



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114832801 A

(43) 申请公布日 2022.08.02

(21) 申请号 202210701558.7

C02F 101/20 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.21

(71) 申请人 内蒙古农业大学

地址 010018 内蒙古自治区呼和浩特市赛罕区昭乌达路306号

(72) 发明人 张晓涛 张万奇 王喜明 刘慧

安宇宏 胡子维 钟源 武静

邵亚丽 刘伊霆 陈龙

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有

限公司 31227

专利代理师 王晓丽

(51) Int. Cl.

B01J 20/291 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

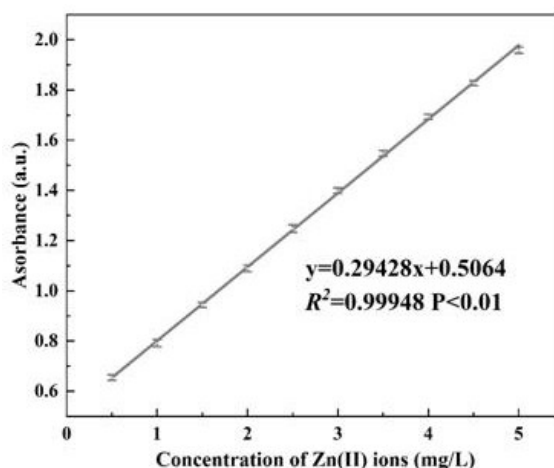
权利要求书2页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称

一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,包括如下步骤: S1、脱木素木材气凝胶的制备、S2、羧基化木材气凝胶的制备;S3、氨基化木材气凝胶的制备;并以所制备得到的氨基化木材气凝胶进行对Zn的吸附测试,本发明采用自上而下的设计策略,利用醋酸/过氧化氢法将天然木材进行脱木素处理,随后采用TEMPO氧化法对脱木素木材气凝胶进行原位氧化,之后再EDC/NHS对羧基进行活化,从而将聚乙烯亚胺接枝到羧基化木材气凝胶上得到一种新型氨基化木材气凝胶,本发明制备氨基化木材气凝胶保持了木材孔道结构、规整的、具有丰富活性官能团的、可对工业废水中重金属离子进行吸附。



1. 一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 脱木素木材气凝胶的制备:

(a). 将尺寸为1-2cm×1-2cm×1-2cm的杨木木块,放入300-500mLCH₃COOH与H₂O₂的混合溶液中,使溶液没过木块,在真空干燥箱中浸渍至所有木块都沉在杯子底部,放置过夜;

(b). 将浸渍好的木块,放置在1000mL的三颈烧瓶中,再加入300-500mLCH₃COOH与H₂O₂的混合溶液,在80-100°C条件下煮沸5-10h,脱木素反应后,将木块小心地转移到去离子水洗至中性,除去大部分残留的化学试剂后将木块转移至冷冻干燥机中冷冻干燥,获得脱木素木材气凝胶;

S2. 羧基化木材气凝胶的制备:

(a). 将0.032g-0.128gTEMPO、20mL-80mL NaClO和2.26g-9.04g NaClO₂溶解于100-200mL PH值为6-7的0.1M PBS缓冲溶液中,取5-10块干燥后的脱木素木材气凝胶样品缓慢浸入溶液中,在真空干燥箱中浸渍至所有木块都沉在烧杯底部;

(b). 将溶液密封好,转移至温度为60°C-65°C的烘箱中进行羧基化反应24h-48h,反应期间不能搅拌,羧基化反应结束后,加入10mL乙醇终止反应,将木块转移到去离子水洗至中性,除去大部分残留的化学试剂后将木块转移至冷冻干燥机中冷冻干燥,获得羧基化木材气凝胶;

S3. 氨基化木材气凝胶的制备:

(a). 取2-5块羧基化木材气凝胶浸入50ml含有4-6g PEI(70000)、0.24-0.90g NHS和0.45-1.35g EDC的水溶液中,在真空干燥箱中浸渍至木块都沉入底部;

(b). 将溶液密封,转移至恒温摇床中使其进行酰胺化反应,酰胺化反应完成后,将木块转移到去离子水中清洗至中性,除去大部分残留的化学试剂后将木块转移至冷冻干燥机中冷冻干燥,获得氨基化木材气凝胶。

2. 根据权利要求1所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,其特征在于,所述CH₃COOH与H₂O₂的混合溶液中的CH₃COOH与H₂O₂体积比为2:1、1:1、1:2。

3. 根据权利要求1所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,其特征在于,所述真空干燥箱的操作方法为抽真空至0.08MPa,保持压力10-30min,泄压,再继续重复操作。

4. 根据权利要求1所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤S3氨基化木材气凝胶的制备中,恒温摇床中进行酰胺化反应的温度为30-35°C、振荡速度为50-70rpm、反应时间为24-36h。

5. 根据权利要求1所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,其特征在于,所述冷冻干燥的时间为24-36h。

6. 根据权利要求1所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,其特征在于,所述溶液密封方式为用保鲜膜密封。

7. 根据权利要求1所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤S1脱木素木材气凝胶的制备中,将浸渍好的木块,放置在1000mL的三颈烧瓶中,再加入300-500mLCH₃COOH与H₂O₂的混合溶液,在80-100°C条件下煮沸7h。

8. 利用权利要求1-7中任一项所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的

制备方法制备的氨基化木材气凝胶。

9. 根据权利要求8所述氨基化木材气凝胶,其特征在于,利用氨基化木材气凝胶吸附水中重金属的应用。

10. 根据权利要求9所述的氨基化木材气凝胶吸附水中重金属的应用,其特征在于,所述重金属为Zn(II),具体吸附条件为:吸附温度为60°C,重金属的浓度为400-500mg/L,吸附pH值为5.7。

一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附材料技术领域,具体涉及一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 目前,由重金属离子引起的水体污染已经成为一个全球性的难题,重金属离子不仅污染海水、江河等地表水,也会污染地下水,对生态系统中的生物群和环境构成严重威胁。

[0003] 为了解决重金属离子对水资源的污染问题,常用的方法有化学沉淀法、氧化还原法、铁氧体法、离子交换法、膜分离法、电化学法、生物法、吸附法等;其中吸附法因具有操作简便、处理效率高、吸附剂易再生、且不会对环境造成二次污染等特点,被认为是最有前途的方法之一。大部分工业吸附剂如活性炭、离子交换树脂等的价格昂贵,在一定程度上制约了吸附法在污水治理事业中的应用。因此,寻求一种来源广泛、廉价易得、同时吸附性能优良的吸附材料对资源合理应用和污水治理都非常重要。

[0004] 然而,吸附材料的制备通常采用自下而上的策略,如纤维素、木质素、壳聚糖、氧化石墨烯、MOFs等,该制备工艺复杂,成本高,吸附重金属后难以回收。木材是一种由纤维素、半纤维素和木质素构成的天然高分子多孔材料,可以在不分离单元结构的情况下,通过自上而下的方法直接改性来制备木材功能材料,它所特有的孔道结构极有利于流体传输和吸附流体中的微小颗粒,加之其绿色环保、密度低、强度高、可再生等特点,在废水处理领域潜力巨大;同时木材表面的大量官能团例如羟基、羧基等也会吸附重金属离子。但是天然木材对重金属的吸附量较低,需要对其进行进一步改性,以提高其对重金属离子的吸附能力。

