

杨 卓,陈 婧,揣 莹. 芦苇生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 江苏农业科学,2016,44(11):464-467.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.11.133

芦苇生物质炭的制备、表征及吸附性能

杨 卓¹,陈 婧¹,揣 莹²

(1. 中国环境管理干部学院,河北秦皇岛 066000; 2. 河北省秦皇岛市环境保护局,河北秦皇岛 066000)

摘要:研究了在不同温度下制备的 3 种芦苇生物炭的基本理化性质及表观性能,以及不同时间、初始溶液 pH 值、初始溶液 Pb^{2+} 浓度下这 3 种生物炭吸附率的变化。结果表明:对于 3 种生物炭的制备,随着温度升高,生物炭产率降低,灰分升高,pH 值升高;随着热解温度升高,芦苇生物炭的 C、N 含量随之增加,而 O、H 含量随之降低;BET 比表面积、Langmuir 比表面积、T-plot 微孔比表面积、BJH 吸附累积比表面积均表现为 $L500 > L700 > L300$;从生物炭对氮气吸附的量上看,存在 $L500 > L700 > L300$ 的规律;吸附试验表明,500 ℃下制备的生物炭 L500 的吸附效果最佳,最佳吸附条件是初始溶液 pH 值为 6,吸附时间为 150 min,吸附温度为 25 ℃。

关键词:芦苇;生物质炭;表观性能;吸附性能;铅

中图分类号: S564⁺.201;TQ424.1⁺9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)11-0464-03

生物炭是由生物质在完全或部分缺氧情况下经热解炭化制备而得,含碳量高且空隙结构发达,可以保持养分和水分,是一种理想的土壤改良剂^[1-2]。生物炭具有相当高的防腐稳定性,超高的养分保留能力,在减缓温室效应、改良土壤、减轻环境污染、固体废弃物资源化利用等方面起到巨大作用^[3]。生物炭制备原料来源极为广泛,基于环境友好型和废弃资源回收再利用的考虑,多用废弃生物质如木屑、果壳、牛粪及工业和城市生活中产生的有机废弃物等作为原料。这类由废弃生物质制得的生物炭以其优异的性能用作环境修复的生物吸附剂,因而得到越来越多的重视和关注^[4-5]。

生物炭具有成为优质吸附材料的独特表面性质。从微观结构上看,生物炭具有疏松多孔、比表面积大的特点,且生物炭表面官能团包括羟基、羧基、酚基等多种基团,这些特征使生物炭具有良好的吸附特性,可以影响和改变污染物在环境中的迁移转化和生态效应,消减其环境风险^[6-7]。

生物炭的基本性质主要受原材料、制备温度、制备时间等因素影响。由于原材料、技术工艺及热解条件等差异,生物炭在结构组成、pH 值、灰分含量、含水率、比表面积等理化性质上表现出极为广泛的多样性。不同生物质材料含有的纤维素、半纤维素、木质素的比例不同,组织结构不同,碳化物的孔隙结构也有很大差别^[8]。目前学界普遍认为,生物炭的原材料和热解温度对炭质理化性质和环境功能影响最为显著,生物炭前体原料成分是决定生物炭组成及性质的基础,而生物炭热解温度对其环境应用特性的影响一直是研究热点^[9]。

芦苇是典型的湿地植物,为禾本科多年生高大挺水草本植物,具有很广的适应性和很强的抗逆性,生长季节长、生长快、产量高。芦苇的地上生物量很大,在白洋淀芦苇湿地,芦

苇地上部分干物质质量为 6 000 ~ 7 500 kg/hm²。但是由于目前缺乏经济有效的资源化利用技术,导致不能及时去除湿地系统中的芦苇,任其自然腐烂分解,污染物及营养物质又被释放到湿地系统中,造成二次污染。芦苇生长速度快,生物量大,便于获取,成本低廉,是适合加工成为生物炭的植物资源。本研究在不同温度下热解芦苇制备生物炭,通过表征生物炭特性,揭示生物炭特性与制备条件热解温度和热解时间的规律,并分析了生物炭对 Pb 的吸附性能及规律,以期对湿地植物的资源化利用开发新技术,同时为环境修复提供新材料。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

