

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201706005

引文格式: 许冬倩. 玉米秸秆生物炭制备及结构特性分析 [J]. 广西植物, 2018, 38(9): 1125-1135

XU DQ. Preparation biochar of corn stover and structural characteristics analysis [J]. *Guihaia*, 2018, 38(9): 1125-1135

玉米秸秆生物炭制备及结构特性分析

许冬倩*

(河北经贸大学 生物科学与工程学院, 石家庄 050061)

摘要: 为了高效、经济、环保地解决华北平原地区玉米秸秆处置问题并寻求有效途径,该研究以玉米秸秆为原料,采用限氧裂解法在不同温度(200、300、400、500 °C)下制备生物炭,并对生物炭的热解动力学、结构形貌、元素组成、比表面积、孔径分布、官能团等理化特征进行了分析表征。结果表明:不同裂解温度制备的生物炭具有不同的差热曲线,其官能团的组成也存在差异,这说明了样品中不同生物物质的热解反应过程。随着热解温度的升高,生物炭产率、氢和氧含量下降,同时 H/C 和 (O+N)/C 比值也降低,而碳和氮含量却升高,说明生物炭芳香性增强,亲水性和极性减弱,性质趋于稳定。生物炭热重曲线和差热曲线分为三个过程,热解温度高时失重比例低,曲线趋向平缓。生物炭的比表面积、微孔比表面积、中孔体积和微孔体积随着热解温度的升高而增大,但最可几孔径却减小,吸附能力增强。综上所述,400 °C 的温度制备生物炭,其产率相对较高、结构最稳定、吸附性能最佳,有助于最大程序的利用农业废弃物资源、降低耗能,提高农产品附加值。

关键词: 玉米秸秆, 生物炭, 限氧裂解, 结构

中图分类号: Q946, S38 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2018)09-1125-11

Preparation biochar of corn stover and structural characteristics analysis

XU Dongqian*

(School of Biology Science and Engineering, Hebei University of Economics and Business, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: Biochar is rich in carbon, which can reduce carbon emissions greatly by carbon sequestration, and play a significant role in controlling the diffusion of pollutants and promoting plant growth. Biochar, as a by-product of a variety of agricultural waste, such as corn stove, can increase the added value of agricultural products and increase agricultural income. To resolve the problem of the processing and utilization of corn stalk in North China in a high efficient, economic and environment-friendly way, in this study, a series of biochars were made from corn stove under different temperatures (200, 300, 400, 500 °C) using oxygen-limited pyrolysis method. The pyrolysis kinetics, structure, morphology, element composition, specific surface area, pore dimeter distribution and surface functional groups were analyzed thor-

收稿日期: 2018-01-25

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2016269) [Supported by Science and Technology Research Program of Hebei Higher Education Institutions(QN2016269)]。

作者简介: 许冬倩(1978-),女,河北保定人,博士,副教授,从事植物基因工程和农业植物废弃物资源化利用,(E-mail)winterian@126.com。

*通信作者

oroughly and systematically by according methods, respectively. The results showed the biochars prepared under different pyrolysis temperatures possessed differential pyrolysis kinetics and distinct surface functional groups, which meant the pyrolysis process of different biomasses. With the heating-up process of pyrolysis, the yield, contents of nitrogen and carbon decreased, but the hydrogen and oxygen increased; meanwhile, the ratios of H/C and (O+N)/C decreased, which meant the decreasing of hydrophilicity and polarity and the increasing of aromaticity and stability. Thermogravimetric curve and differential thermal curve included three processes respectively. When the pyrolysis temperature was high, the weight loss ratio was low and the curve tended to be gentle. The specific surface area, micropore specific surface, medium pore volume, micropore volume increased with the elevation of pyrolysis temperature, but the most probable aperture decreased; moreover, adsorption capacity enhanced. In conclusion, the biochars could be prepared under 400 °C with a relative high yield and the most stable structure and the best adsorption performance could be obtained.

Key words: corn stover, biochars, oxygen-limited pyrolysis, structure

生物炭是生物质在缺氧或无氧及较低温度条件下(一般<700 °C),燃烧掉其中的油和气,其余成分裂解制成的性质稳定的富碳固体(盖霞普等,2015)。生物炭在温室气体控制、土壤改良及土壤污染控制中的作用逐渐引起关注(韩玮等,2016)。与玉米秸秆原材料相比,生物炭具有较强的化学和生物稳定性,将生物炭添加到土壤中,相当于把碳固封于土壤,由此减少温室气体排放,减缓全球气候变暖(武爱莲等,2016;李飞跃等,2013)。添加生物炭施入土壤后,在长时期水土交互作用下,营养与矿质元素会有一定程度的释放,并能提高土壤对营养元素的截留作用,促进农作物和有益微生物的生长,改善土壤持水性。李露等(2015)研究表明,在施加氮肥同时添加 20 t·hm⁻²小麦秸秆生物炭下,水稻增产 21.6%。生物炭能够显著地提高酸性土壤的 pH 值,增加土壤肥力(赵牧秋等,2014;韩光明,2013;陈心想等,2013),尤其是对于改善低肥力土壤效果更加显著(刘祥宏,2013;张晗芝,2011)。此外,土壤添加生物炭既能减弱农药等污染物向周围扩散,向底部更深处渗漏,又能减少植物对农药的吸收及农药在蚯蚓体内的累积(关连珠等,2013;刘卉等,2016;陈再明等,2013;周志红等,2011)。

生产制备生物炭的原料包括玉米秸秆、小麦秸秆、各种草、木屑、畜禽粪质等生物质废料,其中玉米秸秆产量丰富且可再生,是制备生物炭的优质原料之一(张璐等,2015;李明等,2015)。华北平原为我国传统玉米主产区,玉米秸秆资源丰富,

但玉米秸秆无害化处理一直是难以彻底解决的问题。据粗略估算,2015 年河北、河南、山东和山西四省玉米秸秆总产量达 14 833.35 万 t,这些秸秆除部分直接还田外,大部分直接燃用或废弃,未得到很好的资源化利用,且时有私自焚烧现象发生,除对环境造成很大压力外,也干扰航空信号,影响飞行安全(李江遐等,2015;兰宇等,2015;王帅等,2016)。因此,寻找玉米秸秆资源化利用的新方法一直是研究所关注的热点,其中将其转化为生物炭是一种可行的、经济有效的利用方式(李荣华等,2009;孟军和陈温福,2013;刘玉学等,2013)。本研究利用华北平原地区广泛存在的玉米秸秆为材料,通过较低温度下限氧裂解法制备生物炭并对其性质进行比较分析,分析制备温度对生物炭特性的影响,为降低生物炭制备温度和提高产品经济性能提供理论依据和技术支持,期望能为环境友好、低耗能、高收益地解决华北平原地区玉米秸秆处置问题寻求有效途径。

