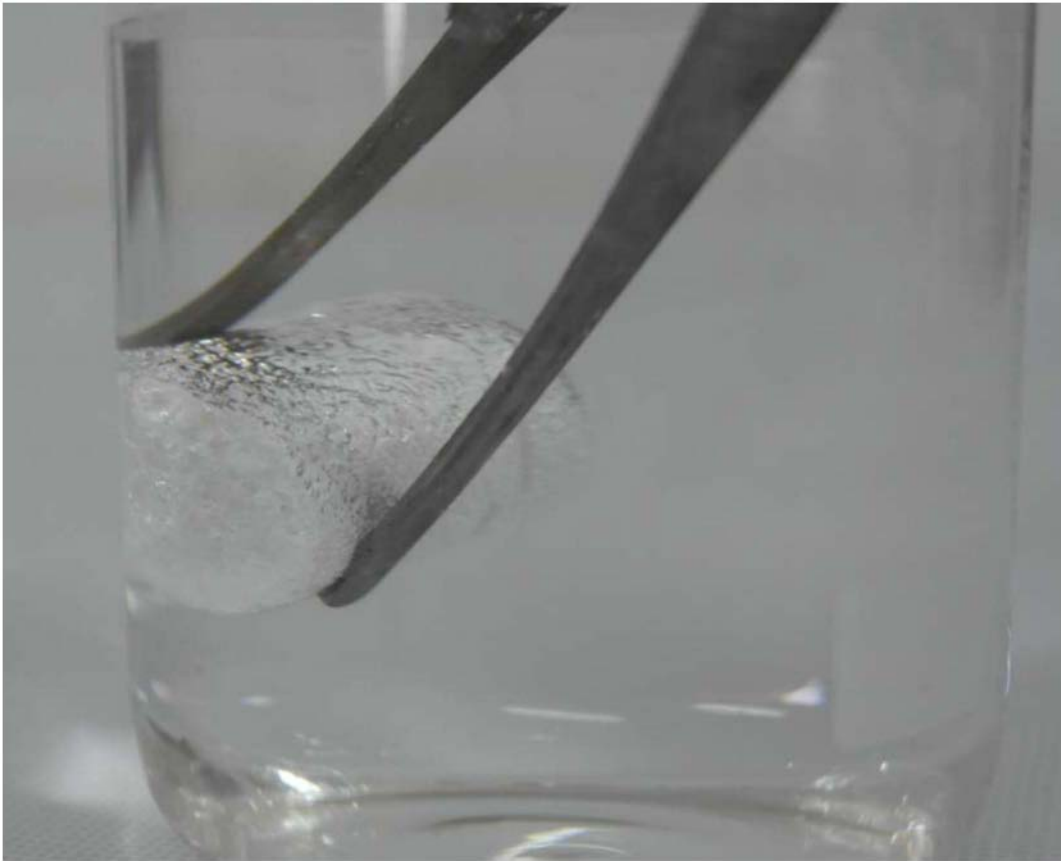


图4



图5



图6



图7

