

罗庆,寇力月,魏忠平,等.不同原料来源及热解温度下林业废弃物生物炭理化性质差异研究[J].沈阳农业大学学报, 2024, 55(3): 285-297.

LUO Qing, KOU Liyue, WEI Zhongping, et al. Study on the physical and chemical properties of forestry waste under different raw material sources and pyrolysis temperature[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2024, 55(3): 285-297.

不同原料来源及热解温度下林业废弃物生物炭理化性质差异研究

罗庆¹, 寇力月¹, 魏忠平², 吴慧秋¹, 何清¹, 方旭¹, 张鑫雨¹

(1. 沈阳大学 区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳 110044; 2. 辽宁省农业科学院, 沈阳 110136)

摘要: 林业废弃物因其具有环境友好、分布广泛等特点, 被视为理想的生物炭制备原料。为实现林业废弃物的多级利用, 充分发挥其可再生特点, 分别以银中杨树叶、樟子松树叶、银中杨树枝以及樟子松树枝为原材料, 于 300, 500, 700 °C 厌氧条件下制备生物炭, 并利用扫描电镜(SEM)、X 射线多晶衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)等对生物炭进行表征, 从而探究不同原料来源及热解温度对林业废弃物生物炭理化性质的影响, 同时为林业废弃物高值化利用提供一定的参考。结果表明: 生物炭的 pH 值均为碱性。随着热解温度升高, 4 种生物炭的变化规律一致, 均为平均孔径减小、比表面积和总孔体积增大。生物炭表面的酸性含氧官能团(-OH、C-OOH、O=C-O 及 -COOR)的总量也随热解温度的升高而减少, 生物炭芳香程度增加, 极性和亲水性降低。叶类生物炭具有较高的灰分含量和 CaCO₃ 含量; 而枝类生物炭具有更高的芳香程度、疏水性以及较弱的极性。银中杨生物炭表面具有丰富的 C-C, 比樟子松生物炭的芳香程度高。因此, 原料来源及热解温度对林业废弃物生物炭理化性质具有显著影响

关键词: 生物炭; 林业废弃物; 理化性质; 原料来源; 热解温度

中图分类号: S156.2

文章编号: 1000-1700(2024)03-0285-13

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on the Physical and Chemical Properties of Forestry-waste Biochar under Different Raw Material Sources and Pyrolysis Temperature

LUO Qing¹, KOU Liyue¹, WEI Zhongping², WU Huiqiu¹, HE Qin¹, FANG Xu¹, ZHANG Xinyu¹

(1. Key Laboratory of Regional Environment and Eco-remediation of Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China;

2. Liaoning Academy of Agricultural Sciences, Shenyang 110136, China)

Abstract: Forestry-waste is regarded as an ideal raw material for biochar preparation because of its environmentally friendly characteristics and wide distribution. In order to realize the multistage utilization of forestry-waste, give full play to its renewable characteristics. In this study, the biochar was prepared from *Populus alba* × *P. berolinensis* leaves, *Pinus sylvestris* var. *mongolica* leaves, *Populus alba* × *P. berolinensis* branches, and *Pinus sylvestris* var. *mongolica* branches under anaerobic conditions at 300, 500 and 700 °C. And then using SEM, XRD and XPS to explore the influence of different raw material sources and pyrolysis temperature on the properties of forestry-waste biochar, and provide a reference for the high-value utilization of forestry-waste. The results show that the pH of biochar is alkaline. With the increase of pyrolysis

收稿日期: 2024-03-27

基金项目: 沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目(RC210377); 辽宁省应用基础研究计划项目(2023JH2/101300015); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2203141)

第一作者: 罗庆(1984-), 男, 博士, 教授, 从事污染土壤生态修复研究, E-mail: luqingyt@126.com

通信作者: 魏忠平(1981-), 男, 硕士, 教授研究员级高级工程师, 从事森林生态研究, E-mail: weizp1981@126.com

temperature, the four kinds of biochar have the same pattern of change, all of which are the decrease of average pore size, the increase of specific surface area and total pore volume. The total amount of acidic oxygen-containing functional groups ($-OH$, $C-OOH$, $O=C-O$ and $-COOR$) on the surface of biochar also decreases with the increase of pyrolysis temperature, and the biochar becomes more aromatic and less polar and hydrophilic. Leaf biochar has higher ash content and $CaCO_3$ content; while branch biochar has higher aromatic degree, hydrophobicity and weaker polarity. The surface of biochar from *Populus alba* × *P. berolinensis* has abundant C-C, which is more aromatic than the biochar from *Pinus sylvestris* var. *mongolica*. Therefore, the raw material source and pyrolysis temperature have significant impacts on the physical and chemical properties of forestry-waste biochar.

Key words: biochar; forestry-waste; physicochemical properties; source of raw materials; pyrolysis temperature

生物炭是生物质在缺氧、高温热解条件下得到的一种难溶的并且芳香化程度高的黑色蓬松固体物质^[1],具有丰富的官能团、较大的比表面积以及较高的孔隙度^[2],化学性质稳定且不易被降解,常被作为吸附剂和改良剂应用于土壤修复等方面^[3]。生物炭制备原料的化学成分和结构组织的不同会使得生物炭具有不同的元素组成和化学特性,如凤眼莲生物炭具有较为丰富的水溶性碱金属含量可有效改善土壤酸化,而稻草生物炭具有较高的CEC值可用于提高土壤的矿物质含量^[4]。热解温度的升高有助于改善生物炭的孔隙结构并形成微孔^[5]。不同热解温度下制备的生物炭具有不同的理化性质和应用领域,如低温制备的生物炭具有较高的含碳量^[6],可长期固存于土壤中实现碳封存^[7];而高温制备的生物炭具有较大的表面积,吸附能力强,多应用于污染物的去除等方面^[8]。因此,通过对生物炭制备原料及热解温度的调控,可获得不同性质的生物炭材料并应用于不同领域。

目前,在全球森林覆盖率增加的同时,采伐及木材加工过程中的剩余物也被大量浪费^[9],而这些废弃物均是极为重要的能源和可再生资源,也是较理想的生物炭材料^[10]。有研究表明,果树树枝生物炭可有效改善黄土理化性质,帮助其保留养分,从而提高黄土高原作物产量^[11]。此外,桉树生物炭就地返还土壤也可以显著增加土壤速效氮等含量^[12]。因此,若将林业废弃物制成生物炭则可以充分实现废弃物的资源化利用,并产生较大的经济社会效益。银中杨(*Populus alba* × *P. berolinensis*)和樟子松(*Pinus sylvestris* var. *mongolica*)是辽宁地区广泛分布的树种,但其废弃树叶树枝如何高价值利用还未见相关报道。因此,本研究以银中杨树叶、树枝和樟子松树叶、树枝为原料,在不同热解温度下制备生物炭,并利用SEM、XRD和XPS等进行表征,阐明不同原料来源及热解温度对林业废弃物生物炭理化性质的影响规律,以为林业废弃物高价值化利用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 制备生物炭所用的原料(银中杨树叶、樟子松树叶、银中杨树枝和樟子松树枝)均来自辽宁省阜新市彰武县,试验用水为去离子水。

