



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111203180 A

(43)申请公布日 2020.05.29

(21)申请号 202010043765.9

C02F 101/10(2006.01)

(22)申请日 2020.01.15

(71)申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 梁新强 刘枫 何霜 王子琬  
晋迎兵

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司 33200

代理人 傅朝栋 张法高

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种磁性生物炭复合吸附剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种磁性生物炭复合吸附剂及其制备方法和应用,属于生物炭材料领域。本发明以杏仁壳生物质和硝酸亚铁为原料,通过热降解工艺赋磁,机械球磨工艺降低吸附剂粒级,最后制得磁性生物炭复合吸附剂。将制得的磁性生物炭复合吸附剂应用于含磷水溶液中,在恒温下振摇至吸附平衡,反应完成后在外加磁场作用下,可将磁性生物炭吸附剂从溶液中分离,完成对水中磷的去除以及对吸附剂的分离回收。本发明具有成本低、材料易得、操作简便、处理效率高等优点,实现了生物质的资源化利用、磁快速分离回收和再利用,铁改性前驱体环境友好,无二次污染,可应用于工业农业废水中过量磷的去除与回收。



1. 一种磁性生物炭复合吸附剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - 1) 将杏仁壳洗净并烘干至完全干燥,粉碎后过筛,得到杏仁壳粉末生物质;
  - 2) 将所述杏仁壳粉末生物质置于氮气保护的管式炉中,在450-650℃温度下热解至炭化,冷却后,得到杏仁壳生物炭;
  - 3) 将所述杏仁壳生物炭与浓度为1-2M的亚铁盐前驱体混合,得到亚铁盐浸渍的生物炭;将所述亚铁盐浸渍的生物炭在氮气流下共热解,冷却后,得到磁性生物炭材料;
  - 4) 将所述磁性生物炭材料进行机械球磨粉碎处理30-120min,即制得磁性生物炭复合吸附剂。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1)所述烘干为在105℃低温下烘干,所述粉碎后过筛为过100目筛。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中以10℃min<sup>-1</sup>的升温速率加热至恒定温度,并热解30min。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤3)所述杏仁壳生物炭与亚铁盐前驱体按1:3的固液比混合,所述亚铁盐前驱体为硝酸亚铁溶液;所述加热固化的具体操作步骤为:以10℃min<sup>-1</sup>的加热速率升温至350℃,并维持120min。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中所述热解温度为650℃;步骤3)中所述亚铁盐前驱体浓度为2M;步骤4)中机械球磨粉碎处理时间为120min。
6. 一种如权利要求1~5任一所述制备方法制得的磁性生物炭复合吸附剂。
7. 一种如权利要求6所述磁性生物炭复合吸附剂的应用,其特征在于,将所述磁性生物炭复合吸附剂投入到含磷酸根的废水中形成混合体系,振摇该混合体系0.1-3h后,对吸附剂进行回收。
8. 根据权利要求7所述磁性生物炭复合吸附剂的应用,其特征在于,所述废水中磷酸二氢根离子浓度为2-100mg L<sup>-1</sup>,pH为6.5。
9. 根据权利要求7所述磁性生物炭复合吸附剂的应用,其特征在于,所述吸附剂的投加剂量为2g L<sup>-1</sup>。
10. 根据权利要求7所述磁性生物炭复合吸附剂的应用,其特征在于,所述对吸附剂进行回收的步骤为:在外加磁场作用下,15秒内对废水中的吸附剂进行固液分离和回收。

## 一种磁性生物炭复合吸附剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物炭材料领域,具体涉及一种磁性生物炭复合吸附剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 磷是生命必不可少的元素,但是从农业径流或市政废水中排放出的过量磷会对水生生态系统产生负面影响。因此,开发有效且可持续的方法来去除废水中的磷并将其作为肥料回收具有巨大的潜力。目前的研究涉及了生物处理,膜分离,化学沉淀,电解和吸附等各种方法。在这些技术中,吸附处理因其成本低,选择性高,生态友好和易于操作而被认为是一种有前途的方法。

[0003] 铁(氢)氧化物由于其杰出的高吸附容量,较大的比表面积和流体动力学特性,因此已经得到了广泛的研究。研究学者们曾用磁铁矿纳米颗粒从水溶液中吸附磷酸盐,并研究了其吸附动力学和等温线。基于铁(氢)氧化物纳米颗粒的团聚体的磷酸盐吸附特性以及亚铁水合物与亚铁水-腐植酸在磷酸盐吸附方面的差异也通过动力学和等温线实验得到了研究。申请号为201910745086.3的发明专利公开了一种生物炭/铁氧化物复合材料的制备方法和应用,并具体公开了共沉淀方法将铁氧化物颗粒负载到生物炭表面,形成孔隙结构良好且比表面积较大的复合材料,并将其应用于水溶液中磷酸盐的去除。因此,铁(氢)氧化物在磷酸盐去除方面具有很大的应用前景。

[0004] 然而,传统水热共沉淀法中所需的化学药剂量较大,制备过程中会产生多余废液,形成环境污染副产物;且现有制备方法中存在操作复杂,成本高和颗粒团聚的缺点,会限制实际应用并导致材料性能的损失。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决现有技术存在的不足,并提供了一种使用机械化学方法制备了的磁性生物炭复合吸附剂,用于去除富营养化径流水中的磷酸盐。通过热降解亚铁盐浸渍的生物炭从而使生成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒分散到高表面积生物炭上,之后通过机械球磨技术增加生物炭表面氧官能团及复合物比表面积,进而增加吸附剂表面上能形成O-Fe-P化合物的吸附位点,以期实现磷酸盐的快速吸收和高吸附量,并在工业农业废水高效除磷中实现强劲性能。

