



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113198429 A

(43) 申请公布日 2021.08.03

(21) 申请号 202110480216.2 *C02F 101/30* (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.30 *C02F 101/32* (2006.01)

(71) 申请人 深圳信息职业技术学院 *C02F 101/34* (2006.01)

地址 518000 广东省深圳市龙岗区龙翔大道2188号

(72) 发明人 彭丹

(74) 专利代理机构 深圳市深可信专利代理有限公司 44599

代理人 丘杰昌

(51) Int. Cl.

*B01J 20/24* (2006.01)

*B01J 20/28* (2006.01)

*B01J 20/30* (2006.01)

*C02F 1/28* (2006.01)

*C02F 101/20* (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及废水吸附材料技术领域,具体涉及绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法及其应用,其包括步骤一、获得玉米髓;步骤二、取氯化胆碱和有机羧酸进行混合,加热,使氯化胆碱和有机羧酸完全熔融,冷却,加入蒸馏水,并搅拌均匀,制得混合溶液;步骤三、向混合溶液中加入玉米髓进行充分反应,反应完成后对玉米髓充分清洗至中性,冷冻、干燥;步骤四、将磷酸钠溶液、四甲基哌啶氧化物和亚氯酸钠混合成混合液,向所述混合液中加入次氯酸钠和磷酸钠混合溶液,加入玉米髓,过夜后将溶液在摇床下反应,后将玉米髓洗净,冷冻、干燥。制得的环境功能材料对废水中的油类物质、染料离子等具有良好的吸附作用。

1. 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:包括以下制备步骤:  
步骤一、将玉米秸秆进行干燥后,去除玉米秸秆的叶子、外层表皮和茎节以获得玉米髓;  
步骤二、取氯化胆碱和有机羧酸放置于同一容器中进行混合,然后对所述容器进行加热,使氯化胆碱和有机羧酸完全熔融,最后对混合试剂进行冷却,冷却后向所述容器中加入蒸馏水,并搅拌均匀,制得混合溶液;  
步骤三、取步骤二制得的混合溶液,向混合溶液中加入所述玉米髓,使玉米髓与混合溶液进行充分反应,反应完成后对玉米髓充分清洗至中性,接着对玉米髓依次进行冷冻、干燥;  
步骤四、将磷酸钠溶液、四甲基哌啶氧化物和亚氯酸钠混合成混合液,向所述混合液中加入次氯酸钠和磷酸钠混合溶液,然后再向混合液中加入步骤三干燥后的玉米髓,放置过夜,过夜后将溶液在摇床下反应,反应结束后将玉米髓洗净,接着依次进行冷冻、干燥;  
步骤五、在经步骤四干燥后的玉米髓表面喷涂疏水性物质,然后将玉米髓放置于通风橱内一段时间,制得类气凝胶环境功能材料。
2. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:步骤二中,氯化胆碱和有机羧酸的摩尔比值为1:0.9-1.1。
3. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:步骤二中,蒸馏水的添加量为0-360重量份。
4. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:步骤三中,玉米髓与混合溶液的反应温度为60-100℃,反应时间为1-3h。
5. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:步骤三中,反应完成后将玉米髓放置于超声清洗仪中进行清洗,清洗功率为60-240W,超声清洗15-30min,超声清洗后将玉米髓充分冲洗至中性。
6. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:步骤四中,磷酸钠溶液的浓度为0.09-0.11mol/L,磷酸钠溶液的pH值为6.5-6.9,次氯酸钠溶液的浓度为0.09-0.11mol/L。
7. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:步骤四中,摇床的温度为55-65℃。
8. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:有机羧酸为乳酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、香豆酸、酒石酸、马来酸、琥珀酸中的至少一种。
9. 根据权利要求1所述的一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其特征在于:疏水性物质为十八胺、蜜蜡、含硅物质中的至少一种。
10. 一种类气凝胶环境功能材料的应用,其特征在于:所述类气凝胶环境功能材料为采用权利要求1-9任意一项制备方法制得的类气凝胶环境功能材料,所述类气凝胶环境功能材料用于吸附工业污水中的油类物质、金属离子、染料离子。

## 绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水吸附材料技术领域,具体涉及绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 工业废水(industrial wastewater)包括生产废水、生产污水及冷却水,是指工业生产过程中产生的废水和废液,其中含有随水流失的工业生产用料、中间产物、副产品以及生产过程中产生的污染物。工业废水种类繁多,成分复杂,废水中可能含有油类、重金属离子、离子染料等,直接排出会对江河、湖泊及土壤等造成严重的污染,现有技术将废水排出之前一般需要先对废水进行净化处理,采用吸附剂对废水中的污染物进行吸附为废水净化处理中的常用方法,但是现有的吸附剂制备工艺具有工艺复杂、繁琐,且耗时长,生产效率低,粉末颗粒状不利于应用,使用后无法回收、无法降解等缺点。

### 发明内容

[0003] 为了克服现有技术的不足,本发明的第一目的在于提供一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,该制备方法工艺较为简单,且生产效率高,三维吸附材料方便使用和回收,制得的环境功能材料对废水中的油类物质、染料离子等具有良好的吸附作用。

