

引用格式:郭丰艳,邵俊,崔彦杰. 蚓粪生物炭的制备、氧化处理及表征[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(21): 163—167
Guo Fengyan, Shao Jun, Cui Yanjie. Preparation, oxidation and characterization of vermicompost biochar[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(21): 163—167

蚓粪生物炭的制备、氧化处理及表征

郭丰艳¹ 邵俊¹ 崔彦杰²
(唐山学院环境与化学工程系¹,唐山 063000;昊华工程有限公司²,北京 101318)

摘要 将蚯蚓粪便慢速热解制成蚓粪生物炭(VB),使用一定浓度的硝酸和硫酸分别对其氧化处理,得到氧化后的蚓粪生物炭(OVB)。利用扫描电镜、红外光谱等研究了 OVB 的孔隙、表面官能团情况,考察了氧化剂种类、浓度及处理时间对 OVB 吸附性能的影响。结果表明,20% 硝酸氧化 2 h 制得的 OVB-N-20%-2,其孔隙较发达、均匀,且对亚甲基蓝的去除效果最好。经红外谱图分析,VB、OVB-S-95%-2(VB 经 95% 硫酸氧化 2 h)及 OVB-N-20%-2 官能团特征吸收峰位置相近,且在 1 600 cm⁻¹ 附近与 800~600 cm⁻¹ 均有吸收峰,表明蚯蚓粪便经高温热解制备的生物炭具有芳香性。
关键词 蚓粪生物炭 制备 氧化 吸附 亚甲基蓝
中图分类号 X703; **文献标志码** B

生物炭具有孔隙发达、比表面积大等特点^[1,2],常作为性能优良的吸附剂,在污水治理等方面有着独特的优势^[3]。由于生物炭的吸附行为受孔隙、表面官能团的种类和数量的影响,因此对各种生物炭的改性处理研究,已成为其发展的必然趋势之一。如表面酸性官能团可使生物炭具有极性,更利于吸附极性较强的物质^[4]。又如通过改变生物炭表面官能团的数量和种类达到对其进行修饰的目的,从而改变其吸附效能^[5]。改性处理方法包括氧化^[6,7]、还原^[8]、金属负载^[9-11]及磁性功能化^[12,13]等。其中,氧化改性主要是用硝酸、过氧化氢和次氯酸等强氧化剂在适当的温度下对生物炭表面进行氧化处理,增强表面的极性、提高表面的含氧酸性基团的含量等。张越等^[14]利用硝酸和溴水等试剂分别改性松木屑生物炭,并研究改性后的生物炭对镉离子的吸附性能。结果表明,改性后的生物炭具有较大的比表面积、发达的孔结构和多种表面官能团等特点,且对镉离子的去除率明显提高。Jaramillo 等^[15]制备了樱桃核生物炭;并以空气、空气与臭氧的混合物、硝酸等分别对生物炭进行氧化改性,结果表明以硝酸和臭氧处理后的生物炭,其表面酸性含氧基团的数量显著增加。

目前生物炭的研究热点主要集中在植物源(树叶、木屑、果核等)生物炭的制备与改性,及其用于

土壤改良及吸附重金属、有机污染物等方面^[16,17]。以动物残体或粪便为原料制备生物炭的改性研究相对较少。而蚓粪生物炭(vermicompost biochar,VB)以其广泛的原料来源和低成本优势,以及具有较高的阳离子交换量、多孔等特点,成为动物源生物炭的研究方向之一。本文以均质、无味、富含腐殖质和矿物质的蚯蚓粪便为原料,热解制备蚓粪生物炭,对其进行氧化处理得到氧化处理后的蚓粪生物炭(oxidized vermicompost biochar,OVB),并考察了 OVB 对亚甲基蓝的去除效果,为今后 VB 的其他改性研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

蚯蚓粪便收集于唐山市某蚯蚓养殖场。经干燥、粉碎,过 60 目筛备用。硝酸、硫酸、亚甲基蓝均为分析纯。

SX2—4—10 型马弗炉,上海嘉展仪器有限公司;PG—328B 型电子天平,上海精密科学仪器有限公司;60 目标准筛,浙江上虞市道墟五四仪器厂;BGZ—30 程序控温烘箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;UV759 紫外-可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;85—2 型水浴恒温摇床,金坛市杰瑞尔电器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 VB 的制备