供试芦苇取自辽宁省盘锦市大洼县红海滩国家自然保护区,采集点位于二界沟镇湿地内。对植物进行清洗,经过 3 d 的自然风干后,对其进行破碎处理,随即放入电热烘箱,干燥 1 h。冷却至室温后,使用电子天平(精确至 0.01 g)称取适量的前体原料,置于燃烧舟中(自制),移入管式真空炉中进行裂解。分别设定不同的碳化温度(300、500、700 ℃)进行炭化,升温速率均为 5 ℃/min,保温均为 2 h。全过程均通入流速为 0.7 L/min 高纯氮气。冷却后对样品进行研磨,过 100 目筛,最终制得生物炭成品,并将其放入封口袋中保存,分别标记为芦苇生物炭(L300、L500、L700)。

1.2 生物炭的特性表征方法

测定生物炭的产率:称量生物炭炭化加热前后的质量,炭化后样品质量与原材料干质量之比即为产率。

测定生物炭的灰分:称取过 100 目的生物炭样品约 1 g(精确至 0.01 mg),平铺于瓷坩埚底部,敞口置于马弗炉内,800 ℃下灰化 4 h,冷却至室温后取出,称量。

按下式计算灰分含量:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\%$$

式中:A 为样品中灰分含量,%;m 为灼烧前生物炭质量,g;m₁ 为空坩埚质量,g;m₂ 为灰分和坩埚质量,g。

收稿日期:2015-10-07

基金项目:河北省科学技术研究与发展计划(编号:13227504D)。

作者简介:杨 卓(1980—),女,河北秦皇岛人,博士,副教授,主要从事土壤重金属污染与植物修复研究。E-mail: yangzhuo315566@126.com。

测定生物炭的 pH 值:生物炭 pH 值的测定方法参考 Masulili 的方法,即用去离子水稀释生物炭样品,制得 1% 的生物炭悬浊液。将其加热至 90 ℃ 并充分搅拌 20 min,以使生物炭中可溶性成分溶入水溶液中,最后待其冷却至室温,使用 pH 计测定其对应 pH 值。

用 vario Micro cube 型元素分析仪(德国 Elementar 牌)测定芦苇生物炭 C、H、N、O 元素含量。根据 BET 方法,在液氮温度(−196 ℃)条件下用比表面积及孔径分布仪测定芦苇生物炭的比表面积及孔径分布。将过 100 目筛的生物炭加入水中,再加一定量的草酸钠溶于其中,在数控超声波清洗仪中分散悬浮,取悬浮液用 Nano-Z 型 ZETA 电位分析仪(Malvern 牌)测定电位。将少量的生物炭样品镀金并粘在样品台上,然后使用扫描电镜观察样品形状和表面特征。用傅里叶变换红外光谱仪测定生物炭的红外光谱。

1.3 生物炭吸附能力与规律

1.3.1 吸附动力学试验 称取生物炭样品 0.1 g 于 150 mL 三角瓶中,加入 20 mg/L Pb²⁺ 离子溶液 50 mL,背景电解质 NaNO₃ 浓度为 0.01 mol/L。用稀 HNO₃ 和 NaOH 调节溶液 pH 值为 5.5,25 ℃、200 r/min 振荡,测定 5、10、15、20、30、40 min 及 1、2、8、16、24、30、48 h 取样时 Pb²⁺ 的吸附量,同时以不添加生物炭为阳性对照,以去离子水为阴性对照。

1.3.2 溶液初始 pH 值对吸附率的影响 称取生物炭样品 0.1 g 于三角瓶中,加入初始质量浓度为 20 mg/L 的 Pb²⁺ 溶液 150 mL,用 NaNO₃ 溶液调节 pH 值分别为 2、3、4、5、6、7,25 ℃、200 r/min 振荡 1 d,过滤,测定悬浊液最终 pH 值,调节滤液 pH 值 <2,测定 Pb²⁺ 浓度,同时以不添加生物炭为阳性对照,以去离子水为阴性对照。

1.3.3 等温吸附 称取 0.1 g 生物炭样品于 150 mL 三角瓶中。溶液的初始 pH 值为 5.5,背景电解质 NaNO₃ 浓度为 0.01 mol/L,调节 Pb²⁺ 质量浓度分别为 2、5、10、20、40、80 mg/L,25 ℃、200 r/min 振荡 1 d,测定生物炭对 Pb²⁺ 的等温吸附。取样,过滤,调节滤液 pH 值 <2,测定 Pb²⁺ 浓度。同时以不添加生物炭作阳性对照,以去离子水作阴性对照。根据 Pb²⁺ 初始浓度和平衡浓度计算生物炭对 Pb²⁺ 的吸附量。以上试验均重复 2 次。

