



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104549154 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201510033721. 7

(22) 申请日 2015. 01. 23

(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 杨肖娥 崔孝强 冯英 张长宽  
杨倩颖 戴曦

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公  
司 33212

代理人 金祺

(51) Int. Cl.

B01J 20/20(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

C02F 1/62(2006. 01)

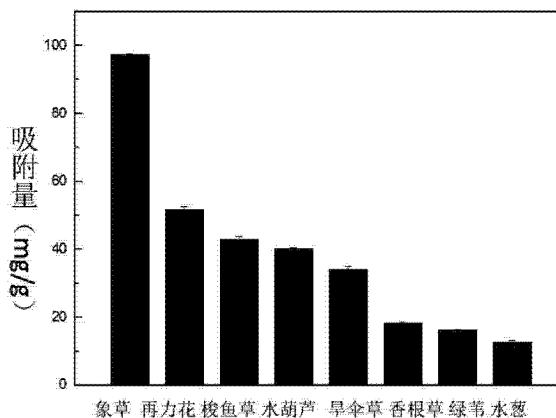
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

能安全吸附水体中镉的生物炭的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种能安全吸附水体中镉的生物质炭的制备方法,包括以下步骤:1)、将收割后的象草除杂后风干,然后依次进行粉碎、烘干;2)、粉碎烘干后的象草放入炭化炉内,然后以4~6℃/min的速率升温至480~520℃进行隔氧炭化反应,保温反应1.8~2.2h;3)、将步骤2)所得的炭化后象草冷却至室温,粉碎过筛,得生物质炭。本发明克服了现有吸附技术治理重金属污水过程中吸附效率不高、易导致二次污染和成本较高这三大问题;同时对植物废弃物中碳素进行了稳定封存,减少了二氧化碳排放,具有显著的生态效益。



1. 能安全吸附水体中镉的生物质炭的制备方法,其特征是包括以下步骤:
  - 1)、将收割后的象草除杂后风干,然后依次进行粉碎、烘干;
  - 2)、粉碎烘干后的象草放入炭化炉内,然后以  $4 \sim 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $480 \sim 520^{\circ}\text{C}$  进行隔氧炭化反应,保温反应  $1.8 \sim 2.2\text{h}$ ;
  - 3)、将步骤 2) 所得的炭化后象草冷却至室温,粉碎过筛,得生物质炭。
2. 根据权利要求 1 所述的生物质炭的制备方法,其特征是:

所述步骤 2) 中,在隔氧炭化反应的过程中通入氮气使炭化炉腔内的压力维持在  $0.04 \sim 0.06\text{MPa}$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物质炭的制备方法,其特征是:

所述步骤 1) 中,  
风干后的象草含水量为  $10\% \sim 20\%$ ;  
粉碎至粒径  $\leq 10\text{mm}$ ;  
于  $90 \sim 105^{\circ}\text{C}$  烘干  $2.5 \sim 3\text{h}$ 。
4. 根据权利要求 3 所述的生物质炭的制备方法,其特征是:

所述步骤 3) 中粉碎过筛的孔径为  $60 \sim 100$  目。
5. 如权利要求 1  $\sim$  4 任一所述方法制备而得的生物质炭的用途,其特征是:作为水体中重金属镉吸附剂。

## 能安全吸附水体中镉的生物炭的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种生物炭材料的制备,属生物质资源利用技术领域。特别涉及一种能安全吸附水体中镉的生物炭材料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着当今工农业生产的迅速发展,重金属通过矿山开采、金属冶炼、化工生产废水以及农药化肥的使用和生活垃圾等多种途径进入水体,造成了日趋严重的水体重金属污染。此外,重金属污染还具有隐蔽性、长期性和不可逆性等特点,且能通过食物链进入人体从而危害人类的生命健康,这使得水体重金属污染成为亟待解决的社会问题。其中,镉污染自日本“骨痛病”事件后受到人们的高度关注。目前,水体中重金属污染的治理方式主要有化学沉淀法、离子树脂交换法、反渗透法、膜分离法和吸附法等。其中吸附法因其高效、低廉和易于操作以及环境扰动小等优点得到广泛应用。

