



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109107529 A

(43)申请公布日 2019.01.01

(21)申请号 201811000050.4

(22)申请日 2018.08.30

(71)申请人 四川农业大学

地址 611130 四川省成都市温江区惠民路
211号

(72)发明人 陶琦 王昌全 谢云波 郭凌珂
陈艺璇 赵俊雯 陈玉蓝 李冰
李启权

(74)专利代理机构 成都方圆聿联专利代理事务
所(普通合伙) 51241

代理人 李鹏

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C09K 17/04(2006.01)

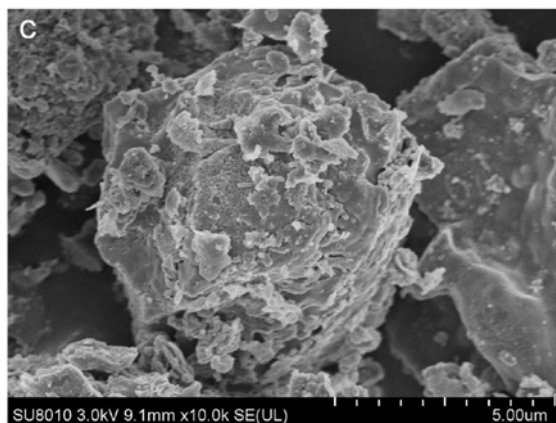
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法

(57)摘要

本发明公开了过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法,将新鲜玉米秸秆拌入0.1%的食盐,以唯一饲料喂养牛,通过牛过腹转化,收集牛排泄的牛粪,烘干后放入马弗炉中,在氮氛围下控制升温速率为20℃/min,在600-700℃条件下热解3小时制备生物炭。通过牛的过腹转化,生物炭性质得到显著改变,对镉的最大吸附量为161.2-175.4mg/g,过腹转化制备的生物炭对土壤镉的固定能力提高了45.1-47.2%。该方法具有能耗低、质量好等显著特点,既实现了玉米秸秆资源的多级循环利用,又为镉污染土壤的钝化修复提供了很好的修复材料。



1. 过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法, 其特征在于: 将新鲜玉米秸秆通过牛过腹转化, 再利用慢热解方法制备生物炭, 提高其对镉的吸附固定能力。

2. 根据权利要求1所述的过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法, 其特征在于, 所述方法包括以下步骤:

(1) 玉米秸秆过腹转化: 取新鲜玉米秸秆, 铡成大小均匀的小段, 拌入适量的食盐, 作为唯一饲料喂养牛, 连续喂养4天以上;

(2) 牛粪收集与处理: 从喂养的第二天开始收集牛粪, 获得的牛粪在室温条件下风干;

(3) 生物炭的制备: 将上述干燥处理后的牛粪放入坩埚中, 放入烘箱中烘干, 将预处理后的牛粪放入马弗炉中, 采用一步法在缺氧的条件下慢热解制备生物炭, 将裂解制备的生物炭磨细过筛即可。

3. 根据权利要求2所述的过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法, 其特征在于: 步骤(1)所述的玉米秸秆铡成2-3cm的小段, 拌入0.1%的食盐。

4. 根据权利要求2所述的过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法, 其特征是: 步骤(2)所述的牛粪风干, 含水量控制在15-20%。

5. 根据权利要求2所述的过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法, 其特征是: 步骤(3)所述的烘干温度为65-70℃, 烘干时间为22-24小时, 含水量为4-8%。

6. 根据权利要求2所述的过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法, 其特征是: 步骤(3)所述的一步法热解条件为在氮气氛围中以20℃/min升温至600-700℃, 保温3小时, 冷却后得到生物炭。

7. 根据权利要求2所述的过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法, 其特征是: 步骤(4)所述的生物炭磨细, 过40目筛。

过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及农业废弃物资源化和土壤重金属钝化修复领域,具体涉及一种过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法。