取蚯蚓粪便原料放于坩埚,置于马弗炉中热解,设置温度为 400 ℃,时间为 3 h。待热解结束,冷却

2018 年 01 月 30 日收到 2017 年度唐山学院科研项目(hhx2017003)
和 2017 年度河北省教育厅科研项目(Z2017055)资助
第一作者简介:郭丰艳(1981—),女,汉族,硕士,讲师。研究方向:
生物炭制备与应用。E-mail 18833357600@163.com。

至室温,将产物用 1 mol/L 的盐酸冲洗 3 次,再用去离子水冲洗至中性,然后过滤,最后所得固体经 105 ℃ 烘干 3 h,即得 VB。

1.2.2 OVB 的制备

室温下,选择一定量 5% ~ 30% 浓度的硝酸分别对 VB 氧化处理 2 h,氧化后,用去离子水反复冲洗至中性,过滤,在 110 ℃ 下恒温干燥 3 h 得到氧化后的蚓粪生物炭,标记为 OVB-N-%。

室温下,选用浓度为 20% 硝酸和 95% 硫酸分别对 VB 氧化处理 0.5 h、1 h、2 h、4 h,氧化后,用去离子水反复冲洗至中性,过滤,在 110 ℃ 下恒温干燥 3 h 得到氧化后的蚓粪生物炭,标记为 OVB-N-20%-t 和 OVB-S-95%-t。

1.2.3 亚甲基蓝吸附实验

配制 10.00 mg/L 亚甲基蓝模拟废水。准确称取 0.1 g 1.2.2 节中制得的 OVB 于样品瓶中,加入 50.00 mL 亚甲基蓝模拟废水,将样品瓶密封后置于水浴恒温摇床内在室温下以 50 r/min 震荡吸附 40 h。吸附结束后,样品经滤膜过滤,采用分光光度法分析滤液中亚甲基蓝的浓度。实验重复 3 次,结果取平均值,同时进行空白实验。溶液中亚甲基蓝去除率 R 的计算公式为。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

(1)

式(1)中, R 为溶液中亚甲基蓝的去除率; C_0 为吸附前溶液中亚甲基蓝的浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时溶液中亚甲基蓝的浓度,mg/L。

1.3 分析方法

依据 GB/T 12496.10—1999 测定 VB 与 OVB 对亚甲基蓝的吸附值;采用 IR200 傅立叶变换红外光谱仪分析 VB 与 OVB 的表面官能团情况;利用 EVO18 扫描电子显微镜(德国蔡司)观测 VB 与 OVB 的微观形貌;利用 BELSORP-max 全自动多站比表面、微孔和介孔孔隙分析仪(日本拜尔)测定比表面积和孔容。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂浓度对 OVB 吸附性能的影响

在室温下,经不同浓度硝酸分别对 VB 氧化处理 2 h 得到 OVB-N,其对亚甲基蓝的去除率见表 1。

由表 1 可知,随着氧化时硝酸浓度的增加,OVB-N 对亚甲基蓝的去除率呈现先增大后减小的趋势。用 20% 硝酸氧化处理得到的 OVB-N-20% 对亚甲基蓝的去除效果最好,达到 98.6%。原因可能是硝酸的氧化,促进了生物炭中孔和微孔的进一步

表 1 硝酸浓度对 OVB-N 去除亚甲基蓝的影响
Table 1 Effect of concentration of nitric acid on the removal of methylene blue by OVB-N

样品	去除率/%
VB	65.5
OVB-N-5%	73.7
OVB-N-10%	89.1
OVB-N-15%	94.2
OVB-N-20%	98.6
OVB-N-25%	90.5
OVB-N-30%	75.5

形成,增大了生物炭的比表面积。中孔在吸附的过程中主要起通道作用,微孔因与被吸附物质分子的大小属同一数量级则与吸附量的大小有关。当用于氧化的硝酸浓度过大时,中孔和微孔进一步扩大,使得已有的孔淹没在大的孔隙中,造成中孔、微孔减少,比表面积降低,进而其吸附性能有所下降。

