



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105396552 B

(45)授权公告日 2018.08.03

(21)申请号 201510972027.1

(22)申请日 2015.12.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105396552 A

(43)申请公布日 2016.03.16

(73)专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

(72)发明人 江鸿 李德昌

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 104610988 A, 2015.05.13, 摘要, 权利要求1、3, 说明书第33、53段.

CN 103316691 A, 2013.09.25, 说明书第5-15、30-33段.

CN 102974320 A, 2013.03.20, 摘要, 权利要求1-3.

CN 104707566 A, 2015.06.17, 摘要, 权利要求1-10.

Wu-Jun Liu et al.. High-Yield Harvest of Nanofibers/Mesoporous Carbon Composite by Pyrolysis of Waste Biomass and Its Application for High Durability.《Environ. Sci. Technol.》.2014, 第48卷摘要, 第13952、13954-13956页.

审查员 金婷

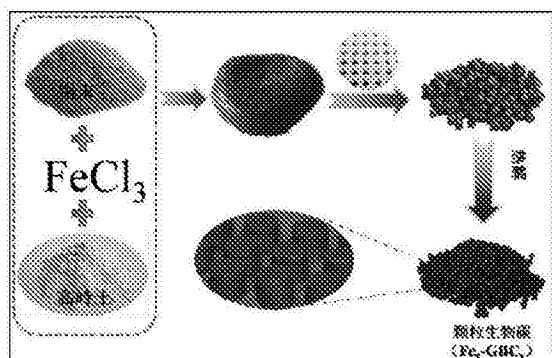
权利要求书1页 说明书9页 附图8页

(54)发明名称

一种成型生物碳及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种成型生物碳及其制备方法, 该成型生物碳由以下组分经热解得到, 所述组分包括: 生物质、粘土与三氯化铁。与现有技术相比, 本发明成型生物碳中起吸附作用的主要是生物质热解生成的生物碳, 粘土主要其辅助成型的作用, 然后利用三氯化铁中氯离子对生物质的催化热分解与铁离子对小分子烃类的催化沉积作用促进生物碳的形成, 同时热处理后得到的铁氧化物可提高成型生物碳的机械强度, 从而使成型生物碳既具有较好的吸附性能也具有较好的机械性能。



1. 一种成型生物碳,其特征在于,由以下组分经热解得到,所述组分包括:生物质、粘土与三氯化铁;

所述三氯化铁与生物质的比例为(3~5)mmol:1 g;

所述生物质与粘土的质量比1:(1~5)。

2. 根据权利要求1所述的成型生物碳,其特征在于,所述生物质选自锯末、稻壳、秸秆与树叶中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的成型生物碳,其特征在于,所述粘土选自高岭土、蒙脱土与凹凸棒石中的一种或多种。

4. 一种成型生物碳的制备方法,其特征在于,包括:

A) 将生物质、粘土、三氯化铁与水混合,烘干后,在惰性气体保护的条件下进行热解,得到成型生物碳;

所述三氯化铁与生物质的比例为(3~5)mmol:1 g;

所述生物质与粘土的质量比1:(1~5)。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤A)具体为:

A1) 将生物质、三氯化铁与水混合,烘干,得到负载有三氯化铁的生物质;

A2) 将所述负载有三氯化铁的生物质、粘土与水混合,烘干后,在惰性气体保护的条件下进行热解,得到成型生物碳。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤A1)中混合的方式为超声混合和/或震荡混合。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述热解的温度为500℃~800℃。

8. 权利要求1~3任意一项所述的生物碳或权利要求4~7任意一项所述方法制得的生物碳在吸附处理水体系中氯酚类物质中的应用。

一种成型生物碳及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于吸附材料技术领域,尤其涉及一种成型生物碳及其制备方法。

背景技术

[0002] 氯酚(chlorophenol)类物质毒性大,具有致癌、致畸、致突变“三致”效应和遗传毒性,并且具有很好的化学稳定性和热稳定性,不易被生物降解或分解。氯酚类物质是一种对生态系统和生物个体都有毒性的物质,由于其本身芳环结构和氯代原子的存在而具有很强的毒性和抗降解能力,其毒性取决于氯化的程度和氯原子相对羟基的位置,毒性随取代氯的数目变化而变化。在水体处理中,用常规工艺和生物处理难以完全去除水中的氯酚。在单氯酚中,尤以4-氯酚(对氯苯酚p-chlorophenol)更难于降解。

[0003] 如今减轻饮用水中氯酚类物质日益受到人们的重视,对其去除的方法有常规处理工艺,如吸附法、生物降解及生物降解-吸附作用联用,还有近年来去除有机污染物的高效新工艺,如光催化氧化技术、电化学氧化技术、氧化脱氯技术和联用技术等,但吸附法依然是目前较为便捷有效且无二次污染的主流治理方法。

[0004] 生物碳是生物质热解产能过程中的副产物,以被广泛研究并应用于环境修复。研究表明,生物碳是一种廉价易得且具有较好吸附性能的吸附剂,其具有较大的比表面积和丰富的微孔结构,且表面有丰富的羟基、羧基、羰基等官能团,对重金属离子、酚类、抗生素类、染料等水体污染物都有良好的吸附效果。然而,普通的生物碳多以粉末状态存在,分散在水体中之后难以回收,无法实现污染物处理和吸附剂的重复利用,因此需要对普通的生物碳进行修饰,使其具备可分离性能。

[0005] 除了磁性修饰之外,吸附剂成型也是较为有效的提高可分离性能的方法,而且成型的吸附剂在许多方面(如充当填料)具备粉末吸附剂无法替代的应用优势。吸附剂成型需要粘结剂(如树脂、硅酸钠、沥青、水泥或淀粉等)的辅助,然后通常情况下,粘结剂虽然提高了吸附剂的可塑性和机械强度,缺往往会因为堵塞吸附剂孔道的缘故大大降低了其吸附容量。由于吸附性能与机械性能难以剪得,成型吸附剂的应用受到了一定的限制。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种成型生物碳及其制备方法,该成型生物碳的具有较好的吸附性能与机械性能。

[0007] 本发明提供了一种成型生物碳,由以下组分经热解得到,所述组分包括:生物质、粘土与三氯化铁。

[0008] 优选的,所述生物质选自锯末、稻壳、秸秆与树叶中的一种或多种。

[0009] 优选的,所述粘土选自高岭土、蒙脱土与凹凸棒石中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述三氯化铁与生物质的比例为(0.001~5)mmol:1g。

[0011] 优选的,所述生物质与粘土的质量比1:(1~5)。

[0012] 本发明提供了一种成型生物碳的制备方法,包括:

[0013] A) 将生物质、粘土、三氯化铁与水混合,烘干后,在惰性气体保护的条件下进行热解,得到成型生物碳。

[0014] 优选的,所述步骤A) 具体为:

[0015] A1) 将生物质、三氯化铁与水混合,烘干,得到负载有三氯化铁的生物质;

[0016] A2) 将所述负载有三氯化铁的生物质、粘土与水混合,烘干后,在惰性气体保护的条件下进行热解,得到成型生物碳。

[0017] 优选的,所述步骤A1) 中混合的方式为超声混合和/震荡混合。

[0018] 优选的,所述热解的温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 本发明还提供了生物碳在吸附处理水体系中氯酚类物质中的应用。

