



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117757267 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 26

(21) 申请号 202311770610.5

C08K 5/00 (2006.01)

(22) 申请日 2023.12.21

(71) 申请人 农业农村部规划设计研究院

地址 100125 北京市朝阳区麦子店街41号

(72) 发明人 沈玉君 张冬丽 周海宾 丁京涛

张阳 徐鹏翔 王健 程琼仪

张朋月 张芸 马双双

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

专利代理师 吴爱琴

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

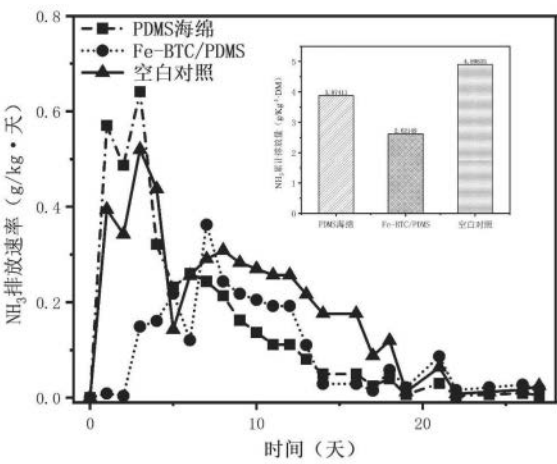
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于减少氨气排放的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于减少氨气排放的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料及其制备方法。由PDMS聚合物基体和原位生长负载在所述PDMS聚合物基体的表面和孔道中的Fe-BTC材料组成。本发明通过价格低廉操作简单的制备工艺制得Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料,所述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料添加到粪便中进行电场堆肥有效解决了电场堆肥臭气吸附及保氮等领域应用材料效率低的问题。本发明解决了传统材料难以回收再利用导致的对土壤造成累积影响危害及成本高的问题,相对于传统材料具有很大优势和实用价值。



1. 一种用于减少氨气排放的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料,由PDMS聚合物基体和原位生长负载在所述PDMS聚合物基体的表面和孔道中的Fe-BTC材料组成;所述复合材料在堆肥里能减少氨气排放;

其中,BTC表示均苯三甲酸;

所述Fe-BTC材料由铁离子与有机配体均苯三甲酸通过自组装连接形成,其中,铁离子与有机配体均苯三甲酸的摩尔比为1:1;

所述PDMS聚合物基体具有可压缩多孔结构;

PDMS聚合物基体与Fe-BTC材料中铁离子盐的配比为:40g:0.001mol-0.007mol。

2. 根据权利要求1所述的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料,其特征在于,所述PDMS聚合物基体由聚二甲基硅氧烷及其固化剂通过蔗糖模板技术制得。

3. 制备权利要求1或2所述的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料的方法,包括如下步骤:

1) 通过蔗糖模板法制备具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物基体;

2) 原位生长Fe-BTC得到Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料

将具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物基体加入到铁离子盐溶液中浸没,将所得混合物与有机配体均苯三甲酸的水溶液混合,水热反应,在此过程中,Fe-BTC通过原位生长负载到PDMS聚合物基体的表面和孔道中。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤1)的操作为:将方糖块置于含固化剂的聚二甲基硅氧烷溶液中浸没,真空处理,固化,去离子水反复冲洗去除方糖块,得到具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物基体。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤2)中,PDMS聚合物基体与铁离子盐的配比为:40g:0.001mol-0.007mol;

所述铁离子盐为氯化铁;

所述铁离子盐溶液中,铁离子的物质的量浓度为0.01mol/L-0.07mol/L;

所述有机配体均苯三甲酸的水溶液中,有机配体均苯三甲酸的物质的量浓度为0.01mol/L-0.07mol/L;

铁离子与有机配体均苯三甲酸的摩尔比为1:1;

所述水热反应的温度为60~80℃,时间为1~2h。

6. 权利要求1或2所述的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料在堆肥中的应用。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料用于减少堆肥过程中氨气的排放。

8. 一种减少堆肥过程中氨气排放的方法,包括如下步骤:将权利要求1或2所述的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料与堆肥物料充分混合,堆肥,即可。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述堆肥物料包括新鲜猪粪和玉米秸秆,其中新鲜猪粪占比80%;

所述堆肥物料的碳氮比和含水率分别为20:1和60%,调整通风速率为 $0.5\text{L} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{DM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,通风条件设置为通风30min,停30min;

Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料与堆肥物料的质量比为0.8-1.5kg:30kg。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:在堆肥结束后,从腐熟物料回收所述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料的操作。

一种用于减少氨气排放的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于氨气减排技术领域,具体涉及一种用于减少氨气排放的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 控制氨排放对于降低大气二次无机盐和PM_{2.5}浓度,改善空气质量至关重要。畜禽养殖是氨的主要排放源,我国畜禽养殖氨排放量占总排放量的54.06%。因此,控制畜禽养殖氨排放对于削减氨排放起到至关重要的作用,进而对改善空气质量具有重要意义。为了控制氨气排放,引入具有氨气高吸附量的材料是一种有效措施,常见的材料包括生物炭、沸石、酸类物质等。然而,这些材料难以回收,常伴随堆肥产物直接还田累积于土壤中,这不仅增加了堆肥的成本,还可能对土壤造成不可逆的危害。因此,在应用这些材料控制氨气排放的同时,需要采取有效的措施解决其回收利用问题,以减少对环境和土壤的负面影响。

[0003] Fe-BTC是由铁离子和均苯三甲酸自组装而成的,是一种新型的多功能结晶吸附MOFs材料,其因特殊的拓扑结构和金属中心,对氨气具有显著的吸附作用。但Fe-BTC本身价格较高,且难以回收利用,单独添加在堆肥过程中并不实用。

[0004] 针对堆肥过程中氨气排放吸附用材料难回收的问题,开发高吸附性能且可回收的新型复合材料成为了当下的突破口。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种能减少氨气排放的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料及其制备方法。本发明制备工艺简单,原料配方合理,实用性强,制备得到的复合材料具有可循环使用、孔隙率高且孔道可调控等优点,能有效减少堆肥中氨气排放且可回收重复利用,弥补了现有技术的缺陷。

[0006] 本发明所提供的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料,由PDMS聚合物基体和原位生长负载在所述PDMS聚合物基体的表面和孔道中的Fe-BTC材料组成;

[0007] 其中,BTC表示均苯三甲酸;

[0008] 所述PDMS聚合物基体具有可压缩多孔结构,也称为PDMS海绵;

[0009] PDMS聚合物基体与Fe-BTC材料中铁离子盐的配比可为:40g:0.001mol-0.007mol;具体可为40g:0.003mol。

[0010] 所述Fe-BTC材料由铁离子与有机配体均苯三甲酸通过自组装连接形成,其中,铁离子与有机配体均苯三甲酸的摩尔比为1:1。

[0011] 所述PDMS聚合物基体由聚二甲基硅氧烷及其固化剂通过蔗糖模板技术制得。

[0012] 所述PDMS规格可为20*20*10mm。

[0013] 本发明还提供了上述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料的制备方法。

[0014] 本发明所提供的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料的制备方法,包括如下步骤:

- [0015] 1) 通过蔗糖模板法制备具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物基体 (PDMS海绵);
- [0016] 2) 原位生长Fe-BTC得到Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料;
- [0017] 将具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物基体加入到铁离子盐溶液中充分浸没,将所得混合物与有机配体均苯三甲酸的水溶液混合,水热反应,在此过程中,Fe-BTC通过原位生长负载到PDMS聚合物基体的表面和孔道中。
- [0018] 上述方法步骤1)中,将方糖块置于含固化剂的聚二甲基硅氧烷溶液中充分浸没,真空处理以便聚二甲基硅氧烷充分进入方糖的孔隙内,固化,去离子水反复冲洗去除方糖块,得到具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物基体;
- [0019] 上述方法步骤2)中,PDMS聚合物基体与铁离子盐的配比可为:40g:0.001mol-0.007mol,具体可为40g:0.003mol;
- [0020] 所述铁离子盐具体可为氯化铁;
- [0021] 所述铁离子盐溶液中,铁离子的物质的量浓度为0.01mol/L-0.07mol/L;
- [0022] 所述有机配体均苯三甲酸的水溶液中,有机配体均苯三甲酸的物质的量浓度为0.01mol/L-0.07mol/L,具体可为0.03mol/L;
- [0023] 铁离子与有机配体均苯三甲酸的摩尔比为1:1;
- [0024] 所述水热反应的温度为60~80℃,时间为1~2h。
- [0025] 上述方法在所述水热反应结束后,还包括离心分离复合材料和真空烘干的步骤。
- [0026] 将制得的Fe-BTC/PDMS复合材料真空干燥以去除配位水分子和乙醇分子。
- [0027] 本发明还提供上述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料在堆肥中的应用。
- [0028] 具体地,所述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料用于减少堆肥过程中氨气的排放,所述堆肥具体可为电场堆肥。
- [0029] 本发明还提供一种减少堆肥过程中氨气排放的方法。
- [0030] 本发明所提供的减少堆肥过程中氨气排放的方法,包括如下步骤:将所述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料与堆肥物料充分混合,堆肥,即可。
- [0031] 所述堆肥物料包括新鲜猪粪和玉米秸秆,其中新鲜猪粪占比80%,
- [0032] 所述堆肥物料的碳氮比和含水率分别为20:1和60%,调整通风速率为 $0.5\text{L} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{DM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,通风条件设置为通风30min,停30min;
- [0033] 所述堆肥具体可为电场堆肥,更具体可为施加2V的直流环形电场进行堆肥。
- [0034] 所述方法中,Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料与堆肥物料的质量比为0.8-1.5kg:30kg。
- [0035] 上述方法还进一步包括:在堆肥结束后,从腐熟物料回收所述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料的操作。
- [0036] 通过添加本发明的复合吸附材料有效降低堆肥过程中氨气等臭气的排放量,同时还能对腐熟肥料中的复合吸附材料进行回收。
- [0037] 本发明具有如下有益技术效果:
- [0038] 1) 本发明通过价格低廉操作简单的制备工艺制得Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料,所述Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料添加到粪便中进行电场堆肥有效解决了电场堆肥臭气吸附及保氮等领域应用材料效率低的问题。
- [0039] 2) 本发明解决了传统材料难以回收再利用导致的对土壤造成累积影响危害及成