发明内容

[0005] 基于上述技术问题,本发明旨在提供一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法及应用,以克服现有技术的不足,本发明利用醋酸/过氧化氢法将天然木材进行脱木素处理,随后采用TEMPO氧化法对脱木素木材气凝胶进行原位氧化,使纤维素C6位置的羟基被原位氧化为羧基得到羧基化木材气凝胶,之后再用EDC/NHS对羧基进行活化,使纤维素上的羧基与聚乙烯亚胺上的氨基反应生成酰胺键,从而将聚乙烯亚胺接枝到羧基化木材气凝胶上得到一种新型氨基化木材气凝胶木基吸附剂;进一步的,对这种新型木基吸附剂对Zn(II)的吸附性能和吸附机理进行了研究,具体技术方案如下:

一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法,包括如下步骤:

S1、脱木素木材气凝胶的制备,采用 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法,将杨木木块中的木质素和半纤维素进行脱除,以释放木材孔道,获得一种保留木材孔道结构的杨木脱木素木材气凝胶。应用XRD、FTIR、EDX和SEM等技术对其进行表征分析,了解脱木素木材气凝胶的化学结构和微观形貌,具体步骤如下:

(a)、将尺寸为1-2cm×1-2cm×1-2cm的杨木木块,放入300-500mLCH₃COOH与H₂O₂的混合溶液中,使溶液没过木块,在真空干燥箱中浸渍至所有木块都沉在杯子底部,放置过夜;

(b)、将浸渍好的木块,放置在1000mL的三颈烧瓶中,再加入300-500mLCH₃COOH与H₂O₂的混合溶液,在80-100°C条件下煮沸5-10h,脱木素反应后,将木块小心地转移到去离子水洗至中性,除去大部分残留的化学试剂后将木块转移至冷冻干燥机中冷冻干燥,获得脱木素木材气凝胶;

S2、羧基化木材气凝胶的制备,采用TEMPO氧化法,将脱木素木材气凝胶在TEMPO/NaClO₂/NaClO氧化体系下进行原位氧化,使得脱木素木材气凝胶纤维素骨架上C6位置的羟基氧化为羧基,并且在木材气凝胶中制造更多的纳米孔道。利用XRD、FTIR、EDS和SEM等技术对其进行表征分析,了解羧基化木材气凝胶的化学结构和微观形貌,具体步骤如下:

(a)、将0.032g-0.128gTEMPO、20mL-80mL NaClO和2.26g-9.04g NaClO₂溶解于100-200mL pH值为6-7的0.1M PBS缓冲溶液中,取5-10块干燥后的脱木素木材气凝胶样品缓慢浸入溶液中,在真空干燥箱中浸渍至所有木块都沉在烧杯底部;

(b)、将溶液密封好,转移至温度为60°C-65°C的烘箱中进行羧基化反应24h-48h,反应期间不能搅拌,羧基化反应结束后,加入10mL乙醇终止反应,将木块转移到去离子水洗至中性,除去大部分残留的化学试剂后将木块转移至冷冻干燥机中冷冻干燥,获得羧基化木材气凝胶;

S3、氨基化木材气凝胶的制备,选取羧基含量最高的羧基化木材气凝胶,采用EDC/NHS活化羧基后,通过酰胺化反应将聚乙烯亚胺原位接枝到木材气凝胶的纤维素分子链上,得到氨基化木材气凝胶。利用XRD、FTIR、EDS和SEM等技术对其进行表征分析,了解羧基化木材气凝胶的化学结构和微观形貌,具体步骤如下:

(a)、取2-5块羧基化木材气凝胶浸入50ml含有4-6g PEI (70000)、0.24-0.90gNHS和0.45-1.35g EDC的水溶液中,在真空干燥箱中浸渍至木块都沉入底部;

(b)、将溶液密封,转移至恒温摇床中使其进行酰胺化反应,酰胺化反应完成后,将木块转移到去离子水中清洗至中性,除去大部分残留的化学试剂后将木块转移至冷冻干燥机中冷冻干燥,获得氨基化木材气凝胶。

[0006] 而且,所述CH₃COOH与H₂O₂的混合溶液中的CH₃COOH与H₂O₂体积比为2:1、1:1、1:2。

[0007] 而且,所述真空干燥箱的操作方法为抽真空至0.08MPa,保持压力10-30min,泄压,再继续重复操作。

[0008] 而且,所述步骤S3氨基化木材气凝胶的制备中,恒温摇床中进行酰胺化反应的温度为30-35°C、振荡速度为50-70rpm、反应时间为24-36h。

[0009] 而且,所述冷冻干燥的时间为24-36h。

[0010] 而且,所述溶液密封方式为用保鲜膜密封。

[0011] 而且,所述步骤S1脱木素木材气凝胶的制备中,将浸渍好的木块,放置在1000mL的三颈烧瓶中,再加入300-500mLCH₃COOH与H₂O₂的混合溶液,在80-100°C条件下煮沸7h。

[0012] 第二方面,本发明提供利用所述的一种用于吸附水中重金属的氨基化木材气凝胶的制备方法所制备的氨基化木材气凝胶。

[0013] 第三方面,本发明提供所述的氨基化木材气凝胶在吸附水中重金属的应用。

[0014] 而且,所述重金属为Zn(II),具体吸附条件为:吸附温度为60℃,重金属的浓度为400-500mg/L,吸附pH值为5.7。

[0015] 本发明的有益效果:

1、本发明采用自上而下的设计策略,利用醋酸/过氧化氢法将天然木材进行脱木素处理,随后采用TEMPO氧化法对脱木素木材气凝胶进行氧化,使纤维素C6位置的羟基被原位氧化为羧基得到羧基化木材气凝胶,之后再用EDC/NHS对羧基进行活化,使纤维素上的羧基与聚乙烯亚胺上的氨基反应生成酰胺键,从而将聚乙烯亚胺接枝到羧基化木材气凝胶上得到一种新型氨基化木材气凝胶木基吸附剂,制备出一种保持了木材孔道结构、规整的、具有丰富活性官能团的、可对工业废水中重金属离子进行吸附的新型木材气凝胶吸附材料。

[0016] 2、本发明所投的氨基化木材气凝胶克服了天然木材吸附量低、官能团含量少、化学可及度差等缺陷,同时也解决传统吸附材料容易团聚,吸附后难与水分离等缺点,在很大程度上增强了木材气凝胶的多种性能,拓宽了木基复合材料的应用范围,既赋予木材新的功能,又克服了人工制备气凝胶材料存在的缺陷,这在开发研制高效、规整的、高吸附量的木材气凝胶重金属吸附材料的领域具有原始原创性。

[0017] 3、本发明选用纤维素含量较高、质地较硬的杨木为基质,杨木在中国种植面积广,具有材质轻、质地优良、易加工等特点,并在可持续发展和再生方面具有明显优势,本发明通过对杨木的进一步改性成功制备了氨基化木材气凝胶,该新型氨基化木材气凝胶吸附材料保持了木材天然的孔结构,同时还具有丰富的官能团,本发明为速生材的应用开拓了新的方向,具有深远的意义。

4、本发明以所制备得到的氨基化木材气凝胶进行对Zn的吸附,展现出良好的吸附效果,并且在吸附完成后还能方便地与水分离,在木基吸附材料领域具有一定的先进性和代表性,为研究廉价高效、形状规整易于回收的重金属离子吸附剂,治理重金属水体污染提供新的吸附剂制备思路和理论依据。