1.1.2 仪器 RRH-100型高速粉碎机,XMTA-7000型干燥箱,CP124S型电子天平,PHSCAN10型pH计,S4800型扫描电镜,ZWY-2012C型恒温培养振荡器,JW-BK122F型比表面积和孔径分析仪,Vario EL cube型元素分析仪,Ultima IV型X射线多晶衍射仪,IRTracer100型傅里叶红外光谱仪,ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪,SX2-4-10型马弗炉。

1.2 生物炭制备

将林业废弃物(银中杨树叶、樟子松树叶、银中杨树枝和樟子松树枝)用去离子水洗净后风干。将其置于烘箱75℃下,烘24h,粉碎,放入带盖坩埚中。于马弗炉以5℃·min⁻¹的速率升至指定热解温度(300,500,700℃)后保持6h。待自然冷却至室温后取出,将得到的固体颗粒用研钵研磨后,过0.15mm筛网,放入自封袋备用。林业废弃物生物炭命名见表1。

1.3 试验方法

1.3.1 表面形貌分析 利用扫描电镜对生物炭表面特征及形貌进行观察和分析。将适量的生物炭粉末利用导电胶平铺在铜柱上,将其压平并去除剩余粉末,对喷金处理后的生物炭样品进行真空扫描,在电子显微镜下选择合适的倍数(×3000),观察和分析生物炭的表面形貌特征。

表1 林业废弃物生物炭的命名
Table 1 Naming of the forestry-waste biochar

原料 Material	编号 Number	热解温度/°C Pyrolysis temperature	持续热解时间/h Sustained pyrolysis time
银中杨树叶 <i>Populus alba</i> × <i>P. berolinensis</i> leaves	YY300	300	6
	YY500	500	6
	YY700	700	6
樟子松树叶 <i>Pinus sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> leaves	ZY300	300	6
	ZY500	500	6
	ZY700	700	6
银中杨树枝 <i>Populus alba</i> × <i>P. berolinensis</i> branches	YZ300	300	6
	YZ500	500	6
	YZ700	700	6
樟子松树枝 <i>Pinus sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> branches	ZZ300	300	6
	ZZ500	500	6
	ZZ700	700	6

1.3.2 pH值及灰分含量的测定 pH值测定:称取1.00 g生物炭样品放入50 mL离心管内与去离子水均匀混合(m:V=1:20),再将离心管放置于25 °C的恒温振荡箱内,室温150 r·min⁻¹振荡5 min,过滤后,用pH计测定生物炭上清液的pH值。

灰分含量测定:称取0.40 g生物质炭置于敞口陶瓷小坩埚中,于马弗炉中800 °C下灼烧4 h至恒重,待冷却到室温后称其总重,根据残留物与热解前样品的质量差计算得到生物炭样品中的灰分含量。

灰分含量的计算公式为:

$$A(\%)=(G_2-G_1)/G\times 100 \quad (1)$$

式中:A为生物炭中灰分的含量百分比(%);G₁为坩埚的质量(g);G₂为坩埚和灰分的总质量(g);G为灼烧前生物炭样品的质量(g)。

1.3.3 元素组成分析 利用元素分析仪对生物炭样品中碳、氢及氮等元素的含量进行测定,生物炭样品中的有机组分O/C、H/C及(O+N)/C的比值通过计算得出,O元素含量通过质量差减去灰分的含量后得出。

O元素含量(质量分数)计算公式为:

$$O(\%)=100-C-H-N-\text{ash} \quad (2)$$

1.3.4 比表面积和孔径分析 利用比表面积和孔径分析仪来测定生物炭的比表面积与孔隙分布。在液氮环境下对干燥的生物炭样品进行吸附-脱附试验,通过多点BET法得出生物炭的比表面积,根据BJH法得出平均孔径和总孔体积。

1.3.5 X射线多晶衍射分析 利用X射线多晶衍射仪对生物炭表面的晶体结构进行表征。于载玻片上放置适量干燥的生物炭样品,以CuKα为辐射源,在2θ=5~90 °进行时间为10 min的扫描。

1.3.6 红外光谱分析 利用傅里叶红外光谱仪对生物炭样品的官能团进行定性表征,将适量的生物炭样品在105 °C下干燥8 h,后将样品与KBr粉末混合均匀,在红外灯照射下制成压片。于4 000~400 cm⁻¹的波数范围内以4 cm⁻¹的光谱分辨率进行次数为15的扫描,根据光谱特征来定性分析生物炭表面的特征官能团变化情况。

1.3.7 X射线光电子能谱分析 利用X射线光电子能谱仪对生物炭表面存在的主要元素及元素化学态的变化情况进行表征。生物炭样品可以与X射线发生反应从而在其表面产生光电效应进而发射电子,根据测定电子的动能可以计算得出激发电子所需的结合能,从而获得生物炭样品的元素组成及化学态。

1.4 数据处理

应用Excel 2019对数据进行统计与处理,应用Jade 6对XRD数据进行物相分析,使用XP-SPEAK4.1软件对生物炭的XPS数据进行分峰拟合和处理,应用Origin 2021对FTIR数据进行处理和分析,采用Origin 2021绘制图片。

2 结果与分析

2.1 SEM分析

根据生物炭的扫描电镜(图1)显示,不同原料及热解温度下制备的林业废弃物生物炭其表面形貌特征存在差异。当热解温度较低时,叶类生物炭保持表面平滑、结构紧实的棒状结构,说明该热解温