[0006] 本发明所采用的具体技术方案如下:

[0007] 一种磁性生物炭复合吸附剂的制备方法,具体包括以下步骤:

[0008] 1) 将杏仁壳洗净并烘干至完全干燥,粉碎后过筛,得到杏仁壳粉末生物质;

[0009] 2) 将制得的杏仁壳粉末生物质置于氮气保护的管式炉中,在450-650℃温度下热解至炭化,冷却后,得到杏仁壳生物炭;

[0010] 3) 将制得的杏仁壳生物炭与浓度为1-2M的亚铁盐前驱体混合,得到亚铁盐浸渍的生物炭;在氮气流下,将亚铁盐浸渍的生物炭加热固化,冷却后,得到磁性生物炭材料;

[0011] 4) 将磁性生物炭材料进行机械球磨粉碎处理30-120min,即制得磁性生物炭复合吸附剂。

[0012] 作为优选,步骤1)中的烘干为在105℃低温下烘干,所述粉碎后过筛为过100目筛。

[0013] 作为优选,步骤2)中是以10℃min<sup>-1</sup>的升温速率加热至恒定温度,并热解30min。

[0014] 作为优选,步骤3)中的杏仁壳生物炭与亚铁盐前驱体按1:3的固液比混合,其中亚铁盐前驱体为硝酸亚铁溶液;加热固化的具体操作步骤为:以10℃min<sup>-1</sup>的加热速率升温至350℃,并维持120min。

[0015] 作为优选,步骤2)中的热解温度为650℃;步骤3)中所述亚铁盐前驱体浓度为2M;步骤4)中机械球磨粉碎处理时间为120min。

[0016] 本发明的另一目的在于提供一种如上述任一所述制备方法制得的磁性生物炭复合吸附剂:该磁性生物炭复合吸附剂以杏仁壳生物质和硝酸亚铁为原材料,通过氮气保护的热降解和机械球磨技术赋磁并降低粒级制备而成。

[0017] 本发明的目的还在于提供一种利用上述任一方案所述磁性生物炭复合吸附剂的应用,即将所述磁性生物炭复合吸附剂投加到含磷酸根的废水中形成混合体系,振摇该混合体系0.1-3h后,对吸附剂进行回收。

[0018] 作为优选,废水中磷酸二氢根离子浓度为2-100mg L<sup>-1</sup>,pH为6.5。

[0019] 作为优选,吸附剂的投加剂量为2g L<sup>-1</sup>。

[0020] 作为优选,对吸附剂进行回收的步骤为:在外加磁场作用下,15s内对废水中的吸附剂进行固液分离和回收。

[0021] 本发明相对于现有技术而言,具有以下有益效果:

[0022] (一)本发明的磁性生物炭复合吸附剂,其制备方法属于机械化学共热解赋磁法,大大减少了传统水热共沉淀法中所需化学药剂,制备过程中不会产生多余废液,没有环境副产物;

[0023] (二)本发明的磁性生物炭复合吸附剂,其制备方法采取原位改性共热解,除热解过程产生的生物质消耗外基本不会因材料转移或固液分离而发生材料损失,属于无损改性;

[0024] (三)本发明的磁性生物炭复合吸附剂,改性后的新型吸附剂具有磁性,在外加磁场作用下可快速将携带污染物的吸附剂从水体中分离,实现吸附剂的回收再生,完全消除纳米吸附剂在固液分离中的意外质量损耗,避免二次污染,为废水吸附治理方法提供了新的途径;

[0025] (四)本发明的磁性生物炭复合吸附剂,通过机械球磨技术降低吸附剂粒级,显著增加生物炭表面含氧官能团,生物炭外部和内部表面积的增加暴露了其石墨结构,因此通过强阳离子- $\pi$ 相互作用增强了铁盐前驱体的负载程度;

[0026] (五)本发明的磁性生物炭复合吸附剂,以价格低廉且易得的木质素生物质杏仁壳为原料,制备方法和操作工艺简单,实现了生物质的资源化利用,具有很好的环境效益和社会效益,适用于工业及农业含磷废水的处理;

[0027] (六)本发明的磁性生物炭复合吸附剂,通过沉积在生物炭表面的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对水溶液中的磷进行特异性吸附,即配体交换生成-O-Fe-PO<sub>4</sub>络合物,以及静电引力形成 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+\cdots\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 复合物,能实现对复杂水体中磷的选择性吸附。

[0028] (七) 本发明的磁性生物炭复合吸附剂,通过生物炭与铁氧化物纳米颗粒复合,其巨大的比表面积和丰富的活性功能位点,能有效提高污水处理效率。

### 附图说明

[0029] 图1是磁性生物炭复合吸附剂的制备方法流程图;

[0030] 图2是实施例1中所述的不同热解温度制备的磁性生物炭复合吸附剂应用于水中磷酸根去除的实验;

[0031] 图3是实施例2中所述的不同球磨时间制备的磁性生物炭复合吸附剂应用于水中磷酸根去除实验的等温线曲线图;

[0032] 图4是实施例3中所述的不同磁改性强度制备的磁性生物炭复合吸附剂应用于水中磷酸根去除实验的等温线曲线图;

[0033] 图5是实施例3中所制备的磁性生物炭复合吸附剂的X射线衍射分析图;