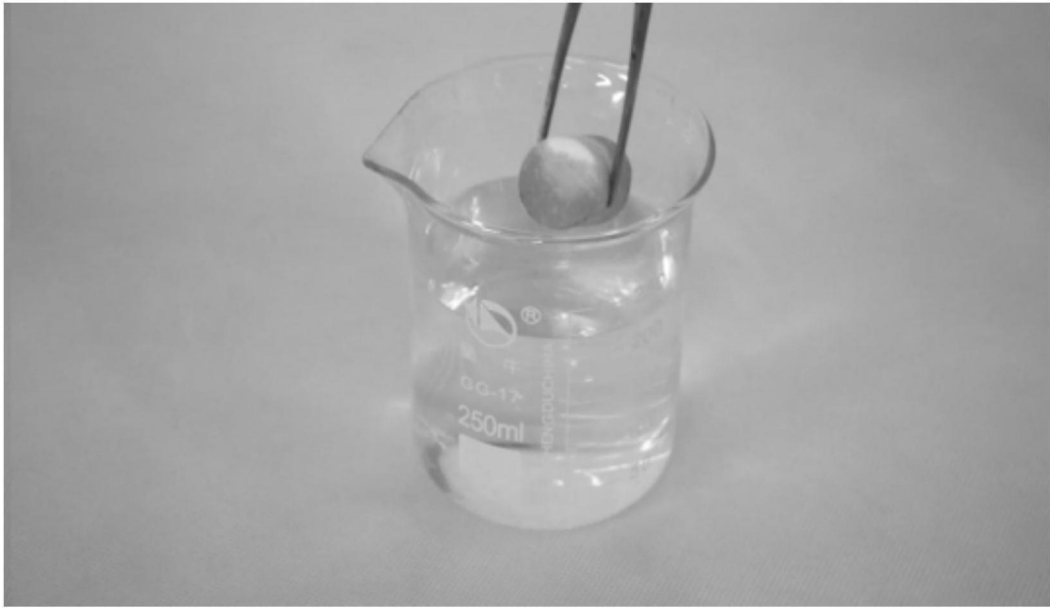


图8



图9



图10



图11

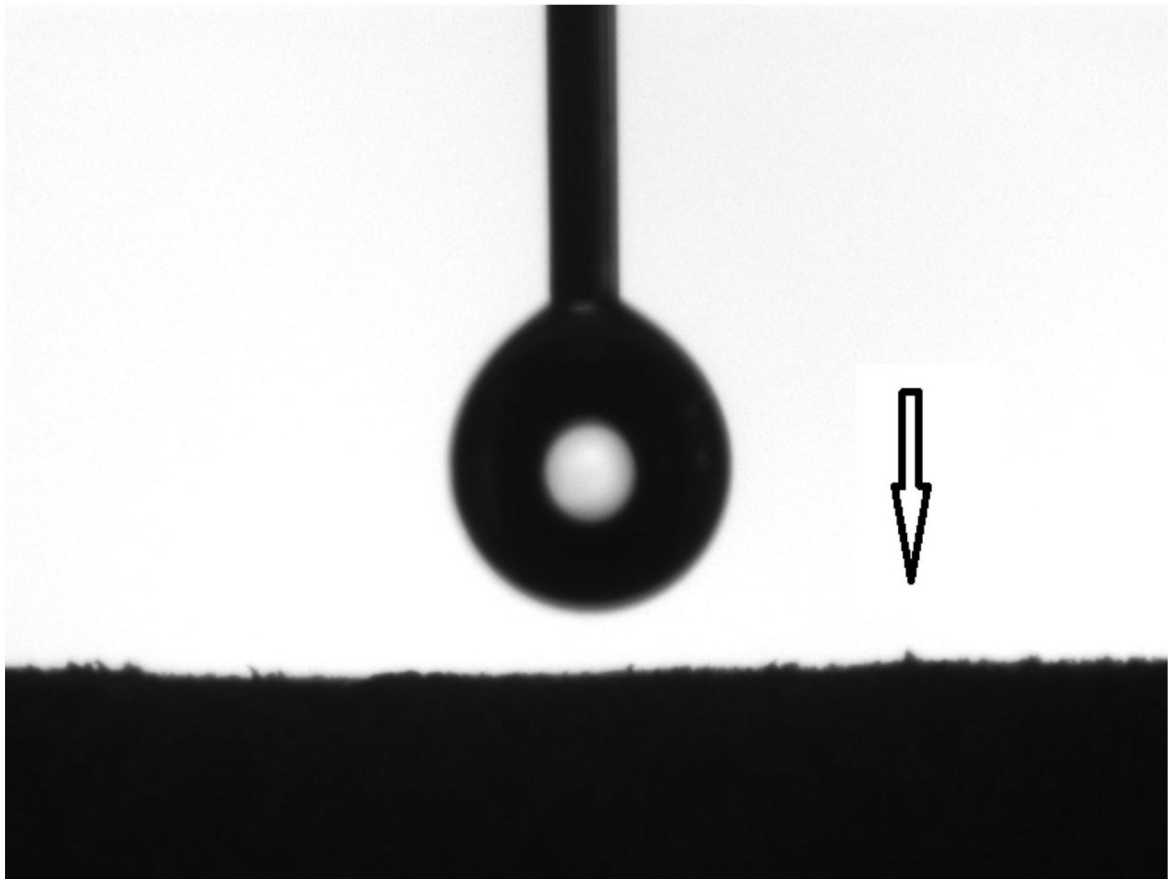