2.2 氧化处理时间对 OVB 吸附性能的影响

在室温下,选用浓度为 20% 硝酸和 95% 硫酸分别对 VB 氧化处理,改变氧化时间,得到的 OVB-N 和 OVB-S 对亚甲基蓝的去除率见图 1。

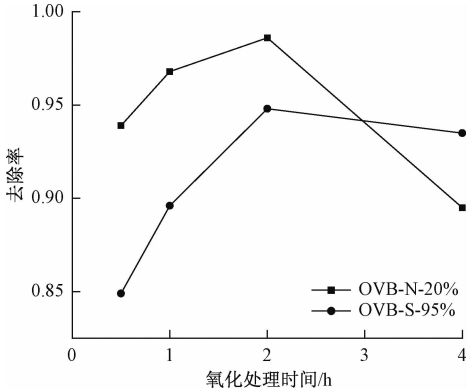


图 1 氧化时间对 OVB-N-20% 和 OVB-S-95% 去除亚甲基蓝的影响

Fig. 1 Effect of oxidation time on the removal of methylene blue by OVB-N-20% and OVB-S-95%

由图 1 可知,两种氧化剂对 VB 进行处理,随氧化处理时间的延长,得到的 OVB-N-20% 和 OVB-S-95% 对亚甲基蓝的去除率均呈现先增大后减小的趋势。原因可能是随着氧化时间的增加,反应不断加深,中孔和微孔不断增加,使得生物炭的吸附能力增强,进而对亚甲基蓝的去除率逐渐增大;但过长的处理时间,使氧化反应进一步加深,中、微孔数量有所减少,导致去除率降低。

2.3 VB 与 OVB 的表征

选择 VB、OVB-N-20%-2 及 OVB-S-95%-2 进行 SEM、红外及比表面积检测,结果如图 2、图 3、表 2 所示。由图 2 可以看出,VB 与 OVB-S-95%-2 的表

面凹凸不平,孔隙分布不规律,大小各异,且数量有限,而 OVB-N-20%-2 的孔隙则较为发达,且相对均匀。

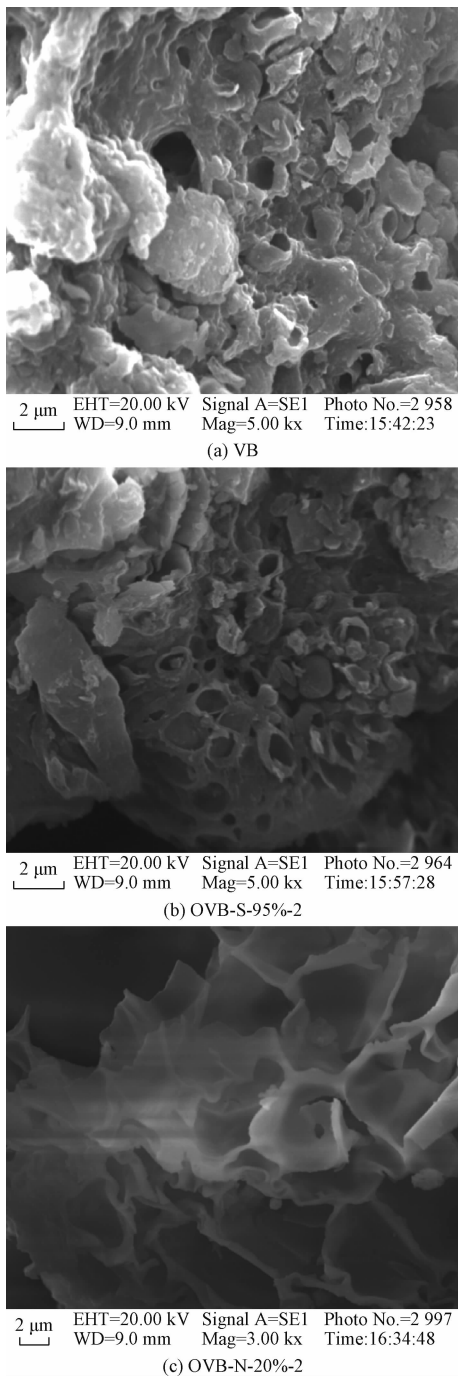


图2 生物炭的SEM谱图
Fig.2 SEM photograph of biochars

表2 生物炭的比表面积(SA)和孔容(TPV)
Table 2 Specific surface area(SA) and total pore volume(TPV) of biochars

样品	SA/(m ² ·g ⁻¹)	TPV/(cm ³ ·g ⁻¹)
VB	8.243	0.019 15
OVB-S-95%-2	9.847	0.236 8
OVB-N-20%-2	10.398	0.027 25