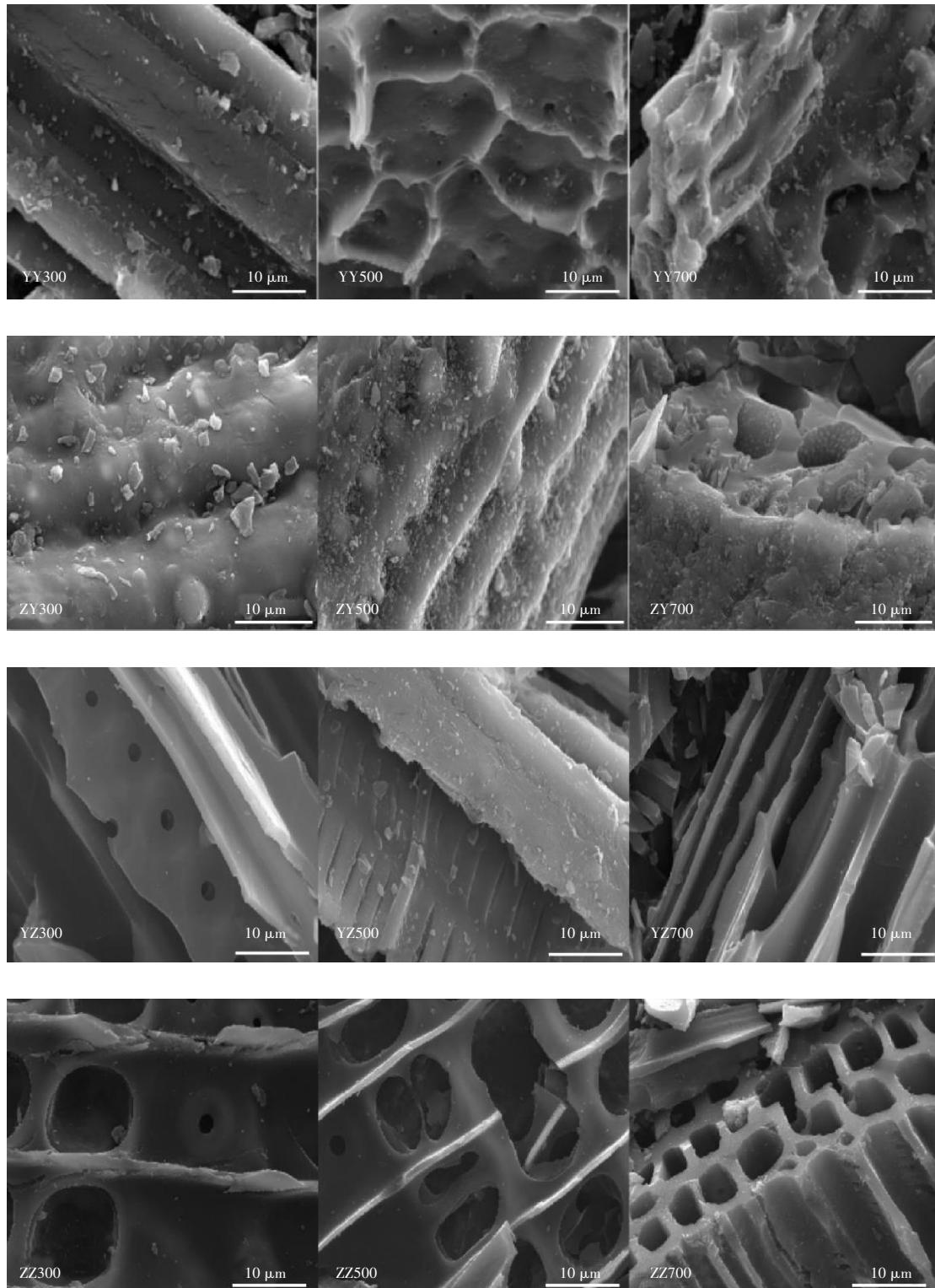


图1 林业废弃物生物炭的扫描电镜($\times 3\ 000$)

Figure 1 SEM images of forestry-waste biochar ($\times 3\ 000$)

度不足以让生物质完全碳化。当热解温度升至700℃时,原有材料的棒状形貌部分被破坏并伴有少量孔隙结构,表面粗糙且出现大量颗粒和块状碎片。枝类生物炭在热解温度较低时,出现少量规则的孔隙结构。但300℃时银中杨生物炭多呈排列整齐的孔隙结构且孔径较小,而樟子松生物炭则具有较大的孔隙结构。随热解温度升高,枝类生物炭表面产生了大量不规则形状的孔隙结构。

2.2 元素组成及比表面积与孔径分析

不同林业废弃物在不同热解温度下生物炭的元素组成及比表面积与孔径如表2。生物炭的C元素含量均随热解温度的升高而增加,其中银中杨树枝生物炭C元素含量最高,由73.42%增加至89.93%。而H、O元素含量均下降,对于H元素来说,樟子松树叶生物炭下降较为明显,从5.64%减少至1.19%;对于O元素来说,银中杨树枝生物炭下降明显,从17.85%减少至0.85%。此外,生物炭灰分含量也随热解温度升高而增加,其中银中杨树叶生物炭灰分含量最高,由19.10%增加至29.95%。生物炭的总孔体积和比表面积与热解温度呈正相关,其中樟子松树枝生物炭总孔体积由 $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积由 $5.34 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $448.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是4类生物炭中增加最显著的。平均孔径与热解温度呈负相关,其中樟子松树叶生物炭变化最明显,由18.09 nm下降到2.53 nm。

通过元素组成可以计算出生物炭中的有机组分O/C、H/C及(O+N)/C的比值如表2。银中杨树枝生物炭的O/C和(O+N)/C比值变化较明显,由0.18和0.20分别下降至0.01和0.02;樟子松树叶生物炭H/C比值下降较明显,由0.99下降至0.18。比较不同木材器官可以发现,枝类生物炭O/C比值为0.18~0.01、H/C比值为0.61~0.11以及(O+N)/C比值为0.20~0.02。而叶类生物炭O/C比值为0.20~0.03、H/C比值为0.99~0.18以及(O+N)/C比值为0.23~0.06。由此可见,枝类生物炭O/C、H/C以及(O+N)/C的比值均低于叶类。枝类生物炭C元素含量为72.72%~89.93%,叶类生物炭C元素含量为60.26%~80.76%,枝类生物炭C元素含量均高于叶类,其中700℃银中杨树枝生物炭C元素含量最高,为89.93%。4种生物炭pH均呈碱性且随热解温度升高而增大,这与灰分的变化趋势相同。叶类生物炭的pH值为7.50~10.10,其中700℃银中杨树叶生物炭的pH值最高,为10.10。枝类生物炭的pH值为6.88~9.76。叶类生物炭的pH值是枝类的1.03~1.09倍。

表2 林业废弃物生物炭中元素组成及比表面积与孔径

Table 2 Elemental composition and specific surface area and pore size of forestry-waste biochar

性质 Nature	不同林业废弃物生物炭 Biochar from different forestry waste											
	银中杨树叶生物炭 Biochar from <i>Populus alba</i> × <i>P. berolinensis</i> leaves			樟子松树叶生物炭 Biochar from <i>Pinus sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> leaves			银中杨树枝生物炭 Biochar from <i>Populus alba</i> × <i>P. berolinensis</i> branches			樟子松树枝生物炭 Biochar from <i>Pinus sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> branches		
	YY300	YY500	YY700	ZY300	ZY500	ZY700	YZ300	YZ500	YZ700	ZZ300	ZZ500	ZZ700
C/%	60.26	62.75	63.25	68.13	77.14	80.76	73.42	83.88	89.93	72.72	81.87	88.69
H/%	4.77	1.80	1.45	5.64	2.67	1.19	3.76	2.13	1.20	3.72	2.76	0.83
N/%	2.98	2.61	2.49	2.49	2.97	2.43	1.10	1.21	1.22	1.16	1.03	0.89
O/%	12.89	4.49	2.86	17.72	7.30	3.15	17.85	8.20	0.85	16.98	7.49	2.57
H/C	0.95	0.35	0.28	0.99	0.42	0.18	0.61	0.31	0.16	0.61	0.41	0.11
O/C	0.16	0.05	0.03	0.20	0.07	0.03	0.18	0.07	0.01	0.18	0.07	0.02
(O+N)/C	0.20	0.09	0.07	0.23	0.10	0.06	0.20	0.09	0.02	0.19	0.08	0.03
灰分 Ash content/%	19.10	28.35	29.95	6.03	9.93	12.48	3.88	4.58	6.80	5.43	6.85	7.03
pH值	7.80	9.78	10.10	7.50	9.49	9.79	6.88	7.09	9.57	7.01	7.97	9.76
比表面积 Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	4.67	39.64	97.90	3.48	16.23	192.72	6.12	211.90	310.15	5.34	146.19	448.02
总孔体积 Total pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.02	0.05	0.09	0.02	0.03	0.12	0.02	0.14	0.18	0.02	0.10	0.30
平均孔径 Average pore width/nm	16.33	5.23	3.55	18.09	6.38	2.53	11.17	2.57	2.32	13.50	2.84	2.66