[0004] 本发明的第二目的在于提供一种类气凝胶环境功能材料的应用,该环境功能材料可以应用于治理工业污水。

[0005] 本发明的第一目的采用的技术方案实现:

[0006] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其包括以下制备步骤:

[0007] 步骤一、将玉米秸秆进行干燥后,去除玉米秸秆的叶子、外层表皮和茎节以获得玉米髓;

[0008] 步骤二、取氯化胆碱和有机羧酸放置于同一容器中进行混合,然后对所述容器进行加热,使氯化胆碱和有机羧酸完全熔融,最后对混合试剂进行冷却,冷却后向所述容器中加入蒸馏水,并搅拌均匀,制得混合溶液;

[0009] 步骤三、取步骤二制得的混合溶液,向混合溶液中加入所述玉米髓,使玉米髓与混合溶液进行充分反应,反应完成后对玉米髓充分清洗至中性,接着对玉米髓依次进行冷冻、干燥;

[0010] 步骤四、将磷酸钠溶液、四甲基哌啶氧化物和亚氯酸钠混合成混合液,向所述混合液中加入次氯酸钠和磷酸钠混合溶液,然后再向混合液中加入步骤三干燥后的玉米髓,放置过夜,过夜后将溶液在摇床下反应,反应结束后将玉米髓洗净,接着依次进行冷冻、干燥;

[0011] 步骤五、在经步骤四干燥后的玉米髓表面喷涂疏水性物质,然后将玉米髓放置于通风橱内一段时间,制得类气凝胶环境功能材料。

[0012] 其中,步骤一中,玉米秸秆通过自然风干或在50-60℃的条件下烘干,获得的玉米髓剪成1-3cm的长度备用,且获得的玉米髓不应包含其它杂质。

- [0013] 其中,步骤二中,氯化胆碱和有机羧酸的摩尔质量比值为1:0.9-2。
- [0014] 其中,步骤二中,氯化胆碱和有机羧酸在80-160℃的条件下熔融。
- [0015] 其中,步骤二中,蒸馏水的添加量为0-360重量份。
- [0016] 其中,步骤三中,玉米髓与混合溶液的反应温度为60-100℃,反应时间为 1-3h。
- [0017] 其中,步骤三中,反应完成后将玉米髓放置于超声清洗仪中进行清洗,清洗功率为60-240W,超声清洗时间为15-30min,超声清洗后将玉米髓充分冲洗至中性。
- [0018] 其中,步骤三中,冷冻温度为-15℃至-25℃,冷冻时间至少6h,干燥时间为24-48h。
- [0019] 其中,步骤四中,磷酸钠溶液的浓度为0.09-0.11mol/L,磷酸钠溶液的pH 值为6.5-6.9,次氯酸钠溶液的浓度为0.09-0.11mol/L。
- [0020] 其中,步骤四中,摇床的温度为55-65℃,摇床转速为145-155r/min,反应时间为22-26h,冷冻温度为-15℃至-25℃,冷冻时间至少6h,干燥时间为 24-48h。
- [0021] 其中,步骤五中,玉米髓置于通风橱内6-12h。
- [0022] 其中,有机羧酸为乳酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、香豆酸、酒石酸、马来酸、琥珀酸中的至少一种。
- [0023] 其中,疏水性物质为十八胺疏水性物质、蜜蜡、含硅物质中的至少一种,具体的,所述十八胺疏水性物质为质量分数为1%的十八胺乙醇溶液。
- [0024] 本发明的第二目的采用的技术方案实现:
- [0025] 上述类气凝胶环境功能材料的应用,所述类气凝胶环境功能材料用于吸附工业污水中的油类物质、金属离子、染料离子。
- [0026] 具体的,油类物质包括机油、柴油、大豆油,金属离子包括铜离子、铁离子,染料离子包括亚甲基蓝、结晶紫。
- [0027] 本发明的有益效果是:
- [0028] 本发明以玉米秸秆髓为主体材料,在低共熔溶剂脱除木质素解聚作用下,一步制备类气凝胶环境功能材料,可用作废水吸附材料,制备方法安全,制得的吸附材料结晶度低,BET比表面积较好,表面疏水性较好,密度低、吸附性好、具有再生处理、不易粉化、可循环利用的优点,在常温、常压环境条件下,不需要引发剂、胶黏剂等即可对工业废水进行净化,能够解决实际工业过程中的问题,操作简单,易于放大,可积极促进吸附材料在工业废水中的应用与升级。
- [0029] 本发明的类气凝胶环境功能材料可以实现工业废水的净化,具体表现为:1 小时内,类气凝胶环境功能材料对机油的去除量大于33.7g/g,对大豆油的去除量大于32.4g/g,对柴油的去除量大于29.86g/g对铜离子的去除量大于 100mg/g,对铁离子的去除量可达120mg/g,对亚甲基蓝的去除量可达201mg/g,对结晶紫的去除量可达230mg/g。