[0003] 生物炭是由生物质在缺氧条件下经过高温热解产生的一种稳定的高度芳香化且富含碳素的固态物质,因具有发育良好的孔隙结构和较大的比表面积,加之制备原料来源广泛且成本低廉,使其成为一种新型吸附材料在环境领域受到广泛关注。

[0004] 目前,水处理中采用的重金属吸附剂主要是活性炭吸附剂和有机改性材料。而当今用作吸附剂的活性炭为获得较高的比表面积多采用化学活化法,且在活化后需要用酸反复清洗,不仅工艺繁琐、成本较高而且会对环境造成一定的次生污染。CN 103949214A 公布了一种以中药渣为原料的重金属吸附活性炭制备方法,该方法制备的吸附剂是将中药渣按根茎残渣质量百分含量分类后经高温炭化及水蒸汽活化,再混合后与过氧化氢进行氧化反应,然后经甲基丙烯酸进行改性及利用交联剂固化,最后烘干、粉碎制备而得。工艺较为繁琐,且制备过程消耗大量有机试剂,大大增加了生产成本,且对环境有一定危害。CN 104150480A 公布了一种吸附重金属用超高比表面积活性炭的制备方法,该方法将生物质原料干燥、粉碎至 60 ~ 100 目后放入微波反应器中,通入 N<sub>2</sub>,控制微波功率为 1000W ~ 2000W、碳化温度 300 ~ 500℃ 进行微波碳化;微波碳化后,冷却至室温得炭化料,取炭化料与有机醇盐活化剂按 1:1 ~ 10 的质量比研磨混合均匀后,放入气氛炉中以 5 ~ 50℃ /min 的速率升温至 800 ~ 1000℃ 并保温 100 ~ 300min,冷却至室温取出,经盐酸洗后,再水洗至中性,干燥,即得活性炭。该制备方式同样是工艺复杂,造价高昂,不适于大面积推广。此外,化学改性的活性炭虽然可以运用于工业污水处理重金属,但不能运用于饮用水体、水库上游等处的饮用水重金属的吸附,容易造成二次污染。

[0005] 因此,如何制备一种环保、高效且成本低廉的重金属且对水体中镉具有良好吸附性能的吸附剂显得尤为重要。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种能安全吸附水体中镉的生物炭的制备方法。本发明克服了现有吸附技术治理重金属污水过程中吸附效率不高、易导致二次污染和成本

较高这三大问题。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种能安全吸附水体中镉的生物质炭的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1)、将收割后的象草除杂后风干,然后依次进行粉碎、烘干;

[0009] 2)、粉碎烘干后的象草放入炭化炉内,然后以  $4 \sim 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (较佳为  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 的速率升温至  $480 \sim 520^{\circ}\text{C}$  (较佳为  $500^{\circ}\text{C}$ ) 进行隔氧炭化反应,保温反应  $1.8 \sim 2.2\text{h}$  (较佳为  $2\text{h}$ );

[0010] 3)、将步骤 2) 所得的炭化后象草冷却至室温,粉碎过筛,得生物质炭(能安全吸附水体中镉的生物质炭)。

[0011] 作为本发明的生物质炭的制备方法的改进:

[0012] 步骤 2) 中,在隔氧炭化反应的过程中通入氮气使炭化炉腔内的压力维持在  $0.04 \sim 0.06\text{MPa}$  (较佳为  $0.05\text{Mpa}$ )。

[0013] 作为本发明的生物质炭的制备方法的进一步改进:

[0014] 步骤 1) 中,

[0015] 风干后的象草含水量为  $10\% \sim 20\%$  (质量%);

[0016] 粉碎至粒径  $\leq 10\text{mm}$ ;

[0017] 于  $90 \sim 105^{\circ}\text{C}$  烘干  $2.5 \sim 3\text{h}$ 。

[0018] 作为本发明的生物质炭的制备方法的进一步改进:

[0019] 所述步骤 3) 中粉碎过筛的孔径为  $60 \sim 100$  目。

[0020] 本发明还同时提供了上述方法制备而得的生物质炭的用途:作为水体中重金属镉吸附剂。

[0021] 备注说明:

[0022] 步骤 1) 的风干时间约为一周。

[0023] 步骤 2) 中,炭化炉例如可选用可移动的箱式电阻气氛保护炉。

[0024] 象草 (*Pennisetum purpureum* Schum), 别名:紫狼尾草,禾本科、黍族多年生丛生大型草本植物。原产非洲,引入中国后作为一种水体修复植物广泛生长于自然和人工湿地中。收割后的象草一般作废弃处理,没有实用价值。

[0025] 本发明相对于上述现有技术具体如下技术优势:

[0026] 1、对比文件采用的是微波炭化法,对设备的配制要求高;而本发明在本发明所设定的工艺条件下,只需常规的炭化炉即可;

[0027] 2、对比文件操作步骤繁琐且耗费了大量能源增加了成本但是对重金属的去除效率不可能有很大提升,而且由于添加了有机醇盐并不能用于饮用水源的重金属吸附;而本发明在本发明所设定的工艺条件下,既能保证高效安全吸附水体中镉、又避免了有机醇盐的使用。

[0028] 相对于现有的重金属离子吸附剂的制备技术,本发明的有益效果在于:

[0029] (1) 本发明解决了水体富营养化修复植物废弃物处理的问题,变废为宝,将废弃物制成生物炭进行进一步利用,有效地防止了二次污染。

[0030] (2) 本发明不仅解决了以往活性炭净化水体中可能产生二次污染的问题,而且材料易得,制作工艺简洁,生产成本低廉。

[0031] (3) 本发明制备得到的重金属吸附剂对水体中重金属吸附量大,去除效率很高;其对饮用水源小流域中重金属去除效率在 97% 以上;因此具有较高的社会和经济效益。

[0032] 综上所述,本发明利用象草废弃物制备而得的生物质炭,可直接运用到水体净化去除镉的过程中。本发明克服了现有吸附技术治理重金属污水过程中吸附效率不高、易导致二次污染和成本较高这三大问题;同时对植物废弃物中碳素进行了稳定封存,减少了二氧化碳排放,具有显著的生态效益。

### 附图说明

[0033] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0034] 图 1 为本发明制备的象草生物炭(生物质炭)的电镜扫描图。

[0035] 图 2 为本发明制备的象草生物炭吸附镉后的电镜扫描图。

[0036] 图 3 为本发明制备的象草生物炭吸附镉前后的红外光谱图。

[0037] 图 4 为本发明制备的象草生物炭的能谱图。

[0038] 图 5 为本发明制备的象草生物炭吸附镉后的能谱图。

[0039] 图 6 为本发明利用象草及其它水体修复植物制备的生物炭对水体镉吸附效率比较。

[0040] 备注说明:上述图中“吸附镉后”对应的是如实验 3 所述的硝酸镉溶液为 100mg/L 时。

### 具体实施方式

[0041] 下面结合实施例对本发明作进一步详细描述,但是有必要指出以下实施实例仅用于说明本发明,但不构成对本发明的限制。

[0042] 实施例 1、生物质炭的制备方法,依次进行以下步骤:

[0043] 将收割后的象草置于通风环境下自然风干一周后(此时,含水率为 12%),切碎,磨成粒径 $\leq 10\text{mm}$ 的粉粒,再放入烘箱于  $105^{\circ}\text{C}$  烘干 3h;然后放入炭化炉,通入氮气,且以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $500^{\circ}\text{C}$  进行隔氧炭化反应,在隔氧炭化反应的过程中通入氮气使炭化炉腔内的压力维持在  $0.05\text{Mpa}$ ;保温反应 2h;然后冷却到室温,将颗粒状的所得物粉碎过 60-100 目筛,得到粉末状的生物质炭(以下简称生物质炭粉)。

[0044] 本实施例获得的生物质炭粉(BC500)得率为 38.72%,其比表面积为  $43.36\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为  $0.0241\text{cc}/\text{g}$ ,孔径为  $1.688\text{nm}$ ,微孔发育完全,孔隙度较好;其 pH 为 10.1,可作为酸性土壤改良剂;其灰分含量为 35.25%,阳离子交换量为  $39.21\text{cmol}/\text{kg}$ ,K 含量为  $77.86\text{mg}/\text{kg}$ ,可以作为土壤添加剂,而 Cd, Pb 等重金属含量几乎没有,不会对水体产生污染,对环境危害较小,可进一步用于受污染水体中重金属的吸附。