1.3.4 正交试验 根据单因素试验结果,设计 3 因素 3 水平正交试验,考察生物炭的最佳吸附条件。

2 结果与分析

2.1 芦苇生物炭宏观性能及理化性质分析

2.1.1 芦苇生物炭的产率、灰分、pH 值 如表 1 所示,随着热解温度升高,生物炭产率降低,灰分含量升高,pH 值升高,说明随着热解温度升高,材料的裂解程度增加,生物炭产率下降,灰分逐渐积累。低温下,生物炭产率高是由于原料中脂肪烃类物质的浓缩程度小,且 CH₄、H₂、CO 的逸失量小^[10]。300 ℃ 时,生物炭产率为 26.24%;当温度升至 700 ℃ 时,生物炭产率降至 18.96%。原材料的生物炭在 500~700 ℃ 时质量损失较大,而 300~500 ℃ 时质量损失相对变小,由此可以推断,500~700 ℃ 是原材料质量损失的关键区间。随着热解温度升高,生物炭 pH 值从 6.44 升高到 8.98,提高了 39%。生物炭作为土壤改良剂,可以改变土壤 pH 值,土壤 pH 值增

加可以使某些温室气体的释放受到抑制。因此,可以通过向土壤中添加生物炭的方法减缓全球气候变暖趋势。

表 1 不同热解温度下芦苇生物炭的产率、灰分、pH 值

处理	产率 (%)	灰分 (%)	pH 值
L300	26.24	6.10	6.44
L500	25.10	11.24	7.72
L700	18.96	11.43	8.98

2.1.2 生物炭元素组成分析 如表 2 所示,随着热解温度升高,芦苇生物炭 C、N 含量增加,而 O、H 含量降低。对原料进行热解后,C、N 含量比原料增加,O、H 含量比原料降低。700 ℃ 处理与 300 ℃ 处理相比,C 含量增加了 46%,N 含量增加了 44%,O 含量减少了 85%,H 含量减少了 73%。这主要是由于芦苇原料中的纤维素、半纤维素、木质素在热解过程中发生脱水反应、脱羧反应、脱羟基反应等,失去了大量的 O、H 元素。生物质在热解过程中会产生大量 CO₂,挥发出一些小分子有机物等,失去部分 C 元素。但总的来说,失去的 O、H 元素更多,综合表现为 C 含量会随着热解温度升高而增加。Kuhlbusch 等定义黑炭的 H/C≤0.2,Graetz 等认为高温形成生物炭的 H/C≤0.5^[11],本研究中生物炭 H/C 在 3 个温度处理下均低于 0.2,随着热解温度升高,H/C、O/C 均降低,说明芦苇生物炭产品芳香性和熟化程度高,特性较佳。

表 2 不同热解温度下芦苇生物炭的元素组成及原子比

处理	元素含量 (%)						
	C	H	N	O	H/C	N/C	O/C
原料	44.80	6.20	0.41	43.25	0.14	0.01	0.97
L300	55.81	5.40	0.52	30.23	0.10	0.01	0.54
L500	74.46	3.12	0.68	9.09	0.04	0.01	0.12
L700	81.38	1.45	0.75	4.61	0.02	0.01	0.06

2.1.3 芦苇生物炭比表面积、微孔体积、孔径分布 由表 3 可见,BET 比表面积、Langmuir 比表面积、T-plot 微孔比表面积、BJH 吸附累积比表面积均为 L500>L700>L300,BET 平均孔径 L700>L300>L500。说明在 500 ℃ 时,制备的生物炭比表面积较大,具备较强的吸附潜力。

表 3 不同热解温度下芦苇生物炭比表面积及平均孔径

处理	BET 比表面积 (m ² /g)	Langmuir 比表面积 (m ² /g)	T-plot 微孔比表面积 (m ² /g)	BET 平均孔径 (nm)	BJH 吸附累积比表面积 (m ² /g)
L300	1.229 3	1.792 3	0.021 7	5.931 6	0.420
L500	2.448 7	3.544 1	2.353 1	5.123 6	1.074
L700	1.481 0	1.981 1	0.038 3	6.237 5	0.534

2.1.4 不同压力下芦苇生物炭对氮气的吸附与解吸 不同温度下制备的芦苇生物炭在不同压力下对氮气的吸附与解吸呈相似规律,见图 1、图 2、图 3。从生物炭对氮气吸附的量上看,L500>L700>L300,这说明 500 ℃ 条件下制备的生物炭吸附性能较好。

