

热解温度对制备不同类型秸秆生物炭及其吸附去除 Cu^{2+} 的影响

吕贵芬, 陈院华, 杨涛, 李建国*, 谢杰, 胡美容 (江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所, 江西南昌 330200)

摘要 [目的]探讨热解温度对制备不同类型秸秆生物炭及其吸附去除 Cu^{2+} 的影响。[方法]以玉米、水稻、芝麻3类秸秆为原料于400~700℃热解炭化制备生物炭,探讨热解温度对秸秆生物炭的结构官能团、比表面积、孔径分布等结构及理化性质的影响,并评价生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能。[结果]生物炭的pH和比表面积随热解温度的升高而逐渐增大,而产率却逐渐稳定,其中热解温度的变化对水稻和芝麻秸秆生物炭的影响更为明显;此外,生物炭对 Cu^{2+} 的吸附效率与生物炭的种类和热解温度有关,升高热解温度有利于提高生物炭对 Cu^{2+} 的吸附去除率,且水稻和芝麻秸秆生物炭的吸附效率明显高于玉米秸秆生物炭,其中700℃下热解所制备的水稻和芝麻秸秆生物炭对 Cu^{2+} 的去除率可达100%。[结论]该研究可为控制农业环境污染提供科学依据。

关键词 秸秆生物炭;热解温度; Cu^{2+} 吸附去除;理化性质

中图分类号 X705 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)07-0056-03

Effects of the Pyrolysis Temperature on Cu^{2+} Removal Efficiency and Different Kinds of Straw Biochars

LÜ Gui-fen, CHEN Yuan-hua, YANG Tao, LI Jian-guo* et al (Institute of Soil and Fertilizer & Resource and Environment, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang, Jiangxi 330200)

Abstract [Objective] To study the effects of the pyrolysis temperature on Cu^{2+} removal efficiency and different kinds of straw biochars. [Method] Three kinds of raw materials including rice, corn and sesame straw were used to prepare the biochars at the pyrolysis temperatures of 400-700℃ under the nitrogen atmosphere. Effects of the pyrolysis temperature on the structure, physicochemical property and Cu^{2+} removal efficiency of different kinds of straw biochars were investigated. [Result] The results showed that pH and specific area of straw biochars increased while yields of biochars decreased with increasing pyrolysis temperature, and their effects of pyrolysis temperature on rice and sesame series biochar were obvious. The adsorption efficiency of biochar on Cu^{2+} was related to the types and pyrolysis temperature of the straw raw material, and increasing the pyrolysis temperature was helpful to improve the adsorption rate of biochar on Cu^{2+} removal. Moreover, the removal rate of Cu^{2+} on rice and sesame straw biochars were higher than that on corn straw biochar. Among them, the removal rate of Cu^{2+} on rice and sesame biochar prepared at 700℃ can reach to 100%. [Conclusion] The study can provide scientific basis for controlling agricultural environmental pollution.

Key words Straw biochar; Pyrolysis temperature; Adsorption and removal of Cu^{2+} ; Physicochemical property

生物炭是生物质原料在无氧或低氧条件下热解形成的炭,是一种含碳量丰富、性质稳定的物质^[1],具有多孔、容重小、比表面积大、有丰富官能团的特点。同时,由于生物炭所含的多碳芳香族结构很难被微生物降解,它可以降低去除土壤和水中重金属、持久性有机污染物,施入土壤后具有固碳、改良土壤和提高作物产量的作用^[2],因此生物炭的制备及应用研究受到广泛关注。我国是世界上农业废弃物产出最大的国家,年排放量达40亿t,利用各类农业废弃物制备生物炭是控制农业环境污染的重要途径。生物炭具有吸附能力强的特点,不同生物质原料和热解温度制成的生物炭对土壤重金属的吸附效果存在差异^[3],这是由于不同生物质原料和热解温度产生的生物炭表面官能团、孔隙结构和带电量等特性各不相同^[4-6],因而深入研究不同热解温度下采用不同类型生物质原料制备生物炭很有必要。