## 附图说明

- [0030] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。
- [0031] 图1是本发明实施例1的改性玉米髓吸油量和对比例1未改性玉米髓吸油量的对比图;
- [0032] 图2是本发明实施例1、对比例1、对比例2、对比例3的玉米髓吸附材料的XRD图;
- [0033] 图3是本发明实施例1的改性玉米髓对机油、大豆油和柴油的吸油量对比图;

[0034] 图4是本发明改性前后玉米髓图。

### 具体实施方式

[0035] 以下将结合实施例和附图对本发明的构思、具体结构及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。本发明创造中的各个技术特征,在不互相矛盾冲突的前提下可以交互组合。

#### [0036] 实施例1

[0037] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,其包括以下制备步骤:

[0038] 步骤一、回收农作物中废弃的玉米秸秆,自然风干干燥后,将玉米秸秆去除叶子、外层表皮和茎节以获取玉米髓,将玉米髓剪至1cm的长度备用;

[0039] 步骤二、称取56g氯化胆碱与36g有机羧酸置于同一烧杯中,所述有机羧酸为草酸,将其放入120℃的烘箱内,使烧杯中的试剂完全熔融,然后取出烧杯对熔融试剂进行冷却,得低共熔溶剂,向烧杯中加入270g蒸馏水,用玻璃棒搅拌,使其充分混合均匀,制得混合溶液;

[0040] 步骤三、取100mL混合溶液,加入三块步骤一处理的玉米髓,在100℃水浴锅中反应2h,然后取出反应完成的玉米髓置于超声清洗仪中,超声清洗功率为150W,超声清洗时间为22.5分钟,超声清洗后将玉米髓充分冲洗至中性,接着将玉米髓放入-20℃的冰箱中冷冻至少6h后拿出,最后放入冷冻干燥机中干燥36h,取出玉米髓备用;

[0041] 步骤四、配置0.1mol/L的磷酸钠溶液200mL,调节磷酸钠溶液的pH=6.8,加入0.032g四甲基哌啶氧化物,再加入2.26g亚氯酸钠混合得到混合液;

[0042] 接着配置20mL次氯酸钠和磷酸钠混合溶液,所述次氯酸钠和磷酸钠混合溶液中的次氯酸钠和磷酸钠的浓度均为0.1mol/L;

[0043] 将次氯酸钠和磷酸钠混合溶液与混合液进行混合,然后加入步骤三干燥后的的玉米髓,过夜;

[0044] 过夜后将溶液在60°摇床下反应24h,摇床转速为150r/min,反应结束后取出玉米髓并洗净,接着将玉米髓放入-20℃的冰箱中冷冻至少6h,最后将玉米髓放入冷冻干燥机中干燥36h,取出备用;

[0045] 步骤五、在玉米髓表面均喷涂十八胺疏水性物质,所述十八胺疏水性物质为质量浓度为1%的十八胺乙醇溶液,喷涂完成后将玉米髓置通风橱下8h,制得类气凝胶环境功能材料。

#### [0046] 实施例2

[0047] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例2与实施例1的不同在于,步骤三中,玉米髓在60℃的水浴锅中反应,实施例2的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

#### [0048] 实施例3

[0049] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例3与实施例1的不同在于,步骤三中,玉米髓在70℃的水浴锅中反应,实施例3的制备方法的其它制备步骤与实施

例1的相同。

[0050] 实施例4

[0051] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例4与实施例1的不同在于,步骤三中,玉米髓在80℃的水浴锅中反应,实施例4的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0052] 实施例5

[0053] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例5与实施例1的不同在于,步骤三中,玉米髓在90℃的水浴锅中反应,实施例5的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0054] 实施例6

[0055] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例6与实施例1的不同在于,步骤二中,不向烧杯中加入蒸馏水,实施例6的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0056] 实施例7

[0057] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例7与实施例1的不同在于,步骤二中,加入烧杯中的蒸馏水的量为90g,实施例7的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0058] 实施例8

[0059] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例8与实施例1的不同在于,步骤二中,加入烧杯中的蒸馏水的量为180g,实施例8的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0060] 实施例9

[0061] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例9与实施例1的不同在于,步骤二中,加入烧杯中的蒸馏水的量为360g,实施例9的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0062] 实施例10

[0063] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例10与实施例1的不同在于,步骤三中,玉米髓在水浴锅中的反应时间为1h,实施例10的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0064] 实施例11

[0065] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例11与实施例1的不同在于,步骤三中,玉米髓在水浴锅中的反应时间为1.5h,实施例11的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0066] 实施例12

[0067] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例12与实施例1的不同在于,步骤三中,玉米髓在水浴锅中的反应时间为2.5h,实施例12的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0068] 实施例13

[0069] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例13与实施例1的不同在

于,步骤三中,玉米髓在水浴锅中的反应时间为3h,实施例13的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0070] 实施例14

[0071] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例14与实施例1 的不同在于,步骤二中,有机羧酸为乳酸,实施例14的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0072] 实施例15