1 材料与方法

1.1 材料

选择石家庄周边玉米秸秆为原料,经水洗 6 次去除表面黏附物及灰尘和初步风干后,在 70~80 °C 烘箱中过夜干燥、粉碎。称取 20 g 玉米秸秆于坩埚中,盖上盖子,分别置于 200、300、400 和 500 °C 的程序控温马弗炉中炭化 6 h,经冷却至室温后取出,制得的炭化产物,用 200 mL 1 mol·L⁻¹的

HCl 溶液处理炭化产物 12 h, 去除灰分, 过滤, 用蒸馏水洗至中性后, 于 70~80 °C 下过夜烘干, 称重, 计算产率。另取部分炭化产物过 100 目 (0.154 mm) 筛子, 装于棕色瓶中, 用于结构表征分析。

1.2 生物炭特性分析方法

用热重分析仪对生物炭进行热重分析, 样品用量为 5~10 mg, 温度范围为室温至 600 °C, 氮气升温速度为 10 °C · min⁻¹, 流量为 120 mL · min⁻¹。差热分析采用石英砂作为参比, 利用差热分析仪分析生物炭在 0~400 °C 的吸热和放热情况。用 CHN 元素分析仪测定不同温度制备的生物炭 (RC200-RC400) 中 C、H、N 元素的百分含量。用比表面积与孔径分析测定仪测定比表面积和孔径分布。孔体积 (2.0~61.7 nm) 和最可几孔径采用 BJH 法计算氮气吸附数据算得, 比表面积采用 BET 多点法计算 ($P/P_0=0.04\sim0.32$), 微孔体积和比表面积采用 T-Plot 法测定 (陈再明等, 2013)。用傅里叶红外光谱仪测定生物炭的红外光谱, 生物炭样品与 KBr 1:2 000 混和, 压片制样, 扫描波数范围 4 000~500 cm⁻¹, 分辨率 1.0 cm⁻¹, 扫描 64 次累加。取约 10 mg 生物炭固定在扫描电镜的样品台上, 观察样品的形状、大小、表面特征等。

2 结果与分析

2.1 生物炭产率的分析

不同温度下制备生物炭, 其产率不同, 在较低的热解温度下原材料不能完全热解, 所以炭产率较高, 随着热解温度的升高, 热解趋于完全, 产率降低。不同热解温度下炭产率变化如图 1 所示, 在 200、300、400、500 °C 条件下产率分别为 63%、25%、14%、5%。从图 1 可以看出, 200~300 °C 产率下降 60.3%, 300~400 °C 产率下降 44%, 400~500 °C 产率下降 64.3%, 表明随着热解温度升高, 产率降低, 前期降低显著, 后期平稳。

2.2 热重分析和差热分析

从热重曲线可以看出, 生物炭失重过程大致分三个阶段。第一阶段为室温至 100、200 和 300 °C 生物炭失重比例为 5.143% 和 6.962% (图 2:a, b), 但 400 °C 生物炭在 200 °C 内失重不明显 (图 2:

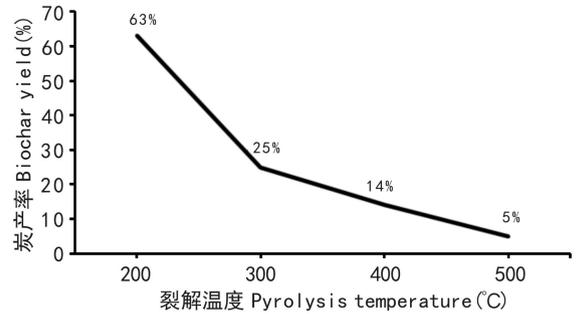


图 1 生物炭产率随温度变化趋势图

Fig. 1 Change curves of biochar yield with pyrolysis temperature

c)。第二个阶段温度在 100~250 °C 之间 (图 2:a), 此阶段失重比例偏低。第三个阶段为 250~600 °C, 生物炭明显失重。第二、第三阶段两者失重分别为 53.16% 和 24.36%。0~600 °C 和 200 °C 生物炭总失重比例都显著高于 300 °C 生物炭 (58.31%), 300 °C 为 31.31%, 400 °C 生物炭在 250~600 °C 失重明显但总失重比例显著低于另外两种样品 (仅 15.37%) (图 2:c)。这说明该样品在此温度范围内, 性质稳定, 转化率相对较低。

从差热分析曲线来看, 生物炭热裂解过程分为三个阶段。第一阶段为室温至 250 °C 之间, 此阶段样品温度低于参比物, 样品吸收热量, 并在 130 °C 左右出现吸收峰, 表明这个阶段样品可能发生物理或化学反应, 根据该反应发生的温度, 分析应为样品中剩余的自由水蒸发而发生的气化反应, 此阶段对应样品第一、第二阶段的失重。第二阶段为 250~400 °C, 生物炭温度高于对照, 样品放出热量, 到 400 °C 时出现放热峰, 放出大量热量, 是因为在这个温度范围内半纤维素和纤维素的热裂解, 造成曲线迅速上升, 热解反应速率升高, 放热量增大。250~400 °C 的热裂解过程与此阶段生物炭的明显失重相关 (图 3:a, b)。第三阶段为 400 °C 之后, 为木质素的热裂解过程, 木质素由于结构复杂, 热解温度和放热峰均滞后于半纤维素和纤维素, 将出现在 400 °C 之后。400 °C 生物炭的差热分析曲线与 200 °C 和 300 °C 的存在较大差异, 在 50~400 °C 温度范围内变化平稳, 且无明显的放热过程, 这与其平稳且较低