2.3 XRD分析

X射线多晶衍射能够直观地分析生物炭中所含的矿质成分。图2为不同原料及热解温度下林业废弃物生物炭的XRD图谱。4种林业废弃物生物炭在热解温度较低时均含有丰富的 CaC_2O_4 成分,500℃时生物炭开始在 $2\theta=29.39^\circ$ 处出现 CaCO_3 衍射峰,且随着热解温度升高, CaCO_3 衍射峰有所增强。樟子松生物炭在 $2\theta=29.39^\circ$ 处的 CaCO_3 衍射峰均强于银中杨。而 CaCO_3 衍射峰强弱能够表征 CaCO_3 含

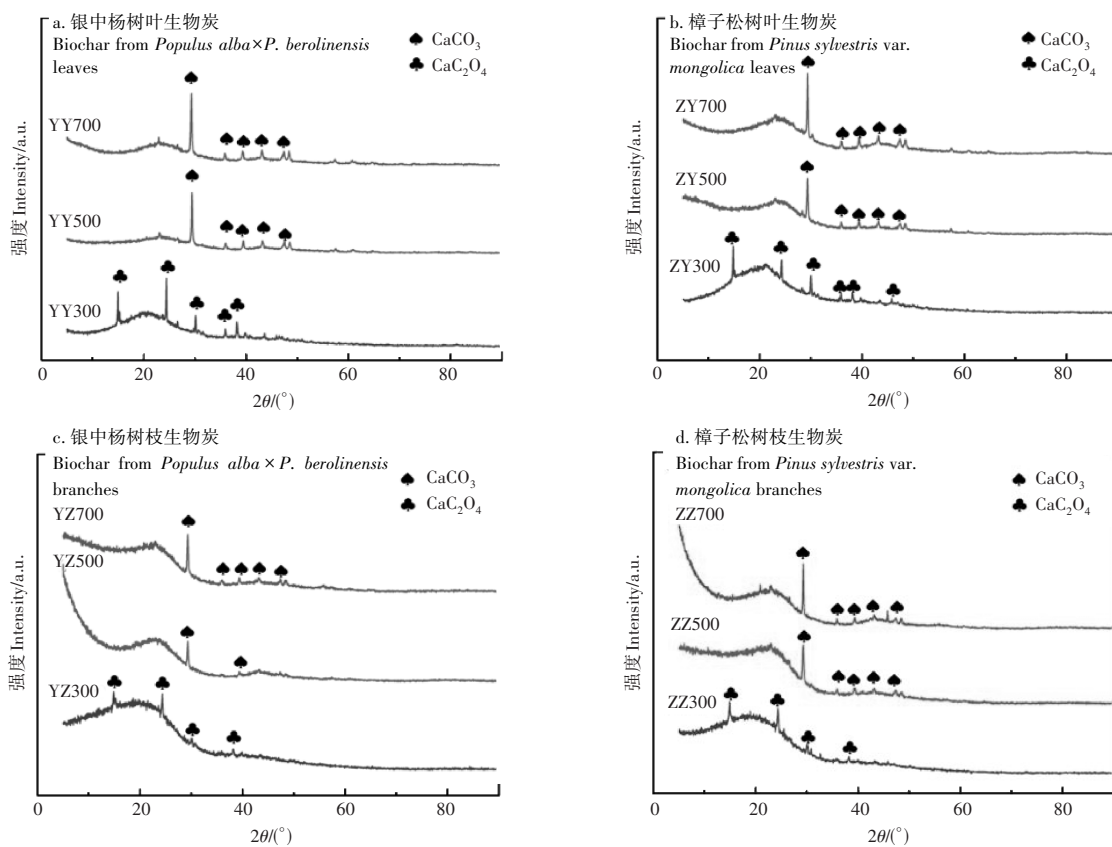


图2 林业废弃物生物炭的X射线衍射图谱

Figure 2 XRD of forestry-waste biochar

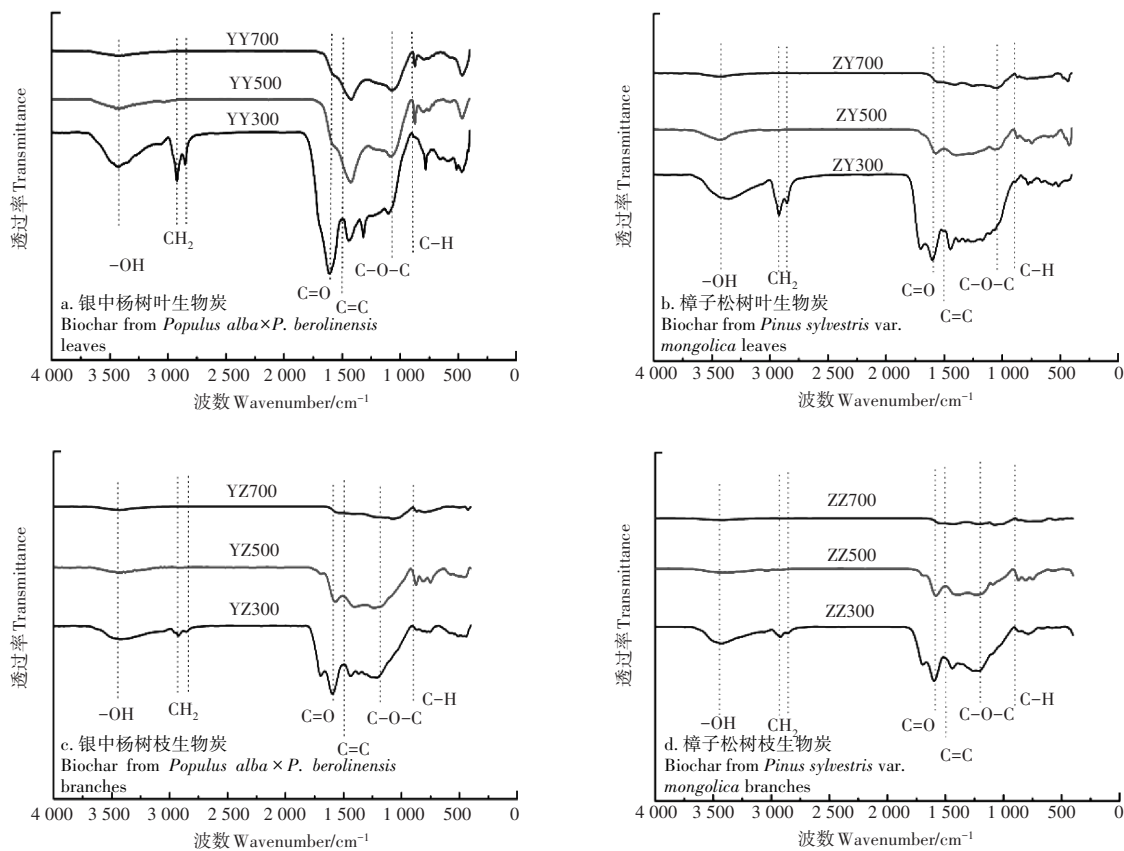


图3 林业废弃物生物炭的FTIR图谱

Figure 3 FTIR spectrum of forestry-waste biochar

量,故樟子松生物炭 CaCO_3 含量多于银中杨。对于不同木材器官,叶类生物炭 CaCO_3 衍射峰均强于枝类,其衍射峰数量也较多。

2.4 FTIR分析

由图3可知,不同原料生物炭在不同热解温度下的表面官能团的变化存在差异。波长 $3\,432\text{ cm}^{-1}$ 处为醇、酚-OH的伸缩吸收峰,其随热解温度的升高而逐渐减弱。 $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 以及 $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 是脂肪性 CH_2 的伸缩吸收峰,当热解温度较低时,生物炭内保留 CH_2 基团,当热解温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CH_2 全部消失。 $1\,513\text{ cm}^{-1}$ 的木质素芳香性 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰、 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰以及 $1\,160\sim 1\,040\text{ cm}^{-1}$ 的纤维素或半纤维素 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收峰均随热解温度的升高而减弱。此外, 875 cm^{-1} 处为芳环 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰,也随生物炭热解温度的升高而减弱,但变化幅度并不明显。