[0073] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例14与实施例1 的不同在于,步骤二中,有机羧酸为乙酸,且氯化胆碱的质量为56g,乙酸的质量为24g,实施例15的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0074] 实施例16

[0075] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例16与实施例1 的不同在于,步骤二中,有机羧酸为柠檬酸,且氯化胆碱的质量为56g,柠檬酸的质量为77g,实施例16的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0076] 实施例17

[0077] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例17与实施例1 的不同在于,步骤二中,有机羧酸为香豆酸,且氯化胆碱的质量为56g,香豆酸的质量为56g,实施例17的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0078] 实施例18

[0079] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例18与实施例1 的不同在于,步骤二中,有机羧酸为酒石酸,且氯化胆碱的质量为56g,酒石酸的质量为60g,实施例18的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0080] 实施例19

[0081] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,实施例19与实施例1 的不同在于,步骤二中,有机羧酸为琥珀酸,且氯化胆碱的质量为56g,琥珀酸的质量为47g,实施例19的制备方法的其它制备步骤与实施例1的相同。

[0082] 对比例1

[0083] 对比例1为未改性的玉米髓。

[0084] 对比例2

[0085] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,对比例2与实施例1的不同在于,对比例2的制备方法只包括步骤一、步骤二和步骤三,不包括步骤四和步骤五,对比例2的步骤一、步骤二和步骤三的操作方法与实施例1的步骤一、步骤二和步骤三的操作方法相同。

[0086] 对比例3

[0087] 一种绿色溶剂制备类气凝胶环境功能材料的方法,对比例3与实施例1的不同在于,对比例3的制备方法包括步骤一、步骤二、步骤三和步骤四,不包括步骤五,对比例3的步骤一、步骤二、步骤三和步骤四的操作方法与实施例 1的步骤一、步骤二、步骤三和步骤四的操作方法相同。

[0088] 性能测试

[0089] 1、吸油测试

## [0090] 1.1吸油实验方法

[0091] 通过称重法测定吸附材料的吸油性,将干燥的吸附材料在室温下浸入油体中。在给定的时间段后,将材料从油中取出,滴3分钟以除去残余油,然后快速称重。吸油率按以下公式计算:

$$[0092] \quad Q = (m_1 - m_0) / m_0$$

[0093] 式中,Q为吸油性能(油净重除以样品重量), $m_0$ 和 $m_1$ 分别为吸油前和吸油后样品的重量。

## [0094] 1.2吸油量比较

[0095] 采用上述吸油实验方法测定对比例1未经改性的原玉米髓的吸油量和经过实施例1改性后的吸附材料的吸油量,对未经改性的玉米髓(A)的吸油量和经过实施例1的方法改性后玉米髓(B)的吸油量进行对比,吸油量如图1所示。

## [0096] 2、草酸/氯化胆碱改性玉米髓单因子影响试验

## [0097] 2.1反应温度的影响

[0098] 采用上述吸油试验方法,分别测定经过实施例1、实施例2、实施例3、实施例4和实施例5的方法改性后的玉米髓的吸油量,进而测定不同反应温度对改性后的玉米髓的吸油性能的影响,各组改性玉米髓的吸油量如下表1所示。

[0099] 表1不同反应温度制得的改性玉米髓的吸油量

[0100]

组别	反应温度/°C	吸油量/(g/g)
实施例2	60	7.205
实施例3	70	13.033
实施例4	80	22.569
实施例5	90	22.379
实施例1	100	33.701

## [0101] 2.2加水量的影响

[0102] 采用上述吸油试验方法,分别测定经过实施例1、实施例6、实施例7、实施例8和实施例9的方法改性后的玉米髓的吸油量,进而测定不同量的蒸馏水对改性后的玉米髓的吸油性能的影响,各组改性玉米髓的吸油量如下表2所示。

[0103] 表2不同加水量制得的改性玉米髓的吸油量

[0104]

组别	不同加水量/g	吸油量/(g/g)
实施例6	0	13.9
实施例7	90	22.882
实施例8	180	30.784
实施例1	270	33.701
实施例9	360	25.998

## [0105] 2.3反应时间的影响

[0106] 采用上述吸油试验方法,分别测定经过实施例1、实施例10、实施例11、实施例12和实施例13的方法改性后的玉米髓的吸油量,进而测定不同反应时间对改性后的玉米髓的吸油性能的影响,各组改性玉米髓的吸油量如下表3所示。

[0107] 表3不同反应时间制得的改性玉米髓的吸油量

[0108]	组别	反应时间/h	吸油量/(g/g)
	实施例10	1	23.445
	实施例11	1.5	24.800
	实施例1	2	33.701
	实施例12	2.5	26.420
	实施例13	3	24.191

### [0109] 3、吸附材料XRD分析

[0110] 结晶度指数(CrI)用于解释纤维素的结构,并且是物理、化学和机械性能最重要的特征之一。为了探索草酸/氯化胆碱改性对材料CrI的影响,可以根据 Segal公式进行计算<sup>[52]</sup>:

$$[0111] \quad \text{CrI} = \frac{I_{002}}{I_{\text{am}} + I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