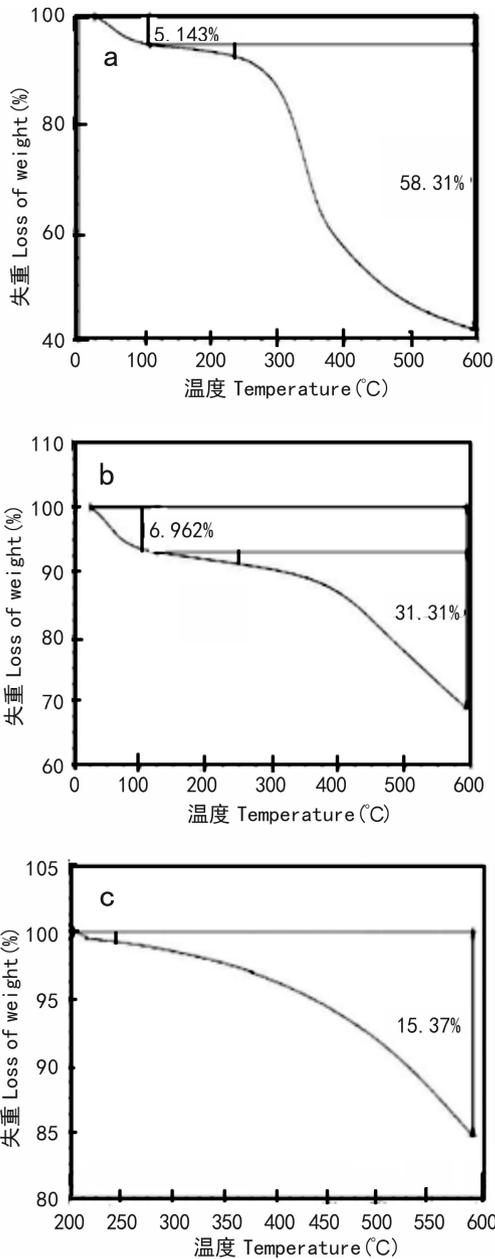


图2 200、300和400 °C生物炭样品热重曲线
Fig. 2 Thermogravimetric curves of biochars prepared under 200, 300 and 400 °C

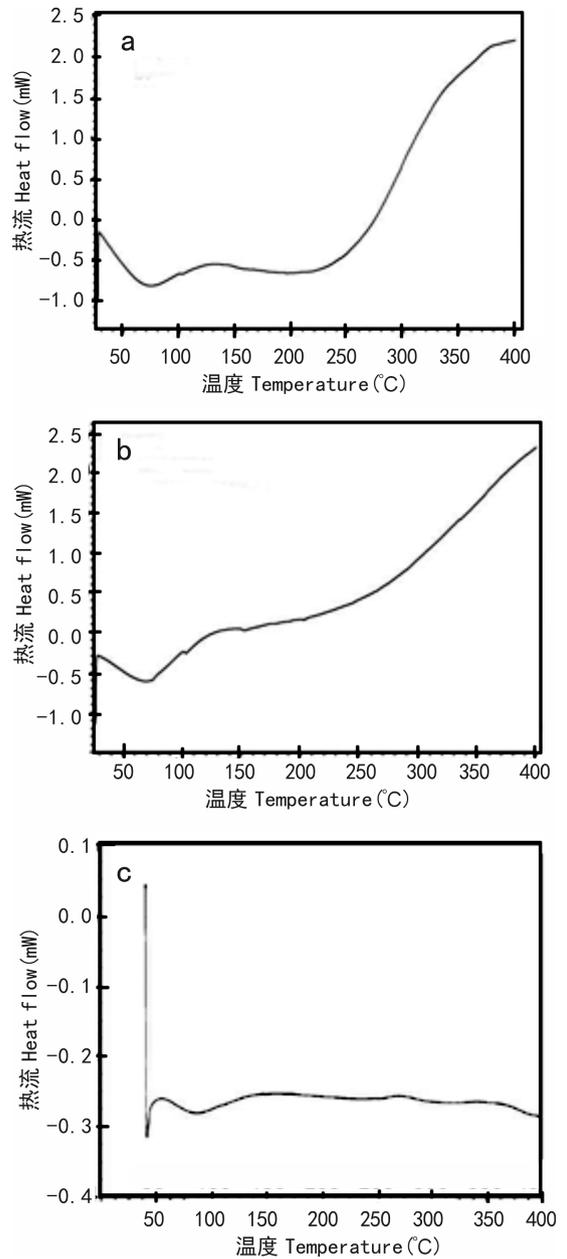


图3 200、300和400 °C生物炭差热曲线
Fig. 3 Differential thermal curves of different biochars prepared under 200, 300 and 400 °C

的失重比例相对应,表明其生物质热解比较完全,内部挥发分含量低,热稳定性高(图3:c)。

2.3 生物炭的红外光谱分析

从红外图谱(图4)可以看出,3种生物炭在 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处均有一个幅度较宽的吸收峰,该峰来自于酚羟基或者醇羟基的伸缩振动,说明酚类

物质的存在。 2900 cm^{-1} 和 2836 cm^{-1} 处分别为脂肪性 CH_2 的非对称性和对称性的C-H振动吸收峰,随温度升高吸收强度逐渐减小,即随温度升高生物炭脂肪性烷基基团丢失,烷基链趋向芳构化。 1610 cm^{-1} 处为芳香环C=C和C=O的伸缩振动峰, 1390 cm^{-1} 处吸收峰为芳香性O-H的振动,随温度升高这

些吸收峰逐渐增强,表明其芳香化程度增强。1 710 cm^{-1} 左右为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,1 170 cm^{-1} 和1 090 cm^{-1} 处为于醇、醚、酯类的含氧官能团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的振动吸收峰,这些谱峰随裂解温度升高消失,说明高温导致生物质发生键断裂,含氧官能团大量分解。此外,样品在 790 cm^{-1} 处的吸收峰对应芳香环 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动,说明单一环和多环化合物的存在,并随裂解温度升高吸收峰增强。

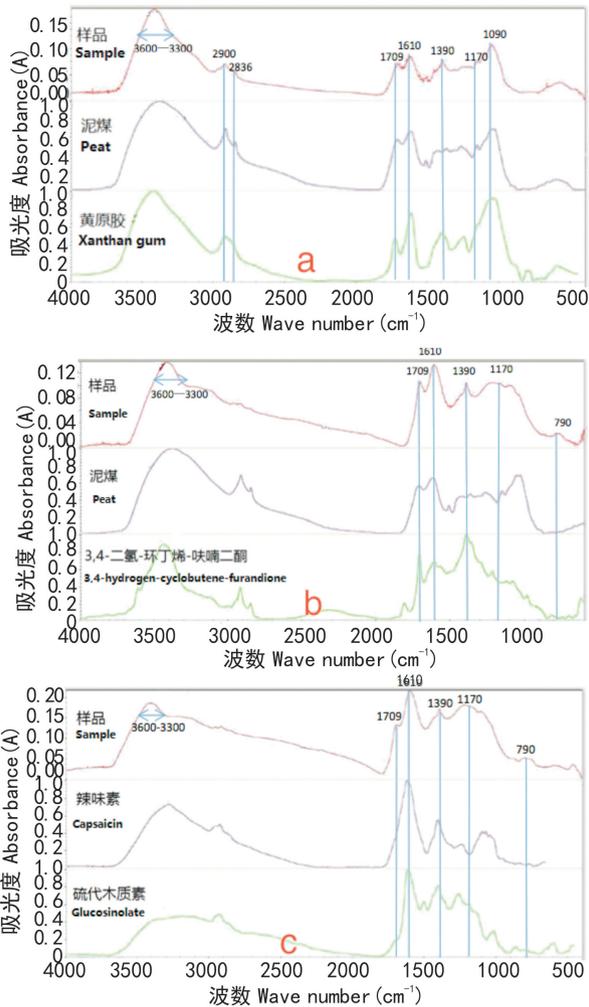


图4 200、300和400 °C生物炭样品红外光谱图和匹配图
Fig. 4 Infrared spectroscopy and matching graphs of different biochars prepared under 200, 300 and 400 °C

