



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104368306 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201410409206. X

(22) 申请日 2014. 08. 19

(71) 申请人 上海玉垒环境生物技术有限公司
地址 201100 上海市闵行区七莘路 999 号

(72) 发明人 冯坤范

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 林君如

(51) Int. Cl.

B01J 20/20(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

C09K 17/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,包括原料预处理、物料菌液混合接种、低温热解炭化、粉碎、筛选等步骤,以动植物残体、菜场垃圾或厨房湿垃圾中的一种或几种作为原料制备得到用于重金属污染土壤修复的类生物炭。与现有技术,如置换、电动修复、络合淋洗、蒸汽浸提、氧化还原电热力学修复等技术相比,本发明采用原位修复技术,具有制造、实施成本低、效果稳定等优点。

1. 一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,其特征在于,该方法采用以下步骤:

(1) 原料预处理:

a、去除原料中塑料、金属、骨头杂质;

b、初步分选后的原料进入破碎机,经破碎后,原料的粒径在 2 ~ 3cm;

c、破碎后的物料进入压榨机,经压榨后,物料的含水率在 45% ~ 60%;

(2) 物料菌液混合接种:采用混料机翻拌,将菌液与预处理后的原料按重量比 1 : 1000 的比例混合均匀;

(3) 低温热解炭化:

翻拌均匀后的物料堆成圆锥形堆体,并对堆体通以自然风,使堆体内部少量含氧,处于兼氧状态,堆体的温度维持在 70 ~ 90°C,每隔一周补充一次维持堆体内微生物新陈代谢和繁衍必须的碳源和氮源,每隔一个月补充一次水分,经 8 ~ 12 月的低温热解炭化,得到类生物炭粗产品;

(4) 粉碎:将粗产品粉碎至粒径 1 ~ 2mm;

(5) 筛选:经重力筛选去除粉碎后产品中较大粒径及大密度的非类生物炭物质,得到类生物炭成品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,其特征在于,所述的原料为动植物残体、菜场垃圾或厨房湿垃圾中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,其特征在于,所述的菌液为蜡样芽孢杆菌、嗜热脂肪地芽孢杆菌、构巢曲霉按照 1 : 1 : 1 的菌液体积配比构成的复合菌液,含菌量为 $1-9 \times 10^{12}$ 个 /ml。

4. 根据权利要求 1 所述的一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,其特征在于,步骤 (3) 中每隔 1 小时对堆体通入自然风 15 分钟。

5. 根据权利要求 1 所述的一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,其特征在于,步骤 (3) 中补充的碳源和氮源为工业级葡萄糖及尿素。

6. 根据权利要求 1 所述的一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,其特征在于,步骤 (3) 中每隔一个月补充一次水分,维持水分在 45% ~ 60%。

一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物发酵领域,尤其是涉及一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法。

背景技术

[0002] 我国每年有大量的诸如秸秆、稻壳之类的生物质遭到焚烧浪费,这不仅会给环境带来污染危害,还会造成生物能源的浪费和损失。近年来,随着热解技术逐步在我国推行,使得废弃生物质回收利用和能源再生得以实现。然而,在通过生物质热解技术获得可再生能源和化学品的同时,也产生了大批量的副产品——生物炭。如何充分而又合理地利用生物炭,如何使其变废为宝,这是需要人们亟待解决的问题,目前为止,生物炭被广泛应用在农业上,比如被用来土壤改良和土壤修复。此外,由于生物炭具有一定的分配作用和表面吸附作用,生物炭也逐渐被用作吸附剂,然而,生物炭本身表面吸附位点非常有限,所以其吸附性能和稳定性受到很大限制。因此,制备高吸附性能并且性质稳定的生物炭具有重要意义。

[0003] 申请号为 201310461243.0 的中国专利公开了一种改性生物炭的制备方法,包括如下步骤:1) 取适量生物炭,加入浓硫酸和浓硝酸的混合液,搅拌一段时间后进行过滤、水洗、烘干,得到硝化生物炭;2) 向步骤 1) 中得到的硝化生物炭中加入水和还原剂,搅拌后进行升温回流处理,待反应物冷却后进行过滤、水洗、烘干,即获得改性生物炭。