图12

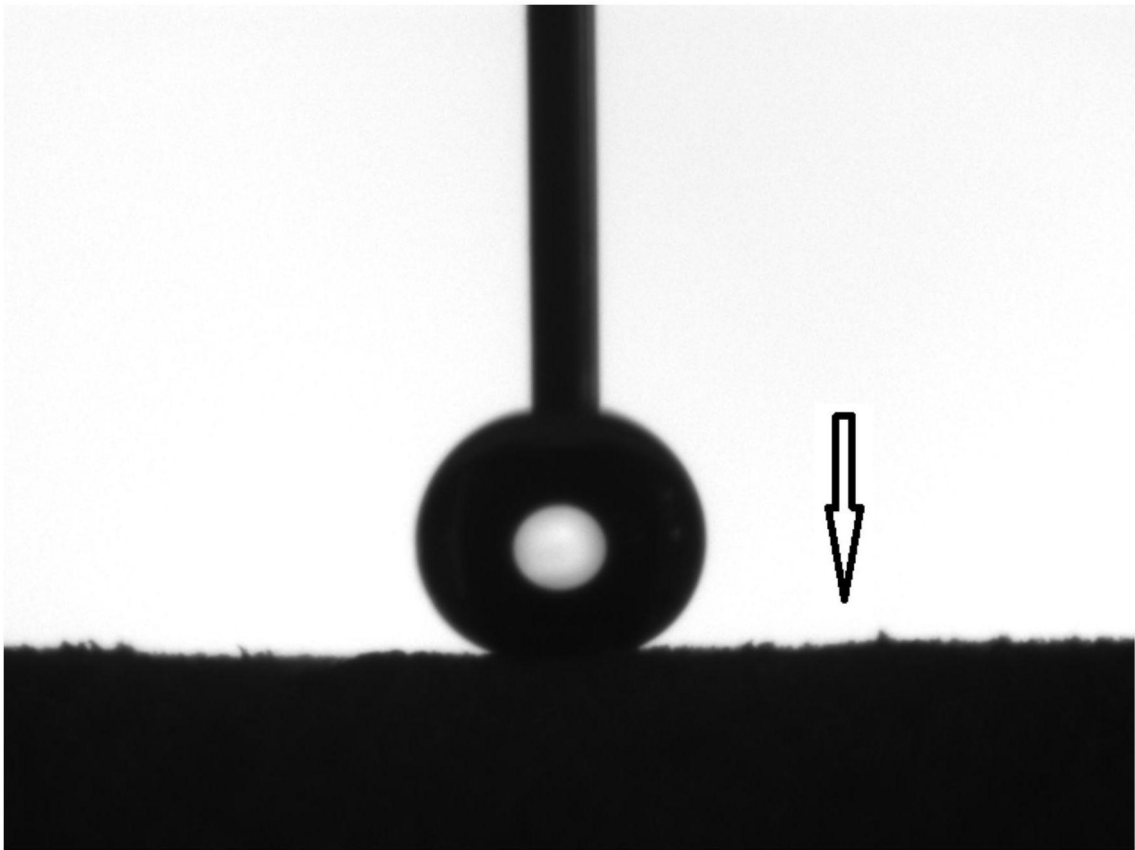


图13