2.4 元素分析

从表1可以看出,生物炭中的碳含量最高,并且随裂解温度升高而增加,其次分别为氧、氢和氮,这三种元素含量百分比则随裂解温度升高而

降低,与高温时炭中较弱的化学键断裂有关。氮含量最低,其含量随裂解温度升高有所增加。 H/C 和 $(\text{O}+\text{N})/\text{C}$ 也随裂解温度升高而降低,已知 H/C 和 $(\text{O}+\text{N})/\text{C}$ 原子比可用于表示生物炭的芳香性和极性的大小, H/C 越小则芳香性越高,裂解温度提高时生物炭变得越来越碳质化,结构越稳定。

2.5 比表面积和孔径分布

从表2可以看出,不同温度制备的生物炭的比表面积和孔径分布差异明显,热解温度从200 °C升高到400 °C时,生物炭的比表面积从 $2.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $101.07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,增加了46倍,导致比表面积增大的原因在于孔径大量开放,含氧有机质在炭化过程中发生氧化反应而造成碳元素的蚀刻从而发育出孔结构以及气体产物的析出形成孔径,比表面积增大;最可几孔径则从4.13 nm降低到了2.12 nm,说明裂解温度影响孔径的大小,温度越高,孔径越小;中孔体积则显著增大,微孔比表面积和微孔体积从无到有迅速升高,说明400 °C高温导致生物炭中微孔($<2 \text{ nm}$)的形成,生物炭孔隙组成更加丰富。

由图5可知,200 °C生物炭(图5:a)在低相对压力区不存在拐点,曲线上升缓慢,后半段急剧上升,说明吸附剂和介质之间的相互作用极弱,生物炭无微孔或者微孔很少,所以吸附量极低,但在分压0.9处出现滞后环,且在1.0处闭合,说明吸附剂在介孔或者大孔中发生了吸附剂的毛细凝聚。与200 °C生物炭不同,300 °C生物炭吸附量显著提高,低相对压力区存在拐点,代表大致上形成单层分散,存在滞后环,且滞后环闭合的压力区提前至0.6,说明介孔小于200 °C样品(图5:b)。400 °C生物炭吸附量则进一步大幅提高,低相对压力区等温线斜率大,曲线上升迅速,随着压力增大,吸附量很快达到极限值,曲线趋于平缓,说明吸附介质和吸附剂之间具有很强的吸附性能,这种吸附能力一般是由微孔介导的,这说明400 °C样品中微孔数量的增多(图5:c)。

从图6可以看出,200 °C和300 °C生物炭孔径分布曲线在2~3 nm处有单一峰,孔体积分别为 $0.01 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.024 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (图6:a,b),小于2 nm的孔径数量和体积几乎可以忽略。裂解温度400 °C

表 1 不同裂解温度的生物炭元素含量的测定

Table 1 Determinant for element contents of biochars prepared under different phrolysis temperatures

炭化温度 Pyrolysis temperature ($^{\circ}\text{C}$)	氮 N (%)	碳 C (%)	氢 H (%)	氧 O (%)	氢/碳 H/C	(氧+氮)/碳 (O+N)/C
200	1.11	50.28	4.85	34.6	0.096 46	0.710 223
300	1.97	58.37	2.59	24.97	0.044 372	0.461 538
400	2.27	64.49	2.86	18.78	0.044 348	0.326 407

表 2 不同炭化温度制备的生物炭的比表面积和孔径相关值

Table 2 Values of specific surface area and pore diameter of biochars under different phrolysis temperatures

炭化温度 Pyrolysis temperature ($^{\circ}\text{C}$)	比表面积 Specific surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔比表面积 Micropore specific surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔体积 Medium pore volumn ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积 Micropore volume ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	最可几孔径 The most probable volume aperture (nm)
200	2.211 5c	0	0.013 2c	0	4.13a
300	13.777 9b	0	0.031 4b	0	2.60b
400	107.010 3a	60.82	0.074 8a	0.028 0	2.12b

注: 不同小写字母表示在 0.05 水平上存在显著性差异。

Note: Different letters indicate significant differences at the level of 0.05.

生物炭, 在小于 2 nm 处存在孔径的单一峰(图 6: c), 该峰为微孔的分布, 孔体积达 $0.065 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 400 $^{\circ}\text{C}$ 生物炭微孔数量增多。

2.6 生物炭扫描电镜分析

从图 7 可以看出, 相同的放大倍数下, 不同的温度制备的生物炭结构差异较大。裂解温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 生物质依然保持原有的骨架结构, 孔隙基本未通(图 7: a); 300 $^{\circ}\text{C}$ 时呈碎片状, 由于生物质被分解, 挥发分释放, 表面孔状结构开始形成, 但数量较少(箭头所示处)(图 7: b); 400 $^{\circ}\text{C}$ 生物炭出现片层状结构, 由于挥发分的大量释放导致内压升高, 形成的孔隙增多(图 7: c, 箭头所示处)。

3 讨论

3.1 关于裂解温度

玉米秸秆制备生物炭的产率随温度的升高而降低, 尤其是在 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 时下降趋势极为明显。

这个温度范围内, 大量纤维素和半纤维素首先发生热解呈现快速失重过程, 木质素由于结构复杂, 热稳定性高, 因此热解温度高。玉米秸秆属于软质秸秆, 其主要成分为纤维素和半纤维素, 木质素含量较低。在 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 的热解条件下, 纤维素与半纤维素的大量分解导致了生物炭产率的急剧下降, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 大量的纤维素、半纤维素已基本分解完, 只有木质素缓慢热解。因此, 400 $^{\circ}\text{C}$ 后的产率变化较小。