[0034] 图6是实施例4中所制备的磁性生物炭复合吸附剂的扫描电子显微镜图。

### 具体实施方式

[0035] 下面通过结合附图和具体的实施例对本发明作进一步的详细描述,以下实施例可以使本专业技术人员更趋理解本发明,但不以任何方式限制本发明;除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

#### [0036] 实施例1

[0037] 如图1所示,为一种磁性生物炭复合吸附剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0038] 1) 将采集的废弃杏仁壳洗净,并置于烘箱中,在105℃下低温烘干过夜,得到完全干燥的杏仁壳后,将其用粉碎机粉碎成粉末状,之后将杏仁壳粉末过100目筛备用,得到杏仁壳粉末生物质;

[0039] 2) 将上述步骤获得的杏仁壳粉末生物质取15.0g平铺于100mL坩埚中,之后将坩埚置于管式炉中,在氮气保护下,以10℃min<sup>-1</sup>的升温速率加热至恒定温度T,维持该温度热解30min,在管式炉中过夜冷却后获得10.0g杏仁壳生物炭;

[0040] 3) 将上述步骤制得的杏仁壳生物炭取2.0g平铺于坩埚中,用5.6mL的1M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液润湿生物炭。在氮气保护下,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液浸渍的生物炭在10℃min<sup>-1</sup>的加热速率下升温至350℃并维持120min,在管式炉中过夜冷却后,完成热解步骤,得到磁性生物炭材料;

[0041] 4) 收集上述得到磁性生物炭材料,将其置于球磨机中进行球磨30min,即制得磁性生物炭复合吸附剂。

[0042] 本实施例中,分别设置了三组不同的热解温度,以展示不同热解温度下的效果:

[0043] 方案一:步骤2)中热解反应温度T为450℃;

[0044] 方案二:步骤2)中热解反应温度T为550℃;

[0045] 方案三:步骤2)中热解反应温度T为650℃。

[0046] 利用本实施例方法制备的三种不同热解温度的磁性生物炭复合吸附剂进行去除水中磷酸根的吸附实验,具体操作如下:

[0047] 分别称取100mg三种热解温度下制备的磁性生物炭复合吸附剂于50mL离心管中,即投加剂量为2.0g L<sup>-1</sup>,分别在离心管中加入通过稀释配置好的50mL含磷酸根浓度为100mg

$L^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液,利用0.1M稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节溶液初始pH为6.5。将三组装有固液混合物的离心管同时放入轨道振荡器中,在室温下( $25 \pm 1^\circ C$ )以80rpm速度恒温震荡3h。抽取上清液过0.45 $\mu m$ 的滤膜进行过滤,利用紫外分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度,并计算吸附量和去除率。

[0048] 溶液中磷酸根的浓度采用国标法抗坏血酸-钼蓝显色法测定,采用抗坏血酸-钼酸盐作为显色剂,生成蓝色化合物,由紫外分光光度计在700nm波长处测定。吸光度与浓度的关系符合比尔定律。

[0049] 不同热解温度的磁性生物炭复合吸附剂的测定实验结果如图2中所示。对于含磷酸根浓度 $100 mg L^{-1}$ 的水溶液,当投加 $650^\circ C$ 热解温度下1M铁盐改性并球磨30min(记为650F1B30)的磁性生物炭复合吸附剂时,吸附容量达到 $25.0 mg g^{-1}$ ,去除率为50.0%。同时, $450^\circ C$ 和 $550^\circ C$ 热解温度下1M铁盐改性并球磨30min(分别记为450F1B30和550F1B30)的磁性生物炭复合吸附剂吸附容量分别为 $7.9 mg g^{-1}$ 和 $11.1 mg g^{-1}$ ,去除率分别为15.8%和22.2%。因此, $650^\circ C$ 热解温度有望作为最佳温度。

[0050] 实施例2

[0051] 一种磁性生物炭复合吸附剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0052] 1) 将采集的废弃杏仁壳洗净,并置于烘箱中,在 $105^\circ C$ 下低温烘干过夜,得到完全干燥的杏仁壳后,将其用粉碎机粉碎成粉末状,之后将杏仁壳粉末过100目筛备用,得到杏仁壳粉末生物质;

[0053] 2) 将上述步骤获得的杏仁壳粉末生物质取15.0g平铺于100mL坩埚中,之后将坩埚置于管式炉中,在氮气保护下,以 $10^\circ C min^{-1}$ 的升温速率加热至 $550^\circ C$ ,维持该温度热解30min,在管式炉中过夜冷却后获得10.0g杏仁壳生物炭;

[0054] 3) 将上述步骤制得的杏仁壳生物炭取2.0g平铺于坩埚中,用5.6mL的1M  $Fe(NO_3)_2$ 溶液润湿生物炭。在氮气保护下, $Fe(NO_3)_2$ 溶液浸渍的生物炭在 $10^\circ C min^{-1}$ 的加热速率下升温至 $350^\circ C$ 并维持120min,在管式炉中过夜冷却后,完成热解步骤,得到磁性生物炭材料;

[0055] 4) 收集上述得到磁性生物炭材料,将其置于球磨机中进行球磨时间t,即制得磁性生物炭复合吸附剂。

[0056] 本实施例中,分别设置了两组不同的球磨时间,以展示不同球磨时间下的效果:

[0057] 方案一:步骤4)中球磨时间t为30min;