[0112] 其中 $I_{002}$ 是纤维素中结晶区的衍射峰强度; $I_{\text{am}}$ 是非晶区的衍射峰强度。

[0113] 图2为对比例1、对比例2、对比例3和实施例1的XRD图,具体的,标有“原始”标记的为对比例1的未经改性的玉米髓的XRD图形,标有“A”标记的为对比例2的改性玉米髓材料的XRD图形,标有“B”标记的为对比例3的改性玉米髓材料的XRD图形,标有“C”标记的为实施例1的改性玉米髓材料的XRD图形,为探讨草酸/氯化胆碱体系对材料结晶度的影响,根据 Segal公式(1) 分别计算对比例1未改性的原玉米髓材料的CrI、对比例2的改性玉米髓材料的CrI,对比例3的改性玉米髓材料的CrI和实施例1的改性玉米髓材料的CrI,计算得对比例1未改性的原玉米髓材料的CrI为50.15%,对比例2的改性玉米髓材料的CrI37.80%,对比例3的改性玉米髓材料的CrI为39.60%,实施例1的改性玉米髓材料的CrI为38.18%。

[0114] 由此可见,经改性之后材料结晶度降低。原玉米髓纤维结晶度高,说明结晶区大,分子结构排列紧密,而改性破坏了分子间规则的紧密结构,材料的无定形区增加,有利于油分子等污染物进入材料内部结构,为其提供更多的吸附空间,从而提高了吸附性能。并且在改性玉米髓基础上喷十八胺后,其结晶度无明显差异,即疏水改性实验并不影响材料的结晶特性。

### [0115] 4、测定改性玉米髓吸附材料对不同种类油的吸附能力

[0116] 测试方法,在3个250mL烧杯中分别装入100mL的机油、100mL的大豆油和100mL的柴油,然后分别向3个烧杯中加入1个由实施例8的方法制得的吸附材料,接着在25℃的条件下恒温震荡30min,最后将吸附材料取出,并采用上述吸油试验方法测定吸附材料对三种油的吸附量。

[0117] 吸附材料对机油、大豆油和柴油的吸附性能如图3所示。本发明制备的吸附材料对3种油都有较大吸附,其中对机油和大豆油的吸附能力更大,分别为 33.7g/g和32.4g/g。

### [0118] 5、测定改性玉米髓再生后的吸附性能

[0119] 测试方法如下:

[0120] (1) 在两个250mL烧杯中分别装入50mL的机油和大豆油,分别向烧杯中加入100mL质量浓度为0.1%的盐水,然后分别向两个烧杯中加入由1个实施例 8的方法制得的吸附材料,接着在25℃的条件下震荡30min,采用上述吸油试验方法,即重量法测定吸附材料对机油和大豆油的吸附量;

[0121] (2) 采用镊子将步骤(1)吸附了机油和大豆油的吸附材料进行挤压,然后将挤压后的吸附材料浸泡于正己烷中24h,自然挥发12-24h完成吸附材料的再生;

[0122] (3) 再生后的吸附材料采用步骤(1)的方法对机油和大豆油进行再次吸附,测量吸附材料此时的吸油量。

[0123] 其中吸附材料首次吸油量和再生后的吸油量如下表4所示。

[0124] 表4吸附材料首次吸油量和再生后的吸油量

组别	首次吸油量	再生后吸油量
机油(g/g)	33.7	31.47
大豆油(g/g)	32.4	29.98

[0126] 从上表可以看出,采用本发明的制备方法对玉米髓进行类气凝胶改性,改性后的玉米髓再生后的吸附量仍能保持在95%以上,可重复使用。

[0127] 5、测定改性玉米髓对硫酸铜的吸附量

[0128] 测试方法如下:

[0129] 将由实施例8的方法制得的改性玉米髓以及对比例1的未改性的玉米髓分别放入两份50mL浓度为500mg/L的硫酸铜溶液中,然后按200r/min的转速水平震荡2h,采用重量法测定改性前后的玉米髓吸附硫酸铜的量。

[0130] 测得改性后的玉米髓吸附材料对硫酸铜的吸附量最少可达100.3mg/g,未改性的玉米髓对硫酸铜的吸附量为26.4mg/g,也就是说,本发明的改性玉米髓吸附材料对硫酸铜的吸附性能更好。

[0131] 6、不同有机酸对改性玉米髓吸油量的影响

[0132] 采用上述吸油试验方法,分别测定经过实施例14、实施例15、实施例16、实施例17、实施例18和实施例19的方法改性后的玉米髓的吸油量,进而测定不同有机酸对改性玉米髓吸油量的影响,各组改性玉米髓的吸油量如下表5所示。

[0133] 表5采用不同有机酸制得的改性玉米髓的吸油量

组别	有机酸	吸油量(g/g)
实施例14	乳酸	29.03
实施例15	乙酸	24.69
实施例16	柠檬酸	34.31
实施例17	香豆酸	31.52
实施例18	酒石酸	32.27
实施例19	琥珀酸	36.4