本研究所用的玉米秸秆与文献报道的花生壳、棉花秸秆、木材和牧草等都表现为裂解温度影响生物炭产率, 温度越高, 产率越低, 转化率越高。转化率为原料失重与原料重量的百分比, 转化率与产率相对应, 两者之和为 100%。裂解温度越高, 生物质热解反应更加充分, 生物质在炭化过程中产生的气体和焦油总含量增多或是加剧了生物炭的二次分解, 从而导致生物炭产率的下降(于晓娜等, 2017)。

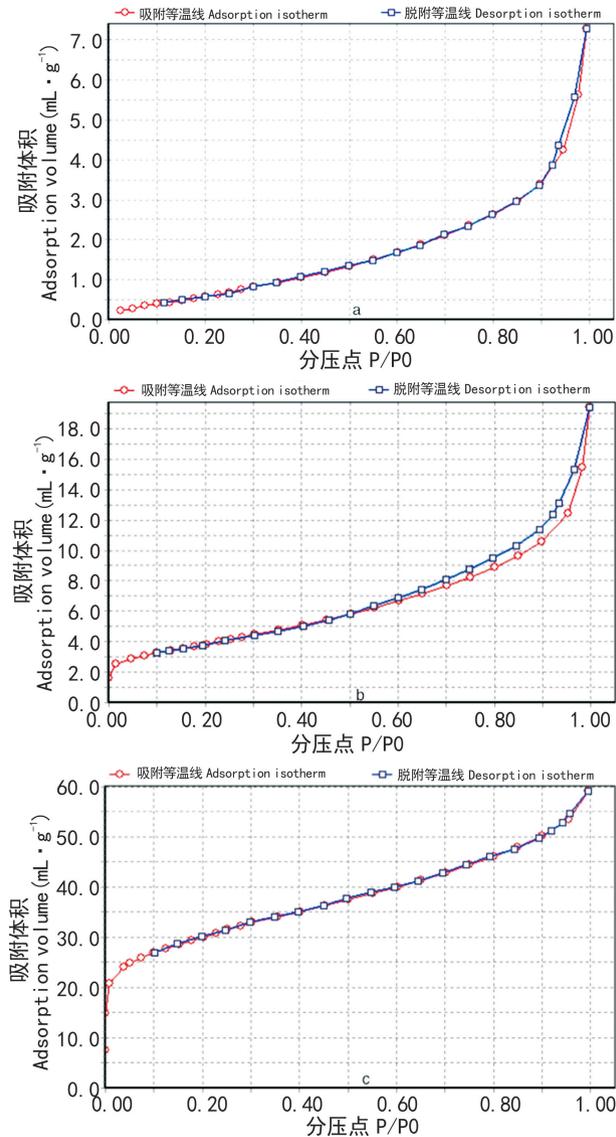


图 5 三种生物炭的吸附/脱附等温线

Fig. 5 Adsorption / desorption isotherms of three different biochars

裂解温度影响生物炭的结构和特性, 一般来讲, 温度越高, 稳定性越强, 生物炭各项指标也趋于更优。通过对水稻和猪粪生物炭的研究发现, 提高炭化终温, 生物炭脂族性降低, 芳构化程度提高, 热稳定性提高(于晓娜等, 2017)。但从本研究选用的玉米秸秆原材料来看, 裂解温度对产品产率的影响巨大, 500 °C 时产率只有 5%, 这个数值低于文献报道的在 700 °C 裂解条件下水稻秸秆的产率(约 20%)、松针的产率(约 14%)、木材产率

(22%) 和牧草产率(28.8%)(于晓娜等, 2017; 周丹丹, 2008), 这与玉米秸秆中所含有的生物质组成有关, 其中纤维素、半纤维素和木质素这三大组分含量的差异, 使得不同生物质表现出了不同的热解行为。与其它两种材料相比, 玉米秸秆中含有的木质素较低, 纤维素和半纤维素较高, 由于化学构成的差异, 纤维素和半纤维素比木质素热解速度快, 热解温度低, 半纤维素、纤维素和木质素的主要热解温度分布分别为 300~360、220~350、350~600 °C(姚锡文等, 2016), 热解过程中样品失重明显, 产率降低, 因此结合降低能效的方面考虑, 采用玉米秸秆作为原料时裂解温度不宜超过 400 °C, 以达到产率最大化。

3.2 关于元素组成

水稻秸秆、松针和芦苇生物炭的研究发现, 在裂解温度升高的过程中, N 和 C 含量上升, 而 O 和 H 含量则下降, 本研究玉米秸秆生物炭中碳、氢和氧也在升温过程中呈现相同的变化趋势, 此外与其他报道的生物炭具有相同变化趋势的是 H/C 和 (O+N/C), 这意味着生物炭芳香性增强, 极性官能团去除, 极性和亲水性减弱, 脱氢作用增强, 生物炭从“软碳质”向“硬碳质”的转变, 结构趋于稳定(郑浩, 2013; 陈静文等, 2014)。由于氮元素含量为植物生长的必需大量元素, 存在炭中的氮元素施予土壤于提供农作物养分, 提高产量。因此, 本研究中, 400 °C 制备的生物炭氮元素含量最高, 效能最优。

3.3 生物炭基团和结构

红外光谱图反应物质的基团组成和结构, 裂解温度决定生物炭内部精细结构差异, 产生不同的红外光谱图, 随着制备温度的升高, 有些吸收峰仅出现较低温度下, 如本研究中 1709 cm^{-1} 处 C=O 的收缩振动峰只存在于 200 °C 和 300 °C 制备的样品中, 但 400 °C 样品几乎不存在此吸收峰, 说明含氧官能团随裂解温度升高而被降解或改变, 脂肪性 CH_2 也表现类似的变化趋势。这说明生物炭中有机质组分的羰基、脂肪烃等官能团在裂解温度升高到 400 °C 时已基本从样品中去除(梁桓等, 2015)。同时高温制备的生物炭样品出现一些特征基团的吸收峰, 如在 300 °C 和 400 °C 样品中存