[0058] 方案二:步骤4)中球磨时间t为120min。

[0059] 利用本实施例制备的不同球磨时间的两种磁性生物炭复合吸附剂进行吸附等温线试验。

[0060] 分别称取100mg两种不同球磨时间制备得到的磁性生物炭复合吸附剂(分别记为550F1B30和550F1B120)于两组(每组8个)50mL离心管中,即投加剂量为 $2.0 g L^{-1}$ 。分别在每组离心管中加入通过稀释配置好的含磷酸根浓度为2、5、10、20、30、50、70和 $100 mg L^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液50mL,利用0.1M稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节溶液初始pH为6.5。将装有固液混合物的离心管同时放入轨道振荡器中,在室温下( $25 \pm 1^\circ C$ )以80rpm速度恒温震荡3h。抽取上清液过0.45 $\mu m$ 的滤膜进行过滤,利用紫外分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度,并计算吸附量和去除率。

[0061] 溶液中磷酸根的浓度采用国标法抗坏血酸-钼蓝显色法测定,采用抗坏血酸-钼酸

盐作为显色剂,生成蓝色化合物,由紫外分光光度计在700nm波长处测定。吸光度与浓度的关系符合比尔定律。

[0062] 朗格缪尔等温线方程:

$$[0063] \quad Q_e = (K_1 Q_{cal,1} C_e) / (1 + K_1 C_e) \quad (\text{式1})$$

[0064] 弗伦德里希等温线方程:

$$[0065] \quad Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{式2})$$

[0066] 朗格缪尔-弗伦德里希等温线方程:

$$[0067] \quad Q_e = (K_s Q_{cal,s} C_e^i) / (1 + K_s C_e^i) \quad (\text{式3})$$

[0068]  $K_1$ ,  $K_f$ 和 $K_s$ 代表在朗格缪尔等温线、弗伦德里希等温线和朗格缪尔-弗伦德里希等温线模型中的常数( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_{cal,1}$ 和 $Q_{cal,s}$ 代表从朗格缪尔等温线和弗伦德里希等温线方程式推导出的理论最大摄取量( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $1/n$ 作为异质性指标,  $i$ 代表朗格缪尔-弗伦德里希等温线指数。

[0069] 不同机械球磨时间制备的磁性生物炭复合吸附剂的吸附等温线结果如图3所示。对于浓度范围为2-100 $\text{mg L}^{-1}$ 的磷酸根溶液,应用本实施例不同球磨时间制备得到的两种磁性生物炭复合吸附剂时,550 $^{\circ}\text{C}$ 热解温度下1M Fe(II)改性并球磨120min(550F1B120)的去除量最大,最大吸附量达到27.4 $\text{mg g}^{-1}$ 。计算朗格缪尔、弗伦德里希和朗格缪尔-弗伦德里希等温线方程(式1-式3)并拟合比较可得到,朗格缪尔拟合程度最佳,拟合曲线的相关系数 $R^2$ 为0.999,说明本发明的磁性生物炭复合吸附剂的吸附过程适用于朗格缪尔等温线。因此所得朗格缪尔理论最大吸附量为50.7 $\text{mg g}^{-1}$ 。相比之下,550 $^{\circ}\text{C}$ 热解温度下1M Fe(II)改性并球磨30min(550F1B30)的去除量为11.5 $\text{mg g}^{-1}$ ,朗格缪尔理论最大吸附量为14.7 $\text{mg g}^{-1}$ 。因此,适当延长机械球磨时间有助于提高磁性生物炭复合吸附剂的除磷效果,对于本发明的磁性生物炭复合吸附剂而言,最佳球磨时间为120min。

[0070] 实施例3

[0071] 一种磁性生物炭复合吸附剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0072] 1) 将采集的废弃杏仁壳洗净,并置于烘箱中,在105 $^{\circ}\text{C}$ 下低温烘干过夜,得到完全干燥的杏仁壳后,将其用粉碎机粉碎成粉末状,之后将杏仁壳粉末过100目筛备用,得到杏仁壳粉末生物质;

[0073] 2) 将上述步骤获得的杏仁壳粉末生物质取15.0g平铺于100mL坩埚中,之后将坩埚置于管式炉中,在氮气保护下,以10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率加热至650 $^{\circ}\text{C}$ ,维持该温度热解30min,在管式炉中过夜冷却后获得10.0g杏仁壳生物炭;

[0074] 3) 将上述步骤制得的杏仁壳生物炭取2.0g平铺于坩埚中,用5.6mL不同浓度C的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液润湿生物炭。在氮气保护下,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液浸渍的生物炭在10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的加热速率下升温至350 $^{\circ}\text{C}$ 并维持120min,在管式炉中过夜冷却后,完成热解步骤,得到磁性生物炭材料;

[0075] 4) 收集上述得到磁性生物炭材料,将其置于球磨机中进行球磨30min,即制得磁性生物炭复合吸附剂。

[0076] 本实施例中,分别设置了两组不同的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液浓度,以展示不同Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液浓度下的效果:

[0077] 方案一:步骤3)中Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液浓度C为1M。

[0078] 方案二:步骤3)中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度C为2M。

[0079] 利用本实施例中不同 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度制备的磁性生物炭复合吸附剂进行吸附等温线实验。

[0080] 分别称取100mg的650℃热解后与1M和2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨30min制备的磁性生物炭复合吸附剂(分别记为650F1B30和650F2B30)于两组(每组9个)50mL离心管中,即投加剂量为 $2.0\text{g L}^{-1}$ 。分别在每组离心管中加入通过稀释配置好的含磷酸根浓度为2、5、10、15、20、30、50、70和100 $\text{mg L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液50mL,利用0.1M稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节溶液初始pH为6.5。将两组装有固液混合物的离心管同时放入轨道振荡器中,在室温下( $25\pm 1^\circ\text{C}$ )以80rpm速度恒温震荡3h。抽取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜进行过滤,利用紫外分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度,并计算吸附量和去除率。