[0020] 本发明提供了一种成型生物碳及其制备方法,该成型生物碳由以下组分经热解得到,所述组分包括:生物质、粘土与三氯化铁。与现有技术相比,本发明成型生物碳中起吸附作用的主要是生物质热解生成的生物碳,粘土主要其辅助成型的作用,然后利用三氯化铁中氯离子对生物质的催化热分解与铁离子对小分子烃类的催化沉积作用促进生物碳的形成,同时热处理后得到的铁氧化物可提高成型生物碳的机械强度,从而使成型生物碳既具有较好的吸附性能也具有较好的机械性能。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1成型生物碳的制备流程示意图;

[0022] 图2为本发明成型生物碳吸附动力学曲线图;

[0023] 图3为本发明实施例3中得到的成型生物碳的SEM图;

[0024] 图4为本发明实施例3中得到的成型生物碳的SEM图;

[0025] 图5为本发明比较例1中得到的成型生物碳的SEM图;

[0026] 图6为本发明比较例1中得到的成型生物碳的SEM图;

[0027] 图7为声学扫描显微镜扫描原理示意图;

[0028] 图8为本发明实施例3中得到的成型生物碳的SAM图;

[0029] 图9为本发明实施例3中得到的成型生物碳的SAM图;

[0030] 图10为本发明实施例3中得到的成型生物碳的SAM图;

[0031] 图11为本发明比较例1中得到的成型生物碳的SAM图;

[0032] 图12为本发明比较例1中得到的成型生物碳的SAM图;

[0033] 图13为本发明成型生物碳的抗压强度测试曲线图;

[0034] 图14为本发明成型生物碳的吸附动力学曲线图;

[0035] 图15为本发明成型生物碳的吸附等温曲线图;

[0036] 图16为本发明成型生物碳中生物碳部分的吸附等温曲线图。

具体实施方式

[0037] 下面将结合本发明实施例的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0038] 本发明提供了一种成型生物碳,由以下组分经热解得到,所述组分包括:生物质、粘土与三氯化铁。

[0039] 其中,所述生物质为本领域技术人员熟知的以木质素、纤维素和半纤维素为主要成分的生物质即可,并无特殊的限制,本发明中优选为锯末、稻壳、秸秆与树叶中的一种或多种;所述生物质的粒径优选为50~500目,更优选为100~300目,再优选为100~200目。

[0040] 所述粘土为本领域技术人员熟知的具有粘性成型的粘土即可,并无特殊的限制,本发明中优选为高岭土、蒙脱土与凹凸棒石中的一种或多种。粘土的作用为成型剂,其对生物碳的吸附作用并没有明显的影响。本发明中所述粘土的粒径优选为500~2000目,更优选为1000~2000目,再优选为1200~1800目。所述粘土与生物质的质量比优选为(1~5):1,优选为(1~4):1,更优选为(2~3):1。粘土的比例越大,得到的成型生物碳的机械稳定性越好,但吸附效果相对较差,可根据实际应用进行调控。

[0041] 本发明成型生物碳的原料还包括三氯化铁。三氯化铁起增加机械性能和催化生物碳沉积的作用。所述三氯化铁与生物质的比例优选为(0.001~5)mmol:1g,更优选为(0.1~5)mmol:1g,再优选为(1~5)mmol:1g,再优选为(3~5)mmol:1g。一般三氯化铁在生物质上的负载量越大,机械稳定性越好,吸附效果越好,但超过5mmol/g后,开始对吸附作用出现抑制。

[0042] 本发明成型生物碳中起吸附作用的主要是生物质热解生成的生物碳,粘土主要其辅助成型的作用,然后利用三氯化铁中氯离子对生物质的催化热分解与铁离子对小分子烃类的催化沉积作用促进生物碳的形成,同时热处理后得到的铁氧化物可提高成型生物碳的机械强度,从而使成型生物碳既具有较好的吸附性能也具有较好的机械性能。

[0043] 本发明还提供了一种上述成型生物碳的制备方法,包括:A)将生物质、粘土、三氯化铁与水混合,烘干后,在惰性气体保护的条件下进行热解,得到成型生物碳。

[0044] 其中,本发明对所有原料的来源并没有特殊的限制,为市售即可。所述生物质、粘土、三氯化铁均同上所述,在此不再赘述。

[0045] 本发明优选按照以下步骤进行:A1)将生物质、三氯化铁与水混合,烘干,得到负载有三氯化铁的生物质;A2)将所述负载有三氯化铁的生物质、粘土与水混合,烘干后,在惰性气体保护的条件下进行热解,得到成型生物碳。

[0046] 将生物质、三氯化铁与水混合,所述水与生物质的质量比优选为(10~100):1,更优选为(20~80):1,再优选为(30~60):1,最优选为(40~60):1;所述混合的方式优选为超声混合和/或震荡混合,更优选先通过超声混合分散,然后再震荡混合;所述震荡混合的震荡速度优选为100~300r/min,更优选为150~200r/min;所述震荡混合的时间优选为5~20h,更优选为8~20h,再优选为10~16h,最优选为10~14h。

[0047] 混合后,优选先将水分蒸干,更优选先利用旋转蒸发仪将水分蒸干,然后再烘干;所述烘干的温度优选为60℃~100℃,更优选为70℃~90℃,最优选为80℃;所述烘干的时间优选为1~24h,更优选为8~12h。

[0048] 烘干后,优选进行研磨,得到负载有三氯化铁的生物质。

[0049] 将所述负载有三氯化铁的生物质、粘土与水混合,优选先将负载有三氯化铁的生物质与粘土混合,再加入水和成团;然后优选成型;所述成型的方法优选为利用压力压入模板内,加热;所述加热的温度优选为50℃~80℃,更优选为70℃~80℃;所述加热的时间优

选为2~6h,更优选为3~5h,最优选为4h。混合物会由于脱水体积萎缩而与模板分离成型。

[0050] 成型后,进行烘干;所述烘干的温度优选为80℃~120℃,更优选为90℃~120℃,再优选为100℃~110℃,最优选为105℃;所述烘干的时间优选为0.5~24h,更优选为2~12h,再优选为8~12h。

[0051] 烘干后,在惰性气体保护的条件下进行热解;所述惰性气体为本领域技术人员熟知的惰性气体即可,并无特殊的限制,本发明中优选为氮气;所述热解为本领域技术人员熟知的热解方法即可,并无特殊的限制,本发明中优选采用快速热解;所述热解的温度优选为500℃~800℃,更优选为600℃~800℃,再优选为600℃~700℃;所述热解的时间优选为0.5~3h,更优选为1~2h。

[0052] 本发明制备所需的原料来源广泛,廉价易得,在处理水体污染的同时,实现了废弃生物质的资源化利用;同时,在成型生物碳的制备中加入三氯化铁可提高生物碳吸附剂的产率。

[0053] 本发明还提供了一种上述成型生物碳在吸附处理水体系中氯酚类物质中的应用。所述氯酚类物质为本领域技术人员熟知的氯酚类物质即可,并无特殊的限制,本发明中优选为4-氯酚。

[0054] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种成型生物碳及其制备方法进行详细描述。

[0055] 以下实施例中所用的试剂均为市售。

[0056] 实施例1

[0057] 1.1原料预处理:粉碎锯末,过筛,留取100~200目筛分出的锯末,80℃烘干;高岭土过1500目筛,105℃烘干备用。

[0058] 1.2将10mmol三氯化铁、10.0g 1.1中处理后的锯末与500ml水在超声辅助下混合分散,然后将混合液转移至烧瓶中,在25℃水浴摇床中180r/min震荡12h,之后利用旋转蒸发仪将烧瓶中的水分蒸干,将固体复合物在80℃下烘干,研磨均匀后,得到负载有三氯化铁的生物质。