[0018] 5、本发明制备的氨基化木材气凝胶在吸附重金属Zn(II)的最佳吸附温度为60℃,最佳吸附pH值为5.7,所吸附的重金属的最佳浓度为400-500mg/L。

附图说明

[0019] 图1为Zn(II)标准工作曲线图;

图2为Zn(II)初始浓度对吸附量的影响结果图;

图3为pH对吸附量的影响结果图;

图4为温度对吸附量的影响结果图;

图5 为时间对吸附量的影响结果图;

图6为天然木材、脱木素木材气凝胶、羧基化木材气凝胶、氨基化木材气凝胶的照片和扫描电镜图;

图7为天然木材、脱木素木材气凝胶的三大素含量图;

图8为天然木材、脱木素木材气凝胶、羧基化木材气凝胶、氨基化木材气凝胶的羧基含量图;

图9为天然木材、脱木素木材气凝胶、羧基化木材气凝胶、氨基化木材气凝胶的孔径分布图;

图10为天然木材、脱木素木材气凝胶、羧基化木材气凝胶、氨基化木材气凝胶的红外光谱图；

图11为氨基化木材气凝胶的EDX-mapping图；

图12为羧基化木材气凝胶和氨基化木材气凝胶的XPS全谱图；

图13为羧基化木材气凝胶和氨基化木材气凝胶的C1s、N1s、O1s光谱图；

图14为天然木材、脱木素木材气凝胶、羧基化木材气凝胶、氨基化木材气凝胶的XRD图；

图15为不同反应条件下羧基化木材气凝胶的羧基含量图。

具体实施方式

[0020] 实施例1-3

按表1中实施例的组合按如下步骤操作实施脱木素木材气凝胶的制备。

[0021] 1、取杨木木块放入 CH_3COOH 和 H_2O_2 的混合溶液中使溶液没过木块，在真空干燥箱中浸渍至所有木块都沉在杯子底部，真空干燥箱的操作方式为抽真空至0.08MPa，保持压力10-30分钟，泄压，再继续重复操作，放置过夜。

[0022] 2、取浸渍好的木块，放置在1000mL的三颈烧瓶中，再加入 CH_3COOH 和 H_2O_2 的混合溶液，使溶液完全没过木块，在条件下煮沸，脱木素反应后，将样品小心地转移到去离子水，将木块洗至中性，除去大部分残留的化学试剂，清洗时小心谨慎，防止木块碎裂，将木块转移至冷冻干燥机中，冷冻干燥，获得脱木素木材气凝胶。

[0023] 表1 脱木素木材气凝胶的制备工艺组合

| 实施例 | 醋酸/过氧化氢体积比 (cm) | 醋酸/过氧化氢的混合溶液容量 (mL) | 煮沸温度 (°C) | 煮沸时间 (h) | 杨木块尺寸 (cm) |
|------|-----------------|---------------------|-----------|----------|-------------|
| 实施例1 | 1×1×1 | 300 | 80 | 5 | 1×1×1 |
| 实施例2 | 2×2×2 | 400 | 90 | 10 | 2×2×2 |
| 实施例3 | 1.5×1.5×1.5 | 500 | 100 | 7 | 1.5×1.5×1.5 |

实施例4-6

按表2中实施例的组合按如下步骤操作实施羧基化木材气凝胶的制备，实施例4-6所采用的脱木素木材气凝胶为实施例3制得的脱木素木材所凝胶。

[0024] 1、将TEMPO、NaClO和 NaClO_2 溶解于 pH=6.86的0.1M PBS缓冲溶液中，取干燥后的脱木素木材气凝胶样品缓慢浸入溶液中，在真空干燥箱中浸渍至所有木块都沉在烧杯底部，真空干燥箱的操作方式为抽真空至0.08MPa，保持压力10-30分钟，泄压，再继续重复操作。

[0025] 2、将烧杯用保鲜膜密封好，转移至烘箱中进行羧基化反应，反应期间不能搅拌，羧基化反应结束后，加入10mL乙醇终止反应，将样品转移到去离子水，将木块洗至中性，除去大部分残留的化学试剂，清洗时小心谨慎，防止木块碎裂，小心将木块转移至冷冻干燥机中，冷冻干燥，获得羧基化木材气凝胶。

[0026] 表2 羧基化木材气凝胶的制备工艺组合

| 实施例 | TEMPO (g) | NaClO (mL) | NaClO_2 (g) | 0.1M PBS (mL) | 脱木素木材气凝胶数量 (块) | 烘箱温度 (°C) | 羧基化反应时间 (h) | 冷冻干燥时间 (h) |
|------|-----------|------------|----------------------|---------------|----------------|-----------|-------------|------------|
| 实施例4 | 0.032 | 20 | 2.26 | 100 | 5 | 60 | 24 | 24 |
| 实施例5 | 0.128 | 80 | 9.04 | 200 | 10 | 65 | 48 | 36 |
| 实施例6 | 0.095 | 50 | 5.50 | 150 | 8 | 62 | 35 | 30 |

实施例7-9

按表3中实施例的组合按如下步骤操作实施氨基化木材气凝胶的制备,实施例7-9所采用的羧基化木材气凝胶为实施例6制得的脱木素木材所凝胶。

[0027] 1、取2-5块羧基化木材气凝胶浸入50ml含有 PEI (70000)、NHS和 EDC的水溶液中,在真空干燥箱中浸渍至所有样品都沉在烧杯底部,真空干燥箱的操作方式为抽真空至0.08MPa,保持压力10-30分钟,泄压,再继续重复操作。

[0028] 2、将烧杯用保鲜膜密封好,转移至恒温摇床中酰胺化反应,酰胺化反应完成后,将样品转移到去离子水中,将木块洗至中性,除去大部分残留的化学试剂,清洗时小心谨慎,防止木块碎裂,将木块转移至冷冻干燥机中,冷冻干燥,获得氨基化木材气凝胶。

表3 氨基化木材气凝胶的制备工艺组合

| 实施例 | PEI (70000) (g) | NHS量(g) | EDC(g) | 羧基化木材气凝胶数量(块) | 恒温摇床温度(°C) | 恒温摇床转速(rpm) | 酰胺化反应(h) | 冷冻干燥时间(h) |
|------|-----------------|---------|--------|---------------|------------|-------------|----------|-----------|
| 实施例7 | 4 | 0.24 | 0.45 | 2 | 30 | 50 | 24 | 24 |
| 实施例8 | 6 | 0.90 | 0.90 | 5 | 35 | 70 | 36 | 36 |
| 实施例9 | 5 | 0.72 | 1.35 | 3 | 32 | 60 | 30 | 30 |

为了证明了本发明的吸附效果,发明人对本发明方法进行了大量的科学实验,具体实验过程及数据如下:

实验1

氨基化木材气凝胶吸附重金属离子的测试:

1、准确称取50mg的上述实施例7-9的氨基化木材气凝胶,加入50 mL 400 mg/L的Zn (II) 溶液中,置于120 rpm的水浴恒温振荡器中,调节溶液pH值为5.7,在60°C条件下吸附120min,待吸附量不再变化时,6000rpm条件下离心分离5min后,取5mL上层澄清液于50 mL容量瓶中,加入pH 5.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液和1.5 g/L的二甲酚橙溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

[0029] 2、用紫外可见分光光度计UV-8000在572 nm处测定其吸光度,用标准工作曲线计算溶液中Zn (II) 的剩余浓度,按照 $q_t = (C_0 - C_t) V_0 / m_0$ 公式计算吸附剂对Zn (II) 的吸附量,在相同实验条件下平行进行3次实验,结果取平均值。