[0081] 溶液中磷酸根的浓度采用国标法抗坏血酸-钼蓝显色法测定,采用抗坏血酸-钼酸盐作为显色剂,生成蓝色化合物,由紫外分光光度计在700nm波长处测定。吸光度与浓度的关系符合比尔定律。

[0082] 测定的实验结果如图4中所示。对于浓度范围为2-100 $\text{mg L}^{-1}$ 的磷酸根溶液,本实施例制备的磁性生物炭复合吸附剂中,650℃热解温度下2M  $\text{Fe}(\text{II})$ 改性并球磨30min(650F2B30)的去除量最大,最大吸附量达到 $37.9\text{mg g}^{-1}$ 。由朗格缪尔、弗伦德里希和朗格缪尔-弗伦德里希等温线方程(式1-式3)拟合比较可得到,朗格缪尔拟合程度最佳,拟合曲线的相关系数 $R^2$ 为0.999,说明本发明的磁性生物炭复合吸附剂的吸附过程适用于朗格缪尔等温线。因此所得朗格缪尔理论最大吸附量为 $115.2\text{mg g}^{-1}$ 。相比之下,650℃热解温度下1M  $\text{Fe}(\text{II})$ 改性并球磨30min(650F1B30)的去除量为 $22.2\text{mg g}^{-1}$ ,朗格缪尔理论最大吸附量为 $37.7\text{mg g}^{-1}$ 。因此,磁改性强度增加显著提升了磁性生物炭复合吸附剂的除磷表现。

[0083] 对本实施例制备的650F2B30磁性生物炭复合吸附剂进行X射线衍射分析。图5为本实施例中650℃热解生物炭与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并经过30分钟球磨后磁性生物炭复合吸附剂(650F2B30)的X射线衍射分析(XRD)图。XRD显示特征峰分别位于(111), (220), (311), (400), (511)和(440),属于典型 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相。同时还存在少量 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 相(分别以圆形和菱形表示)。

[0084] 本实施例中650℃热解生物炭与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并经过30min球磨后磁性生物炭复合吸附剂(650F2B30)在外加磁场作用下可在15秒内实现固液分离。本生物炭复合吸附剂磁性特征主要得益于生成的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相。

[0085] 实施例4

[0086] 一种磁性生物炭复合吸附剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0087] 1) 将采集的废弃杏仁壳洗净,并置于烘箱中,在 $105^\circ\text{C}$ 下低温烘干过夜,得到完全干燥的杏仁壳后,将其用粉碎机粉碎成粉末状,之后将杏仁壳粉末过100目筛备用,得到杏仁壳粉末生物质;

[0088] 2) 将上述步骤获得的杏仁壳粉末生物质取15.0g平铺于100mL坩埚中,之后将坩埚置于管式炉中,在氮气保护下,以 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $650^\circ\text{C}$ ,维持该温度热解30min,在管式炉中过夜冷却后获得10.0g杏仁壳生物炭;

[0089] 3) 将上述步骤制得的杏仁壳生物炭取2.0g平铺于坩埚中,用5.6mL 2M的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液润湿生物炭。在氮气保护下,亚铁盐浸渍的生物炭在 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 的加热速率下升温至 $350^\circ\text{C}$



℃并维持120min,在管式炉中过夜冷却后,完成热解步骤,得到磁性生物炭材料;

[0090] 4) 收集上述得到磁性生物炭材料,将其置于球磨机中并球磨时间 $t$ ,即制得磁性生物炭复合吸附剂。

[0091] 本实施例中,分别设置了三组不同的球磨时间,以展示不同球磨时间下的效果:

[0092] 方案一:步骤4)中球磨时间 $t$ 为0min;

[0093] 方案二:步骤4)中球磨时间 $t$ 为30min;

[0094] 方案三:步骤4)中球磨时间 $t$ 为120min。

[0095] 称取100mg的650℃热解后与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解进行球磨0、30和120min制备的磁性生物炭复合吸附剂(分别记为650F2、650F2B30和650F2B120)于两组50mL离心管中,即投加剂量为 $2.0\text{g L}^{-1}$ 。分别在离心管中加入通过稀释配置好的50mL含磷酸根浓度为 $100\text{mg L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液,利用0.1M稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节溶液初始pH为6.5。将三组装有固液混合物的离心管同时放入轨道振荡器中,在室温下( $25\pm 1^\circ\text{C}$ )以80rpm速度恒温震荡3h。抽取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜进行过滤,利用紫外分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度,并计算吸附量和去除率。

[0096] 本实施例中650℃热解后2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min(650F2B120)制备的磁性生物炭复合吸附剂获得磷的吸附量为 $49.5\text{mg g}^{-1}$ ,去除率为99.0%。相比之下,650℃热解后2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨0min(650F2)和650℃热解后2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨30min(650F2B30)所获得的吸附量分别为 $27.9\text{mg g}^{-1}$ 和 $38.7\text{mg g}^{-1}$ ,去除率分别为55.8%和77.4%。因此本实施例筛选650F2B120作为除磷效果最佳的磁性生物炭复合吸附剂。