[0059] 1.3将1.2中得到的负载有三氯化铁的生物质与1.1中处理后的高岭土按照质量比1:3的比例混合,加入水和成团,利用一定的压力将其压入模板内,连同模板80℃烘4h,颗粒会因脱水体积萎缩而与模板分离,然后将颗粒在105℃下烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行650℃快速热解,热解时间为1h,得到成型生物碳。

[0060] 图1为实施例1成型生物碳的制备流程示意图。

[0061] 对实施例1中得到的成型生物碳的散失率(SR)进行测定,方法如下:取10个实施例1中得到的成型生物碳的完整颗粒,105℃烘干后称其质量,记为 m_0 ;然后将其放入100ml锥形瓶中,添加30ml纯水,将锥形瓶置于摇床上,25℃200r/min震荡12h,之后用筛板过滤,取其中粒径大于1.5mm的颗粒,105℃烘干后称重,记为 m ;散失率: $S = m/m_0 \times 100\%$ (每种材料做3组,结果取均值);得到散失率的测定结果见表1,由表1可知,随着三氯化铁负载量的增加,散失率逐渐降低,随着热处理温度的升高,散失率逐渐降低,且只有三氯化铁可提高材料稳定性,NaCl与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 不具备此效果。

[0062] 表1成型生物碳散失率测定结果

[0063]	样品	散失率 (%)	样品	散失率 (%)
	比较例 2	47.87	Fe ₅ -GBC ₅₀₀	3.02
	比较例 1	45.61	实施例 3	2.58
	比较例 3	44.74	Fe ₅ -GBC ₈₀₀	1.79
	实施例 1	11.73	NaCl-GBC ₆₅₀	70.91
	实施例 2	6.63	Fe(NO ₃) ₃ -GBC ₆₅₀	86.10

[0064] 注:Fe_x-GBC_y;其中,x为FeCl₃在锯末上的负载量(mmol/g),y为热解温度(℃)。

[0065] 对实施例1中得到的成型生物炭的4-氯酚(4-CP)吸附能力进行评估:将一定质量的实施例1中得到的成型生物炭加入盛有150ml 4-氯酚溶液的250ml具塞锥形瓶中,吸附过程在25℃水浴、150r/min的摇床中进行,固定时间点取样测定污染物的浓度,得到其吸附动力学曲线图,如图2所示。

[0066] 对实施例1中得到的生物炭的产率进行测定,得到结果见表2。

[0067] 表2生物炭产率的测定结果

[0068]	样品	生物炭产率(%)
	比较例1	20.6
	实施例1	30.4
	实施例2	48.9
	实施例3	52.2

[0069] 实施例2

[0070] 2.1原料预处理:粉碎锯末,过筛,留取100~200目筛分出的锯末,80℃烘干;高岭土过1500目筛,105℃烘干备用。

[0071] 2.2将30mmol三氯化铁、10.0g 2.1中处理后的锯末与500ml水在超声辅助下混合分散,然后将混合液转移至烧瓶中,在25℃水浴摇床中180r/min震荡12h,之后利用旋转蒸发仪将烧瓶中的水分蒸干,将固体复合物在80℃下烘干,研磨均匀后,得到负载有三氯化铁的生物质。

[0072] 2.3将2.2中得到的负载有三氯化铁的生物质与2.1中处理后的高岭土按照质量比1:3的比例混合,加入水和成团,利用一定的压力将其压入模板内,连同模板80℃烘4h,颗粒会因脱水体积萎缩而与模板分离,然后将颗粒在105℃下烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行650℃快速热解,热解时间为1h,得到成型生物炭。

[0073] 对实施例2中得到的成型生物炭的散失率(SR)进行测定,方法如下:取10个实施例2中得到的成型生物炭的完整颗粒,105℃烘干后称其质量,记为m₀;然后将其放入100ml锥形瓶中,添加30ml纯水,将锥形瓶置于摇床上,25℃200r/min震荡12h,之后用筛板过滤,取其中粒径大于1.5mm的颗粒,105℃烘干后称重,记为m;散失率:S=m/m₀*100%(每种材料做3组,结果取均值);得到散失率的测定结果见表1。

[0074] 对实施例2中得到的成型生物碳的4-氯酚(4-CP)吸附能力进行评估:将一定质量的实施例2中得到的成型生物碳加入盛有150ml 4-氯酚溶液的250ml具塞锥形瓶中,吸附过程在25℃水浴、150r/min的摇床中进行,固定时间点取样测定污染物的浓度,得到其吸附动力学曲线图,如图2所示。

[0075] 对实施例2中得到的成型生物碳的产率进行测定,得到结果见表2。

[0076] 实施例3

[0077] 3.1原料预处理:粉碎锯末,过筛,留取100~200目筛分出的锯末,80℃烘干;高岭土过1500目筛,105℃烘干备用。

[0078] 3.2将50mmol三氯化铁、10.0g 3.1中处理后的锯末与500ml水在超声辅助下混合分散,然后将混合液转移至烧瓶中,在25℃水浴摇床中180r/min震荡12h,之后利用旋转蒸发仪将烧瓶中的水分蒸干,将固体复合物在80℃下烘干,研磨均匀后,得到负载有三氯化铁的生物质。

[0079] 3.3将3.2中得到的负载有三氯化铁的生物质与3.1中处理后的高岭土按照质量比1:3的比例混合,加入水和成团,利用一定的压力将其压入模板内,连同模板80℃烘4h,颗粒会因脱水体积萎缩而与模板分离,然后将颗粒在105℃下烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行650℃快速热解,热解时间为1h,得到成型生物碳。

[0080] 对实施例3中得到的成型生物碳的4-氯酚(4-CP)吸附能力进行评估:将一定质量的实施例3中得到的成型生物碳加入盛有150ml 4-氯酚溶液的250ml具塞锥形瓶中,吸附过程在25℃水浴、150r/min的摇床中进行,固定时间点取样测定污染物的浓度,得到其吸附动力学曲线图,如图2所示与图14所示,得到其吸附等温曲线图,如图15;成型生物碳对4-氯酚(4-CP)吸附能力测试结果见表4;得到成型生物碳中生物碳部分的吸附等温曲线图,如图16所示;成型生物碳中生物碳部分对4-氯酚(4-CP)吸附能力测试结果见表5。由吸附能力测试结果可知:承担4-氯酚吸附作用的主要角色是生物碳;掺杂了三氯化铁之后制备的成型生物碳比不含三氯化铁的成型生物碳具有更优异的吸附性能;就颗粒中单纯的生物碳部分而言,4-氯酚吸附容量不受三氯化铁的影响,大约维持在250mg/g左右;生物碳的热解产率结果表明随着三氯化铁添加量的增加,生物碳产率逐渐增大。

[0081] 利用扫描电子显微镜对实施例3中得到的成型生物碳进行分析,得到其SEM图,如图3与图4所示,由图3与图4可知,添加三氯化铁的材料微观结构更为致密,所以成型生物碳整体体现出更好的物理稳定性。

[0082] 利用声学扫描显微镜对实施例3中得到的成型生物碳进行分析,得到其SAM图,如图7~图10所示,其中图7为声学扫描显微镜扫描原理示意图。由图7~12可知,实施例3得到的成型生物碳比比较例1中得到的成型生物碳具有更多的相界面和更致密的微观构造,验证了三氯化铁可以催化热解过程中的碳沉积导致的生物碳产率的提高,同时也将微粒单元粘结得更为紧密,使得材料宏观表现为更高的抗压强度和较小的散失率。