4种生物炭在 $1\,513\text{ cm}^{-1}$ 附近的木质素芳香性 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰均强于纤维素或半纤维素 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收峰。此外,银中杨树叶生物炭木质素芳香性 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰强于樟子松树叶。对于不同木材器官,在热解温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,枝类生物炭的木质素芳香性 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰几乎消失,而叶类生物炭还存在较明显的伸缩振动峰。

2.5 XPS分析

由图4可知,生物炭表面的主要元素为 C 和 O 。随着热解温度的升高,生物炭表面官能团中 $\text{C}1\text{s}$ 的谱峰强度明显增强,而 $\text{O}1\text{s}$ 的谱峰强度减弱,这说明生物炭随热解温度的上升而逐渐分解完全,结构更加稳定。

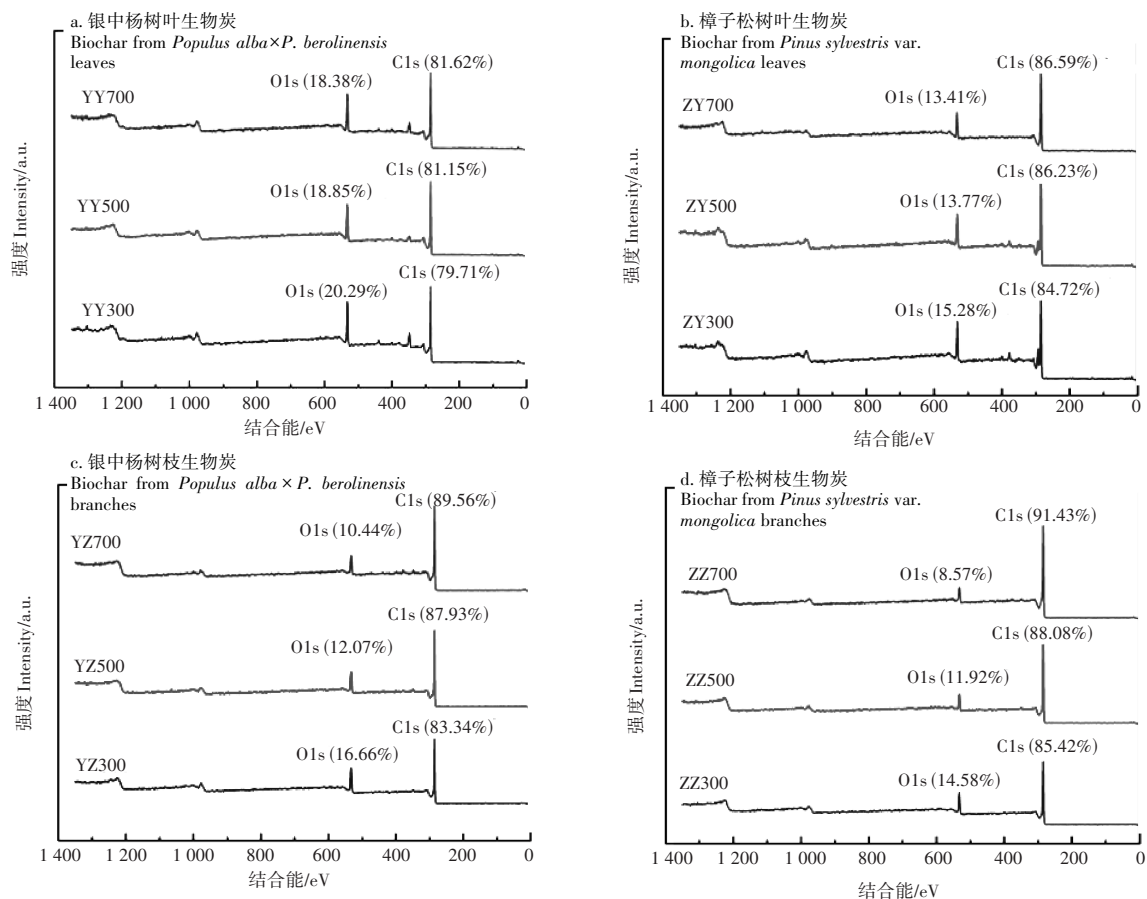
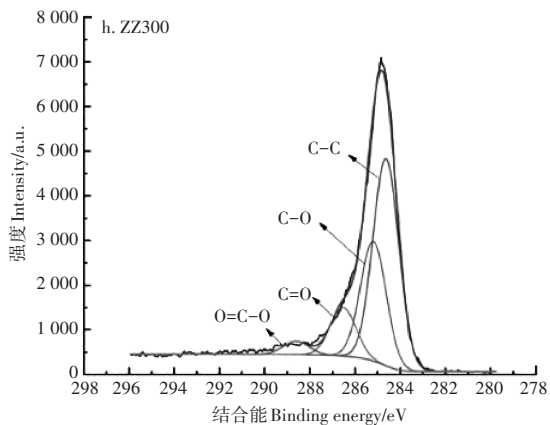
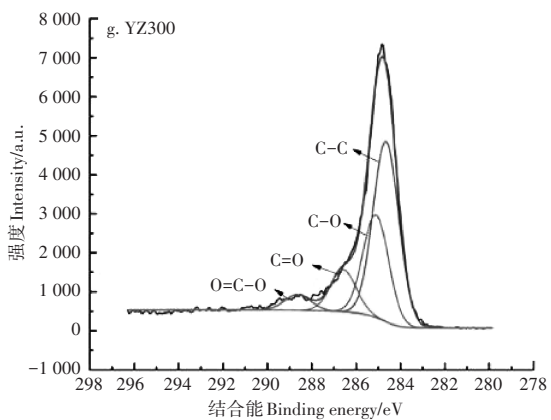
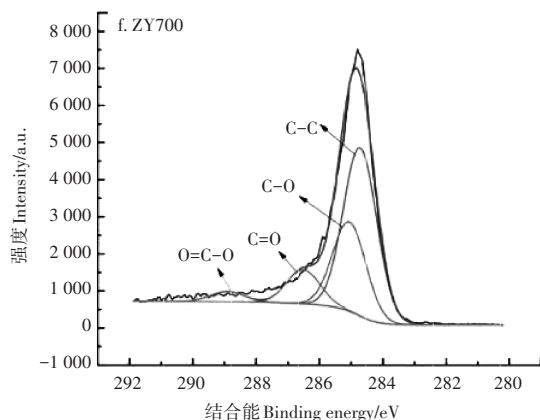
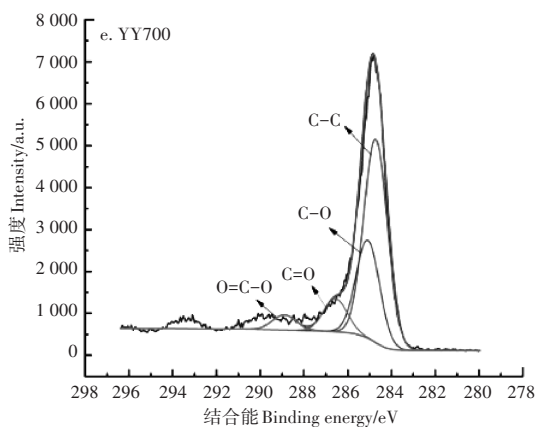
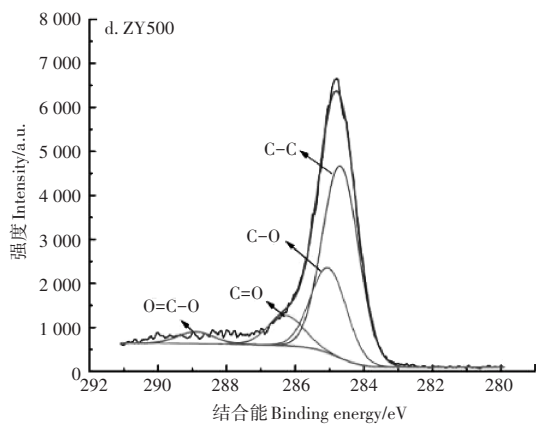
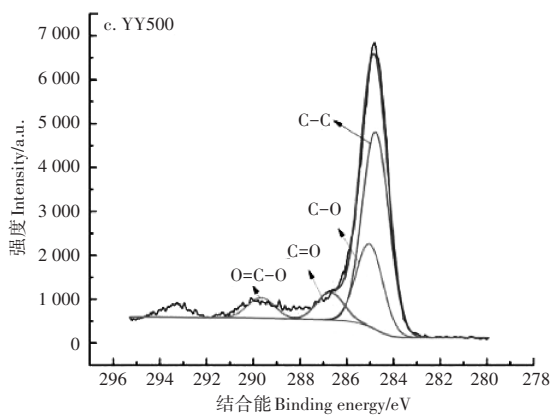
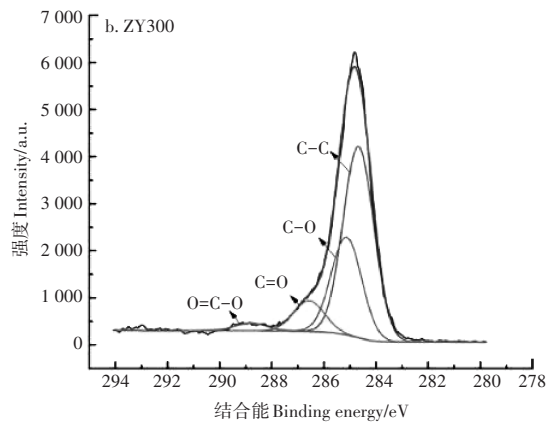
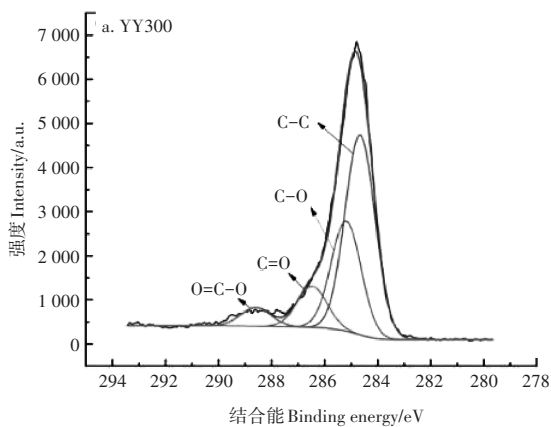