[0030] 利用实施例7-9所制得的氨基化木材气凝胶对Zn (II) 溶液进行吸附力的测试,具体结果如表4:

| 实施例 | Zn (II) 溶液的浓度(mg/L) | pH值 | 吸附温度(°C) | 吸附时间(t) | 吸附量(mg/g) |
|------|---------------------|-----|----------|---------|-----------|
| 实施例7 | 400 | 5.7 | 60 | 120 | 190.37 |
| 实施例8 | 400 | 5.7 | 60 | 120 | 220.68 |
| 实施例9 | 400 | 5.7 | 60 | 120 | 295.03 |

表4 实施例7-9对Zn (II) 溶液的吸附量结果

(注: q_t 是t时刻的吸附量(mg/g); C_0 和 C_t 分别是Zn (II) 的初始浓度和t时刻的剩余浓度(mg/L); V_0 是吸附Zn (II) 溶液的体积(mL); m_0 是吸附剂质量(g))

本次实验所采用的Zn (II) 溶液的浓度、pH值、吸附温度(°C)、吸附时间(t)均为发明人经过大量实验获得的最佳值,将在本发明实验3-6中得到验证。

[0031] 实验2

Zn (II) 的标准工作曲线制作:

1、Zn (II) 标准溶液的制备:准确称取4.3962g硫酸锌固体至1 L容量瓶中,使用蒸馏水定容至刻度线,摇匀,再将其稀释为浓度为1 g/L的锌离子标准溶液。

[0032] 2、二甲酚橙溶液的制备:准确称取0.1500 g二甲酚橙于100 mL容量瓶中,加蒸馏

水定容至刻度线,摇匀。

[0033] 3、乙酸-乙酸钠缓冲溶液的制备:准确量取36 mL冰醋酸于100 mL容量瓶中定容,摇匀;称取无水乙酸钠固体200 g溶于水中,加热搅拌溶解后转移到1 L容量瓶中,并加入26 mL上述冰醋酸溶液,冷却后定容至刻度线,摇匀。

[0034] 4、锌离子标准曲线的制作:取10 mL锌离子标准溶液于1 L容量瓶中,加蒸馏水定容至刻度线,摇匀,从中抽取 2.5 mL,5.0 mL,7.5 mL,10 mL,12.5 mL,15 mL,17.5 mL,20 mL,22.5 mL,25 mL的锌离子溶液分别置于 10个 50 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,2.5 mL 二甲酚橙溶液,加水至刻度线定容,摇匀。放置 10 分钟,在 572 nm 处用 1 cm 的比色皿以水做参比测吸光度,以浓度Zn(II)的C(mg/L)为横坐标,吸光度(Abs)为纵坐标绘制标准曲线,制得Zn(II)标准曲线方程,如图1所示。

[0035] 实验3

Zn(II)初始浓度对吸附量的影响的测试:

准确称取50mg实施例9中的氨基化木材气凝胶,加入50 mL初始浓度分别为100mg/L、150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L、300 mg/L、350 mg/L、400 mg/L、450 mg/L、500 mg/L的Zn(II)溶液中,置于水浴恒温振荡器(120 rpm),调节pH=6,吸附时间为120min,吸附温度为60°C。

[0036] 吸附结束后,6000 rpm条件下离心分离5min,取5mL上层澄清液于50 mL容量瓶中,加入10mL pH 5.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液和2.5mL 1.5 g/L的二甲酚橙溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,用紫外可见分光光度计UV-8000在572 nm处测定其吸光度,用标准工作曲线计算溶液中Zn(II)的剩余浓度,依照实验例1中的公式计算吸附量。

[0037] 计算结果如图2所示,从图2中可以看出,在吸附过程中,锌离子的初始浓度对吸附剂的吸附容量有着重要影响;当初始浓度从100 mg/L增大到500 mg/L时,随着初始浓度的增加,AWA对Zn(II)的吸附容量从217.36 mg/g增加到292.97 mg/g,达到最大吸附容量,这说明此时氨基化木材气凝胶表面的Zn(II)达到饱和,活性位点被完全占据,Zn(II)附着在吸附位点上阻碍了吸附作用的进一步发生,在400mg/L后吸附量几乎不变。

[0038] 实验4

pH对吸附量的影响的测试:

1、准确称取50mg实施例9中的氨基化木材气凝胶,加入50 mL初始浓度为400 mg/L的Zn(II)溶液中,置于水浴恒温振荡器(120 rpm)进行吸附,调节pH分别为2.1、3.03、4.06、5.14、5.7、6.2、6.9,吸附时间为120min,吸附温度为60°C,吸附结束后,6000 rpm离心分离5min。

[0039] 2、取5mL上层澄清液于50 mL容量瓶中,加入10mL pH值为 5.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液和2.5mL 1.5 g/L的二甲酚橙溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀;用紫外可见分光光度计UV-8000在572 nm处测定其吸光度,用标准工作曲线计算溶液中Zn(II)的剩余浓度,依照实施例1中的公式计算吸附量。

[0040] 计算结果如图3所示,从图3看出,在pH2.1-5.7时,随着pH值的增加,吸附容量从217.36 mg/g增加到290.23 mg/g,然后pH进一步增加到6.9时,吸附容量从290.23 mg/g下降到259.86 mg/g,吸附容量随pH的变化与质子化氨基和羧基与锌离子之间的静电作用有关,当pH>5.7时,溶液中H⁺浓度较大,H⁺与Zn(II)的静电排斥力较大,使得Zn(II)较难接触

到氨基木材气凝胶的表面,吸附量较低;而当pH值逐渐增大时,静电斥力作用减弱,吸附量随之增大,当pH值为5.7时,吸附量为最大值322.15 mg/g。

[0041] 实验5

吸附温度对吸附量的影响的测试:

1、准确称取50mg实施例9中的氨基化木材气凝胶,加入50 mL初始浓度为400 mg/L的Zn(II)溶液中,置于水浴恒温振荡器(120 rpm)进行吸附,调节pH分别为5.7,吸附时间为120min,吸附温度分别为30 °C、40 °C、50 °C、60°C、70 °C、80 °C,吸附结束后,6000 rpm离心分离5min。

[0042] 2、取5mL上层澄清液于50 mL容量瓶中,加入10mL pH 5.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液和2.5mL 1.5 g/L的二甲酚橙溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。用紫外可见分光光度计UV-8000在572 nm处测定其吸光度,用标准工作曲线计算溶液中Zn(II)的剩余浓度,依照实施例1中的公式计算吸附量。

[0043] 计算结果如图4所示,从图4中可以看出,随着吸附温度的升高,氨基化木材气凝胶对Zn(II)的吸附量从198.37 mg/g增加到294.68 mg/g,当温度高于60°C时,氨基化木材气凝胶的吸附量趋于稳定,这说明吸附是放热的过程;氨基化木材气凝胶对Zn(II)的吸附量在吸附温度为60°C时达到最大值294.68,原因在于升高吸附温度,能够增大溶液体系中活化分子的比例,进而增加了氨基化木材气凝胶上的官能团与Zn(II)离子的碰撞频率,有利于化学吸附的进行,相应的吸附能力增加,吸附量也增大,因此可确定,60°C为最佳吸附温度。