[0097] 对本实施例制备的磁性生物炭复合吸附剂进行扫描电子显微镜分析。图6显示为原始杏仁壳生物炭、650℃热解后与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨0min(650F2)、650℃热解后与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨30min(650F2B30)和650℃热解后与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min(650F2B120)磁性生物炭复合吸附剂的扫描电子显微镜分析图(SEM)。图6中a显示原始杏仁壳生物炭较为光滑并存在大孔径形貌特征。图6中b显示经过2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解后的650F2表层呈现异质性并具有 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶体包膜。图6中c-d显示650F2B30为微粒化的磁性生物炭复合吸附剂, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒负载于生物炭颗粒表面,且表现较为密集的介孔结构。图6中e-f显示650F2B120为微粒化的磁性生物炭复合吸附剂,并具有更为致密的介孔表层和更为均匀的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒分布。因此650F2B120表面丰富的铁氧官能团和巨大的比表面积有利于良好的磷吸附性能。

[0098] 实施例5

[0099] 一种磁性生物炭复合吸附剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0100] 1) 将采集的废弃杏仁壳洗净,并置于烘箱中,在 $105^\circ\text{C}$ 下低温烘干过夜,得到完全干燥的杏仁壳后,将其用粉碎机粉碎成粉末状,之后将杏仁壳粉末过100目筛备用,得到杏仁壳粉末生物质;

[0101] 2) 将上述步骤获得的杏仁壳粉末生物质取15.0g平铺于100mL坩埚中,之后将坩埚置于管式炉中,在氮气保护下,以 $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率加热至 $650^\circ\text{C}$ ,维持该温度热解30min,在管式炉中过夜冷却后获得10.0g杏仁壳生物炭;

[0102] 3) 将上述步骤制得的杏仁壳生物炭取2.0g平铺于坩埚中,用5.6mL不同浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液润湿生物炭。在氮气保护下, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍的生物炭在 $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的加热速率

下升温至350℃并维持120min,在管式炉中过夜冷却后,完成热解步骤,得到磁性生物炭材料;

[0103] 4)收集上述得到磁性生物炭材料,将其置于球磨机中进行球磨120min,即制得磁性生物炭复合吸附剂。

[0104] 本实施例中,分别设置了三组不同的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度,以展示不同 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度下的效果:

[0105] 方案一:步骤3)中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度为0M。

[0106] 方案二:步骤3)中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度为1M。

[0107] 方案三:步骤3)中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度为2M。

[0108] 称取100mg的650℃热解后与0-2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min制备的磁性生物炭复合吸附剂(分别记为650B120、650F1B120和650F2B120)于三组50mL离心管中,即投加剂量为 $2.0\text{g L}^{-1}$ 。分别在离心管中加入通过稀释配置好的50mL含磷酸根浓度为 $100\text{mg L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液,利用0.1M稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节溶液初始pH为6.5。将三组装有固液混合物的离心管同时放入轨道振荡器中,在室温下( $25\pm 1^\circ\text{C}$ )以80rpm速度恒温震荡3h。抽取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜进行过滤,利用紫外分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度,并计算吸附量和去除率。

[0109] 本实施例中650℃热解后2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min(650F2B120)制备的磁性生物炭复合吸附剂获得磷的吸附量为 $49.5\text{mg g}^{-1}$ ,去除率为99.0%。相比之下,650℃热解后无铁改性球磨120min(650B120)和650℃热解后与1M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min(650F1B120)所获得的吸附量分别为 $28.7\text{mg g}^{-1}$ 和 $37.9\text{mg g}^{-1}$ ,去除率分别为57.4%和77.4%。因此本发明筛选650F2B120作为除磷效果最佳的磁性生物炭复合吸附剂。

[0110] 实施例6

[0111] 本实施例与实施例4制备磁性生物炭复合吸附剂650F2B120的方法相同,并探究了650℃热解后与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min的磁性生物炭复合吸附剂(记为650F2B120)在不同振摇时间下的吸附效果。称取100mg的650F2B120于五组50mL离心管中,即投加剂量为 $2.0\text{g L}^{-1}$ 。在五组离心管中加入通过稀释配置好的50mL含磷酸根浓度为 $100\text{mg L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液,利用0.1M稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节溶液初始pH为6.5。将五组装有固液混合物的离心管放入轨道振荡器中,在室温下( $25\pm 1^\circ\text{C}$ )以80rpm速度分别恒温震荡0.5h、1h、1.5h、2h、3h。抽取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜进行过滤,利用紫外分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度,并计算吸附量和去除率。

[0112] 本实施例中650℃热解后2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min(650F2B120)制备的磁性生物炭复合吸附剂在2h和3h获得的磷吸附量均为 $49.5\text{mg g}^{-1}$ ,去除率为99.0%。相比之下,650F2B120在0.5h、1h、1.5h所获得的吸附量分别为 $25.8\text{mg g}^{-1}$ 、 $38.3\text{mg g}^{-1}$ 和 $44.2\text{mg g}^{-1}$ ,去除率分别为51.6%、76.6%和88.4%。因此本发明中的650F2B120对初始浓度为 $100\text{mg L}^{-1}$ 磷溶液的吸附在2h起达到平衡,在此之后磷浓度无明显降低。

[0113] 实施例7

[0114] 本实施例与实施例4制备磁性生物炭复合吸附剂650F2B120的方法相同,并探究了650℃热解后与2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨120min的磁性生物炭复合吸附剂(记为650F2B120)在3h震荡时间下的吸附效果。称取100mg的650F2B120于50mL离心管中,即投加