发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种使土壤中可溶出、被动植物吸收的重金属离子大幅减少的用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,采用以下步骤:

[0007] (1) 原料预处理:

[0008] a、去除原料中塑料、金属、骨头杂质;

[0009] b、初步分选后的原料进入破碎机,经破碎后,原料的粒径在 2~3cm;

[0010] c、破碎后的物料进入压榨机,经压榨后,物料的含水率在 45%~60%;

[0011] (2) 物料菌液混合接种:采用混料机翻拌,将菌液与预处理后的原料按重量比 1:1000 的比例混合均匀;

[0012] (3) 低温热解炭化:

[0013] 翻拌均匀后的物料堆成圆锥形堆体,并对堆体通以自然风,使堆体内部少量含氧,处于兼氧状态,物料中的接种的复合菌以物料中易降解的蛋白质、油脂、脂肪等碳水化合物为营养源,通过新陈代谢、繁衍等将有机物的化学能转化为热能,使堆体的温度维持在 70~90℃。在 70~90℃ 的温度和兼氧(堆体含氧量仅维持微生物的新陈代谢、繁衍,将化学能转化为热能,维持堆体温度)的条件下,堆体内的纤维素、木质素及不易降解的有机物

逐渐热解炭化,物料的比表面积逐渐提高。每隔一周补充一次维持堆体内微生物新陈代谢和繁衍必须的碳源和氮源,每隔一个月补充一次水分,经8~12月的低温热解炭化,得到类生物炭粗产品,通过采用上述中慢速热解炭化,比快速热解消耗更少的能量而且生产更多的生物物质,并且低温热解炭化过程无二噁英产生。

[0014] (4) 粉碎:将粗产品粉碎至粒径1~2mm;

[0015] (5) 筛选:采用重力筛选,去除粉碎后产品中粒径及大密度的非类生物炭物质,得到类生物炭成品。

[0016] 所述的原料为动植物残体、菜场垃圾或厨房湿垃圾中的一种或几种。

[0017] 所述的菌液为蜡样芽孢杆菌、嗜热脂肪地芽孢杆菌、构巢曲霉按照1:1:1的菌液体积配比构成的复合菌液,含菌量为 $1-9 \times 10^{12}$ 个/ml。

[0018] 步骤(3)中每隔1小时对堆体通入自然风15分钟。

[0019] 步骤(3)中补充的碳源和氮源为工业级葡萄糖及尿素。

[0020] 步骤(3)中每隔一个月补充一次水分,维持水分在45%~60%。

[0021] 与现有技术相比,本发明制备得到的类生物炭为黑褐色粉末状,多孔、容重小、比表面积大、吸水吸气性好。具有热稳定性、抗分解性、超高的阳离子交换量和高电荷密度的特征,持有丰富的生物化学功能基团,有效类生物碳含量达80~85%,腐殖酸含量为8~10%,少量杂质及数量巨大的有益微生物群,可以用于重金属污染的土壤修复,并具备以下特点:

[0022] 1、类生物炭施入重金属污染的土壤后,可快速吸附土壤中的重金属离子(如铅离子、镉离子等)。

[0023] 2、通过表面吸附和离子交换、络合作用降低重金属酸可溶态的量,使金属离子稳定在类生物炭化学结构的晶格中,使土壤中可溶出、被动植物吸收的重金属离子大幅减少85~95%。

[0024] 3、可以基本消除污染土壤的对地下水以及地表水体的迁移性污染,减少对土壤生物多样性的负面影响。

[0025] 4、其中腐殖酸可同时提升土壤的肥力,结合类生物碳的吸附特点,可大幅降低土壤中的腐殖酸等营养物的流失,使土壤肥力长效持久。

[0026] 5、其中有益微生物群,能促使土壤生态的正向演替。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0028] 实施例1

[0029] 一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,采用以下步骤:

[0030] (1) 原料预处理:

[0031] a、去除原料,包括动植物残体、菜场垃圾或厨房湿垃圾中塑料、金属、骨头杂质;

[0032] b、初步分选后的原料进入破碎机,经破碎后,原料的粒径在2~3cm;

[0033] c、破碎后的物料进入压榨机,经压榨后,物料的含水率在45%~60%;