2.1.5 电位分析 由表 4 可知,3 种热解温度处理的生物炭表面均带负电荷,以 L500 处理带电量最大,L700 处理带电量最小。生物炭表面所带电荷的大小决定了其电中和作用的大小,因此 3 种生物炭具有吸附正电荷离子的能力,其中可能 L500 处理的吸附能力最大。

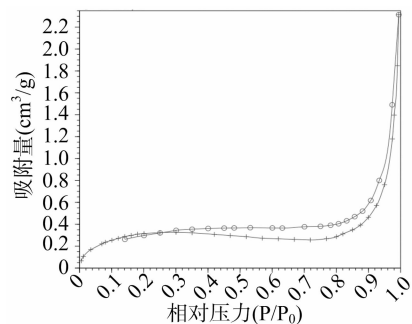


图1 不同压力下 L300 对氮气的吸附与解析

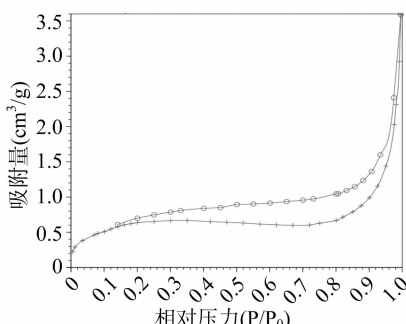


图2 不同压力下 L500 对氮气的吸附与解析

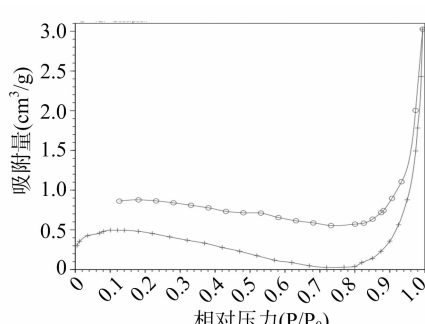


图3 不同压力下 L700 对氮气的吸附与解析

表4 芦苇生物炭电位

处理	Zeta 电位 (mV)	Mob [$\mu\text{m}/(\text{cm}/\text{Vs})$]	电导率 (mS/cm)
L300	-34.9	-2.735	-0.055 9
L500	-35.4	-2.777	-0.071 5
L700	-34.5	-2.702	-0.035 4

2.2 芦苇生物炭吸附性能分析

2.2.1 反应时间、溶液初始 pH 值、 Pb^{2+} 浓度对生物炭吸附能力的影响 从图 4 可以看出,3 种生物炭的吸附率随吸附时间延长由大到小顺序为 L500 > L300 > L700;随着反应时间

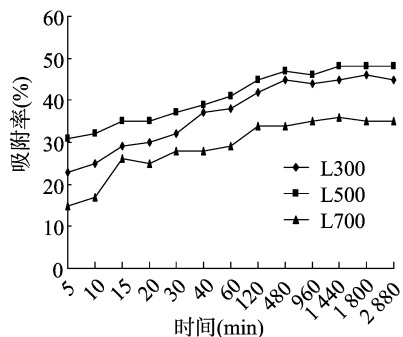


图4 反应时间对芦苇生物炭吸附率的影响

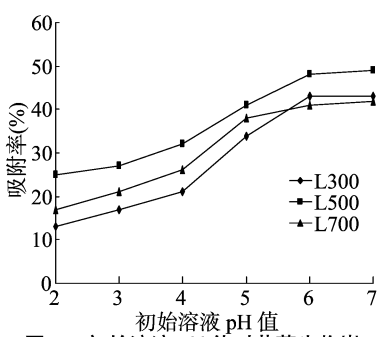
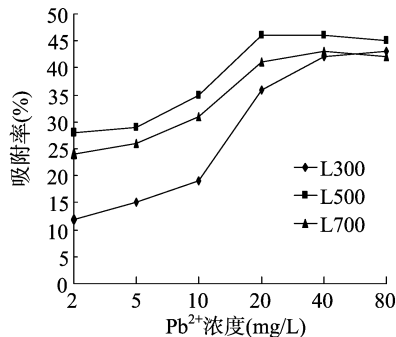