[0083] 对实施例3中得到的成型生物碳的产率进行测定,得到结果见表2。

[0084] 对实施例3中得到的成型生物碳的抗压强度进行测试,采用三组样品进行测试,得到其抗压强度测试曲线图,如图13所示,其中A、B与C为实施例3的样品;得到抗压强度测试结果见表3。

[0085] 表3成型生物碳抗压强度测试结果

[0086]

样品	最大抗压应力 (N)	最大抗压强度 (MPa)
比较例 1	12.29	1.12
实施例 3	49.97	4.86

[0087] 表4成型生物碳对4-氯酚(4-CP)吸附能力测试结果

[0088]

样品	$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
实施例 3	35.71	0.1256	0.9940
比较例 1	17.54	0.0942	0.9960

[0089] 表5成型生物碳中生物碳部分对4-氯酚(4-CP)吸附能力测试结果

[0090]

样品	$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
实施例 3	250	0.1212	0.9940
比较例 1	243.9	0.0956	0.9962

[0091] 比较例1

[0092] 1.1原料预处理:粉碎锯末,过筛,留取100~200目筛分出的锯末,80℃烘干;高岭土过1500目筛,105℃烘干备用。

[0093] 1.2将1.1中处理后的锯末与1.1中处理后的高岭土按照质量比1:3的比例混合,加入水和成团,利用一定的压力将其压入模板内,连同模板80℃烘4h,颗粒会因脱水体积萎缩而与模板分离,然后将颗粒在105℃下烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行650℃快速热解,热解时间为1h,得到成型生物碳。

[0094] 对比较例1中得到的成型生物碳的散失率(SR)进行测定,方法如下:取10个比较例1中得到的成型生物碳的完整颗粒,105℃烘干后称其质量,记为 m_0 ;然后将其放入100ml锥形瓶中,添加30ml纯水,将锥形瓶置于摇床上,25℃200r/min震荡12h,之后用筛板过滤,取其中粒径大于1.5mm的颗粒,105℃烘干后称重,记为 m ;散失率: $S=m/m_0 \times 100\%$ (每种材料做3组,结果取均值);得到散失率的测定结果见表1。

[0095] 对比较例1中得到的成型生物碳的4-氯酚(4-CP)吸附能力进行评估:将一定质量的比较例1中得到的成型生物碳加入盛有150ml 4-氯酚溶液的250ml具塞锥形瓶中,吸附过程在25℃水浴、150r/min的摇床中进行,固定时间点取样测定污染物的浓度,得到其吸附动力学曲线图,如图2所示与图14所示;得到其吸附等温曲线图,如图15;成型生物碳对4-氯酚(4-CP)吸附能力测试结果见表4;得到成型生物碳中生物碳部分的吸附等温曲线图,如图16所示;成型生物碳中生物碳部分对4-氯酚(4-CP)吸附能力测试结果见表5。

[0096] 利用扫描电子显微镜对比较例1中得到的成型生物碳进行分析,得到其SEM图,如图5与图6所示。

[0097] 利用声学扫描显微镜对比较例1中得到的成型生物碳进行分析,得到其SAM图,如

图11~图12所示。

[0098] 对比较例1中得到的成型生物碳的产率进行测定,得到结果见表2。

[0099] 对比较例1中得到的成型生物碳的抗压强度进行测试,采用三组样品进行测试,得到其抗压强度测试曲线图,如图13所示,其中D、E与F为比较例1的样品;得到抗压强度测试结果见表3。

[0100] 比较例2

[0101] 2.1原料预处理:粉碎锯末,过筛,留取100~200目筛分出的锯末,80℃烘干;高岭土过1500目筛,105℃烘干备用。

[0102] 2.2将2.1中处理后的锯末与2.1中处理后的高岭土按照质量比1:3的比例混合,加入水和成团,利用一定的压力将其压入模板内,连同模板80℃烘4h,颗粒会因脱水体积萎缩而与模板分离,然后将颗粒在105℃下烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行500℃快速热解,热解时间为1h,得到成型生物碳。

[0103] 对比较例2中得到的成型生物碳的散失率(SR)进行测定,方法如下:取10个比较例2中得到的成型生物碳的完整颗粒,105℃烘干后称其质量,记为 m_0 ;然后将其放入100ml锥形瓶中,添加30ml纯水,将锥形瓶置于摇床上,25℃200r/min震荡12h,之后用筛板过滤,取其中粒径大于1.5mm的颗粒,105℃烘干后称重,记为 m ;散失率: $S=m/m_0*100\%$ (每种材料做3组,结果取均值);得到散失率的测定结果见表1。

[0104] 比较例3

[0105] 3.1原料预处理:粉碎锯末,过筛,留取100~200目筛分出的锯末,80℃烘干;高岭土过1500目筛,105℃烘干备用。

[0106] 3.2将3.1中处理后的锯末与3.1中处理后的高岭土按照质量比1:3的比例混合,加入水和成团,利用一定的压力将其压入模板内,连同模板80℃烘4h,颗粒会因脱水体积萎缩而与模板分离,然后将颗粒在105℃下烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行800℃快速热解,热解时间为1h,得到成型生物碳。

[0107] 对比较例3中得到的成型生物碳的散失率(SR)进行测定,方法如下:取10个比较例3中得到的成型生物碳的完整颗粒,105℃烘干后称其质量,记为 m_0 ;然后将其放入100ml锥形瓶中,添加30ml纯水,将锥形瓶置于摇床上,25℃200r/min震荡12h,之后用筛板过滤,取其中粒径大于1.5mm的颗粒,105℃烘干后称重,记为 m ;散失率: $S=m/m_0*100\%$ (每种材料做3组,结果取均值);得到散失率的测定结果见表1。

[0108] 比较例4

[0109] 4.1原料预处理:高岭土过1500目筛,105℃烘干备用。

[0110] 4.3将50mmol三氯化铁与30g 4.1中处理后的高岭土混合,加入水和成团,利用一定的压力将其压入模板内,连同模板80℃烘4h,颗粒会因脱水体积萎缩而与模板分离,然后将颗粒在105℃下烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行650℃快速热解,热解时间为1h,得到热解后的高岭土。

[0111] 对比较例4中得到的热解后的高岭土的4-氯酚(4-CP)吸附能力进行评估:将一定质量的比较例4中得到的热解后的高岭土加入盛有150ml 4-氯酚溶液的250ml具塞锥形瓶中,吸附过程在25℃水浴、150r/min的摇床中进行,固定时间点取样测定污染物的浓度,得到其吸附动力学曲线图,如图14所示。

[0112] 比较例5

[0113] 高岭土过1500目筛,105℃烘干,再利用快速热解炉,在氮气氛围下,进行650℃快速热解,热解时间为1h,得到热解后的高岭土。

[0114] 对比较例5中得到的热解后的高岭土的4-氯酚(4-CP)吸附能力进行评估:将一定质量的比较例5中得到的热解后的高岭土加入盛有150ml 4-氯酚溶液的250ml具塞锥形瓶中,吸附过程在25℃水浴、150r/min的摇床中进行,固定时间点取样测定污染物的浓度,得到其吸附动力学曲线图,如图14所示。