[0045] 吸附效果以生物炭产品吸附水体中镉的以下实验为例。

[0046] 实验 1、

[0047] 将上述实施例 1 所制得生物炭样品(BC500)进行吸附试验,包括以下步骤:称取生物炭样品(BC500)  $0.05\text{g}$  于  $100\text{mL}$  锥形瓶中,加入含镉  $20\text{mg}/\text{L}$  的硝酸镉溶液  $50\text{mL}$ ,设置三个重复,然后将锥形瓶封口置于  $160\text{r}/\text{min}$  的恒温摇床上  $25^{\circ}\text{C}$  振荡 24h,最后经滤膜过滤移取上清液,利用 ICP-MS 测定平衡液中剩余镉浓度,对其吸附量进行分析计算。经分析,得到镉

的平衡浓度和吸附量,生物炭吸附剂对镉的最大吸附量为 19.2mg/g,去除效率为 98%。

[0048] 实验 2、将实验 1 中的硝酸镉溶液的浓度由 20mg/L 改成 50mg/L,其余等同于实验 1。生物炭吸附剂对镉的最大吸附量为 49.2mg/g,去除效率为 98.4%。

[0049] 实验 3、将实验 1 中的硝酸镉溶液的浓度由 20mg/L 改成 100mg/L,其余等同于实验 1。生物炭吸附剂对镉的最大吸附量为 97.4mg/g,去除效率为 97.4%。

[0050] 对比例 1、

[0051] 将收割后的象草置于通风环境下自然风干一周后,然后如同 CN 104150480A 所述进行如下操作:

[0052] 粉碎至 60 ~ 100 目后放入微波反应器中,通入 N<sub>2</sub>(控制微波反应器中的压力为 0.05MPa),控制微波功率为 2000W、碳化温度 500℃进行微波碳化,时间为 2 小时;微波碳化后,冷却至室温,得炭化料。

[0053] 对比例 2、将实施例 1 所得的“生物质炭粉”如同 CN 104150480A 所述与有机醇盐活化剂按 1:5 的质量比研磨混合均匀后,放入气氛炉中以 25℃/min 的速率升温至 1000℃并保温 300min,冷却至室温取出,经盐酸洗后,再水洗至中性,干燥,即得活性炭。

[0054] 对比例 3、将实施例 1 中的“风干后磨成粒径小于 10mm 的粉粒”改成“风干后直接磨成能过 60-100 目筛”,并相应的取消末尾处的“将颗粒状的所得物粉碎过 60-100 目筛”;其余内容等同于实施例 1。

[0055] 对比例 4、将上述实施例 1 中所用原料——象草分别换成梭鱼草、再力花、旱伞草、水葱、绿苇、香根草和水葫芦这七种植物,其余内容等同于实施例 1。

[0056] 将上述对比例 1-4 所得物按照上述实验 3(镉初始浓度为 100mg/L)所述方法进行检测,所得结果如表 1 和图 6 所示。

[0057] 表 1

[0058]