背景技术

[0002] 我国土壤重金属等污染形势严峻,严重威胁农产品安全和人体健康,修复重金属污染土壤十分迫切。土壤重金属污染原位钝化修复技术具有成本低廉、操作简便、见效快、适合大面积污染治理等优点,在土壤修复应用中备受关注。重金属原位钝化修复的关键在于钝化剂的开发,其原料主要为石灰性物质、黏土矿、含磷材料和有机肥等。由于原料来源短缺、钝化效果不一、或者存在二次污染等原因,使原位钝化修复技术的推广受到了限制。因此,开发低廉高效、环境友好的原位钝化剂成为该领域的热点。近年来的研究表明,用农林废弃物生产的生物炭具有微孔结构丰富、比表面积大、吸附力强、pH值高、抗分解能力强等独特的结构和理化性质,在土壤改良、污染治理、固碳减排、环境治理等方面具有广阔的应用前景。生物炭作为重金属污染土壤修复的原位钝化剂,对重金属有很强的吸附能力,且可以有效降低土壤重金属的有效性,减少其对植物的毒害和植物中重金属含量,修复潜力巨大。

[0003] 另一方面,目前中国秸秆年产量突破 8×10^8 t,长期以来,我国秸秆资源利用方式单一、产业链条短、经济效益差、产业化程度低,严重制约了秸秆综合利用水平的提高。近年来,生物炭资源利用技术,即利用秸秆制备生物炭已经成为秸秆资源化利用技术研究的前沿。然而该技术并不能把秸秆中的蛋白质、氨基酸、糖类养分物质充分利用起来,同时由于秸秆生物量大,含水率高等特点,在生物炭制备过程需要消耗大量能源。因此,按照循环农业的理念,通过发展以秸秆多级循环利用为特征的秸秆循环型农业,从而增加秸秆资源的附加值,提高秸秆资源的利用率,同时结合生物炭资源利用技术,将多级利用产物制备生物炭,用于重金属污染土壤的钝化修复,将有助于实现秸秆资源利用经济效益及环境效益的最大化。

[0004] 为了提高玉米秸秆资源化利用效率,本研究试图通过将玉米秸秆喂牛,经过腹转化,再利用慢热解方法制备生物炭,提高其对镉的吸附固定能力。既实现了玉米秸秆资源的多级利用,又为镉污染土壤的钝化修复提供了很好的修复材料。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明的目的是提供一种提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法。为实现上述目的,通过将玉米秸秆喂牛进行过腹转化,收集排泄物牛粪,利用慢热解方法制备生物炭,利用该生物炭吸附固定土壤中的镉。该方法既实现了玉米秸秆资源的多级利用,又为镉污染土壤的钝化修复提供了很好的钝化剂材料。

[0006] 过腹转化提高玉米秸秆生物炭镉吸附固定能力的方法,具体包括以下步骤:

[0007] (1) 玉米秸秆过腹转化:取新鲜玉米秸秆,铡成2-3cm大小均匀的小段,拌入0.1%

的食盐,作为唯一饲料喂养牛,连续喂养4天以上;

[0008] (2) 牛粪收集与处理:从喂养的第二天开始收集牛粪,连续收集3天以上,收集的牛粪在室温条件下风干,含水量控制在15-20%;

[0009] (3) 生物炭的制备:将上述干燥处理后的牛粪放入坩埚中,放入烘箱,在65-70℃条件下烘22-24小时,控制含水量在4-8%;然后将烘干处理后的牛粪放入马弗炉中,采用一步法慢热解制备生物炭;热解条件为在氮气氛围中以20℃/min升温至600-700℃,保温3小时,冷却后得到的生物炭磨细,过40目筛即可。

[0010] 镉的吸附与固定:取上述裂解制备的牛粪生物炭,进行镉的等温吸附试验,其中镉浓度梯度为1-300mg/L,固液比为0.002,采用Langmuir方程模拟计算镉的最大吸附量;在生物炭对土壤镉的固定试验中,生物炭的添加比例为0.5%,保持田间持水量60%,平衡培养一周后测定土壤有效态镉含量,计算土壤镉的固定效率。