图4 林业废弃物生物炭的XPS全谱图

Figure 4 XPS full spectrum of forestry-waste biochar

由图5可知,其主峰出现在 284.8 eV ,这表明林业废弃物生物炭表面的碳原子大部分以 $\text{C}-\text{C}$ 的形式存在,小部分与氧结合。由图6可知,主峰大部分出现在 532.3 eV ,这表明生物炭表面的氧原子主要以 $\text{O}-\text{H}$ 的形式存在。



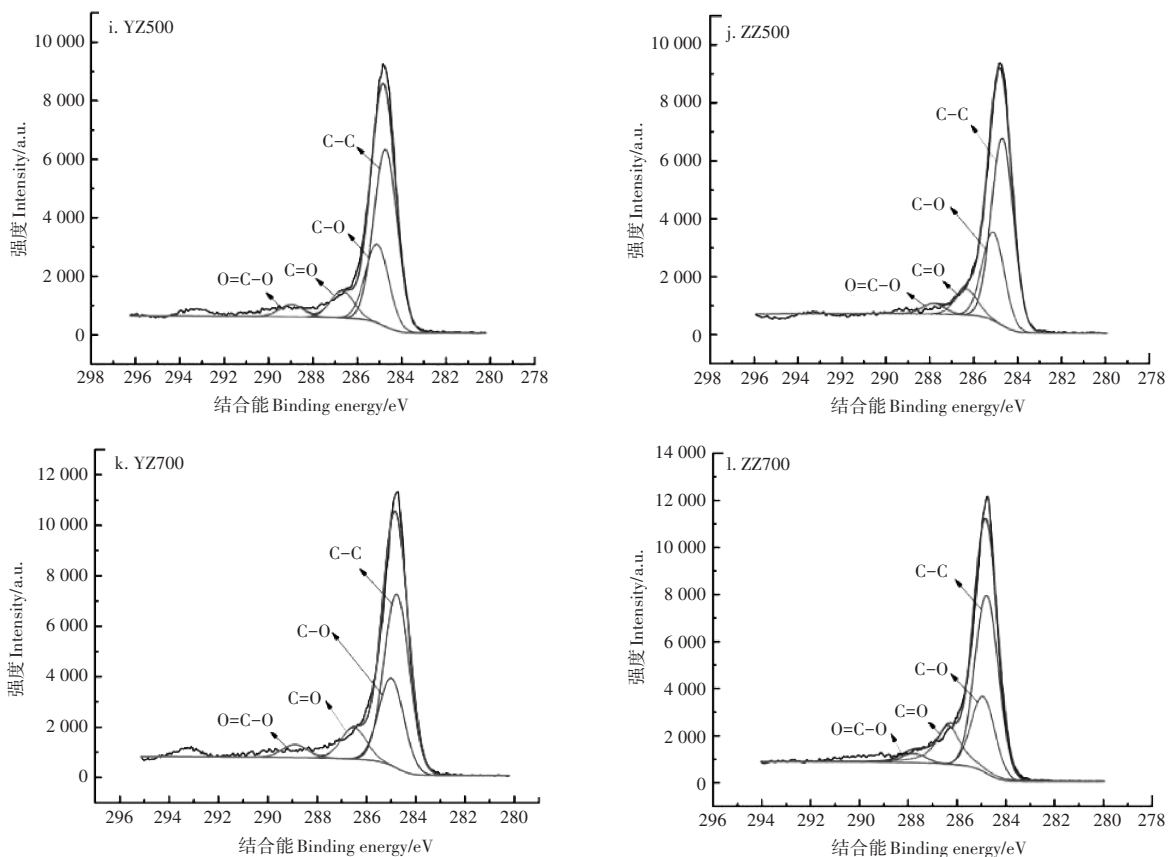
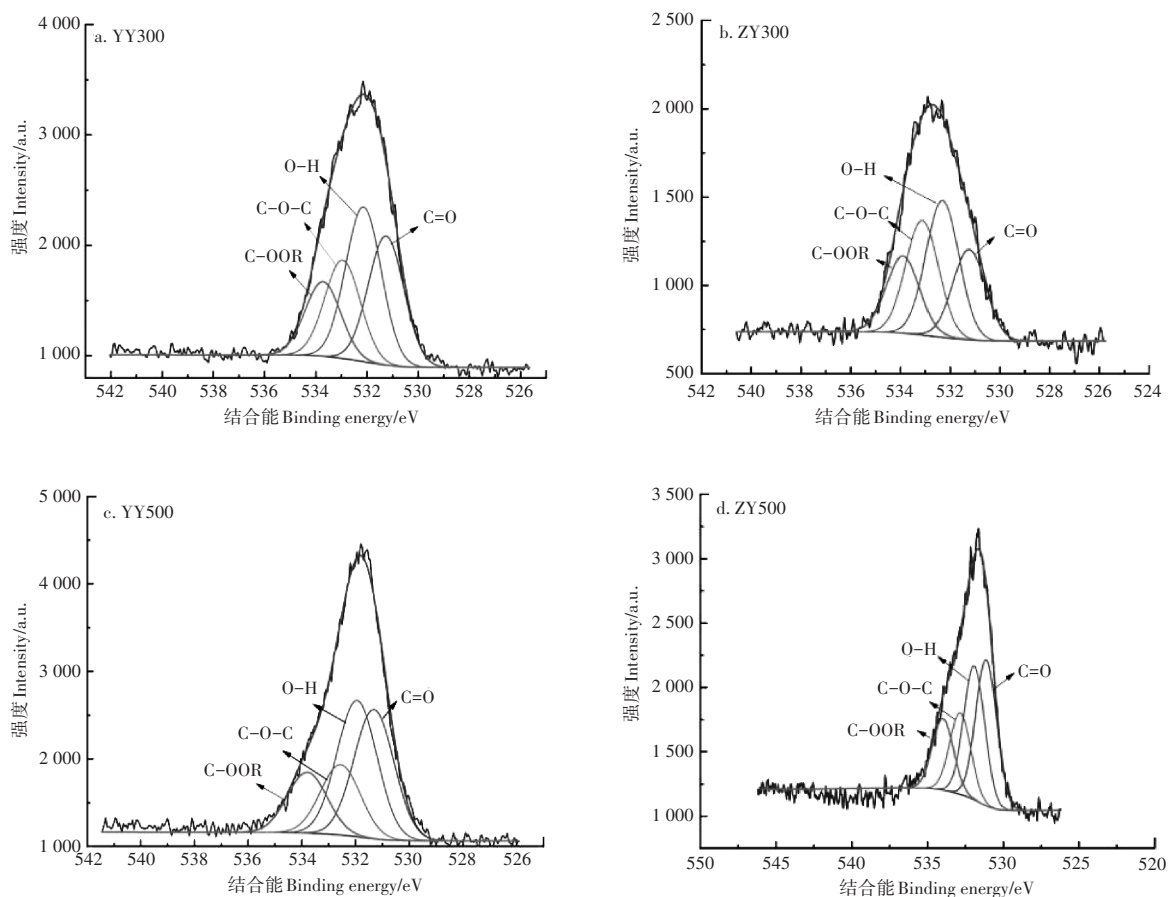