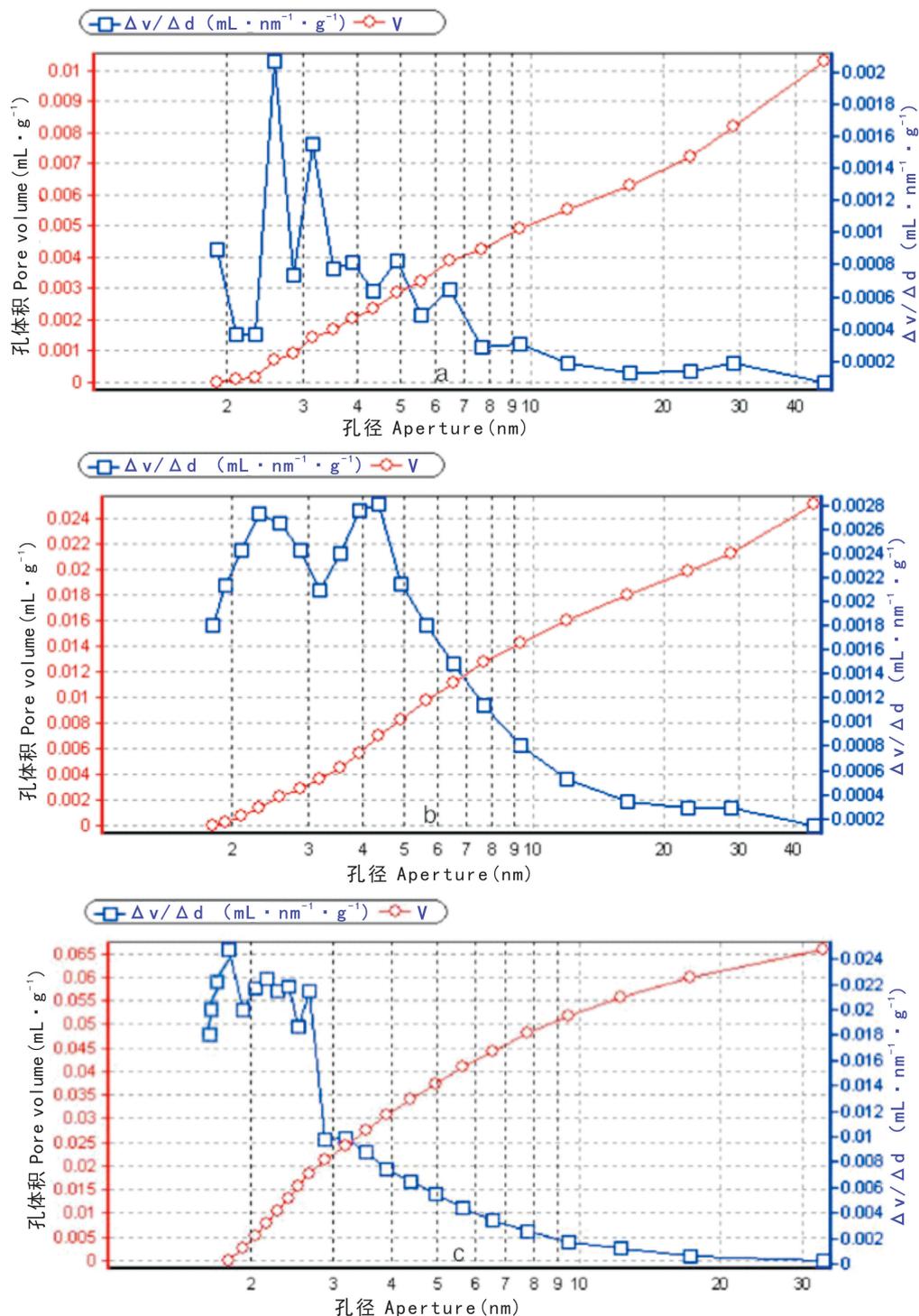


图 6 BJH(吸附)微分法计算生物炭孔径体积和孔径分布

Fig. 6 Pore volumes and distributions for different biochars by BJH(adsorption)

在的 790 cm^{-1} 处芳环 C-H 的振动吸收峰, 这些含氧基团的降解转化以及芳香化结构的出现提高了生物炭的化学结构稳定性和生物惰性, 施予土壤

中可起到长期固碳减排作用, 极大地减轻农业废弃物造成的潜在的巨大环境压力。

玉米秸秆生物炭与水稻秸秆和松针生物炭的

3.4 生物炭孔隙

按孔径的大小可将生物炭中的孔分为微孔 (<2 nm)、中孔 (2~50 nm) 和大孔 (>50 nm) (于晓娜等, 2017), 研究表明, 木质素主要参与微孔的形成, 而纤维素参与中孔的形成。本研究发现, 随着裂解温度从 200 °C 升高到 400 °C, 比表面积和中孔体积从少到多, 微孔体积和微孔比表面积从无到有, 说明随温度升高纤维素大量裂解形成中孔, 比表面积增大, 400 °C 木质素开始裂解形成微孔, 孔径分布也进一步反应了不同生物物质的裂解温度。

孔隙的形成主要来源于两个方面: 一方面, 由于生物质本身的海绵状结构, 很多原有生物质结构消失, 主要留有炭化木质素等支撑起的多孔炭架结构, 炭化后外围轮廓清晰, 孔隙结构变得非常丰富。另一方面, 因为在脱水和裂解过程中, 水分和挥发分逐渐从生物质器官组织表面及内部逸出, 形成许多气泡与气孔, 如有机质分解, 生成气态烃 (CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6) 和 CO_2 、 CO 以及一些含氮气体的释放 (于晓娜等, 2017)。多孔结构和大的比表面积使生物炭具有很强的吸附性能, 将生物炭施予土壤或者水体时, 孔隙驻留大分子污染物, 防止其扩散, 这对于抑制土壤或者水体中污染面扩大具有重要意义。较大的比表面积还可以使生物炭固定养分, 防止养分被水分冲走, 从而减少肥料的使用。

4 结论

三种温度制备的生物炭具有不同的热解动力学特性, 表现为失重曲线、失重比例和差热曲线不同。三种生物炭具有基本一致的红外图谱, 但官能团的分布存在差异, 含氧官能团随热裂解温度升高而减少, 脂族性降低, 内酯基增多, 芳香性增强。生物炭中含量最高的三种元素分别是碳、氧和氢, 氮含量较低。裂解温度升高导致碳和氮含量升高, 氢和氧含量下降, 同时 H/C 和 $(\text{O}+\text{N})/\text{C}$ 比值降低。生物炭的比表面积、微孔比表面积、中孔体积和微孔体积随裂解温度升高而增大, 最可几孔径减小。从样品的扫描电镜图看, 裂解温度