[0011] 借由上述方案,本发明具有以下优点:(1) 本发明将玉米秸秆通过过腹转化,使秸秆中的蛋白质、氨基酸、糖类等营养物质得到充分利用,同时大大降低了玉米秸秆生物量,实现了减量化;(2) 本发明利用过腹转化产物(牛粪),通过一步法慢热解制备生物炭,大大降低了玉米秸秆生物炭制备的能耗。(3) 本发明将玉米秸秆多级利用与生物炭资源利用技术有机结合,使牛粪变废为宝,而且提高了生物炭对镉的吸附固定能力。

附图说明

[0012] 图1A为对比例玉米秸秆生物炭600℃条件下扫描电镜图;

[0013] 图1B为对比例玉米秸秆生物炭700℃条件下扫描电镜图;

[0014] 图1C为实施例1玉米过腹转化秸秆生物炭600℃条件下扫描电镜图;

[0015] 图1D为实施例1玉米过腹转化秸秆生物炭700℃条件下扫描电镜图。

[0016] 图2为实施例2与对比例生物炭的镉等温吸附曲线比较;

[0017] 图3A为实施例3与对比例生物炭土壤有效态镉含量变化比较;

[0018] 图3B为实施例3与对比例生物炭土壤镉固定效率比较。

具体实施方式

[0019] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0020] 对比例

[0021] 同时取新鲜玉米秸秆,铡成2-3cm大小均匀的小段,风干1周后在70℃下烘干22h,然后将玉米秸秆放入马弗炉中,采用一步法慢热解制备生物炭。热解条件为在氮气氛围中以20℃/min升温至600℃或者700℃,热解3小时后自然降至室温。取出产品,研磨过40目筛,储存备用。

[0022] 实施例1

[0023] (1) 玉米秸秆过腹转化:取新鲜玉米秸秆,铡成2-3cm大小均匀的小段,拌入0.1%的食盐,作为唯一饲料喂养牛,连续喂养4天以上。

[0024] (2) 牛粪收集与处理:从喂养的第二天开始收集牛粪,连续收集3天以上,收集的牛粪在室温条件下风干,含水量控制在15-20%。

[0025] (3) 生物炭的制备:将上述干燥处理后的牛粪放入坩埚中,放入烘箱,在65-70℃条

件下烘22-24小时,控制含水量在4-8%。然后将烘干处理后的牛粪放入马弗炉中,采用一步法慢热解制备生物炭。热解条件为在氮气氛围中以20℃/min升温至600℃或者700℃,热解3小时后自然降至室温。取出产品,研磨过40目筛,储存备用。

[0026] 测定生物炭产品的pH、灰分含量、元素组成及BET比表面积,其数据见表1。同时采用扫描电镜分析生物炭形貌特征,其结果见图1A至图1D。

[0027] 从表1中可看出,在600-700℃条件下,过腹转化玉米秸秆生物炭的灰分含量、比表面积显著增加,其中灰分含量增加58.3-83.4%,比表面积提高4.0-4.8倍。同时从图1可以看出,对比例玉米秸秆生物炭表面光滑,孔状结构较少,而过腹转化玉米秸秆生物炭的表面孔状结构显著增加,且排列整齐,因而比表面积显著增加。

[0028] 表1对比例玉米秸秆生物炭和过腹转化玉米秸秆生物炭的基本理化性质

[0029]

生物炭	pH	灰分 (%)	元素组成 (%)				原子比例			比表面积 (m ² g ⁻¹)	
			N	C	H	O	H/C	O/C	(O+N)/C		
对比例玉米秸秆	600℃	10.6	22.53	1.55	61.17	1.70	13.06	0.333	0.160	0.182	4.01
	700℃	10.5	30.51	1.13	61.46	1.57	5.33	0.306	0.065	0.081	4.85
过腹转化玉米秸秆	600℃	11.5	41.32	0.81	43.54	1.05	13.28	0.289	0.229	0.245	20.30
	700℃	11.3	48.31	0.78	42.11	0.83	7.98	0.235	0.142	0.158	28.20