[0034] (2) 物料菌液混合接种:采用混料机翻拌,将菌液与预处理后的原料按重量比1:1000的比例混合均匀,采用的菌液为蜡样芽孢杆菌、嗜热脂肪地芽孢杆菌、构巢曲霉按

按照 1 : 1 : 1 的菌液体积配比构成的复合菌液,含菌量为 $1-9 \times 10^{12}$ 个 /ml ;

[0035] (3) 低温热解炭化 :

[0036] 翻拌均匀后的物料堆成圆锥形堆体,并对堆体通以自然风,每隔 1 小时对堆体通入自然风 15 分钟使堆体内部少量含氧,处于兼氧状态,物料中的接种的复合菌以物料中易降解的蛋白质、油脂、脂肪等炭水化合物为营养源,通过新陈代谢、繁衍等将有机物的化学能转化为热能,使堆体的温度维持在 $70 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。在 $70 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 的温度和兼氧(堆体含氧量仅维持微生物的新陈代谢、繁衍,将化学能转化为热能,维持堆体温度)的条件下,堆体内的纤维素、木质素及不易降解的有机物逐渐热解炭化,物料的比表面积逐渐提高。

[0037] 每隔一周补充一次维持堆体内微生物新陈代谢和繁衍必须的碳源和氮源,可以采用工业级葡萄糖及尿素。

[0038] 每隔一个月补充一次水分,维持水分在 $45\% \sim 60\%$ 。

[0039] 经 8 ~ 12 月的低温热解炭化,得到类生物炭粗产品。

[0040] (4) 粉碎 :将粗产品粉碎至粒径 $1 \sim 2\text{mm}$;

[0041] (5) 筛选 :采用重力筛选,去除粉碎后产品中粒径及大密度的非类生物炭物质,得到类生物炭成品。

[0042] 实施例 2

[0043] 一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,采用以下步骤 :

[0044] (1) 原料预处理 :

[0045] a、去除动植物残体、菜场垃圾或厨房湿垃圾中的塑料、金属、骨头杂质 ;

[0046] b、初步分选后的原料进入破碎机,经破碎后,原料的粒径在 2cm ;

[0047] c、破碎后的物料进入压榨机,经压榨后,物料的含水率在 45% ;

[0048] (2) 物料菌液混合接种 :采用混料机翻拌,将菌液与预处理后的原料按重量比 1 : 1000 的比例混合均匀,本实施例中使用的菌液为蜡样芽孢杆菌、嗜热脂肪地芽孢杆菌、构巢曲霉按照 1 : 1 : 1 的菌液体积配比构成的复合菌液,含菌量为 1×10^{12} 个 /ml :

[0049] (3) 低温热解炭化 :

[0050] 翻拌均匀后的物料堆成圆锥形堆体,并每隔 1 小时对堆体通入自然风 15 分钟,使堆体内部少量含氧,处于兼氧状态,物料中的接种的复合菌以物料中易降解的蛋白质、油脂、脂肪等炭水化合物为营养源,通过新陈代谢、繁衍等将有机物的化学能转化为热能,使堆体的温度维持在 70°C 。在该温度和兼氧(堆体含氧量仅维持微生物的新陈代谢、繁衍,将化学能转化为热能,维持堆体温度)的条件下,堆体内的纤维素、木质素及不易降解的有机物逐渐热解炭化,物料的比表面积逐渐提高。利用工业级葡萄糖及尿素每隔一周补充一次维持堆体内微生物新陈代谢和繁衍必须的碳源和氮源,每隔一个月补充一次水分,维持水分在 45% ,经 8 月的低温热解炭化,得到类生物炭粗产品,通过采用上述中慢速热解炭化,比快速热解消耗更少的能量而且生产更多的生物物质,并且低温热解炭化过程无二噁英产生。

[0051] (4) 粉碎 :将粗产品粉碎至粒径 1mm ;