	最大吸附量 (mg/g)	去除效率
对比例 1	83.8	83.8%
对比例 2	91.7	91.7%
对比例 3	94.4	94.4%

[0059] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

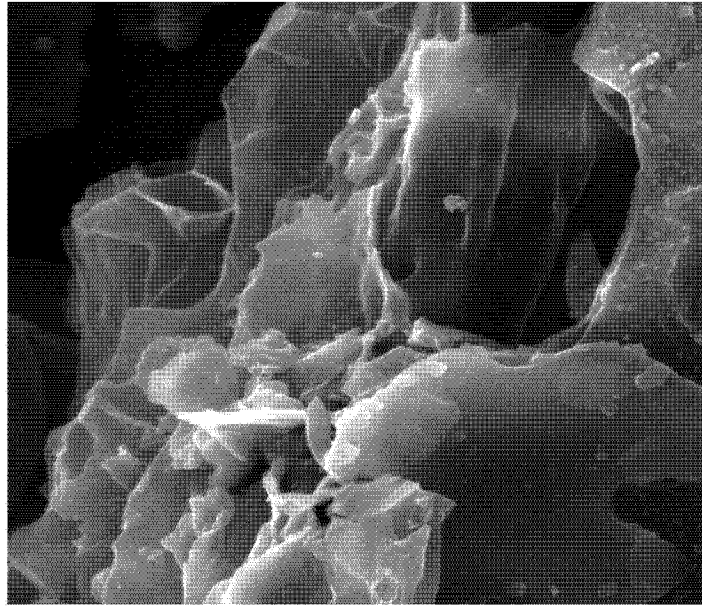


图 1

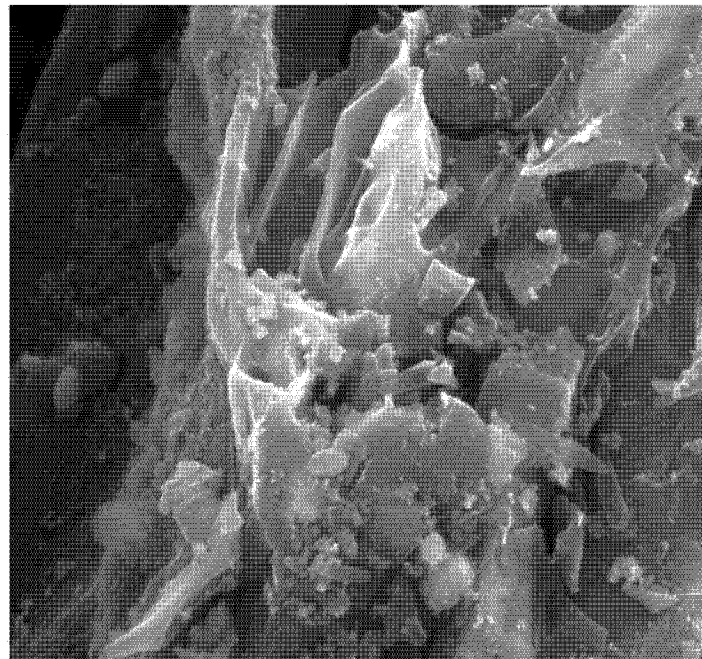


图 2

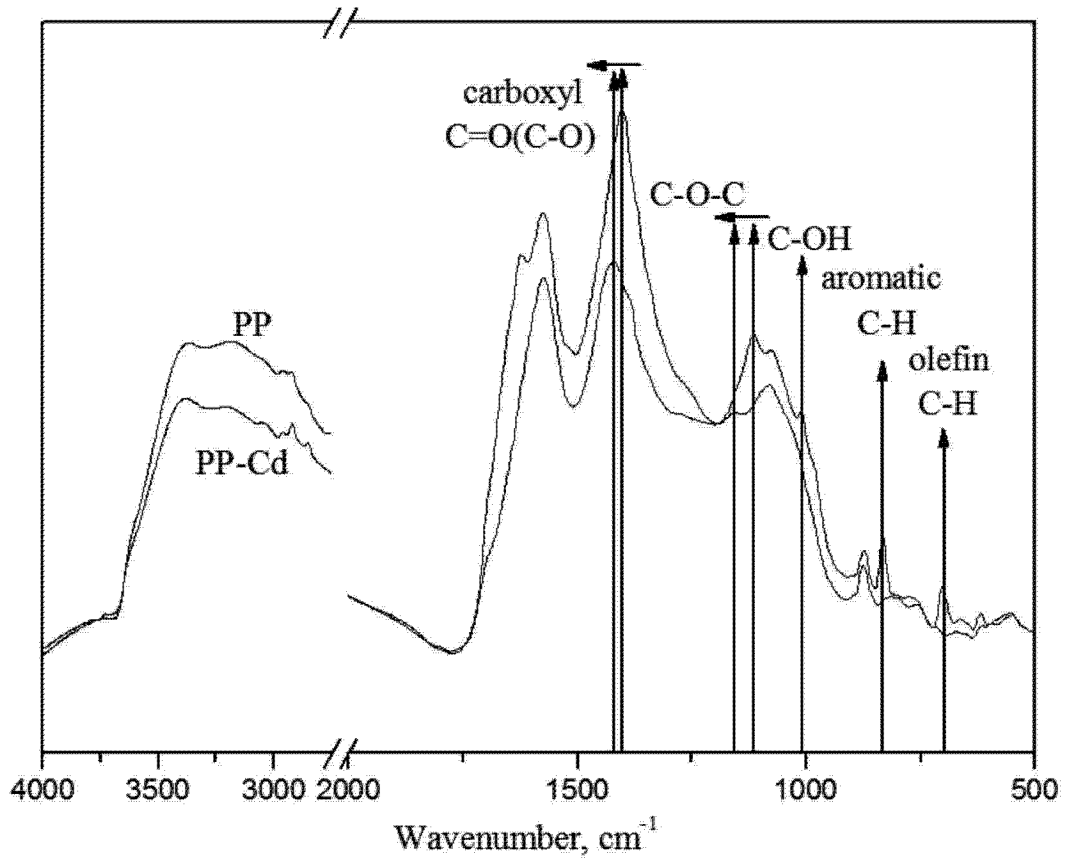


图 3