[0030] 实施例2

[0031] (1) 玉米秸秆过腹转化:取新鲜玉米秸秆,铡成2-3cm大小均匀的小段,拌入0.1%的食盐,作为唯一饲料喂养牛,连续喂养4天以上。

[0032] (2) 牛粪收集与处理:从喂养的第二天开始收集牛粪,连续收集3天以上,收集的牛粪在室温条件下风干,含水量控制在15-20%。

[0033] (3) 生物炭的制备:将上述干燥处理后的牛粪放入坩埚中,放入烘箱,在65-70℃条件下烘22-24小时,控制含水量在4-8%。然后将烘干处理后的牛粪放入马弗炉中,采用一步法慢热解制备生物炭。热解条件为在氮气氛围中以20℃/min升温至600℃或者700℃,热解3小时后自然降至室温。取出产品,研磨过40目筛,储存备用。

[0034] (4) 镉的吸附:取上述裂解制备的牛粪生物炭,进行镉的等温吸附试验,比较对比例玉米秸秆生物炭和过腹转化玉米秸秆生物炭对镉的吸附能力,具体结果见图2。其中镉浓度梯度为1-300mg/L,固液比为0.002,采用Langmuir方程模拟计算镉的最大吸附量。

[0035] 图2为本实施例中生物炭产品的镉吸附曲线,从图2中可以看出,过腹转化玉米秸秆生物炭对镉的吸附量远远高于对比例玉米秸秆生物炭。在600℃和700℃条件下制备的过腹转化玉米秸秆生物炭对镉的最大吸附量分别为161.2mg/g和175.4mg/g,与对比例玉米秸秆生物炭相比,镉吸附量增加了1.6-2.1倍。

[0036] 实施例3

[0037] (1) 玉米秸秆过腹转化:取新鲜玉米秸秆,铡成2-3cm大小均匀的小段,拌入0.1%的食盐,作为唯一饲料喂养牛,连续喂养4天以上。

[0038] (2) 牛粪收集与处理:从喂养的第二天开始收集牛粪,连续收集3天以上,收集的牛粪在室温条件下风干,含水量控制在15-20%。

[0039] (3) 生物炭的制备:将上述干燥处理后的牛粪放入坩埚中,放入烘箱,在65-70℃条

件下烘22-24小时,控制含水量在4-8%。然后将烘干处理后的牛粪放入马弗炉中,采用一步法慢热解制备生物炭。热解条件为在氮气氛围中以20℃/min升温至600℃或者700℃,热解3小时后自然降至室温。取出产品,研磨过40目筛,储存备用。

[0040] (4) 镉的固定:取上述裂解制备的牛粪生物炭,进行镉的固定试验,比较玉米秸秆生物炭和过腹转化玉米秸秆生物炭对镉的固定能力,具体结果见图3。在固定试验中,取镉污染土壤100g,生物炭的添加比例为0.5%,充分混匀,保持田间持水量60%,平衡培养一周后测定土壤有效态镉含量,计算土壤镉的固定效率。

[0041] 图3A和图3B为本实施例中生物炭产品的镉固定效果,从图3A中可以看出,过腹转化玉米秸秆生物炭对镉的固定能力远远高于对比例玉米秸秆生物炭。土壤有为600μg/L,使用0.5%的生物炭,显著降低了效态镉含量。从图3B中可以看出,而在600℃和700℃条件下制备的过腹转化玉米秸秆生物炭对镉的固定效率分别为80.9%和86.2%,与对比例玉米秸秆生物炭相比,镉固定效率提高45.1-47.2%。