铜元素作为饲料的重要添加剂,广泛应用于畜禽养殖,畜禽养殖粪便和污水若处理不当就排放于环境,会造成局部地区水体或农田污染,是造成面源污染的主要原因之一^[7]。为此,笔者以 Cu^{2+} 为研究目标,选择水稻秸秆、玉米秸秆、芝麻秸秆3种类型常见的生物质为原料,通过热解法在400~700℃下制备生物炭,对比研究不同种类原料秸秆和不同热

解温度对制备生物炭的结构与物理化学特性变化的影响,并探讨不同种类的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能和作用机理,旨在为控制农业环境污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备和表征 以稻草秸秆、芝麻秸秆、玉米秸秆为原料制备生物炭,将3种生物质在自然条件下风干后放入烘箱烘干,截成1cm左右小段,置于真空气氛管式炉中,通入氮气作为保护气,以5℃/min升温至400、500、600、700℃,并于目标温度下保温3h。在热解温度为400、500、600、700℃下采用稻秸秆(SD)、芝麻秸秆(ZM)、玉米秸秆(YM)所制备的生物炭样品标记分别为SD4、SD5、SD6、SD7、ZM4、ZM5、ZM6、ZM7、YM4、YM5、YM6、YM7。

采用ASAP2020表面及孔径分布测定仪测定生物炭样品的比表面积和孔径分布;采用Magna380型傅里叶红外光谱(FITR)仪测试和分析SD4、SD7、YM4、YM7、ZM4、ZM7 6个样品的红外吸收图谱;样品pH采用UB-7酸度计测定。

1.2 Cu^{2+} 的吸附评价试验 Cu^{2+} 用五水合硫酸铜与去离子水配制而成。准确称取一定量的生物炭放入锥形瓶中,加入一定容量的 CuSO_4 溶液,以100r/min振荡,振荡一定时间后过滤。 Cu^{2+} 浓度采用PE900T原子分光光度计分析。重金属去除率 R 表示:

$$R = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100\%$$

式中, C_0 和 C_t 分别是溶液中重金属的初始浓度和在 t 时刻的浓度。

基金项目 江西省科技支撑项目(20151BBF60033);江西省农业科学院青年基金项目(2014CQN006);江西省重点研发计划项目(2016ACF60023)。

作者简介 吕贵芬(1980—),女,河北邢台人,副研究员,博士,从事农业环境修复研究。*通讯作者,研究员,从事农业环境修复研究。

收稿日期 2017-01-11

2 结果与分析

2.1 生物炭的产率 由表 1 可知, 秸秆种类和热解温度的变化对生物炭产率有较大影响, 具体表现为随着热解温度的升高, 生物炭产率均逐渐降低, 其中 ZM 生物炭产率随热解温度变化的最为明显, 而 YM、SD 生物炭产率变化趋势基本一致。400 °C 下 YM、SD、ZM 生物炭产率分别为 41.8%、42.9% 和 33.8%, 热解温度上升至 700 °C 生物炭产率分别下降 11.8 百分点、13.2 百分点和 9.3 百分点, 在 400 ~ 500 °C 时产率均下降明显。不同原料所制备生物炭产率随热解温度的变化而不同, 主要是由于原料组成有所不同, 秸秆原料生物质的主要成分是纤维素、半纤维素、木质素、水分和无机成分等^[8], 炭化温度逐渐升高会使生物质内部热解加剧, 使生物质的分子间、分子内化学键断裂, 热解过程中产生气体、有机液体等物质, 其中纤维素、半纤维素分解温度为 200 ~ 260 °C, 木质素的分解温度为 280 ~ 500 °C, 随着热解温度的升高, 原材料热解趋于完全, 因此产率变化逐渐稳定。

表 1 不同热解温度下不同秸秆生物炭产率

Table 1 Yields of different straw materials biochars under different pyrolysis temperature

热解温度 Pyrolysis temperature//°C	生物炭产率 Yield of biochars//%		
	YM	SD	ZM
400	41.8	42.9	33.8
500	36.2	36.5	30.7
600	34.2	34.9	28.1
700	30.0	29.7	24.5