图5 初始溶液 pH 值对芦苇生物炭吸附率的影响

图6 初始溶液 Pb^{2+} 浓度对芦苇生物炭吸附率的影响

2.2.2 正交试验结果分析 采用 $L_9(3^3)$ 正交设计,以生物炭吸附率为考察指标,研究了吸附温度、时间、初始溶液 pH 值对芦苇生物炭吸附性能的影响。试验结果表明,500 °C 下制备的生物炭 L500 吸附效果最佳,最佳吸附条件是初始溶液 pH 值为 6,吸附时间为 150 min,吸附温度为 25 °C。

3 结论与讨论

生物质主要是由纤维素、半纤维素、木质素和少量的有机浸出物及无机物矿物质构成^[12]。这些组成因生物质种类不同而差异较大;对于特定的生物质,其组分比例受土壤类型、气候条件、收集时间等因素影响较大。半纤维素的分解温度为 200 ~ 260 °C,纤维素的分解温度为 240 ~ 350 °C,木质素的分解温度为 280 ~ 500 °C^[13]。因此原料中这些组分比例影响生物炭的活性程度及在热解过程中的结构变化。对于给定的原料,影响生物炭的因素包括加热速率、最高热解温度、最高热解温度停留时间、预处理及采用的设备等,其中最关键的因素是最高热解温度,因为挥发物的释放、中间熔体的形成和挥发均与温度密切相关。本研究中,当温度升高到 500 °C 时,

延长,吸附率逐渐增大,在 2 h 后基本趋于稳定。生物炭对 Pb^{2+} 最大吸附率达到 48%。从图 5 可以看出,由于初始溶液的 pH 值不同,3 种生物炭的吸附率由大到小顺序基本为 L500 > L700 > L300。随着初始溶液的 pH 值升高,吸附率逐渐增大,在初始溶液 pH 值达到 6 ~ 7 时,吸附率达到最大。生物炭对 Pb^{2+} 最大吸附率达到 49%。从图 6 可以看出,随着初始溶液中 Pb^{2+} 浓度升高,吸附率增大,3 种生物炭的吸附率由大到小顺序为 L500 > L700 > L300。 Pb^{2+} 浓度为 20 mg/L 时,吸附率达到最大,随后稍有降低。生物炭对 Pb^{2+} 最大吸附率达到 46%。

木质素结构的热解导致生物炭产率急剧降至约 25.10%。因此在满足生物炭用途的前提下,应该实现产率最大化,而产率的最大化应该根据原料种类来确定最佳的热解温度。生物炭的吸附率会随着外界条件的改变发生改变,应探索生物炭吸附率达至最高的外界条件。

本研究表明,对于 3 种生物炭的制备,随着热解温度升高,生物炭产率降低,灰分升高,pH 值升高;随着热解温度升高,芦苇生物炭的 C/N 含量增加,而 O/H 含量降低;BET 比表面积、Langmuir 比表面积、T - plot 微孔比表面积、BJH 吸附累积比表面积均表现为 L500 > L700 > L300;从生物炭对氮气的吸附量上看,存在 L500 > L700 > L300 的规律;吸附试验表明,500 °C 下制备的生物炭 L500 的吸附效果最佳,最佳吸附条件是初始溶液 pH 值为 6,吸附时间为 150 min,吸附温度为 25 °C。

参考文献:

- [1] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystem [J]. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2006 (11): 403 - 427.

朱晓雯,黄顾林,左文刚,等.不同有机物料对滩涂土壤重金属含量及有效性的影响[J].江苏农业科学,2016,44(11):467-470.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.11.134

不同有机物料对滩涂土壤重金属含量及有效性的影响

朱晓雯,黄顾林,左文刚,陈亚斯,沈袁玲,陶天云,柏彦超,单玉华,封克

(扬州大学环境科学与工程学院/江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心,江苏扬州 225009)