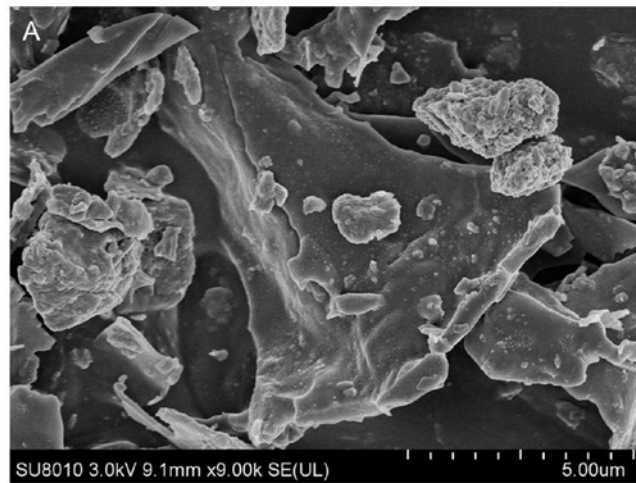


图1A

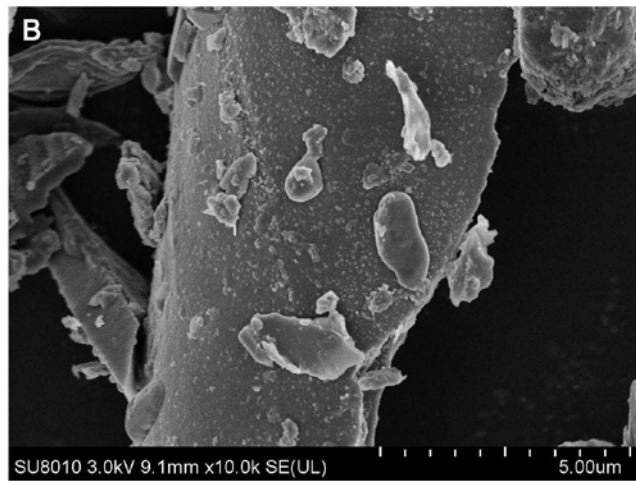


图1B

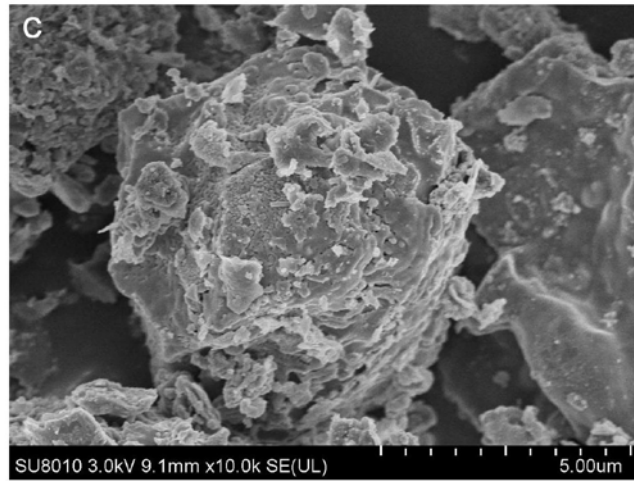


图1C

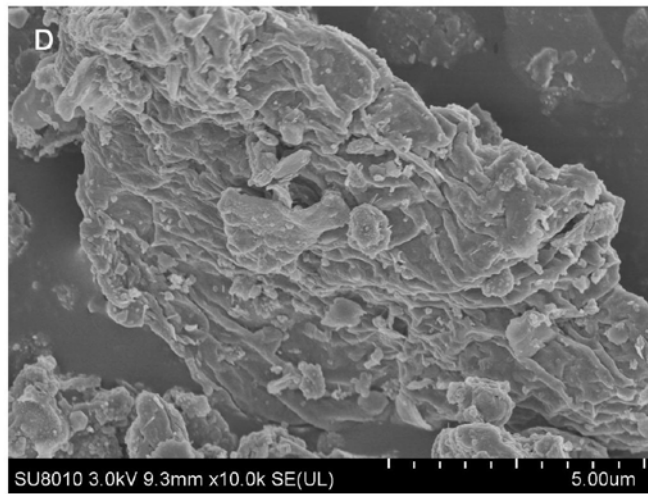