[0135] 7、染料试验方法

[0136] 7.1亚甲基蓝标准曲线绘制

[0137] 亚甲基蓝标准贮备液配制:称取1.0000g亚甲基蓝溶解在纯水中,定容到 1000mL (1000mg/L);

[0138] 分别取亚甲基蓝标准贮备液0.10mL、0.20mL、0.30mL、0.40mL和0.50mL 于100mL容量瓶中,定容,得到溶液的浓度分为1.00mg/L,2.00mg/L,3.00mg/L,4.00mg/L和5.00mg/L;

[0139] 用紫外分光光度计,在665nm处,以纯水为参比,测量上述不同浓度的亚甲基蓝溶液的吸光度,并绘制浓度-吸光度曲线(要求拟合度 $R^2 > 0.9990$ )。

[0140] 7.2亚甲基蓝染料废水吸附实验

[0141] a. 亚甲基蓝标准使用液配制:取亚甲基蓝标准贮备液100mL于容量瓶中,定容到1000mL,配制浓度为100mg/L亚甲基蓝标准使用液;

[0142] b. 取吸附材料1个加入到50mL聚乙烯离心管中,然后加入40mL亚甲基蓝标准使用液,放入到摇床中,在25℃、150r/min的条件下吸附2小时;

[0143] c. 取吸附后的溶液0.50ml,加入到10mL比色管中,加水到刻度10,摇匀,665nm处测量吸光度,并由标准曲线计算出对应浓度;

[0144] 吸附量按如下公式计算:

$$[0145] \quad Q_e = \frac{(C_1 - C_2 \times n) \times V}{1000 \times m}$$

[0146] 式中:Q<sub>e</sub>——吸附材料对染料废水的吸附量 (mg/g);

[0147] C<sub>1</sub>——吸附前溶液浓度 (mg/L);

[0148] C<sub>2</sub>——吸附后溶液浓度 (mg/L);

[0149] n——稀释倍数;

[0150] V——加入溶液体积 (mL);

[0151] m——材料重量 (g)

[0152] 7.3结晶紫染料废水吸附量的试验,测定吸附材料对结晶紫染料废水吸附量时,只需绘制结晶紫标准曲线,并将亚甲基蓝染料废水替换成结晶紫染料废水,其它方法步骤与亚甲基蓝染料废水吸附试验方法步骤相同。其中,染料的 pH为9。

[0153] 7.4采用亚甲基蓝染料废水吸附试验方法和结晶紫染料废水吸附试验方法分别测量经实施例1改性后的玉米髓对两种染料的吸附量以及对比例1未经改性的玉米髓对两种染料的吸附量,改性前后的玉米髓对染料的吸附量如下表所示。

[0154] 表6改性前后的玉米髓对染料的吸附量

[0155] 组别	对比例1	实施例1
亚甲基蓝 (mg/g)	13.03	201.6
结晶紫 (mg/g)	16.29	232.13

[0156] 根据上表可知,改性后的玉米髓的吸附量超过200mg/g,大于对比例1未改性的玉米髓的吸附量,采用本发明的制备方法对玉米髓进行类气凝胶改性,改性后的玉米髓相对于未改性的玉米髓而言对染料的吸附效果有较大的提升,说明本发明的制备方法可以提高吸附剂对染料废水的吸附性能;改性玉米髓染料吸附量超过未改性玉米髓的15倍左右,提升效果明显。

[0157] 玉米秸秆髓心拥有一种天然的纳米复合结构,由高度结晶的纤维素基原纤维和纤维间化合物,即半纤维素和木质素,结合在一起的。其中,木质素起着粘合剂的作用,使半纤维素分子共价连接起来。去除玉米秸秆髓中的木质素是提高材料孔隙率的有效途径。同时,玉米秸秆髓具有密度较低、结构呈天然蜂窝状(见图4),是一种良好的三维气凝胶原材料。本发明通过有机酸/氯化胆碱的低共熔溶剂部分溶解氧化玉米秸秆髓中的木质素;同时,由于木质素被氧化溶解,致密的组织结构并疏松化,半纤维素也被解聚,从而处理后的玉米秸秆髓主要由纤维素组成。碱性亚氯酸钠法、亚硫酸钠法脱木质素方法脱木质素的主要机理是溶解后再萃取木质素,在脱木质素过程中会同时水解秸秆纤维素链,然而,使用有机酸/

氯化胆碱的低共熔溶剂脱木质素的同时不会显著溶解纤维素。这样,去木质素化玉米秸秆髓心中剩余的纤维素可有助于保持材料骨架结构。随后的TEMPO/NaClO<sub>2</sub>/NaClO/Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>使得纤维素纳米纤维化,并将纤维素羟基转化为羧基和醛基,有利于玉米髓表面活化。后续疏水化可使玉米秸秆髓材料由亲水性转变为疏水性,有利于工业水处理。

[0158] 由于脱除了木质素和部分半纤维素,同时接枝了疏水性物质,玉米秸秆髓心的结构疏松(见图4)、密度进一步降低、结晶度下降、亲水性降低疏水性升高,从而使得材料在油水体系中,吸油性显著提高,染料及重金属离子吸附量增大。