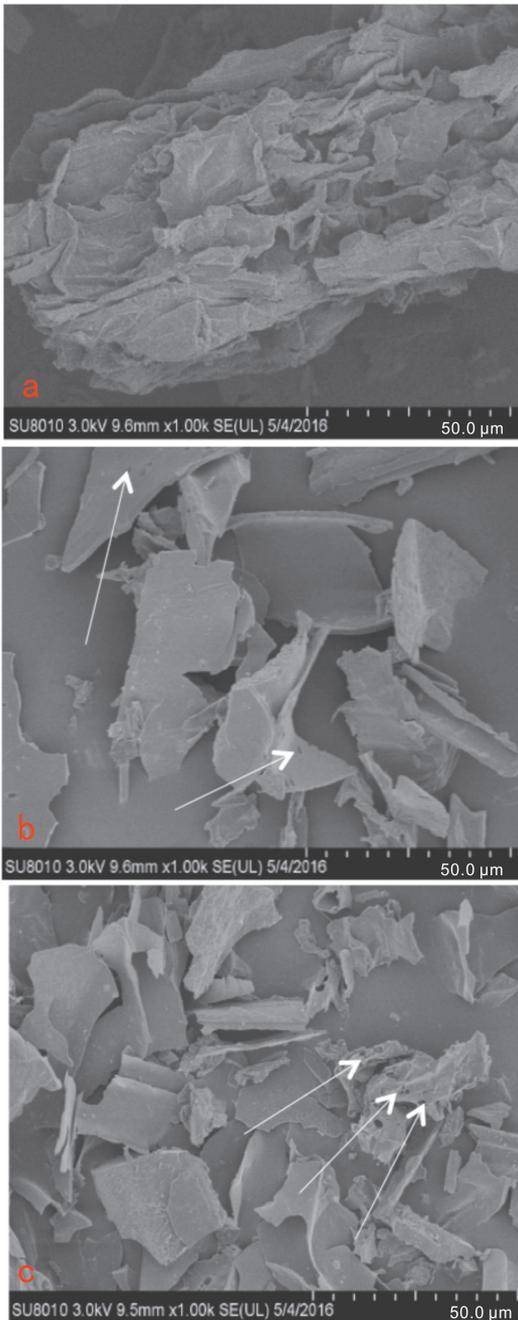


图 7 不同碳化温度制备的生物炭扫描电镜图
Fig. 7 SEM images of different biochars under different pyrolysis temperatures

FITR 谱图存在差异。后两者在 1514 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰, 被认定是木质素中芳环的伸缩振动峰 (王帅等, 2016), 但玉米秸秆生物炭此峰缺失, 这再次说明玉米秸秆生物炭中木质素含量低于水稻秸秆和松针生物炭。

也决定样品的微观结构和微孔的形成。

综上所述,采用 400 °C 制备生物炭,尽管相当于其他的文献报道温度较低,但仍可以获得相对较高的产率,并且得到的生物炭结构最稳定,比表面积和孔体积最大,吸附性能最佳,适用于玉米秸秆。该研究为探索玉米秸秆大量生物炭、低耗能、环境友好的制备方法奠定了一定的理论基础。未来可以深入研究添加玉米秸秆生物炭在改善华北平原地区土壤高度板结、土壤肥力降低和土质污染中的作用和效果。

参考文献:

- CHEN JW, ZHANG D, WU M, et al, 2014. Elemental composition and thermal stability of two different biochars [J]. *Environ Chem*, 33(3): 417-422. [陈静文,张迪,吴敏,等, 2014. 两类生物炭的元素组分分析及其热稳定性 [J]. *环境化学*, 33(3): 417-422.]
- CHEN XX, HE XS, GENG ZC, et al, 2013. Effects of biochar on selected soil chemical properties and on wheat and millet yield [J]. *Acta Ecol Sin*, 33(20): 6534-6542 [陈心想事成,何绪生,耿增超,等, 2013. 生物炭对不同土壤化学性质、小麦和糜子产量的影响 [J]. *生态学报*, 33(20): 6534-6542.]
- CHEN ZM, CHEN BL, ZHOU DD, 2013. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars [J]. *Acta Sci Circum*, 33(1): 9-19 [陈再明,陈宝梁,周丹丹, 2013. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能 [J]. *环境科学学报*, 33(1): 9-19.]
- GAI XP, LIU HB, ZHAI LM, et al, 2015. Effects of corn-stalk biochar on inorganic nitrogen leaching from soil [J]. *J Agroenviron Sci*, 34(2):310-318. [盖霞普,刘宏斌,翟丽梅,等, 2015. 玉米秸秆生物炭对土壤无机氮素淋失风险的影响研究 [J]. *农业环境科学学报*, 34(2): 310-318.]
- GUAN LZ, ZHOU JJ, ZHANG Y, et al, 2013. Effects of biochars produced from different sources on arsenic adsorption and desorption in soil [J]. *Chin J Appl Ecol*, 24(10): 2941-2946. [关连珠,周景景,张昀,等, 2013. 不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响 [J]. *应用生态学报*, 24(10): 2941-2946.]
- HAN GM, 2013. Effects of different types of soil physical and chemical properties and microbial diversity of biological carbon [D]. Shenyang: Shenyang Agriculture University:1-9. [韩光明, 2013. 生物炭对不同类型土壤理化性质和微生物多样性的影响 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学: 1-9.]
- HAN W, SHEN SH, XIE ZB, et al, 2016. Effects of biochar and straw on both the organic carbon in different density fractions and the microbial biomass in paddy soil [J]. *Acta Ecol Sin*, 36(18):1-9. [韩玮,申双和,谢祖彬,等, 2016. 生物炭及秸秆对水稻土各密度组分有机碳及微生物的影响 [J]. *生态学报*, 36(18): 1-9.]
- LAN Y, MENG J, YANG X, et al, 2015. Effects of different straw incorporation ways on N₂O emission and soil physico-chemical properties of brown soil [J]. *Chin J Ecol*, 34(3): 790-796. [兰宇,孟军,杨旭,等, 2015. 秸秆不同还田方式对棕壤 N₂O 排放和土壤理化性质的影响 [J]. *生态学杂志*, 34(3): 790-796.]
- LI FY, LIANG Y, WANG JF, et al, 2013. Biochar to sequestrate carbon and mitigate greenhouses emission: a review [J]. *J Nucl Agric Sci*, 27(5): 681-686. [李飞跃,梁媛,汪建飞,等, 2013. 生物炭固碳减排作用的研究进展 [J]. *核农学报*, 27(5): 681-686.]
- LI JX, WU LC, ZHANG J, et al, 2015. Research progresses in remediation of heavy metal contaminated soils by biochar ecology and environment sciences [J]. *Ecol Environ*, 24(12):2075-2081. [李江遐,吴林春,张军,等, 2015. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展 [J]. *生态环境学报*, 24(12):2075-2081.]
- LI L, ZHOU ZQ, PAN XJ, et al, 2015. Combined effects of nitrogen fertilization and biochar incorporation on methane and nitrous oxide emissions from paddy fields in rice-wheat annual rotation system [J]. *J Plant Nutr Fert*, 21(5): 1095-1103. [李露,周自强,潘晓健,等, 2015. 氮肥与生物炭施用对稻麦轮作系统甲烷和氧化亚氮排放的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 21(5): 1095-1103.]
- LI M, LI ZP, LIU M, et al, 2015. Effects of different straw biochar on nutrient and microbial community structure of a red paddy soil [J]. *Sci Agric Sin*, 48(7):1361-1369 [李明,李忠佩,刘明,等, 2015. 不同秸秆生物炭对红壤性水稻土养分及微生物群落结构的影响 [J]. *中国农业科学*, 48(7):1361-1369.]
- LI RH, ZHANG ZQ, MENG ZF, et al, 2009. Biosorption of Cr(VI) by corn stalk biomass: thermodynamics and mechanism [J]. *Acta Sci Circum*, 29(7):1434-1441. [李荣华,张增强,孟昭福,等, 2009. 玉米秸秆对 Cr(VI) 的生物吸附及热力学特征研究 [J]. *环境科学学报*, 29(7): 1434-1441.]
- LIANG H, SUO QY, HOU JW, et al, 2015. The structure characteristics and chemical properties of maize straw biochar and *Artemisia ordosica* biochar prepared at different carbonization temperatures [J]. *Soil*, 47(5):886-891. [梁恒,索全义,侯建伟,等, 2015. 不同炭化温度下玉米秸秆和沙蒿生物炭的结构特征及化学特性 [J]. *土壤*, 47(5): 886-891.]
- LIU H, ZHOU QM, LI J, et al, 2016. Effect of biochar application amount on the soil improvement and the growth of flue-cured tobacco [J]. *J Nucl Agric Sci*, 30(7): 1411-1419 [刘卉,周清明,黎娟,等, 2016. 生物炭施用量对土壤改良及烤烟生长的影响 [J]. *核农学报*, 30(7): 1411-1419.]
- LIU XH, 2013. Effects of biochar application on soil improvement on the Loess Plateau [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science:1-9. [刘祥宏, 2013. 生物炭在黄土高原典型土壤中的改良作用 [D]. 北京: 中国