本高的问题,相对于传统材料具有很大优势和实用价值。

附图说明

- [0040] 图1为本发明的具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物块体的制备流程图。
- [0041] 图2为本发明的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料的制备流程图。
- [0042] 图3中a为本发明实施例1制备得到的PDMS聚合物块体照片,b为优选负载量的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料实物图(铁离子盐:PDMS海绵=0.003mol:40g)。
- [0043] 图4为本发明实施例3所用电场堆肥反应器的构造图。
- [0044] 图5为本发明实施例1、2制备的材料在电场堆肥过程中氨气减排的效果图。

具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述,给出的实施例仅为了阐明本发明,而不是为了限制本发明的范围。以下提供的实施例可作为本技术领域普通技术人员进行进一步改进的指南,并不以任何方式构成对本发明的限制。

[0046] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0047] 实施例1、具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物基体的制备

[0048] 制备流程如图1所示。

[0049] 第一步:称取5g固化剂(SYLGARD™ 184,美国,道康宁)加至50g聚二甲基硅氧烷预聚体(SYLGARD™ 184,美国,道康宁)中,机械搅拌10min至溶液混合均匀,得聚合物溶液。

[0050] 第二步:取20块方糖(正北,规格20*20*10mm),充分浸没于第一步制备的聚合物溶液中,放置于真空烘箱中,真空处理30min,去除方糖中的空气,使聚合物溶液充分填充于方塘中。

[0051] 第三步:将第二步中聚合物溶液中的方糖取出,置于真空烘箱中,在105℃下真空固化4h。

[0052] 第四步:将第三步所得固化后材料置于去离子水中5次浸泡洗涤,直至方糖被完全去除,于55℃下干燥后得到具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物块体。

[0053] 实施例2、Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料的制备

[0054] 制备流程如图2所示。

[0055] 第一步:分别称取0g、0.27g、0.54g、0.81g、1.08g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于100ml纯水中,室温下机械搅拌30min使其完全溶解得溶液A。

[0056] 第二步:称取0g、0.21g、0.42g、0.63g、0.84g的均苯三甲酸溶解于100ml纯水中,机械搅拌1h使其完全溶解得溶液B。

[0057] 第三步:取实施例1中所制备具有可压缩多孔结构的PDMS聚合物块体,充分浸没于溶液A中并排空聚合物块体中的空气,得到混合液C。将第二步制得的溶液B加入上述混合液C中,其中铁离子盐与有机配体(物质的量比为1:1),70℃水热反应2h,通过原位生长负载在PDMS聚合物块体的表面和孔道中,最后经离心洗涤,并在65℃下真空干燥得到不同负载量的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料。表1为制得的复合材料比表面积统计表。