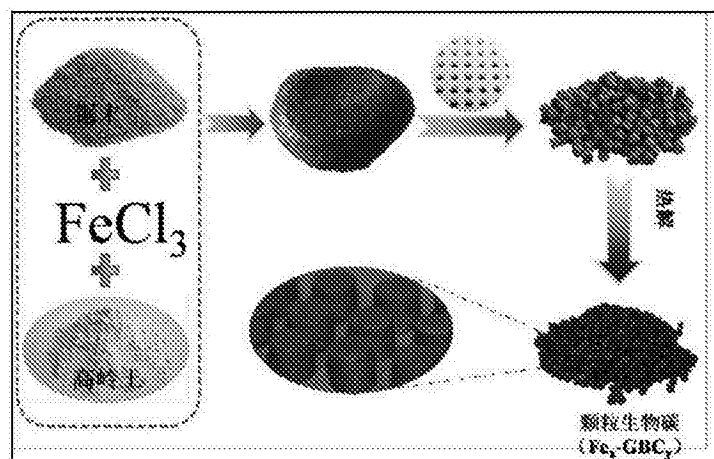


图1

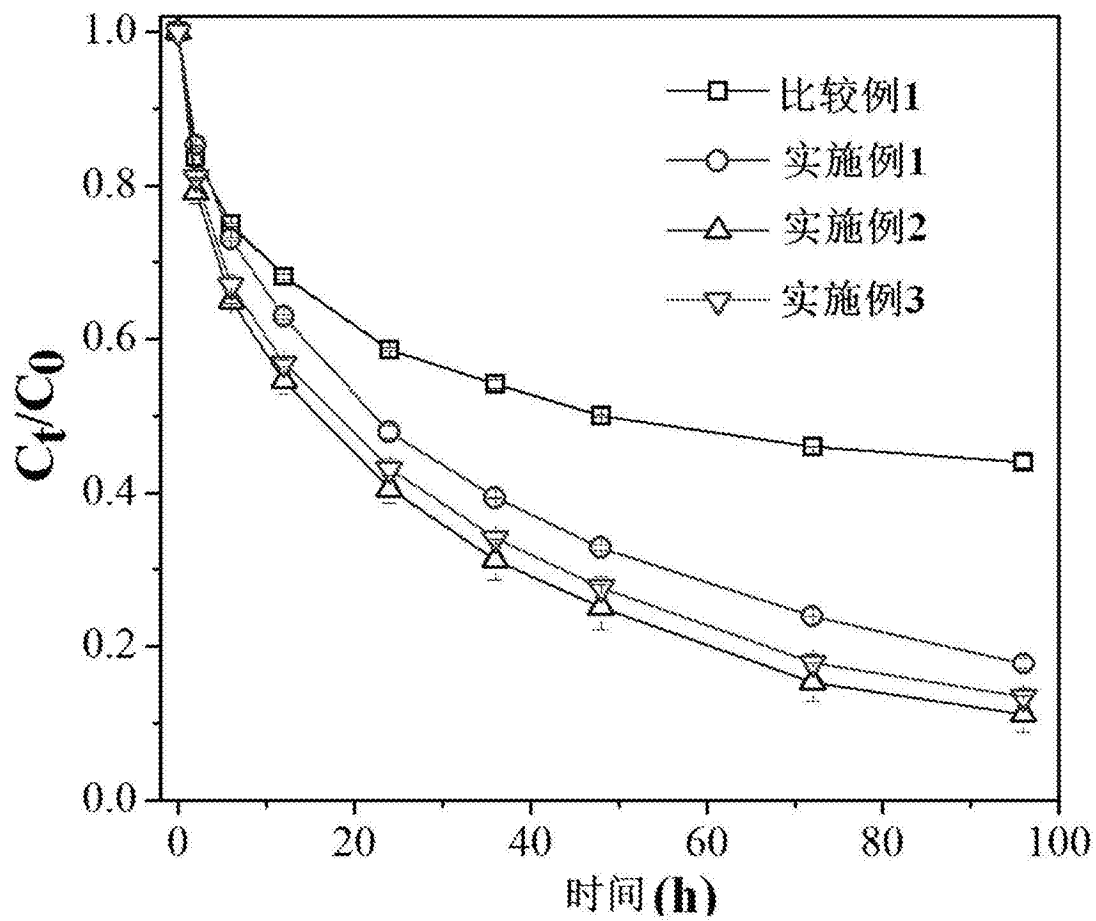


图2

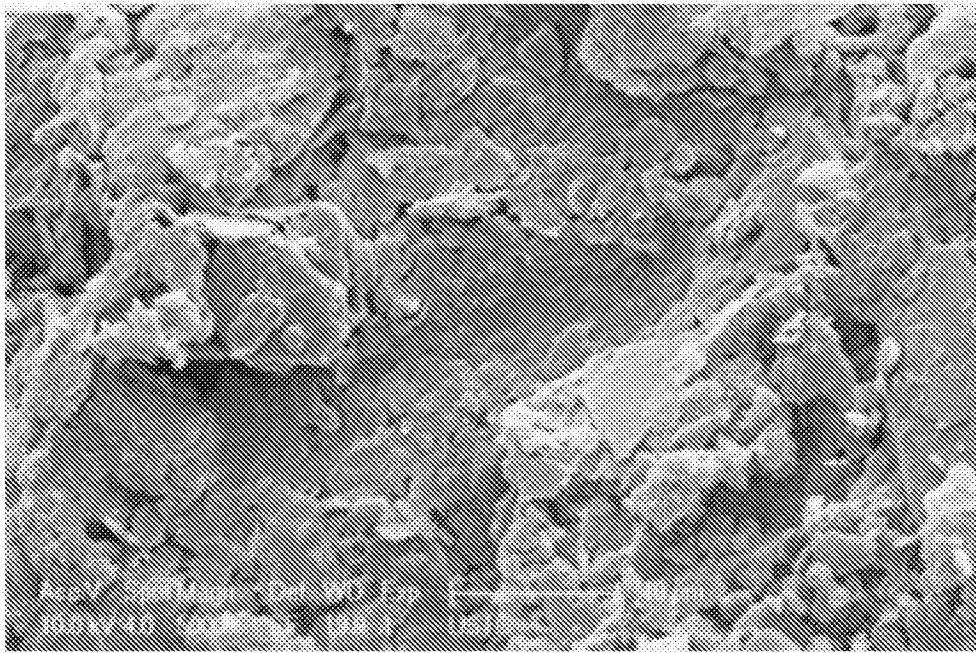


图3

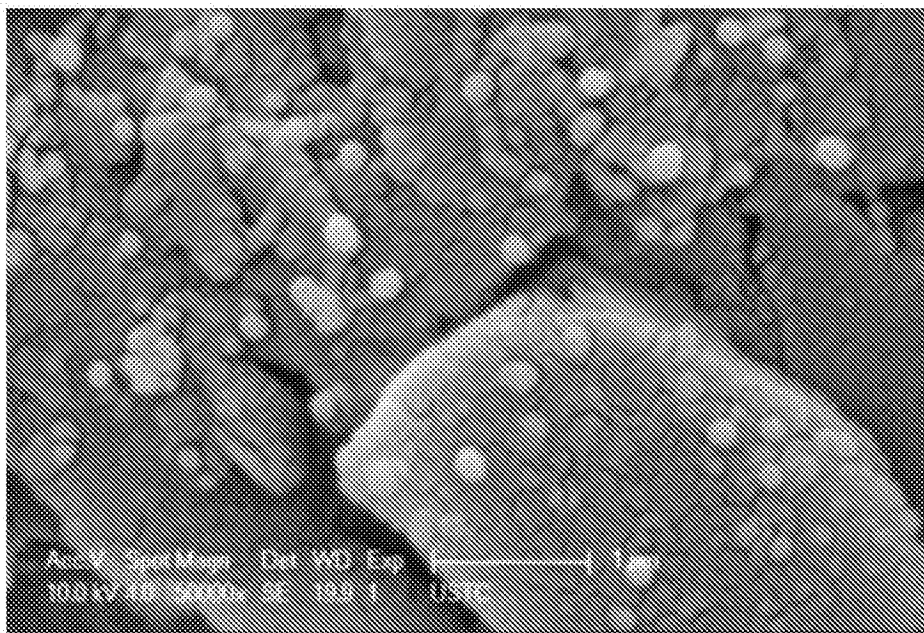


图4