[0044] 实验6

吸附时间对吸附量的影响的测试:

1、准确称取50mg实施例9中的氨基化木材气凝胶,加入50 mL初始浓度为400 mg/L的Zn(II)溶液中,置于水浴恒温振荡器(120 rpm)进行吸附,调节pH为5.7,吸附时间分别为15 min、30 min、45 min、60 min、75 min、90 min、105 min、120min,吸附温度为60°C,吸附结束后,6000 rpm离心分离5min。

[0045] 2、取5mL上层澄清液于50 mL容量瓶中,加入10mL pH 5.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液和2.5mL 1.5 g/L的二甲酚橙溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,用紫外可见分光光度计UV-8000在572 nm处测定其吸光度,用标准工作曲线计算溶液中Zn(II)的剩余浓度,依照实施例1中的公式计算吸附量。

[0046] 计算结果如图5所示,从图5可以看出,在初始的45min内,氨基化木材气凝胶对Zn(II)的吸附量上升趋势较快;吸附时间在45-90 min时,吸附量的上升趋势变得缓慢,在90 min时吸附基本达到平衡,最大值为295.03 mg/g;随后吸附量基本保持不变,逐渐趋于吸附平衡状态。这可能是因为随着吸附过程的进行,氨基化木材气凝胶与溶液中的Zn(II)浓度梯度逐渐减小,同时,氨基化木材气凝胶表面的活性吸附位点减少,吸附驱动力降低,导致吸附速率下降,吸附量降低;总体来看,氨基化木材气凝胶对Zn(II)的吸附量呈现快速增加到缓慢增加,最后趋于平衡的变化趋势。

[0047] 实验7

氨基化木材气凝胶孔径分布、FTIR、羧基含量、XRD、SEM、XPS、EDS-mapping、XRD的表征分析:

对本实施例9制备的脱木素木材气凝胶、羧基化木材气凝胶、氨基化木材气凝胶进行表征分析,如图6-图15所示。

[0048] 从图6的照片可以看出,经过脱木素和TEMPO氧化处理后,原来的黄色木块变成白色木块,并且尺寸逐步变大,再经过氨基化处理后,木块表面略显黄绿色,并且尺寸进一步变大,说明化学反应使木材细胞壁发生了不可逆形变。

[0049] 从图6的扫描电镜图可以看出,经过脱木素反应、TEMPO氧化反应、氨基化反应后,木材气凝胶的结构逐步变得松散,孔道增多,且氨基化木材气凝胶表面褶皱增多,这有利于活性中心与重金属离子的接触,对天然木材、脱木素木材气凝胶的化学成分进行了分析。具体来说,天然木材主要由51.67%的纤维素、25.54%的半纤维素和23.84%的木质素组成;脱木素后,木质素和半纤维素含量分别降至20.01%和0%,纤维素含量提高到70.16%。

[0050] 从图8可以看出羧基化木材气凝胶的羧基约为脱木素木材气凝胶(0.32 mmol/g)的3倍,经过氨基化反应后氨基化木材气凝胶的羧基含量发生了下降说明,在氨基化反应过程中羧基参与了反应,羧基和氨基生成了酰胺键从而导致了羧基含量的降低。

[0051] 从图9中可以看出经过TEMPO氧化后,羧基化木材气凝胶中的纳米孔数量有了很大的提高,大约是天然木材和脱木素木材气凝胶的3倍,同时,可以看出经过氨基化反应后纳米孔的数量发生了一定的降低,说明在氨基化过程中PEI和纳米孔附近的羧基发生了反应,进而对孔道造成一定影响。

[0052] 从图10的红外光谱图可以看出,经过脱木素处理后,木质素在 1459 cm^{-1} 、 1507 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 处的芳香族骨架振动特征峰消失,说明这一过程中去除了木质素,而在处理过程中保留了 1240 cm^{-1} 处的半纤维素相关峰,这与化学成分分析的结果(图7)一致,表明 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液对木质素组分的去除具有一定的选择性;通过傅里叶变换红外光谱分析证实了羧基被氧化成了羧基,羧基的对称伸缩振动吸收峰和不对称伸缩振动吸收峰分别出现在 1603 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 处,表明纤维素骨架上的伯羟基被氧化成了羧基;此外,相应的半纤维素的吸收峰也消失了,说明在TEMPO氧化过程中半纤维素也被去除了氨基化木材气凝胶的红外光谱图中, 1727 cm^{-1} 处没有观察到吸收峰,说明羧基参与了酰胺化反应;同时,在 1634 cm^{-1} 和 1561 cm^{-1} 处出现了两个新的峰,这可能与 $\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$ 的形成有关,此外,酰胺键中的 $\text{C}-\text{N}$ 也出现在 1462 cm^{-1} 处,这表明酰胺化反应将原来的羧基转化为酰胺键,这与图8中氨基化木材气凝胶羧基含量的减少是一致的。

[0053] 从图11的氨基化木材气凝胶的EDX-mapping图可以看出,C、N和O在氨基化木材气凝胶表面均匀分布,结果表明,吸附位置的分布非常均匀,有利于提高对重金属离子的吸附能力。

[0054] 图12显示了羧基化木材气凝胶和氨基化木材气凝胶的XPS全谱。在氨基化木材气凝胶的XPS谱图中,在 393 eV - 410 eV 处出现了N1的结合能峰,进一步证明了PEI已成功接枝到氨基化木材气凝胶上;从图12中可以看出,氨基化木材气凝胶中 $\text{C}-\text{O}$ 键的强度比羧基化木材气凝胶中的强,说明酰胺键($\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$)的形成导致了 $\text{C}-\text{O}$ 键的增加。

[0055] 图13显示了羧基化木材气凝胶和氨基化木材气凝胶的 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 峰的高分辨率光谱,氨基化木材气凝胶的高分辨 $\text{C}1\text{s}$ 谱图在约 292 eV 和 280 eV 处可分为四个峰,分别为 286.65 eV $\text{C}=\text{O}$ 键、 284.95 eV $\text{C}-\text{O}$ 键、 284.32 eV $\text{C}-\text{N}$ 键和 283.76 eV $\text{C}-\text{C}$ 键。对氨基化木材气凝胶的 $\text{N}1\text{s}$ 进行分峰拟合,特征峰出现在 399.41 eV 、 394.40 eV 、 397.75 eV 处,分别对应

于 R_3-N 、 R_2-NH 和 R_1-NH_2 。

[0056] 从图14的XRD图可看出,天然木材、脱木素木材气凝胶、羧基化木材气凝胶、氨基化木材气凝胶在 15.38° 、 16.18° 、 22.32° 和 34.70° 附近具有典型的纤维素结构特征峰,说明这一系列的反应没有改变纤维素的晶型,基于这些物相和形貌分析,可以认为成功地制备了具有丰富官能团的氨基化木材气凝胶。

[0057] 图15是不同氧化条件下羧化木材气凝胶的羧基含量,在最佳条件下,采用电导率滴定法测定羧化木材气凝胶的羧基含量可达 1.174 mmol/g 。

[0058] 实验结论:

本发明是通过采用自上而下的设计策略,利用醋酸/过氧化氢法对木材进行脱木素处理,随后在TEMPO/ $NaClO_2$ / $NaClO$ 氧化体系下对脱木素气凝胶进行原位TEMPO氧化,再通过 EDC/NHS对羧基进行活化,将聚乙烯亚胺原位接枝到木材的纤维素骨架上制备了氨基化木材气凝胶;结合元素分析、孔径分布、FTIR、SEM、XPS、XRD等表征分析,结果表明氨基化木材气凝胶的成功制备,该新型木材气凝胶吸附材料保持了木材天然的孔结构,同时还具有丰富的官能团,以所制备得到的氨基化木材气凝胶进行对Zn(II)的吸附,确定了其在吸附重金属Zn(II)的最佳吸附温度为 60°C ,最佳吸附pH值为5.7,所吸附的重金属的最佳浓度为 $400-500\text{mg/L}$,展现出良好的吸附效果,并且在吸附完成后还能方便地与水分离,加之具有生物材料的轻质、可降解、生物相容性等优良特性,在木基复合材料应用中显示出巨大的发展空间,将其用作废水处理,为速生材的应用开拓了新的方向,具有深远的意义,说明本发明制备的氨基化木材气凝胶在木基吸附材料领域具有一定的先进性和代表性。