2.2 生物炭的 pH 由表 2 可知, 生物炭的 pH 均大于 7.00, 呈碱性。随着热解温度的升高, 生物炭的 pH 呈逐渐上升趋势,

其中 SD 生物炭的 pH 最高, 600、700 °C 下 pH 均达 10.18, 其次是 YM 生物炭, 而 ZM 生物炭的 pH 600 °C 下为 9.40。一般认为, 生物炭的 pH 与灰分含量一致, 灰分是生物炭的无机组成部分, 随着热解温度的升高, 生物炭分子间、分子内化学键断裂, 进而形成金属硫酸盐及硅酸盐等难析出物质, 从而导致 pH 的升高^[9-10]; 其次生物炭热解过程中形成的一些酸性物质随着温度的升高会逐渐挥发, pH 相应有所增加。

表 2 不同热解温度下不同秸秆生物炭的 pH

Table 2 pH of different straw materials biochars under different pyrolysis temperature

热解温度 Pyrolysis temperature//°C	pH		
	YM	SD	ZM
400	8.80	9.53	9.30
500	9.36	10.05	9.31
600	9.52	10.18	9.40
700	9.88	10.18	9.42

2.3 生物炭的比表面积和孔结构 从图 1 可见, 不同热解温度下不同秸秆生物炭的比表面积和平均孔径差异明显。生物炭的平均孔径均随热解温度的升高而逐渐减小, 比表面积均随热解温度的升高而逐渐升高。这是由于随着温度升高, 生物炭的孔隙结构逐渐发育, 微孔逐渐增多, 孔隙度增大, 平均孔径逐渐减小, 而比表面积逐渐增大。其中, ZM 生物炭的平均孔径随温度变化最为明显, 在 400 °C 时最大, 达 210 nm 左右, 但温度升高到 500 °C, 平均孔径下降明显, 仅有 40 nm 左右; 对于比表面积而言, SD 生物炭和 ZM 生物炭的比表面积随温度变化较为明显, 700 °C 下比表面积相对较大, 分别达 36.3、21.4 m^2/g 。

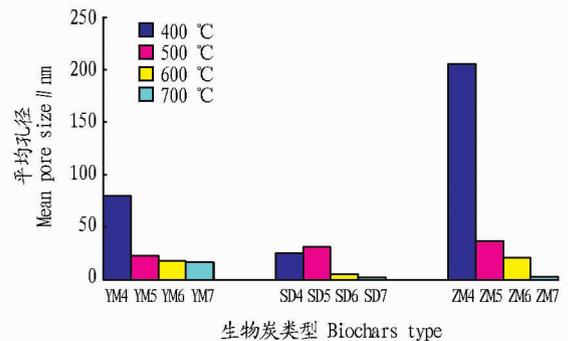
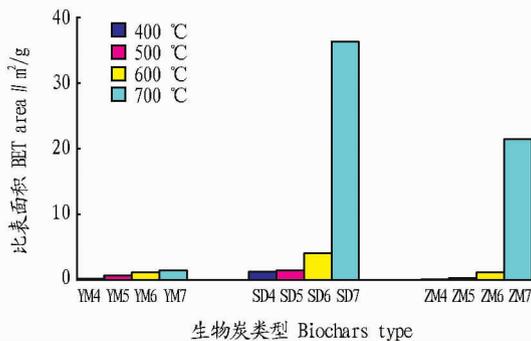


图 1 不同秸秆生物炭的比表面积和平均孔径

Fig. 1 Specific surface area and mean pore size of different straw materials biochars

2.4 生物炭的红外光谱 从图 2 可见, 不同秸秆生物炭的表面含氧官能团种类差别不大, 所含含氧官能团强度略有差别, 其中波数 3 800 ~ 3 200 cm^{-1} 的吸收峰为 -OH 的伸缩振动产生, 波数 1 670 cm^{-1} 附近的吸收峰是羰基的伸缩振动产生, 1 460 cm^{-1} 附近的峰是苯环上的 C=C 伸缩振动产生的; 在指纹区, 1 120 cm^{-1} 左右是醚类的 C-O 的伸缩振动峰。上述官能团吸收峰均为生物炭所含的多碳芳香族结构的特征吸收峰。