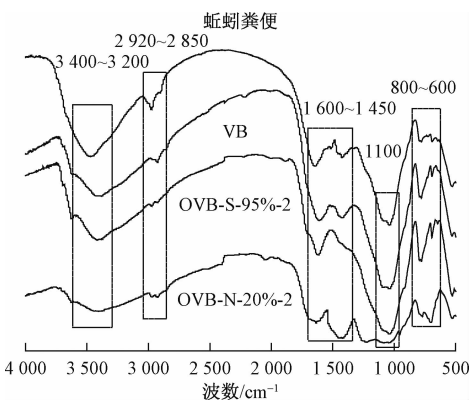


图3 蚯蚓粪便与生物炭的红外谱图
Fig.3 FT-IR spectra of the vermicompost and biochars

图3为蚯蚓粪便、VB、OVB-N-20%-2与OVB-S-95%-2的红外光谱图。可知,蚯蚓粪便和三种生物炭官能团的特征吸收峰位置相近,说明其表面基团种类大致相同。在3400 cm⁻¹附近蚯蚓粪便及三种生物炭均出现吸收峰,表明这四种物质均有醇羟基或酚羟基存在。但经20%硝酸改性的生物炭在此处的吸收峰较弱,说明经硝酸氧化后生物炭表面的一OH有所减少。在2925~2850 cm⁻¹附近,蚯蚓粪便和三种生物炭都出现了较弱的一CH₃、—CH₂和—CH的对称与不对称伸缩振动吸收峰。蚯蚓粪便在1600 cm⁻¹附近有吸收峰(为C=C伸缩振动产生),在800~600 cm⁻¹范围的峰则不太明显(为芳烃的C—H变形振动产生),而VB、OVB-N-20%-2与OVB-S-95%-2在这两个范围的吸收峰均较为明显,推测三种生物炭有芳香结构存在,进而说明蚯蚓粪便经高温热解制得生物炭具有芳香性。四种物质在1100 cm⁻¹附近出现的吸收峰则为C—O—C伸缩振动或Si—O—Si的振动产生,但20%硝酸改性的生物炭此处吸收峰较弱,推测可能在氧化过程中部分C—O发生断裂。

3 结论

氧化处理时,随着氧化剂浓度的增加或氧化时间的延长,OVB对亚甲基蓝的去除率均呈现先增大后减小的趋势。经20%硝酸氧化处理2 h得到的OVB-N-20%-2,其孔隙发达、均匀,比表面积为10.398 m²/g,对亚甲基蓝的去除率为98.6%。由红外谱图可知,VB、OVB-S-95%-2及OVB-N-20%-2官能团的特征吸收峰位置相近,说明其表面基团种类大致相同,且三种生物炭在1600 cm⁻¹附近与800~600 cm⁻¹均有吸收峰,表明蚯蚓粪便经高温热解制备的生物炭已具有芳香性。