- 科学院大学: 1-9.]
- LIU YX, WANG YF, LÜ HH, et al, 2013. Effects of biochar application on greenhouse gas emission from paddy soil and its physical and chemical properties [J]. *Chin J Appl Ecol*, (8): 2166-2172. [刘玉学, 王耀锋, 吕豪豪, 等, 2013. 生物质炭化还田对稻田温室气体排放及土壤理化性质的影响 [J]. *应用生态学报*, (8): 2166-2172.]
- MENG J, CHEN WF, 2013. Biochar in China: status quo of research and trend of industrial development [J]. *J Shenyang Agric Univ (Soc Sci Ed)*, (1): 1-5. [孟军, 陈温福, 2013. 中国生物炭研究及其产业发展趋势 [J]. *沈阳农业大学学报(社会科学版)*, (1): 1-5.]
- WANG S, SHANG JY, HU KL, et al, 2016. Impact of initial pH and pyrolysis temperature on the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on corn straw-based materials [J]. *J Agric Resour Environ*, 33(5): 443-448. [王帅, 商建英, 胡克林, 等, 2016. 溶液初始 pH 值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附 Cr(VI) 的影响 [J]. *农业资源与环境学报*, 33(5): 443-448.]
- WU AL, DING YC, JIAO XY, et al, 2016. Effect of corn-stalk biochar on soil microbial functional diversity and bacterial community in cinnamon soils [J]. *Chin J Ecol-Agric*, 24(6): 736-743. [武爱莲, 丁玉川, 焦晓燕, 等, 2016. 玉米秸秆生物炭对褐土微生物功能多样性及细菌群落的影响 [J]. *中国生态农业学报*, 24(6): 736-743.]
- YAO XW, XU KL, YAN F, et al, 2016. Comparative study on pyrolysis characteristics and dynamics characteristics of different agriculture biomass wastes [J]. *J NE Univ(Sci Nat Ed)*, 37(11): 1593-1597. [姚锡文, 许开立, 闫放, 等, 2016. 不同农业生物质废弃物的热解特性及动力学对比 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 37(11): 1593-1597.]
- YU XN, ZHANG XF, LI ZP, et al, 2017. Pyrolysis temperature on the peanut-shell-biochar production rate and some physical and chemical properties [J]. *J Henan Agric Univ*, 51(1): 108-114. [于晓娜, 张晓帆, 李志鹏, 等, 2017. 热解温度对花生壳生物炭产率及部分理化特性的影响 [J]. *河南农业大学学报*, 51(1): 108-114.]
- ZHANG HZ, 2011. Effects of biochar amendment on soil fertility, nutrient uptake and crop growth [D]. Chongqing: Southwest University: 1-9. [张晗芝, 2011. 生物炭对土壤肥力、作物生长及养分吸收的影响[D]. 重庆: 西南大学: 1-9.]
- ZHANG L, JIA L, LU WL, et al, 2015. Structural properties of corn straw biochar and characteristics of its adsorption for nitrogen and phosphate at different carbonization temperature [J]. *J Jilin Univ(Sci Ed)*, 53(4): 803-808. [张璐, 贾丽, 陆文龙, 等, 2015. 不同碳化温度下玉米秸秆生物炭的结构性质及其对氮磷的吸附特性 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 53(4): 803-808.]
- ZHAO MQ, JIN FL, SUN ZW, et al, 2014. Effects of pyrolysis condition on basic group of biochar and amelioration of acid soil [J]. *J Soil Wat Conserv*, 28(4): 299-303+309. [赵牧秋, 金凡莉, 孙照炜, 等, 2014. 制炭条件对生物炭碱性基团含量及酸性土壤改良效果的影响 [J]. *水土保持学报*, 28(4): 299-303+309.]
- ZHENG H, 2013. Effect of giant teed derived biochar on agricultural soil environment [D]. Qingdao: Ocean University of China: 1-9. [郑浩, 2013. 芦竹生物炭对农业土壤环境的影响 [D]. 青岛: 中国海洋大学: 1-9.]
- ZHOU DD, 2008. Adsorption of biochar on organic pollutants and its regulation mechanism [D]. Hangzhou: Zhejiang University: 22-39. [周丹丹, 2008. 生物炭对有机污染物的吸附作用及机理调控 [D]. 杭州: 浙江大学: 22-39.]
- ZHOU ZH, LI XQ, XING Y, et al, 2011. Effect of biochar amendment on nitrogen leaching in soil [J]. *Earth Environ*, 2: 278-284. [周志红, 李心清, 邢英, 等, 2011. 生物炭对土壤氮素淋失的抑制作用 [J]. *地球与环境*, 2: 278-284.]