[0052] (5) 筛选 :采用重力筛选,去除粉碎后产品中粒径及大密度的非类生物炭物质,得到类生物炭成品。

[0053] 实施例 3

- [0054] 一种用于重金属污染土壤修复的类生物炭的制备方法,采用以下步骤:
- [0055] (1) 原料预处理:
- [0056] a、去除动植物残体、菜场垃圾或厨房湿垃圾中的塑料、金属、骨头杂质;
- [0057] b、初步分选后的原料进入破碎机,经破碎后,原料的粒径在 3cm;
- [0058] c、破碎后的物料进入压榨机,经压榨后,物料的含水率在 60%;
- [0059] (2) 物料菌液混合接种:采用混料机翻拌,将菌液与预处理后的原料按重量比 1 : 1000 的比例混合均匀,本实施例中使用的菌液为蜡样芽孢杆菌、嗜热脂肪地芽孢杆菌、构巢曲霉按照 1 : 1 : 1 的菌液体积配比构成的复合菌液,含菌量为 9×10^{12} 个 /ml;
- [0060] (3) 低温热解炭化:
- [0061] 翻拌均匀后的物料堆成圆锥形堆体,并每隔 1 小时对堆体通入自然风 15 分钟,使堆体内部少量含氧,处于兼氧状态,物料中的接种的复合菌以物料中易降解的蛋白质、油脂、脂肪等碳水化合物为营养源,通过新陈代谢、繁衍等将有有机物的化学能转化为热能,使堆体的温度维持在 90℃。在该温度和兼氧(堆体含氧量仅维持微生物的新陈代谢、繁衍,将化学能转化为热能,维持堆体温度)的条件下,堆体内的纤维素、木质素及不易降解的有机物逐渐热解炭化,物料的比表面积逐渐提高。利用工业级葡萄糖及尿素每隔一周补充一次维持堆体内微生物新陈代谢和繁衍必须的碳源和氮源,每隔一个月补充一次水分,维持水分在 60%,经 12 月的低温热解炭化,得到类生物炭粗产品,通过采用上述中慢速热解炭化,比快速热解消耗更少的能量而且生产更多的生物物质,并且低温热解炭化过程无二噁英产生。
- [0062] (4) 粉碎:将粗产品粉碎至粒径 2mm;
- [0063] (5) 筛选:采用重力筛选,去除粉碎后产品中粒径及大密度的非类生物炭物质,得到类生物炭成品。
- [0064] 应用实例:
- [0065] 1、目标土壤:在经镉污染后的土地上进行类生物炭的应用实践,土壤中镉含量背景值为 89.3 ~ 92mg/kg。
- [0066] 2、试验面积:4 块面积各约 50m² 的污染土地,分别编号 1# ~ 4# 地块。
- [0067] 3、实施方法:
- [0068] 1) 在 1 ~ 3 地块上,将类生物炭均匀地布洒在目标土壤的表面。布洒密度为 1m² 土壤布洒 0.015m³ 由实施例 2 制备得到的类生物炭,4# 地块不做布置,作为背景对照组。
- [0069] 2) 采用人工翻松方式,将类生物炭与试验地块表层 30cm 的土壤翻拌均匀,4# 地块原地翻松。
- [0070] 3) 在 1# ~ 4# 地块上种植芦竹,种植密度相当。
- [0071] 4) 在芦竹生长过程的 4 ~ 5 月和 8 ~ 9 月中,进行测试芦竹叶片中镉含量,测得数据如下表:
- [0072]

	4~5 月芦竹叶片中镉含量 mg/kg	8~9 月芦竹叶片中镉含量 mg/kg
1#	53.2	83.4
2#	49.7	68.6
3#	46.7	72.5
1#~3#平均值	49.9	74.8
4#	86.1	132.2

[0073] 4、数据分析：

[0074] 根据试验所得数据，其中在 4~5 月时，试验组的芦竹叶片平均镉含量只有对照组的 58.0%，在 8~9 月时，试验组的芦竹叶片平均镉含量只有对照组的 56.6%；

[0075] 5、结果分析：

[0076] 试验结果表明：重金属镉污染的目标土壤中，使用类生物炭，能有效降低污染土壤中镉向生物体的迁移，即类生物炭可改变土壤中镉的存在形态，使以可溶态等不稳定的易迁移形态的镉，通过类生物炭表面吸附和离子交换、络合作用降低重金属酸可溶态的量，使金属离子稳定在类生物炭化学结构的晶格中，有效大幅降低重金属对生物体的危害。