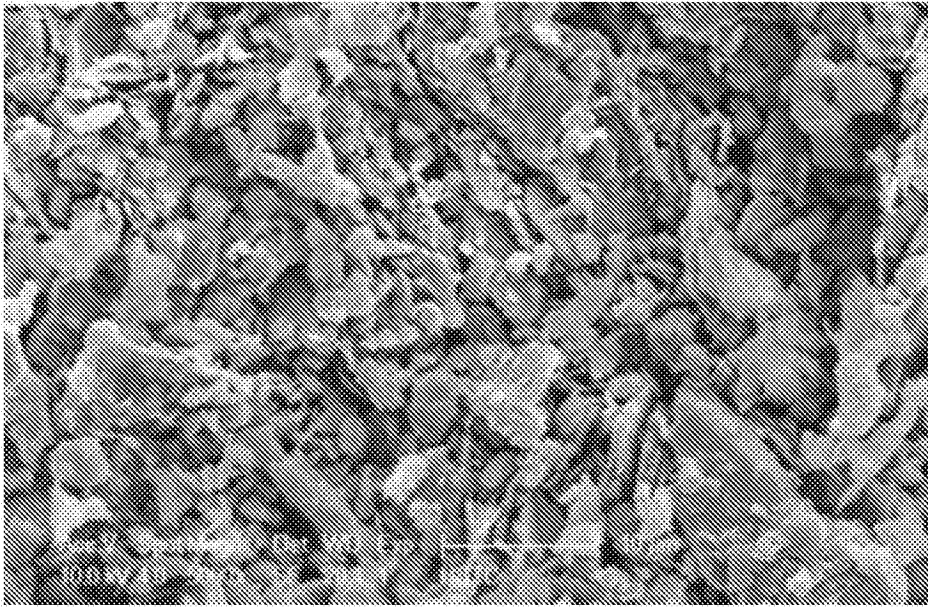


图5

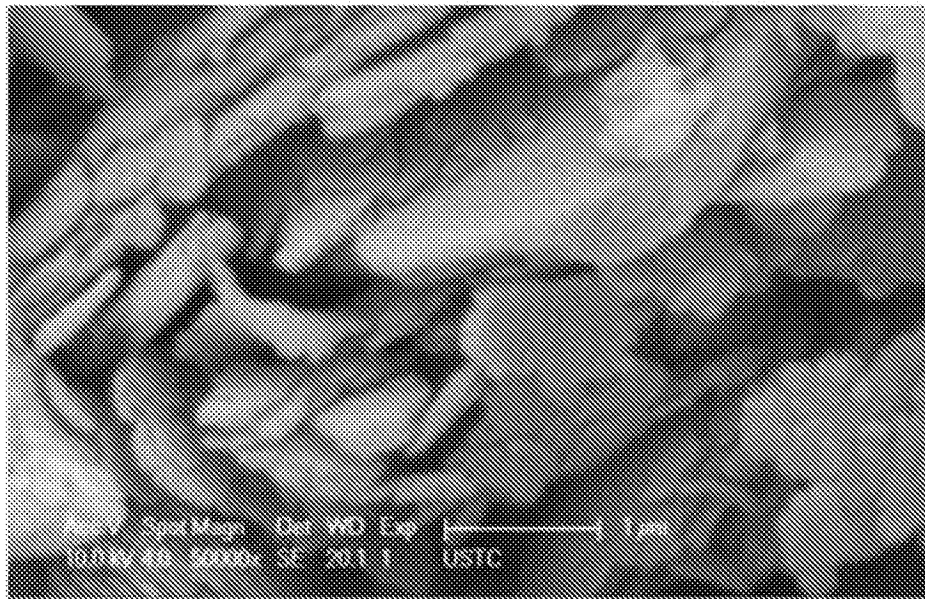


图6

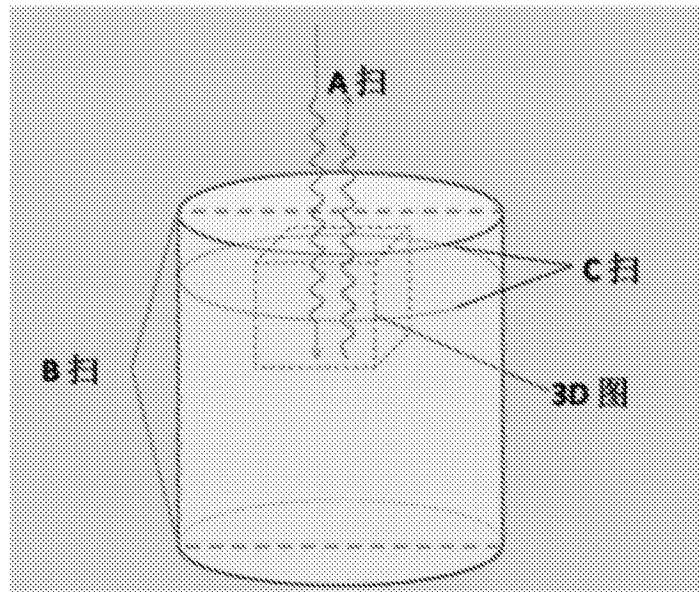


图7

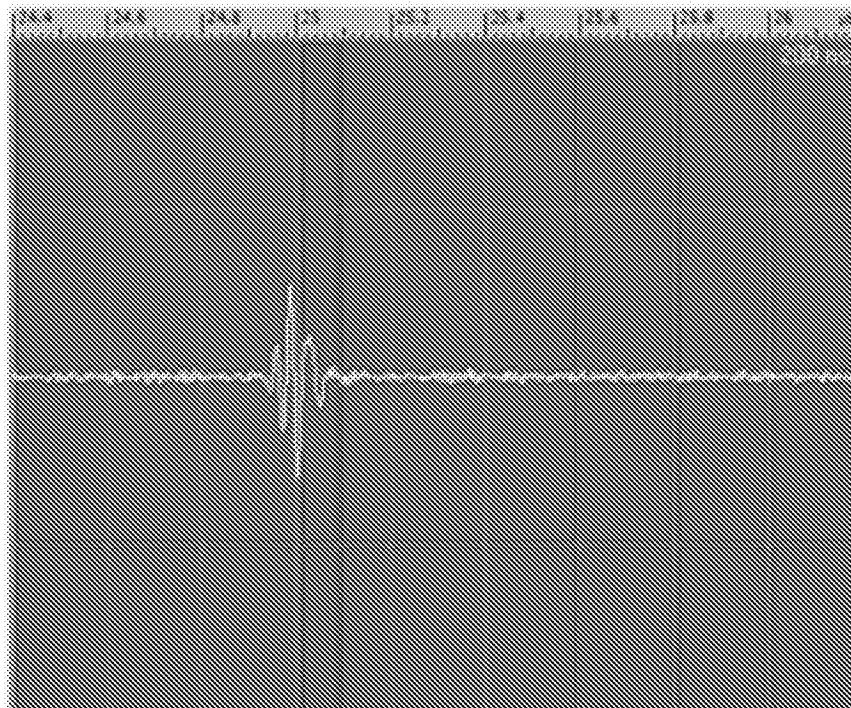


图8