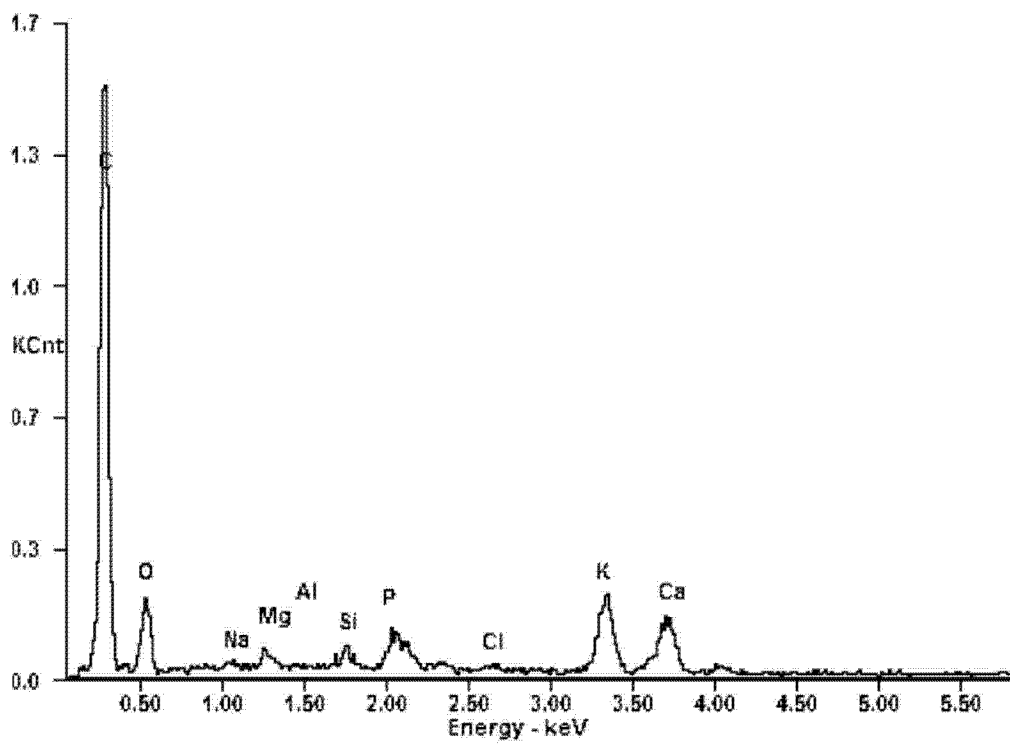


图 4



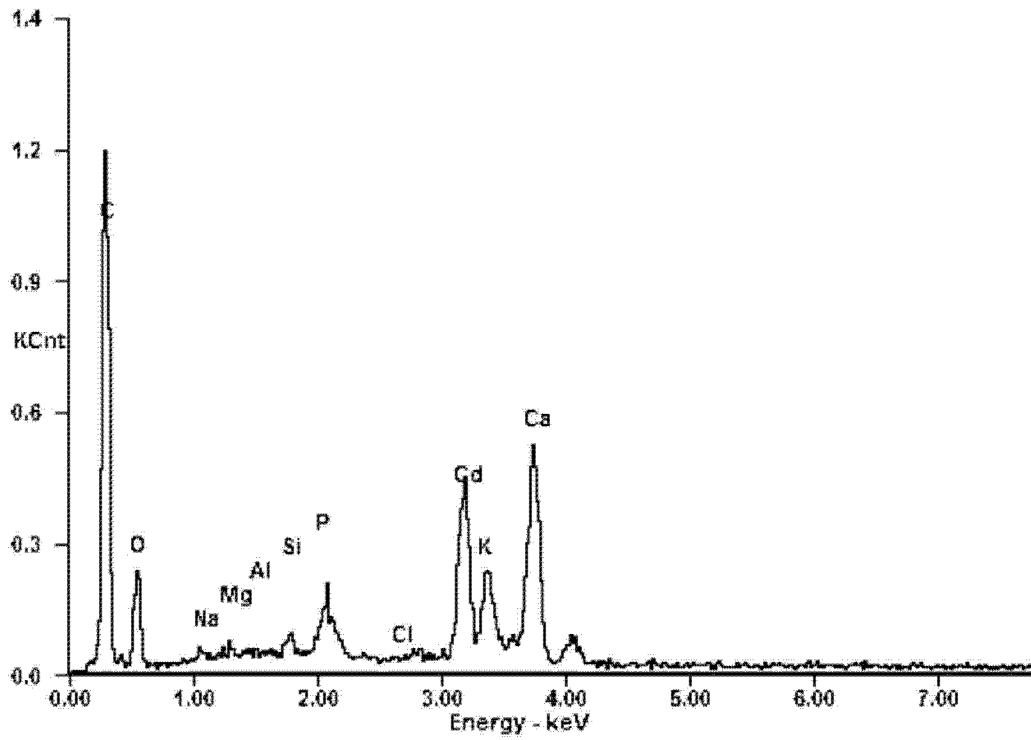


图 5

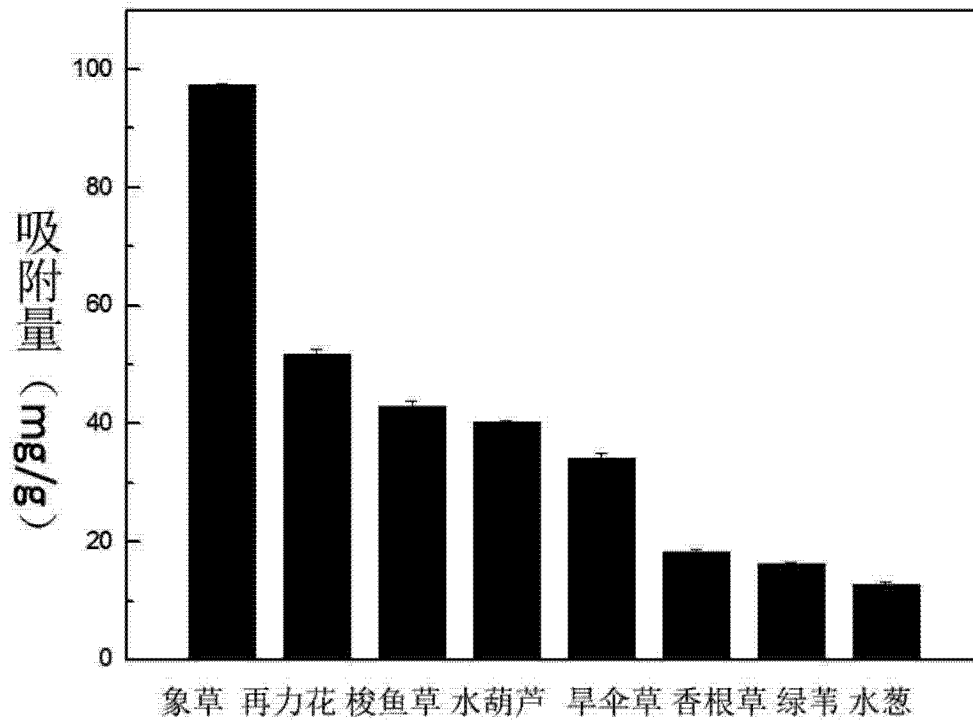


图 6