[0159] 以上是对本发明的较佳实施进行了具体说明,但本发明创造并不限于所述实施例,熟悉本领域的技术人员在不违背本发明精神的前提下还可做出种种的等同变形或替换,这些等同的变形或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

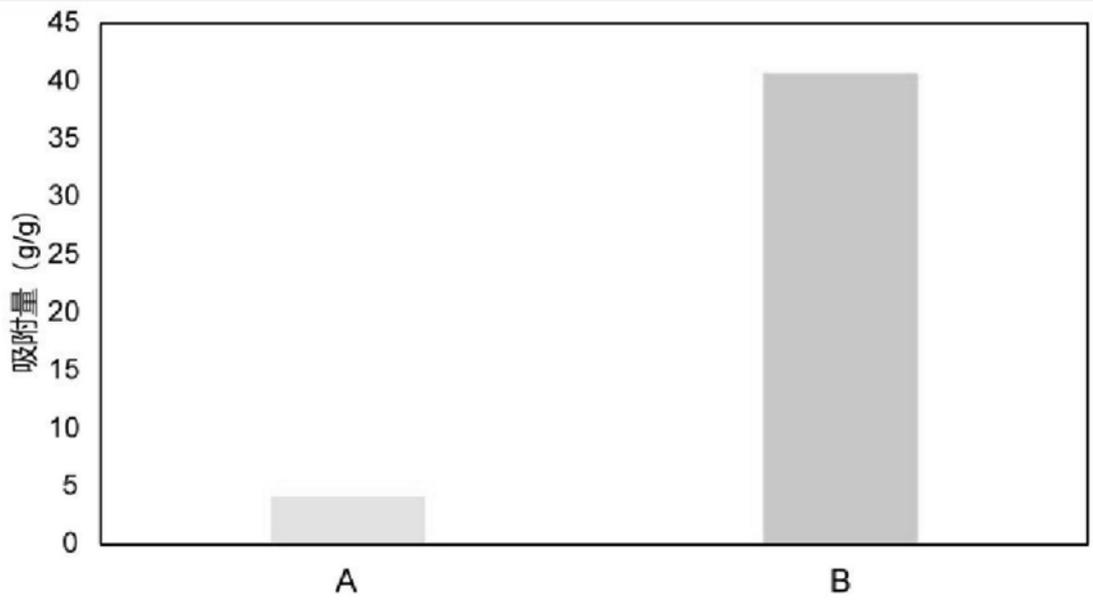


图1

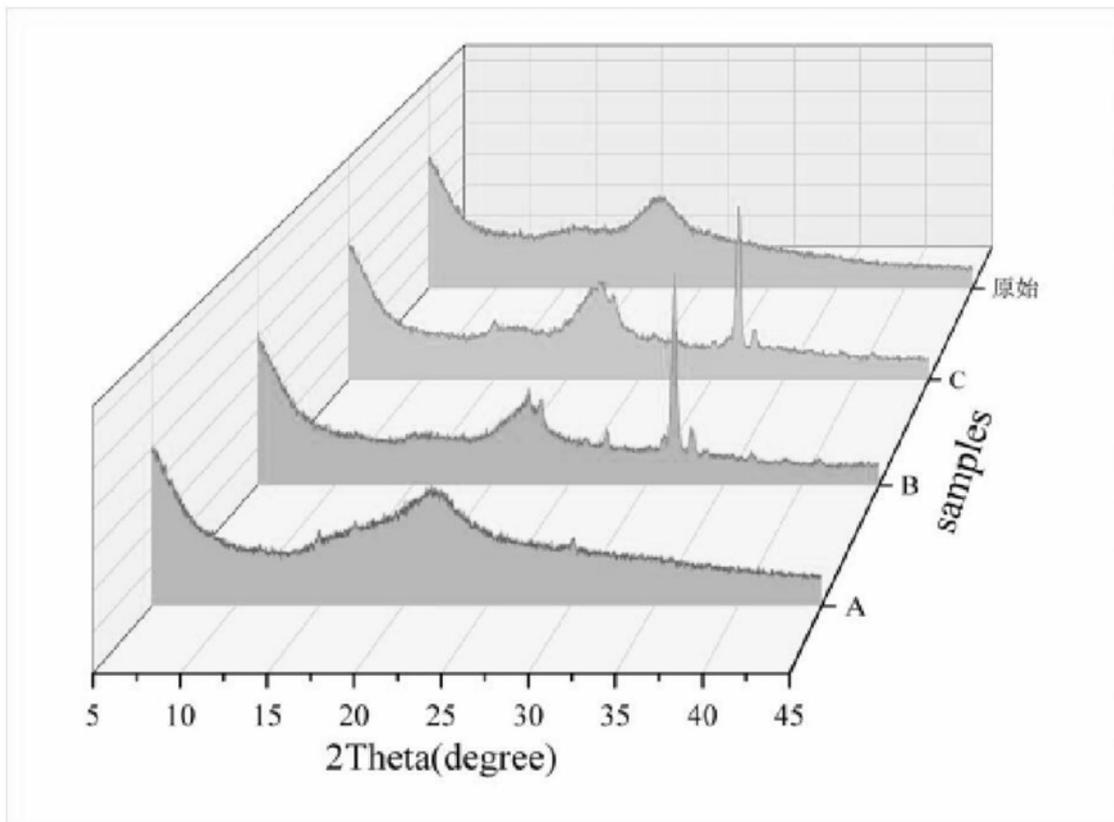


图2

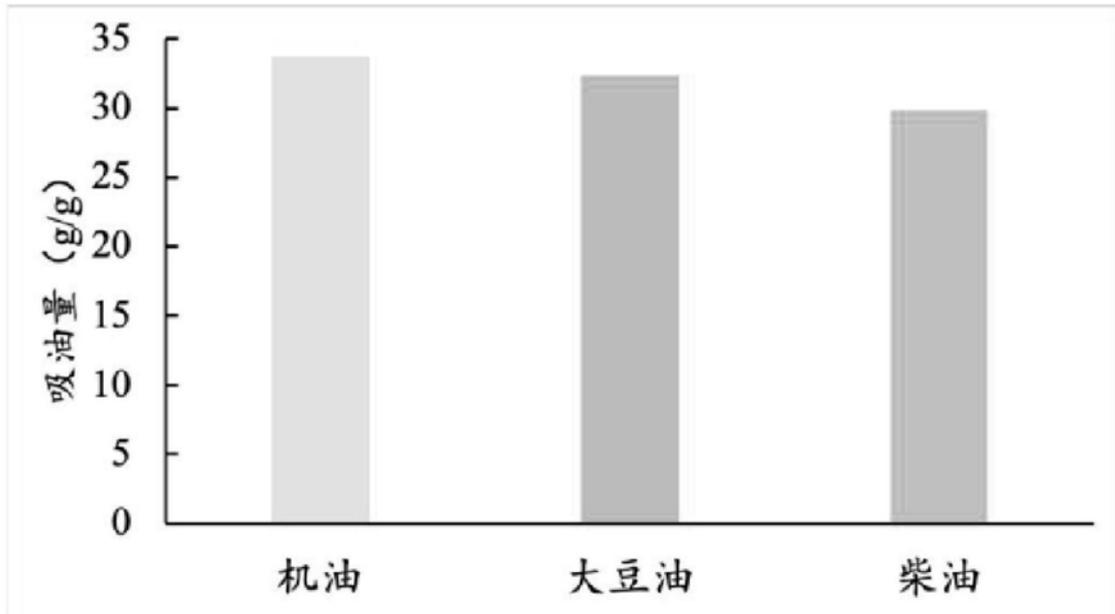


图3

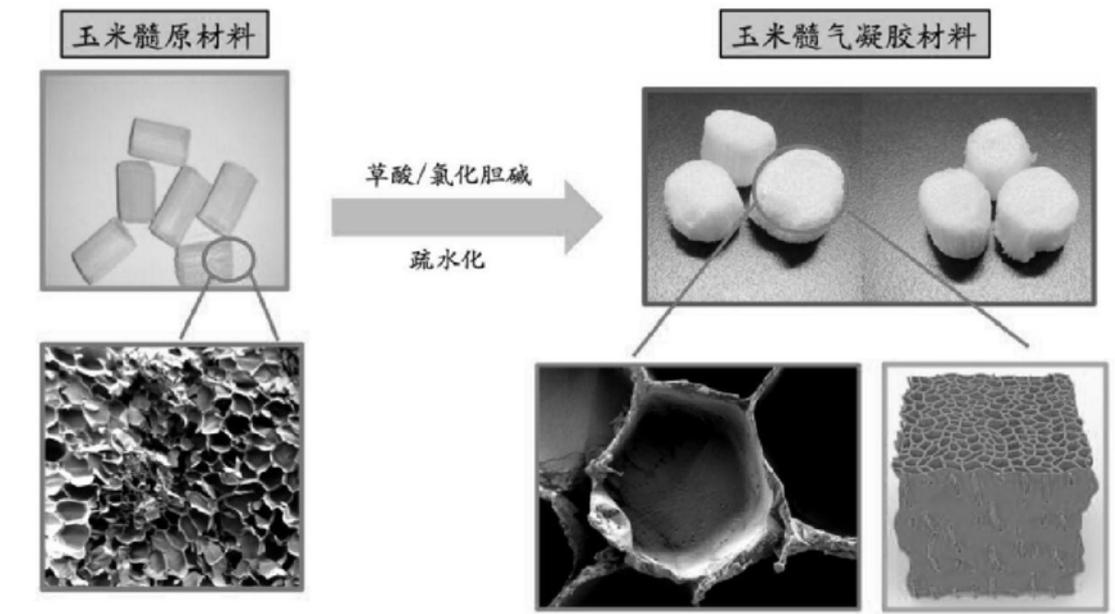


图4