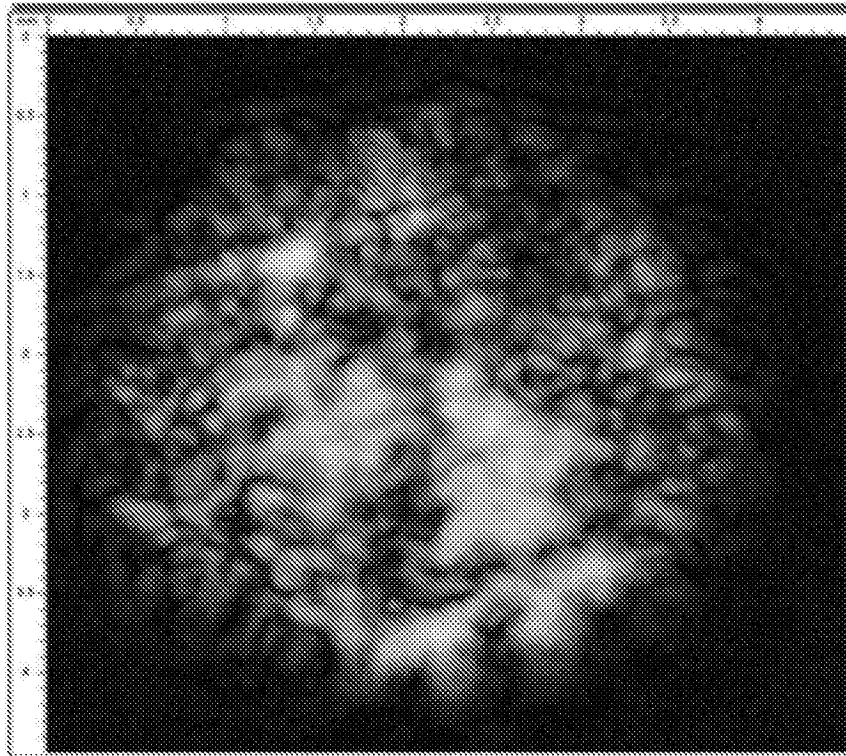


图9

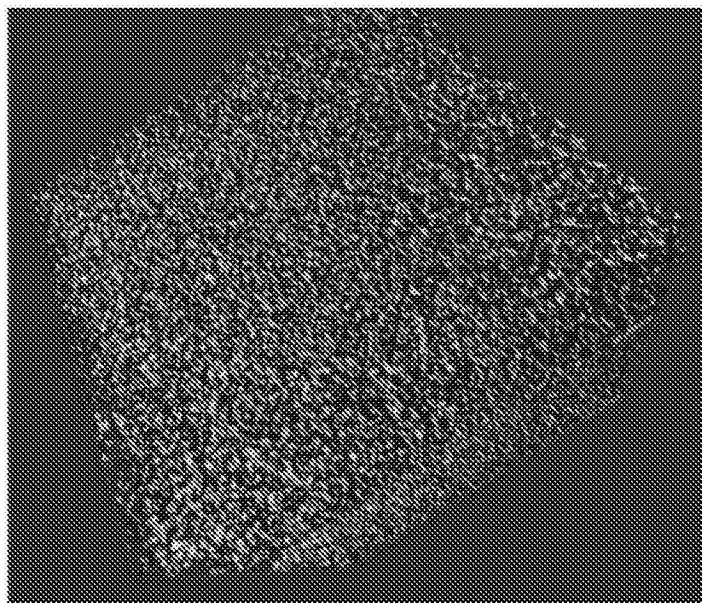


图10

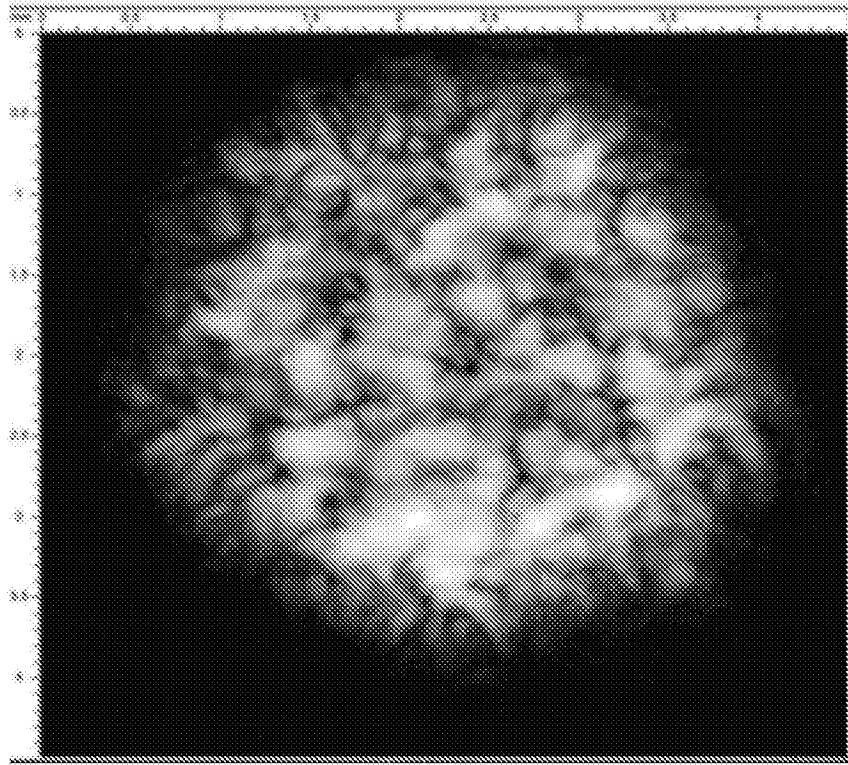


图11

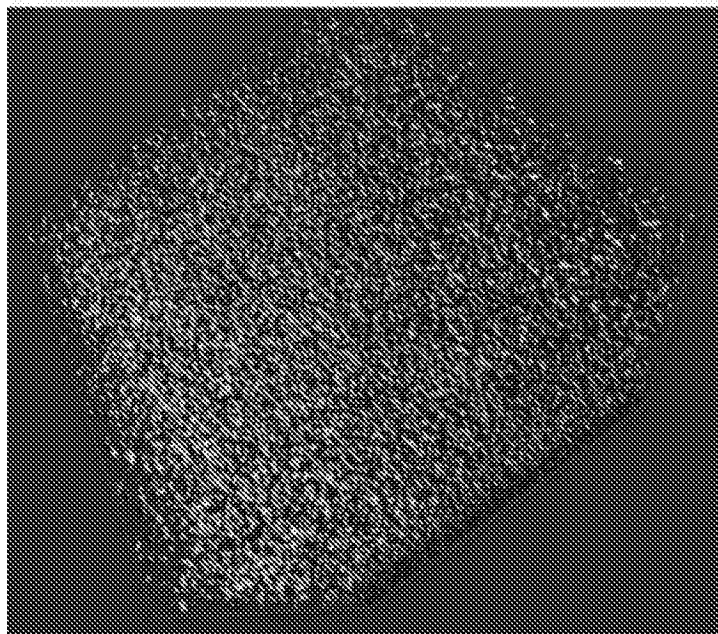


图12