剂量为 $2.0\text{g L}^{-1}$ 。在离心管中加入通过稀释配置好的 $50\text{mL}$ 含磷酸根浓度为 $100\text{mg L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液,利用 $0.1\text{M}$ 稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调节溶液初始 $\text{pH}$ 为 $6.5$ 。将装有固液混合物的离心管放入轨道振荡器中,在室温下( $25\pm 1^\circ\text{C}$ )以 $80\text{rpm}$ 速度分别恒温震荡 $3\text{h}$ 。抽取上清液过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜进行过滤,利用紫外分光光度法测定上清液中磷酸根的浓度,并计算吸附量和去除率。

[0115] 本实施例中 $650^\circ\text{C}$ 热解后 $2\text{M Fe}(\text{NO}_3)_2$ 共热解并球磨 $120\text{min}$  (650F2B120) 制备的磁性生物炭复合吸附剂在 $3\text{h}$ 获得的磷吸附量为 $49.5\text{mg g}^{-1}$ ,去除率为 $99.0\%$ 。因此本发明中的650F2B120磁性生物炭复合吸附剂几乎实现对高浓度磷溶液中磷的完全去除。

[0116] 以上所述的所有磁性生物炭复合吸附剂按照不同热解温度、不同磁改性强度(以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 浓度代表)和不同球磨时间如表1中命名方式。

[0117] 表1磁性生物炭复合吸附剂命名及处理方式

| 命名              | 热解温度 ( $^\circ\text{C}$ ) | 磁改性强度( $\text{mol-Fe}(\text{NO}_3)_2\text{ L}^{-1}$ ) | 球磨时间 (min) |
|-----------------|---------------------------|---|------------|
| 650F2           | 650                       | 2   | 0          |
| 650B120         | 650                       | 0   | 120        |
| 450F1B30        | 450                       | 1   | 30         |
| 450F1B120       | 450                       | 1   | 120        |
| [0118] 550F1B30 | 550                       | 1   | 30         |
| 550F1B120       | 550                       | 1   | 120        |
| 650F1B30        | 650                       | 1   | 30         |
| 650F1B120       | 650                       | 1   | 120        |
| 650F2B30        | 650                       | 2   | 30         |
| 650F2B120       | 650                       | 2   | 120        |

[0119] 尽管上面结合附图对本发明的优选实施例进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,并不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明总之和权利要求所保护的范围情况下,还可以做出很多形式的具体变换,这些均属于本发明的保护范围之内。