对比同种生物炭在 400 和 700 °C 的 FTIR 变化, 各样品的特征吸收峰基本相同, 表明其表面基团种类大致相同, 但

对于波数 3 800 ~ 3 200 cm^{-1} 的吸收峰, ZM7 相比 ZM4 的吸收峰减弱, 说明具有该区域特征峰的官能团发生反应逐步分解, 随热解温度的升高烷基基团逐渐减少, 生物炭的芳香化程度逐渐升高。

2.5 生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能 使用原子吸收分光光度计评价不同原料秸秆在 400 ~ 700 °C 下热解制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能, 试验中 Cu^{2+} 的初始浓度为 28.8 mg/L 。从图 3 可以看出, 整体而言, SD、ZM 生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能较好, 二者对 Cu^{2+} 的吸附去除率均在 80% 以上, 其中 SD7 和 ZM7 对 Cu^{2+} 的去除率高达 100%。YM 生物炭的吸附性能相

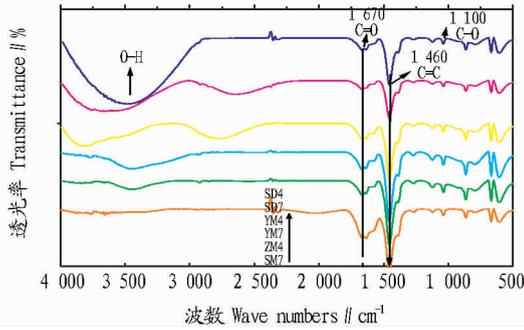


图2 不同秸秆生物炭的红外光谱

Fig.2 IR spectra of different straw materials biochars

对较差,对 Cu^{2+} 的去除率为 73.2% ~ 87.6%。

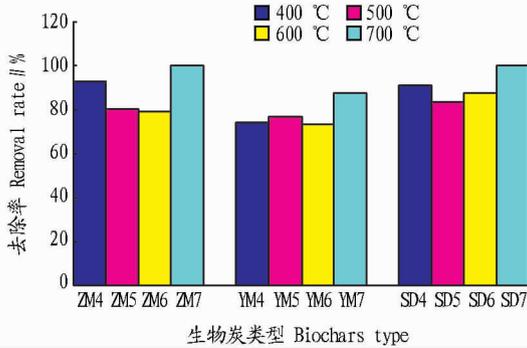


图3 不同热解温度下不同秸秆生物炭对 Cu^{2+} 的去除率

Fig.3 Removal rate of Cu^{2+} on different straw materials biochars at different pyrolysis temperature

生物炭吸附重金属的机制比较复杂,大体有4种作用,即pH作用、离子交换、螯合作用和吸附作用^[11],生物炭对重金属离子主要依靠表面吸附作用,生物炭具有较大的比表面积和较高的表面能,有结合重金属离子的强烈倾向。结合上述生物炭的结构表征数据可知,高温热解时SD7和ZM7的比表面积相对较大,4种吸附作用同时存在,且以吸附作用为主,故对 Cu^{2+} 去除效率较高;而其他生物炭比表面积较小,对 Cu^{2+} 去除效率主要为pH作用、离子交换、螯合作用3种作

用,相对吸附效率降低。

3 结论

以玉米、芝麻、水稻秸秆为原料在 400 ~ 700 °C 下热解炭化制备生物炭,对比考察了不同原料种类和不同热解温度下对生物炭结构性能的影响,结果表明,生物炭的 pH 呈碱性,且随炭化温度的升高而增大,比表面积也随炭化温度的升高而升高。在上述3类生物炭中,水稻、芝麻秸秆生物炭对 Cu^{2+} 的去除效率整体高于玉米生物炭,均保持在 80% 以上,其中比表面积和孔径结构相对发达的SD7和ZM7对 Cu^{2+} 的去除效率高达 100%,其生物炭对 Cu^{2+} 的去除作用主要是以吸附作用为主。