摘要:沿海滩涂是重要后备耕地资源,但新围垦滩涂并非农用耕地,须投入大量有机物料加以熟化改良。实施大面积滩涂土壤改良过程中,廉价有机物料的来源及其重金属含量成为新围垦滩涂土壤改良的限制因素。采用生活污水、牛粪及中药渣 3 类有机物料改良新围垦滩涂土壤,对改良过程中滩涂土壤的重金属含量及黑麦草对重金属的吸收进行比较研究。结果表明,施用牛粪、中药渣对滩涂土壤全量 Mn、Zn、Cu、Ni、Cd、Pb 均无显著影响。施用牛粪增加了滩涂土壤有效态 Cu、Zn、Ni、Cd 的含量,施用中药渣使得滩涂土壤有效态 Ni、Cd 含量稍有上升。施用生活污水增加了滩涂土壤全量 Cu、Zn;随着污泥施用量的增加,滩涂土壤有效态 Mn、Zn、Cu、Ni、Cd、Pb 的含量均呈上升趋势,其中有效态 Mn 含量上升幅度较小,其余重金属有效态含量上升幅度均较大。施用牛粪、中药渣对黑麦草地上部和根系重金属含量均无明显影响。施用生活污水增加了黑麦草地上部重金属(Mn、Zn、Cu、Ni、Cd 和 Pb)含量;随污泥施用量的增加,根系 Mn、Zn、Cu、Ni 含量呈先上升后下降趋势,Cd 和 Pb 含量呈上升趋势。施用生活污水后在滩涂土壤上种植的黑麦草植株各重金属的含量均未超标,但应用生活污水改良滩涂土壤过程中的重金属环境安全性问题,仍值得深入研究。

关键词:滩涂土壤;有机物料;资源化利用;无害化处理;重金属;土壤环境安全有效性

中图分类号: S156.91 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)11-0467-04

中国耕地资源紧缺,随着人口的不断增长,工矿、交通、城市建设用地的不断增加,人地矛盾空前严峻^[1]。我国东部沿海每年可以形成约 2 万 hm^2 的淤泥质滩涂,改造后可为全国特别是沿海省份的长期发展提供最实际的后备耕地资源^[2]。

收稿日期:2015-09-15

基金项目:国家自然科学基金(编号:31101604);江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(15)1005];土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放课题(编号:Y412201402)。

作者简介:朱晓雯(1991—),女,江苏海门人,硕士研究生,主要从事农业资源利用、滩涂土壤改良方面的研究。Tel: (0514)87979645; E-mail: zwx900710@163.com。

通信作者:单玉华,博士,教授,主要从事农田生态环境与农业资源利用方面的研究。E-mail: shanyuhua@gmail.com。

沿海滩涂土壤属于特殊原始土壤,最显著的特征就是盐分含量偏高,有机质含量极低,耕作层次尚未形成,结构差、保水通气性差,养分含量低且易流失、供应能力差,微生物区系组成单一^[3-4],须要通过投入大量有机物料加以熟化改良。研究表明,有机质可通过改善土壤的理化性状,改变土壤盐分运动状况,促进土壤脱盐,抑制土壤返盐,中和土壤碱度,从而减轻盐分对作物的危害^[5]。土壤有机质含量与土壤脱盐率和作物产量呈正相关,与土壤返盐率呈负相关^[6]。土壤有机质与土壤养分含量的增加有密切的联系^[7],有机质分解后可提供多种养分,特别是氮素,因为滩涂土壤矿物质一般不含氮。此外,有机质也是滩涂土壤中磷、硫、钙以及微量元素的重要来源。在大面积新围垦滩涂土壤改良过程中,廉价有机物料的来源及其重金属含量是新围垦滩涂土壤改良的限制因素。前

[2] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(5): 1719-1730.

[3] 邓霞. 湿地植物生物炭的制备及其对土壤氮素生物有效性的影响[D]. 青岛:中国海洋大学,2012.

[4] Hossain M K, Strezov V, Chan K, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(1): 223-228.

[5] Sohi S, Loez - Capel E, Krull E, et al. Biochars roles in soil and climate change: a review of research needs [R], 2009: 64.

[6] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z, et al. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution [J]. Science in China Series B - chemistry, 2008, 51(5): 464-472.

[7] 蒋艳艳,胡孝明,金卫斌. 生物炭对废水中重金属吸附研究进展 [J]. 湖北农业科学, 2013, 52(13): 2985-2988.

[8] Lehmann J. Bio-energy in the black [J]. The Ecological Society of America, 2007, 5(7): 381-387.

[9] 谢祖彬,刘琦,许燕萍,等. 生物炭研究进展及其研究方向 [J]. 土壤, 2011, 43(6): 857-861.

[10] Yang H P, Yan R, Chen H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781-1788.

[11] Graetz R D, Skjemstad J O. The charcoal sink of biomass burning on the Australian continent [J]. CSIRO Atmospheric Research, 2003 (5): 64-66.

[12] Schmidt M I, Noack A G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14(3): 777-793.

[13] Hamelinck C N, Hooijdonk G V, Faaij A P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long term [J]. Biomass & Bioenergy, 2005, 28(4): 384-410.