参考文献

- 1 常 春, 王胜利, 郭景阳, 等. 不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究. 环境科学学报, 2016; 36(7): 2491—2502
Chang Chun, Wang Shengli, Guo Jingyang, *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of copper ion on biochar with different pyrolysis condition. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016; 36(7): 2491—2502
- 2 陈温福, 张伟明, 孟 军, 等. 生物炭应用技术研究. 中国工程科学, 2011; 13(2): 83—89
Chen Wenfu, Zhang Weiming, Meng Jun, *et al.* Researches on biochar application technology. *Engineering Sciences*, 2011; 13(2): 83—89
- 3 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展. 农业环境科学学报, 2015; 34(8): 1429—1440
Lv Honghong, Gong Yanyan, Tang Jingchun, *et al.* Advances in preparation and applications of biochar and its composites. *Journal of Agro-environment Science*, 2015; 34(8): 1429—1440
- 4 胡立鹃, 吴 峰, 彭善枝, 等. 生物质活性炭的制备及应用进展. 化学通报, 2016; 79(3): 205—212
Hu Lijuan, Wu Feng, Peng Shanzhi, *et al.* Progress in preparation and utilization of biomass-based activated carbons. *Chemistry*, 2016; 79(3): 205—212
- 5 Merzougui Z, Addoun F. Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters. *Desalination*, 2008; 222(1): 394—403
- 6 Li Y H, Lee C W, Gullett B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. *Fuel*, 2003; 82(4): 451—457
- 7 Polo M S, Utrilla J R. Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of Cd(II) and Hg(II) on ozonized activated carbons. *Environmental Science & Technology*, 2002; 36(17): 3850—3854
- 8 Shaarani F W, Hameed B H. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 2011; 169(1—3): 180—185
- 9 蒋旭涛, 迟 杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征. 农业环境科学学报, 2014; 33(9): 1817—1822
Jiang Xutao, Chi Jie. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar. *Journal of Agro-environment Science*, 2014; 33(9): 1817—1822
- 10 薛 嵩, 钱林波, 晏井春, 等. 生物炭携纳米零价铁对溶液中 Cr(VI) 的去除. 环境工程学报, 2016; 10(6): 2895—2901
Xue Song, Qian Linbo, Yan Jingchun, *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous using biochar carried nanoscale zero-valent iron. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016; 10(6): 2895—2901
- 11 王卫文, 丁春生. 氯化铁改性活性炭对二价铅的吸附性能. 净水技术, 2016; 3: 75—79
Wang Weiwen, Ding Chunsheng. Adsorption performance of Pb(II) with activated carbon modified by iron chloride. *Water Purification Technology*, 2016; 3: 75—79
- 12 刘 宇, 周 辉, 于 鹏, 等. 磁性炭基吸附剂的制备及其吸附与再生性能研究. 工业水处理, 2015; 35(1): 48—51
Liu Yu, Zhou Hui, Yu Peng, *et al.* Study on the preparation of magnetic carbon-based adsorbent and its adsorption and regeneration capabilities. *Industrial Water Treatment*, 2015; 35(1): 48—51
- 13 黄 辉, 樊一帆, 张国飞, 等. 磁性活性炭的制备及吸附去除水中甲基橙的研究. 现代化工, 2012; 32(12): 57—60
Huang Hui, Fan Yifan, Zhang Guofei, *et al.* Preparation of magnetic active carbon and its adsorption of methyl orange in aqueous solution. *Modern Chemical Industry*, 2012; 32(12): 57—60
- 14 张 越, 林珈羽, 刘 沅, 等. 改性生物炭对镉离子吸附性能研究. 武汉科技大学学报, 2016; 39(1): 48—52
Zhang Yue, Lin Jiayu, Liu Yuan, *et al.* Adsorption of cadmium ions by chemically modified biochar. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2016; 39(1): 48—52
- 15 Jaramillo J, Gómez-Serrano V, Álvarez P M. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 161(2): 670—676
- 16 刘延湘, 黄 彪, 张 丽. 花生壳生物炭对水中重金属 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 的吸附研究. 科学技术与工程, 2017; 17(13): 81—85
Liu Yanxiang, Huang Biao, Zhang Li. Adsorption of heavy metal Cr^{6+} and Cu^{2+} in aqueous solutions by peanut shell biochar. *Science Technology and Engineering*, 2017; 17(13): 81—85
- 17 季雪琴, 吕 黎, 陈 芬, 等. 秸秆生物炭对有机染料的吸附作用及机制. 环境科学学报, 2016; 36(5): 1648—1654
Ji Xueqin, Lv Li, Chen Fen, *et al.* Sorption properties and mechanisms of organic dyes by straw biochar. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016; 36(5): 1648—1654

Preparation, Oxidation and Characterization of Vermicompost Biochar

GUO Feng-yan¹, SHAO Jun¹, CUI Yan-jie²

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University¹, Tangshan 063000, China;

HAOHUA Engineering Co., Ltd², Beijing 101318, China)

[**Abstract**] Vermicompost was carbonized by slow pyrolysis to produce vermicompost biochar (VB). Then VB were oxidized by different oxidant, such as nitric acid and sulfuric acid. The products were named as oxidized vermicompost biochar (OVB). By SEM and infrared spectra, pore structure and surface functional group of OVB were discussed. The effects of species and concentration of oxidant, oxidation time on adsorption properties of OVB were investigated. The results showed that OVB-N-20%-2 (biochar oxidized by 20% nitric acid for 2 h) had well-developed pore structure and had best effect on removal of methylene blue. Characteristic absorption peaks of VB, OVB-S-95%-2 (biochar oxidized by 95% sulfuric acid for 2 h) and OVB-N-20%-2 were basically similar. Infrared absorption peaks of these biochars at $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ and the range of $800 \sim 600\ \text{cm}^{-1}$ indicated that VB and OVB obtained from vermicompost possessed aromaticity.

[**Key words**] vermicompost biochar preparation oxidation adsorption methylene blue