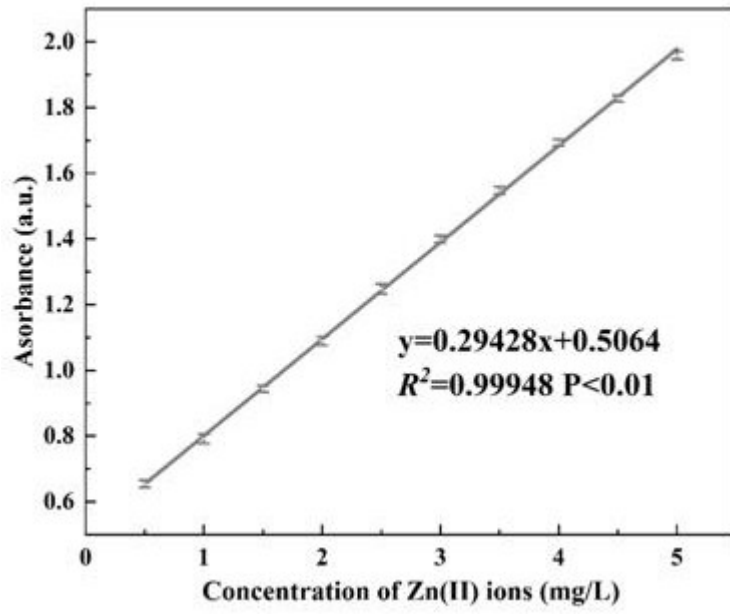


图1

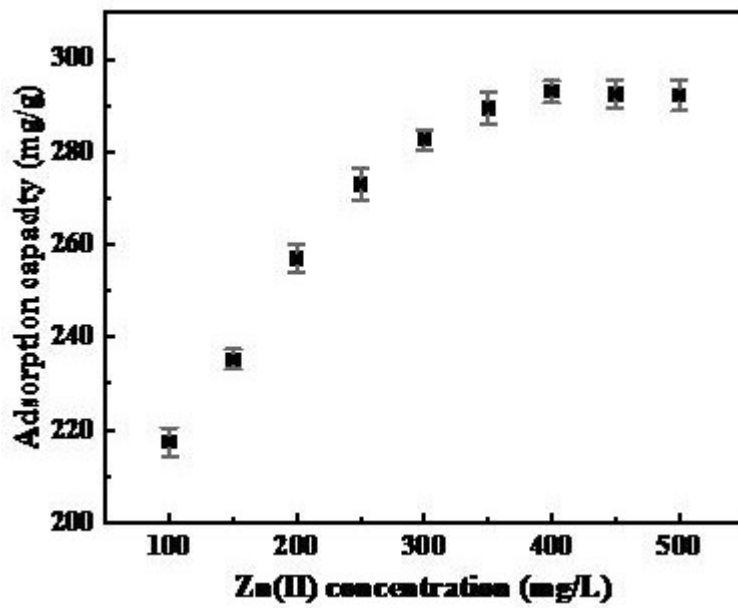


图2

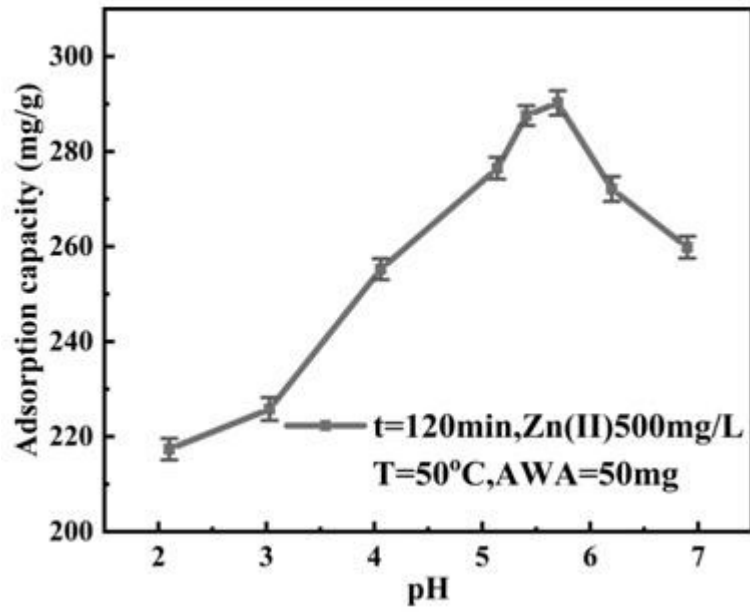


图3

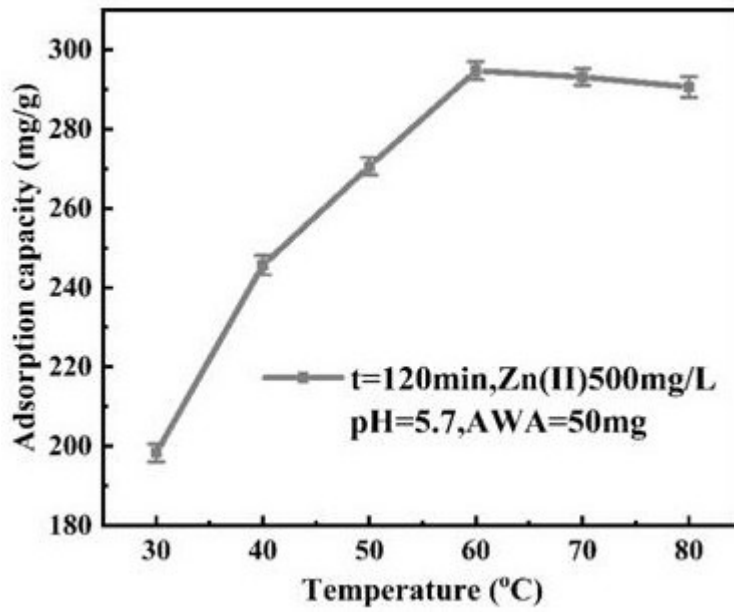


图4

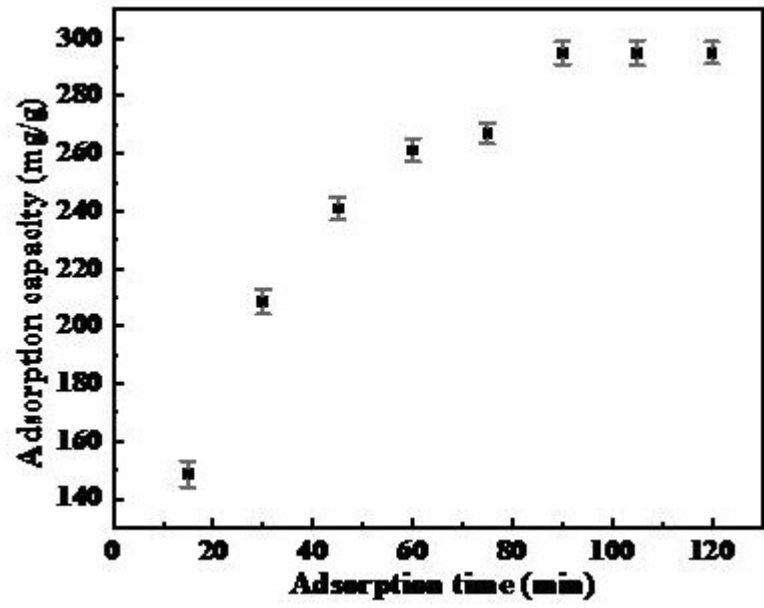


图5

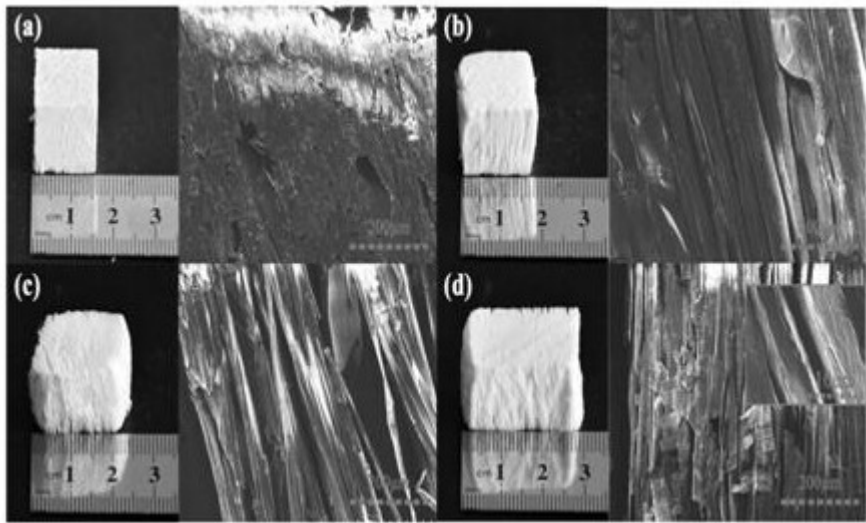


图6

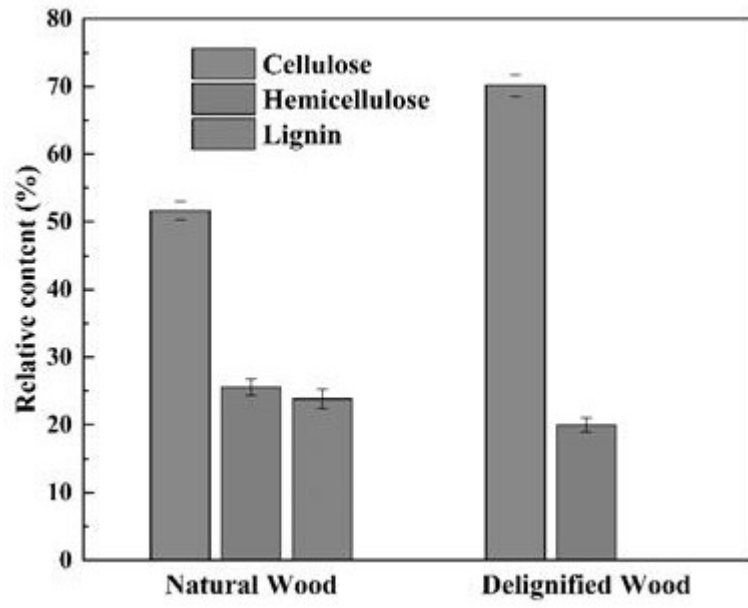


图7

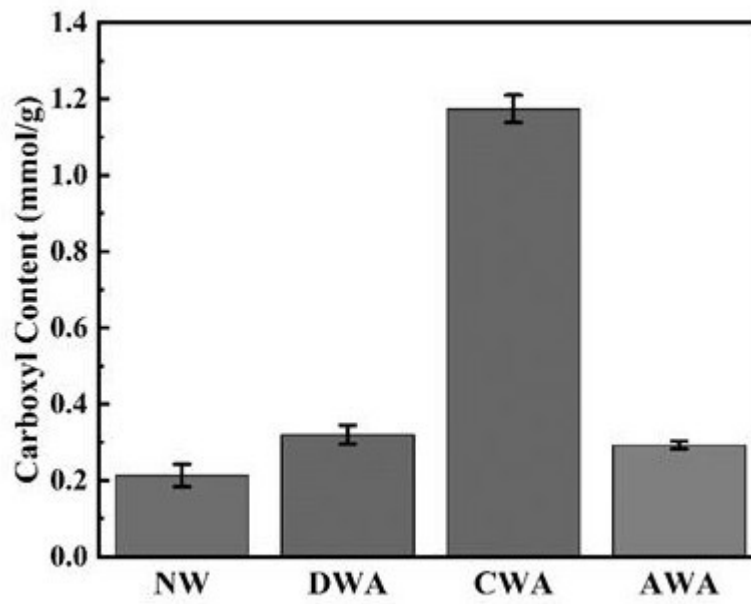


图8

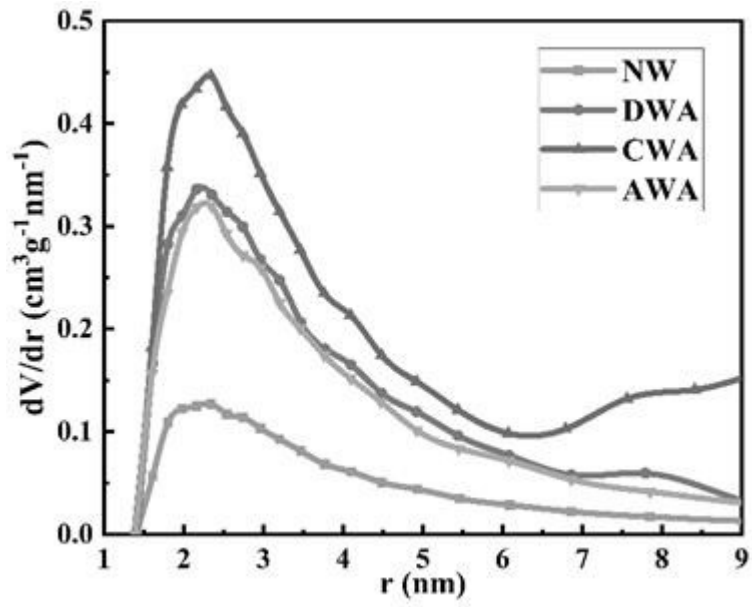


图9

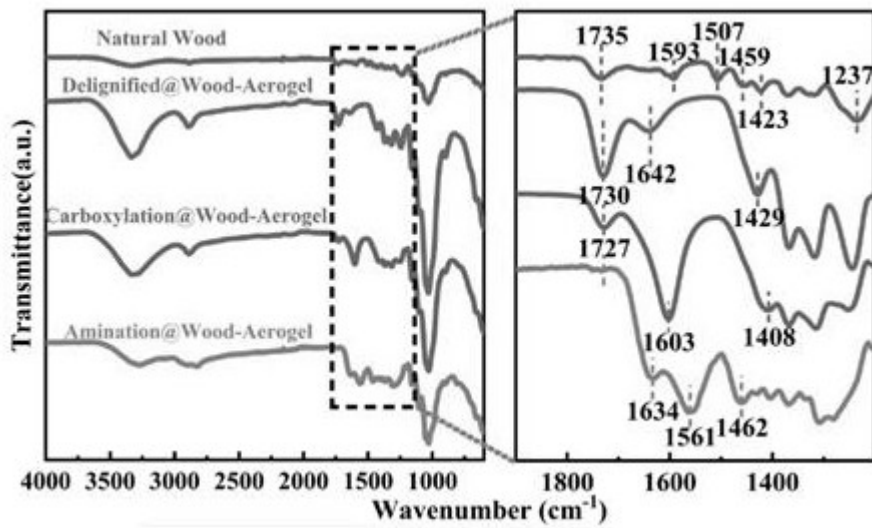


图10

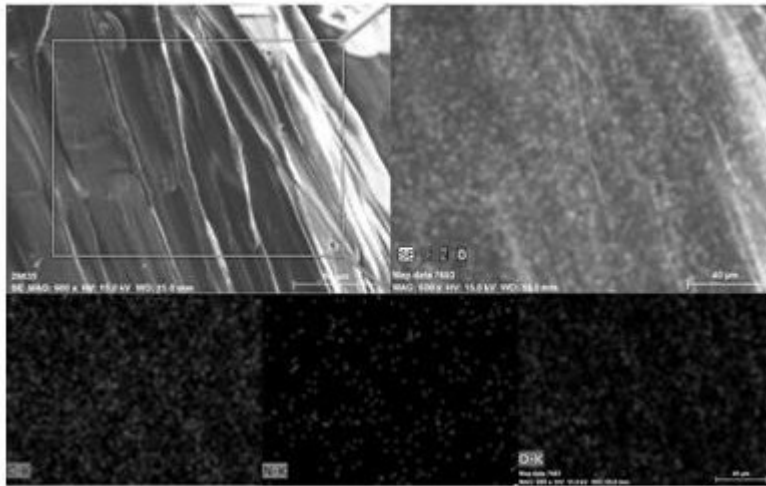


图11

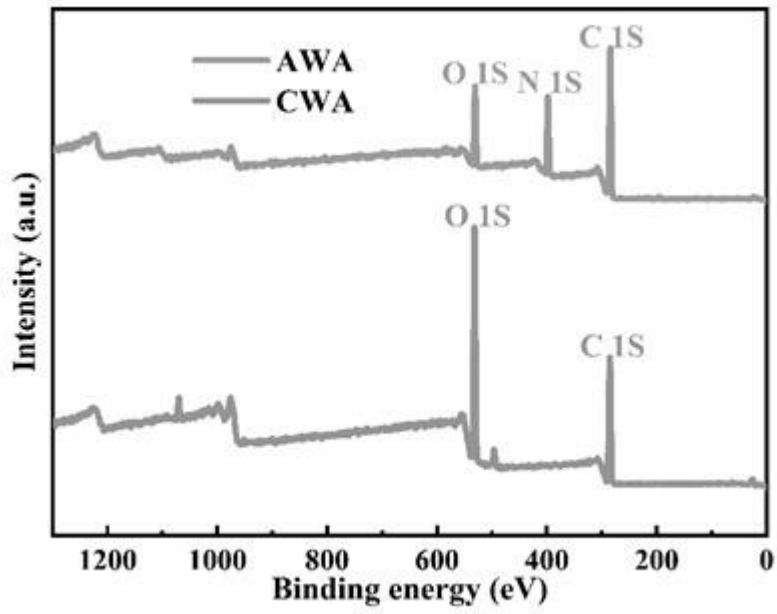


图12