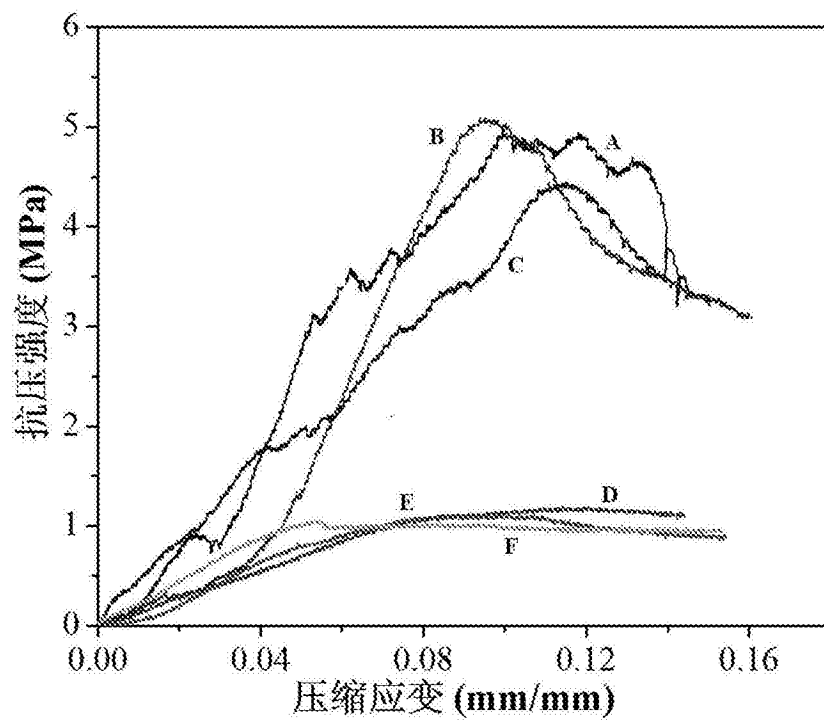


图13

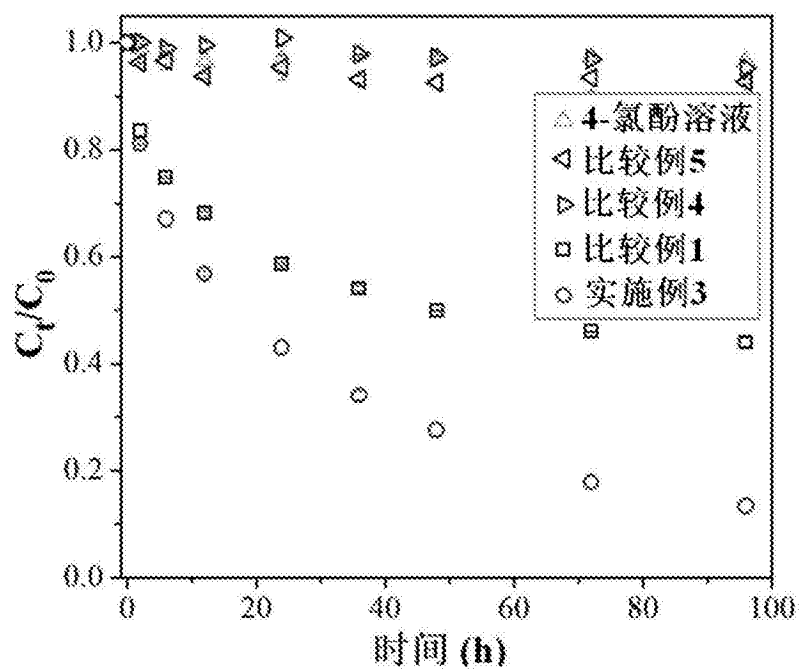


图14

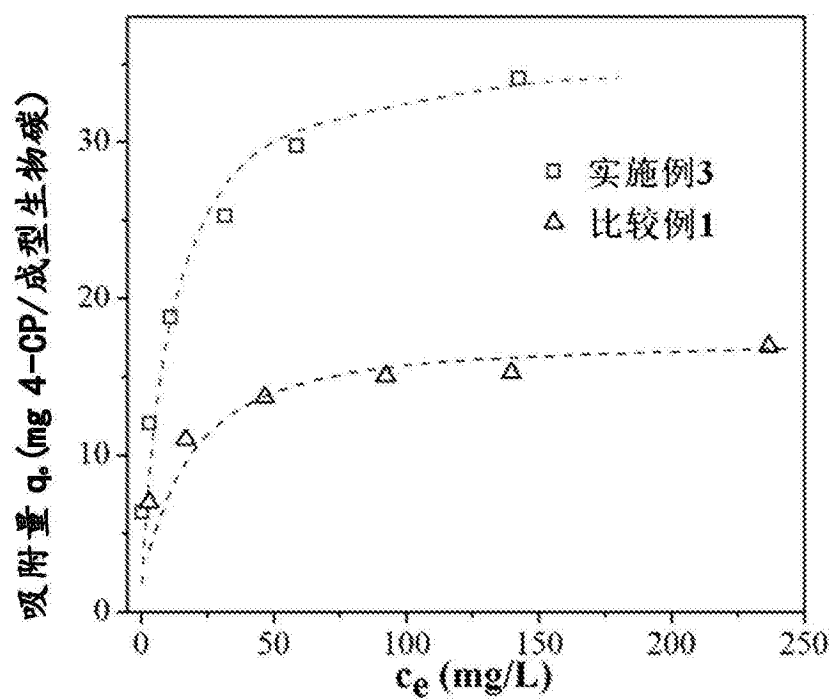


图15

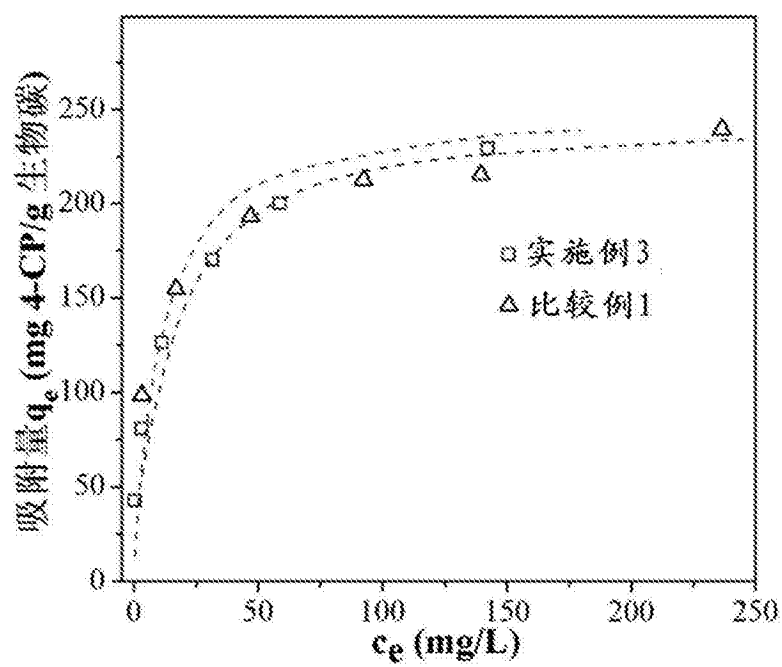


图16