图1

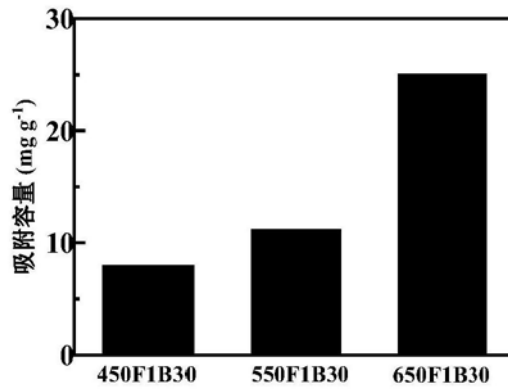


图2

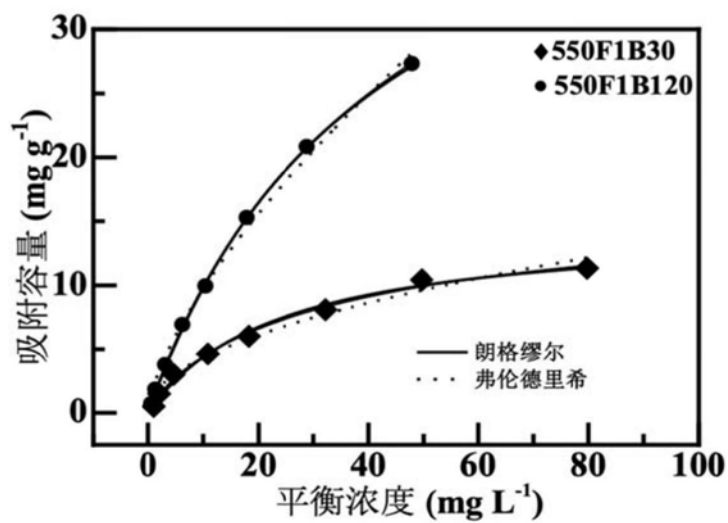


图3

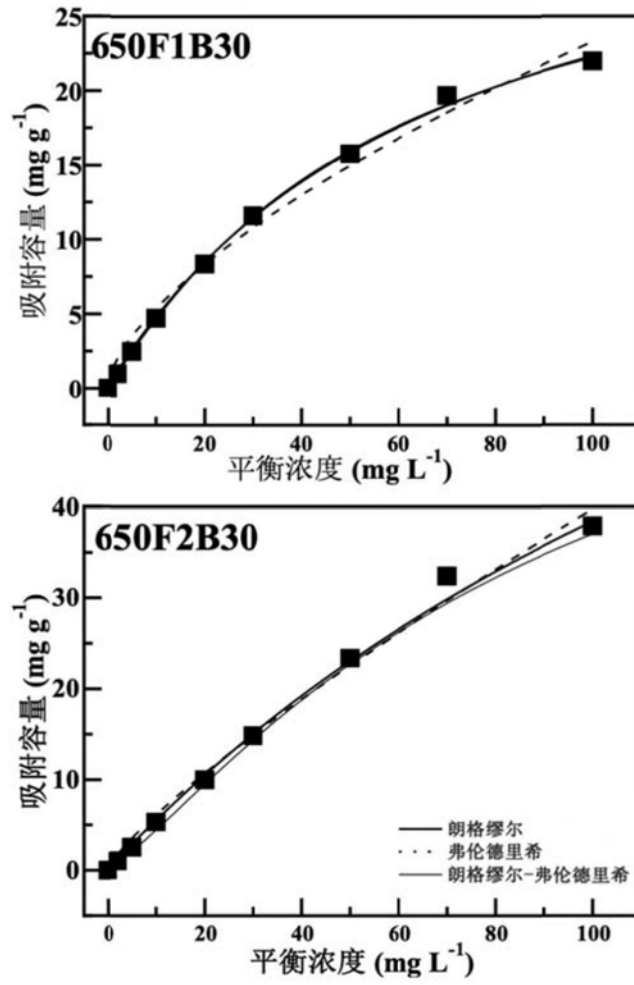


图4

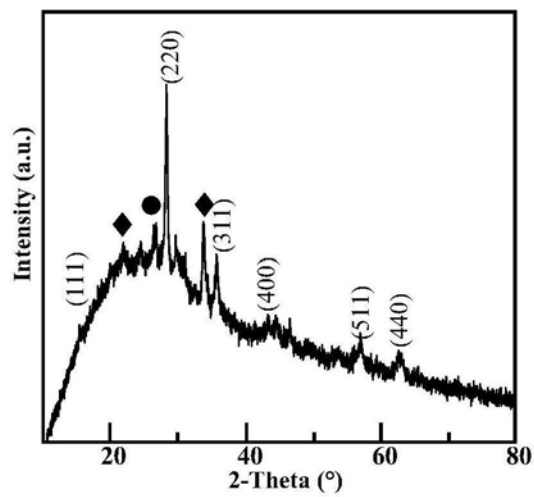


图5

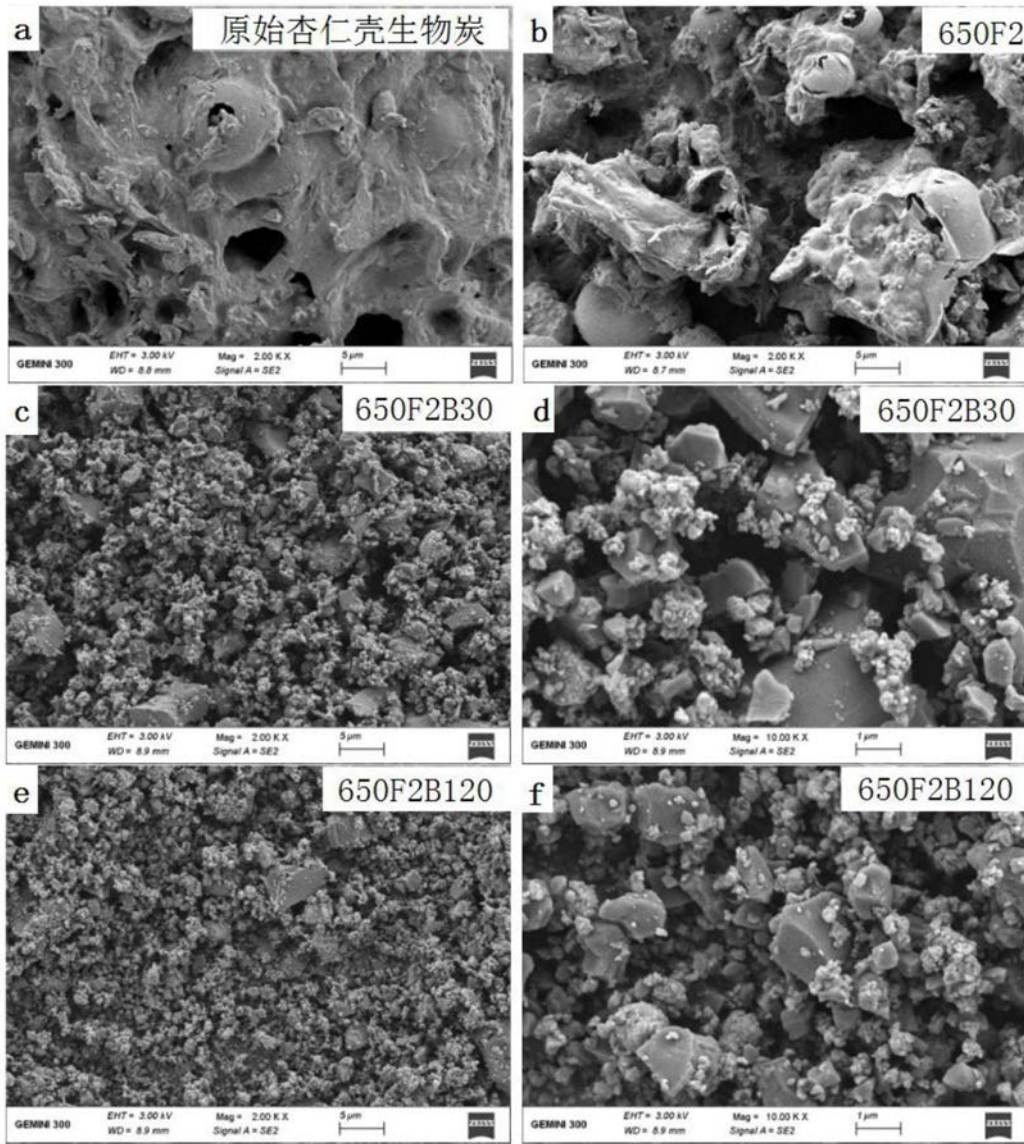


图6