[0058] 表1复合材料比表面积统计表

	样品	铁离子盐: PDMS 海绵 (mol:g)	比表面积
	PDMS	0: 40	14.779 m ² /g
	1 Fe-BTC/PDMS	0.001: 40	17.827 m ² /g
[0059]	3 Fe-BTC/PDMS	0.003: 40	20.841 m ² /g
	5 Fe-BTC/PDMS	0.005: 40	16.986 m ² /g
	7 Fe-BTC/PDMS	0.007: 40	15.871 m ² /g

[0060] 表1为不同负载量的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料比表面积表征。

[0061] 图3中a为PDMS海绵及b为优选负载量的Fe-BTC/PDMS可回收型复合材料实物图(铁离子盐:PDMS海绵=0.003mol:40g)。

[0062] 由表1可知,铁离子盐:PDMS海绵的配比为0.003mol:40g时,所得复合材料的比表面积最大,更有利于氨气的吸附。

[0063] 实施例3、电场堆肥实验

[0064] 以新鲜猪粪为主料,玉米秸秆为辅料开展电场辅助好氧堆肥试验,堆肥周期为27天。实验设计如表2所示:共设3个处理,空白对照,实施例1,2制备的材料添加(实施例2中铁离子盐:PDMS海绵=0.003mol:40g制得的Fe-BTC/PDMS),调整添加比例为1kg(500块)Fe-BTC/PDMS:30kg堆肥物料,调节新鲜猪粪和玉米秸秆的配比,加入适量去离子水,调整堆肥物料碳氮比和含水率分别为20:1和60%,调整通风速率为 $0.5\text{L} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{DM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,通风条件设置为通风30min,停30min,各处理均添加2V的直流环形电场(电场堆肥反应器如图4所示),开展堆肥实验。每天上午09:00和下午15:00测定堆肥和环境温度,并记录平均值。每天在装置鼓风曝气前测定NH₃浓度。对堆肥各个阶段理化性质、氨气排放量进行测试,氨气排放量如图5所示,可以看出空白对照的氨气累积排放量为 $4.89\text{g}/\text{kg}^{-1}\text{DM}$,添加本发明可回收型复合材料后氨气累计排放量为 $2.62\text{g}/\text{kg}^{-1}\text{DM}$,减排可达46%,实施例1制备的PDMS海绵对堆肥氨气减排为20%。

[0065] 本发明对实施例3所得腐熟物料中添加剂进行回收,回收效果如表3所示,可以看出,复合材料回收率均在95%以上。

[0066] 表2电场堆肥实验设计表

	处理	猪粪添加量 (%)	秸秆添加量 (%)	复合材料
	空白对照	80%	20%	无
[0067]	PDMS 海绵	80%	20%	500 块 PDMS 海绵
	Fe-BTC/PDMS	80%	20%	500 块 Fe-BTC/PDMS

[0068] 表3复合材料回收效率统计表

[0069]	处理	复合材料加量(块)	复合材料回收量(块)	回收率
	空白对照	0	0	——
	PDMS 海绵	500	483	96.6%
	Fe-BTC/PDMS	500	488	97.6%

[0070] 以上对本发明进行了详述。对于本领域技术人员来说,在不脱离本发明的宗旨和范围,以及无需进行不必要的实验情况下,可在等同参数、浓度和条件下,在较宽范围内实施本发明。虽然本发明给出了特殊的实施例,应该理解为,可以对本发明作进一步的改进。总之,按本发明的原理,本申请欲包括任何变更、用途或对本发明的改进,包括脱离了本申请中已公开范围,而用本领域已知的常规技术进行的改变。