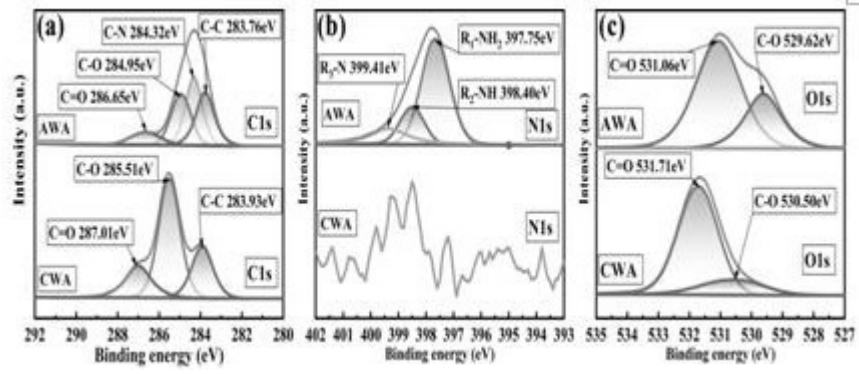


图13

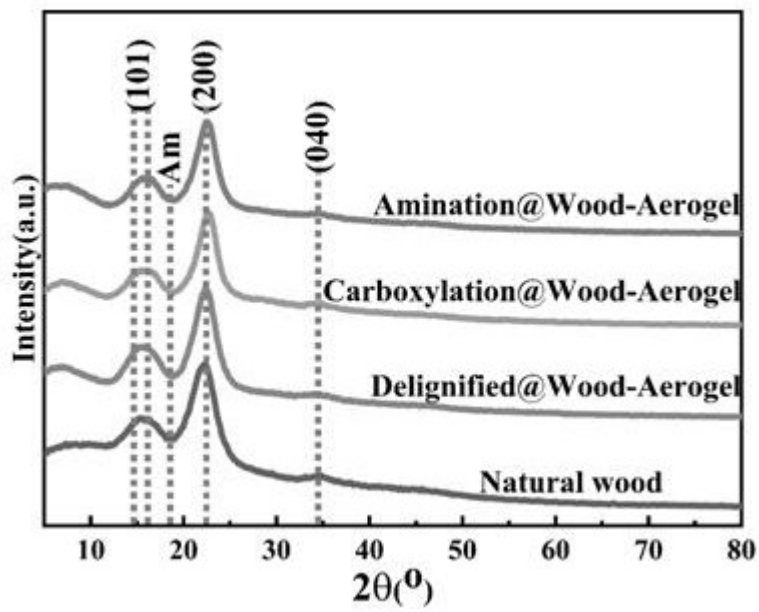


图14

| Samples | Time (h) | TEMPO (g) | NaClO ₂ (g) | NaClO (mL) | Carboxyl Content (mmol/g) |
|---------|----------|-----------|------------------------|------------|---------------------------|
| 1# | 24 | 0.032 | 2.26 | 80 | 0.64 |
| 2# | 24 | 0.064 | 4.52 | 80 | 0.72 |
| 3# | 24 | 0.096 | 6.78 | 80 | 0.96 |
| 4# | 24 | 0.128 | 9.04 | 80 | 1.013 |
| 5# | 48 | 0.032 | 2.26 | 80 | 0.693 |
| 6# | 48 | 0.064 | 4.52 | 80 | 0.747 |
| 7# | 48 | 0.096 | 6.78 | 80 | 1.067 |
| 8# | 48 | 0.128 | 9.04 | 80 | 1.174 |

图15