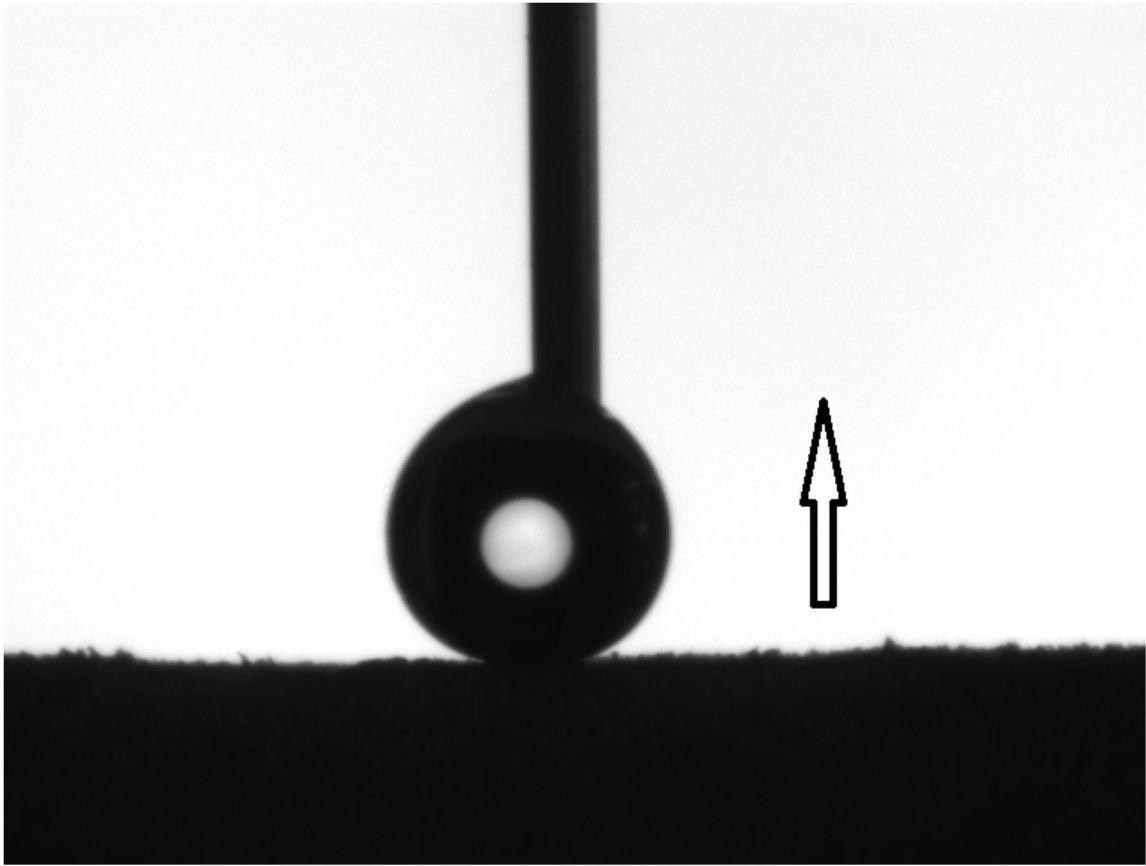


图14

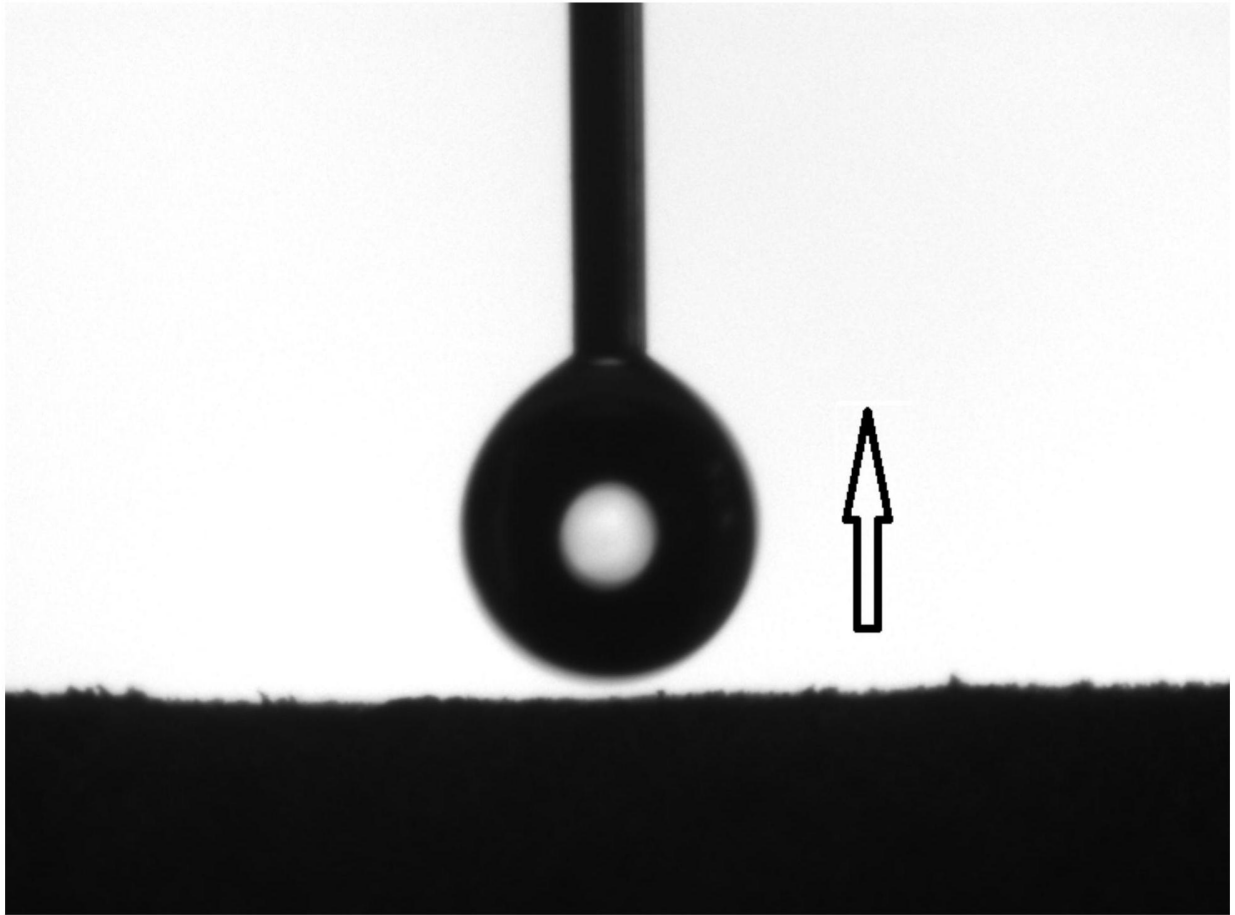


图15