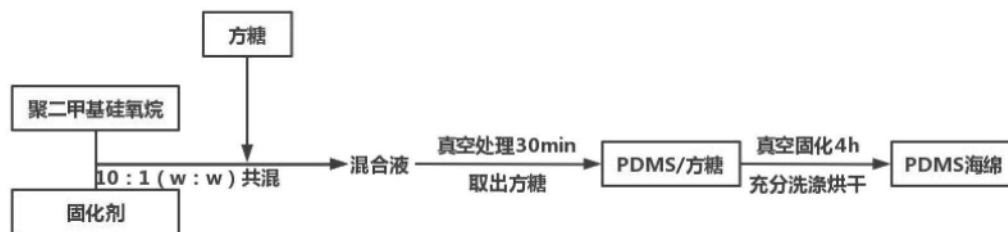


图1

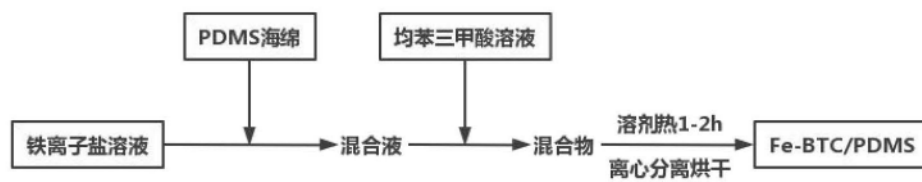


图2

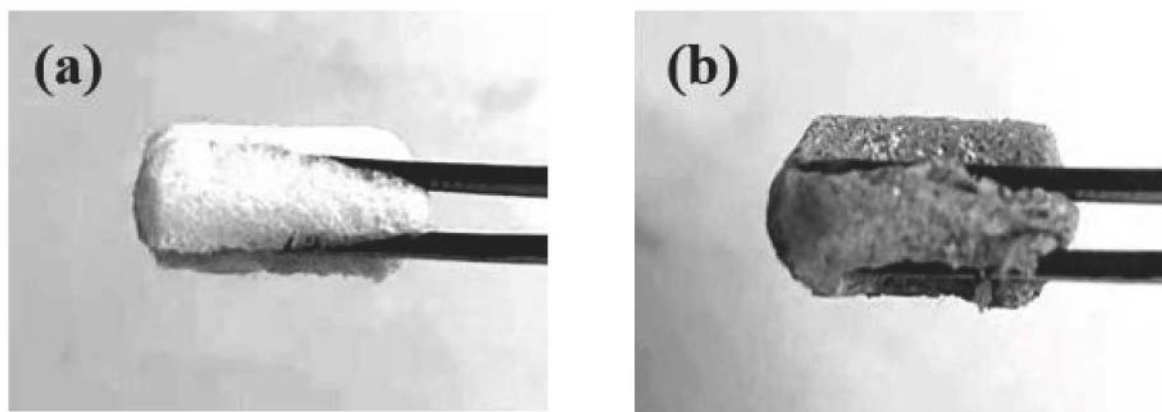


图3

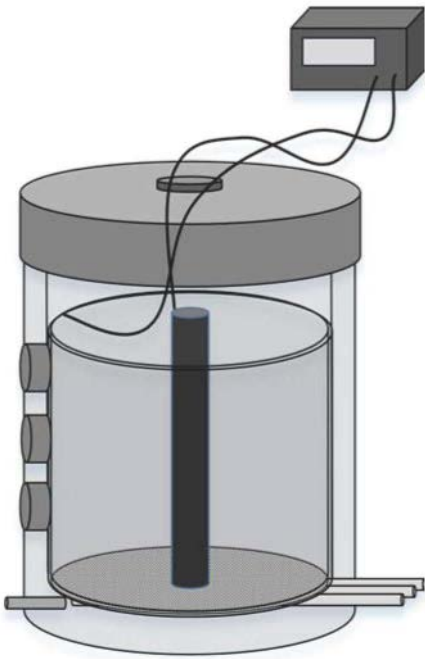


图4

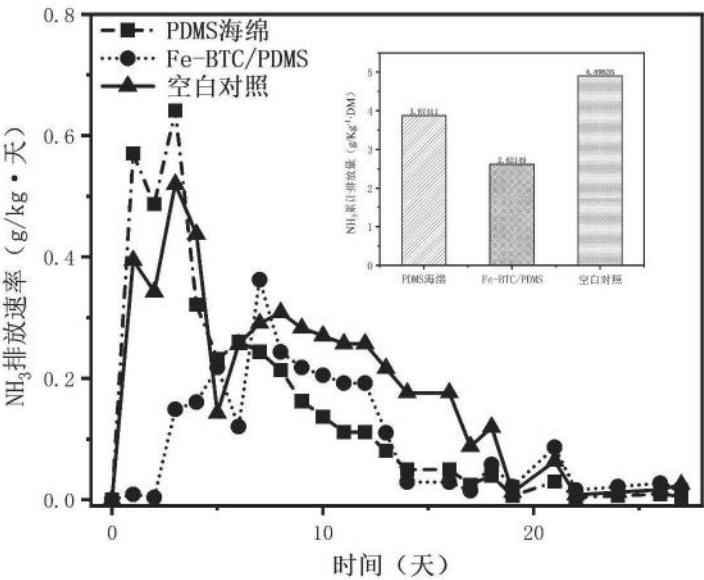


图5