图1D

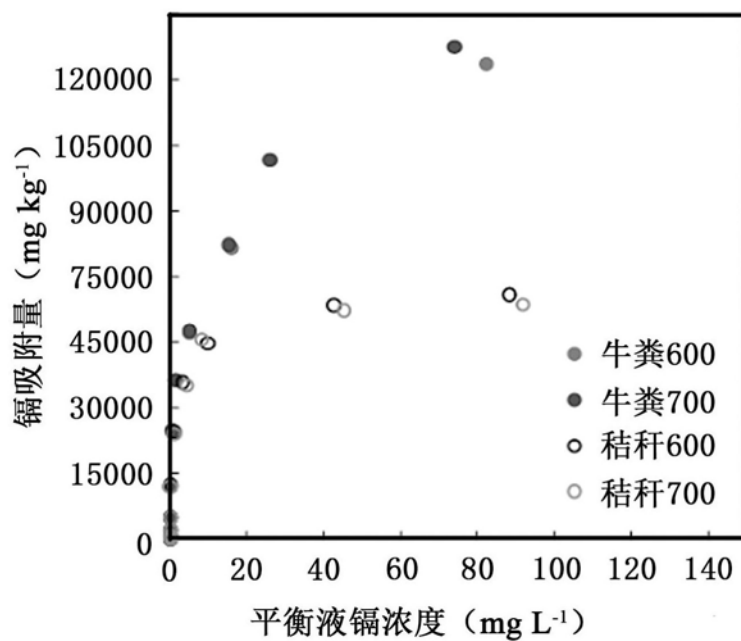


图2

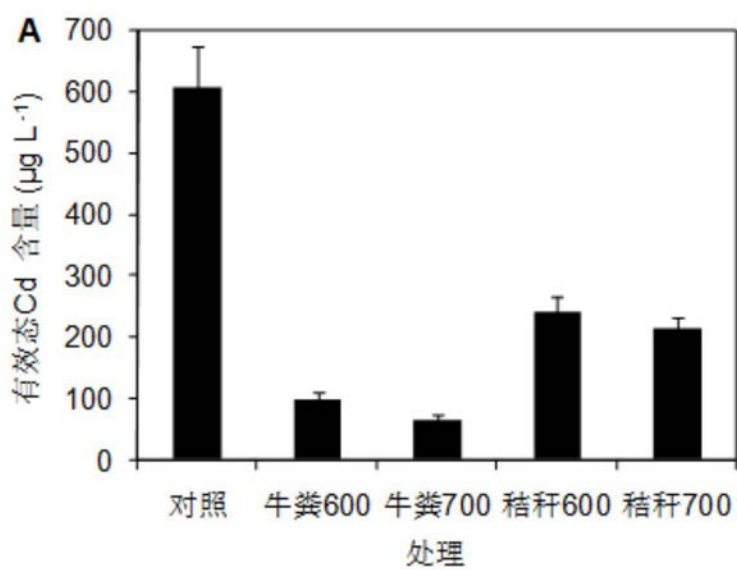


图3A

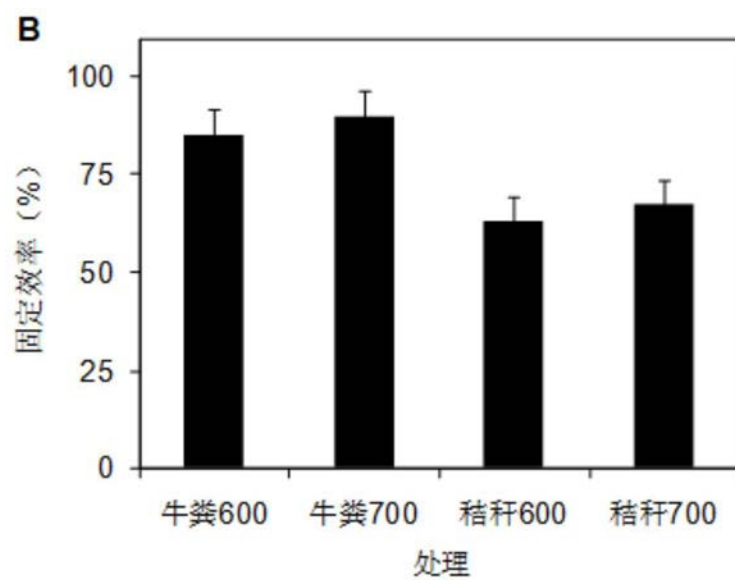


图3B