参考文献

- JIANG J, XU R K. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated ultisol: Evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization [J]. *Bioresource technology*, 2013, 133: 537 - 545.
- MANYÀ J J. Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs [J]. *Environmental science & technology*, 2012, 46(15): 7939 - 7954.
- LIU Z, ZHANG F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass [J]. *Journal of hazardous materials*, 2009, 167(1/2/3): 933 - 939.
- CANTRELL K B, HUNT P G, UCHIMIYA M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar [J]. *Bioresource technology*, 2012, 107(2): 419 - 428.
- SUN K, RO K, GUO M, et al. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars [J]. *Bioresource technology*, 2011, 102(10): 5757 - 5763.
- AL-WABEL M L, AL-OMRAN A, EL-NAGGAR A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. *Bioresource technology*, 2013, 131(3): 374 - 379.
- TANG X C, CHEN J L. Cu^{2+} adsorption characteristic of biochar and its influential factor [J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2014, 42(5): 1467 - 1470.
- 卢信, 罗佳, 高岩, 等. 畜禽养殖废水中抗生素和重金属的污染效应及其修复研究进展 [J]. *江苏农业学报* 2014(3): 671 - 681.
- 唐丽荣, 黄彪, 廖益强, 等. 纤维素热解反应研究进展 [J]. *广州化工*, 2009, 37(9): 8 - 10.
- 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 等. 花生壳和松木屑制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附研究 [J]. *生态环境学报*, 2016, 25(3): 523 - 530.
- 林雪原, 荆延德, 巩晨, 等. 生物炭吸附重金属的研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(5): 83 - 87.
- 王洪梅, 卢文喜, 辛光, 等. 灰色聚类法在地表水水质评价中的应用 [J]. *节水灌溉*, 2007(5): 20 - 22.
- 王艳琼, 白秀琴. 基于 BP 神经网络模型的水质评价及预测 [J]. *武汉工业学院学报*, 2007, 26(1): 64 - 67.
- 陈兴, 程吉林, 刘芳. BP 神经网络用于水质评价的参数确定 [J]. *水利与建筑工程学报*, 2007, 5(1): 12 - 15.
- 曾永, 樊引琴, 王丽伟, 等. 水质模糊综合评价法与单因子指数评价法比较 [J]. *人民黄河*, 2007, 29(2): 45.
- 沃飞, 陈效民, 吴华山, 等. 灰色聚类法对太湖地区农村地下水水质的评价 [J]. *安全与环境学报*, 2006, 6(4): 38 - 41.
- 徐健, 吴玮, 黄天寅, 等. 改进的模糊综合评价法在同里古镇水质评价中的应用 [J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(2): 143 - 149.
- 徐兵兵, 张妙仙, 王肖肖. 改进的模糊层次分析法在南苕溪临安段水质评价中的应用 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(9): 2066 - 2072.
- 申剑, 史淑娟, 周扬, 等. 基于改进灰色关联分析法的丹江口流域地表水环境质量评价 [J]. *中国环境监测*, 2014, 30(5): 41 - 46.
- 卢文喜, 祝廷成. 应用人工神经网络评价长春南湖水的营养状态 [J]. *地理科学*, 1999, 19(5): 462 - 465.
- 张欣莉, 丁晶, 李祚泳, 等. 投影寻踪新算法在水质评价模型中的应用 [J]. *中国环境科学*, 2000, 20(2): 187 - 189.
- 付新峰, 谷晓伟, 刘晓岩, 等. 乌梁素海生态功能定位初步分析 [J]. *人民黄河*, 2008, 30(10): 61 - 62.
- 管延海, 李强, 柴成繁. 模糊数学方法在天津市地下水水质评价中的应用 [J]. *地下水*, 2008, 30(2): 27 - 28.
- 周惠成, 董四辉. 基于投影寻踪的水质评价模型 [J]. *水文*, 2005, 25(4): 14 - 17.
- 汪明武, 金菊良, 李丽. 基于实码加速遗传算法的投影寻踪方法在砂土液化势评价中的应用 [J]. *岩石力学与工程学报*, 2004, 23(4): 643.
- 杨晓华, 杨志峰, 郗建强. 水质综合评价的遗传投影寻踪插值模型 [J]. *环境工程*, 2004, 22(3): 69 - 71.

(上接第 55 页)