图5 林业废弃物生物炭的XPS C1s谱

Figure 5 XPS C1s spectrum of forestry-waste biochar



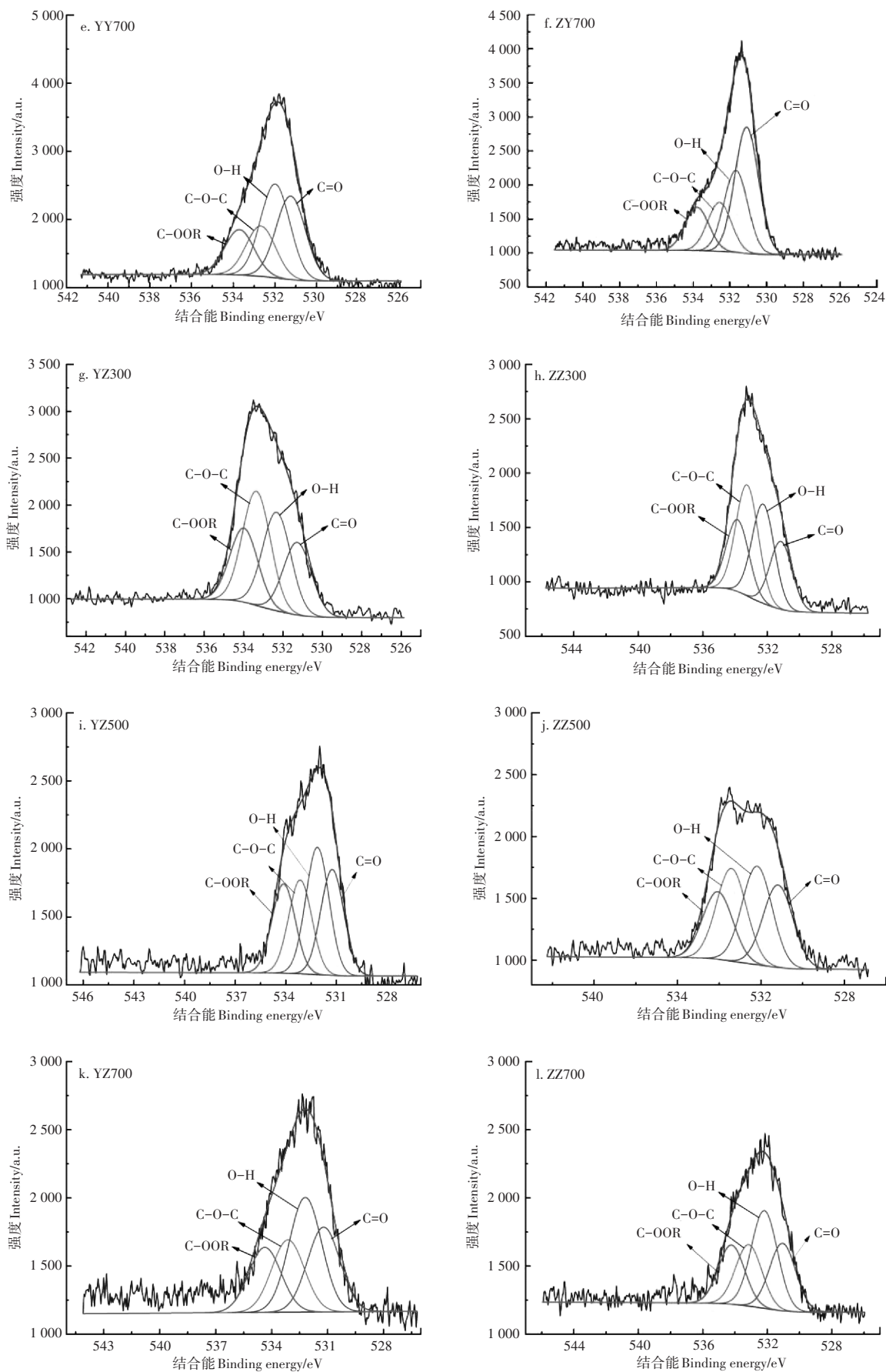


图6 林业废弃物生物炭的XPS O1s谱

Figure 6 XPS O1s spectrum of forestry-waste biochar

不同热解温度下,生物炭表面化学键及相对原子百分比如表3。生物炭表面C-C和O=C-O的含量随热解温度的上升而增加。银中杨生物炭表面C-C含量为53.06%~61.92%,樟子松生物炭表面C-C含量为51.60%~60.53%,银中杨生物炭表面C-C含量是樟子松的1.02~1.03倍。而生物炭表面C-C含量与碳化程度有关,故银中杨生物炭碳化程度高于樟子松。对于不同木材器官,枝类生物炭表面C-C含量为54.65%~61.92%,叶类生物炭表面C-C含量为51.60%~58.28%。由此可知,枝类生物炭表面C-C含量高于叶类。O-H、C-O-C及C-OOH官能团的比例随热解温度上升而相对减少,其中700℃樟子松树枝生物炭O-H官能团比例最少,为27.43%,700℃银中杨树叶生物炭C-O-C和C-OOH官能团的比例最少,分别为17.08%和16.14%。总的来说,生物炭表面的酸性含氧官能团的总量随热解温度升高而降低,生物炭的芳香化结构随热解温度升高而增强。

表3 生物炭表面C1s和O1s的结合态及相对原子百分比

峰 Peak	结合能/eV Binding energy	化学键/官能团 Chemical bond/Functional group	原子百分数/% Atomic percentage											
			银中杨树叶生物炭 Biochar from <i>Populus alba</i> × <i>P. berolinensis</i> leaves			樟子松树叶生物炭 Biochar from <i>Pinus</i> <i>sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> leaves			银中杨树枝生物炭 Biochar from <i>Populus</i> <i>alba</i> × <i>P. berolinensis</i> branches			樟子松树枝生物炭 Biochar from <i>Pinus</i> <i>sylvestris</i> var. <i>mongolica</i> branches		
			YY300	YY500	YY700	ZY300	ZY500	ZY700	YZ300	YZ500	YZ700	ZZ300	ZZ500	ZZ700
C1s	284.8	C-C	53.06	57.97	58.28	51.60	57.46	58.06	56.88	59.05	61.92	54.65	56.65	60.53
	285.7	C-O	29.68	26.97	25.45	29.79	28.83	26.73	29.75	29.47	27.14	30.97	29.44	26.66
	287.0	C=O	11.34	10.44	8.91	12.78	9.88	9.34	10.89	6.27	4.91	12.07	11.01	9.54
	288.9	O=C-O	5.92	4.62	7.36	5.83	3.83	5.87	2.48	5.21	6.03	2.31	2.90	3.27
O1s	531.5	C=O	28.43	32.92	33.32	21.44	31.40	34.23	18.93	26.39	27.67	17.23	21.81	24.09
	532.3	O-H	33.82	33.49	33.46	32.42	30.75	28.28	29.66	29.56	29.01	27.70	27.65	27.43
	533.2	C-O-C	21.50	17.37	17.08	27.18	20.46	20.21	31.52	24.63	24.26	30.17	26.10	24.07
	534.2	C-OOH	16.25	16.22	16.14	18.96	17.39	17.28	19.89	19.42	19.06	24.90	24.44	24.41

3 讨论与结论

3.1 不同热解温度对林业废弃物生物炭理化性质的影响

热解温度是影响生物炭理化性质的重要因素之一。随热解温度升高生物炭H、O元素均下降,这是因为林业废弃物在升温过程中发生了脱氢及脱氧的反应,羟基等官能团减少,同时生物炭的碳化程度提高^[13-14]。生物炭的芳香程度、亲水性以及极性可分别用H/C、O/C及(O+N)/C的比值来反映,其比值越低,则表示生物炭的芳香程度越强,亲水性和极性越弱^[15]。本研究中,生物炭的O/C、H/C及(O+N)/C的比值均随热解温度升高而下降,这表明热解温度升高可以提高生物炭的芳香程度,而减弱极性和亲水性。生物炭pH值、总孔体积和比表面积也随热解温度升高而增大。这是由于300℃时,生物炭中还存在大量酸性物质,而热解温度升高后,生物炭中的弱酸性物质逐渐减少,灰分富集以及碱性物质的熔结均会使生物炭pH值升高^[16]。此外,300℃时生物炭中的木质素、半纤维素及纤维素等有机组分没有分解完全,从而导致生物炭表面的孔隙结构较少;而在700℃下,生物炭中有机组分被分解成挥发性物质并从中逸出,从而产生较多的孔隙结构^[17]。

生物炭会随热解温度升高而逐渐分解,进而使得生物炭的灰分含量增加、结晶程度提高^[18-19]。此外,也有研究表明生物炭CaCO₃含量与灰分含量密切相关^[20-21]。本研究中,林业废弃物生物炭中的矿物盐分会随热解温度升高先析出草酸盐类物质,并最终分解形成碳酸盐类物质,CaCO₃和灰分含量增加。生物炭中的羟基以氢键形式结合的部分会在热解过程中发生断裂^[22],这会导致-OH伸缩吸收峰减弱。同时,生物炭中的纤维素及半纤维素等有机组分随热解温度的升高而分解,使芳香结构中的键逐步断裂^[16,23],这进一步导致代表羧酸的C=O伸缩振动峰及纤维素或半纤维素的C-O-C振动峰减弱。此外,CH₂伸缩吸收峰减弱是由于芳香性烷基侧链断裂,形成小分子烃类或含氧物质析出^[24-25]。而芳环C-H振动峰减弱是由于在热解过程中,生物炭芳烃环上多处位置被取代,导致碳网平面增大,形成

了芳香结构且芳香化程度增加^[26-27]。O1s的谱峰强度也随热解温度升高而减弱,这意味着生物炭在升温时会发生厌氧燃烧,从而使生物炭形成丰富的孔隙结构和较大的比表面积^[28],这与比表面积与孔径分析的结果一致。较大的比表面积可以充分吸附土壤中的氮,将氮的转化能力和有效性提高,进而减少氮的流失^[29]。因此,可以通过对热解温度的调控来制备所需性质的生物炭材料,从而实现林业废弃物的高值化利用。

3.2 不同原料来源对林业废弃物生物炭理化性质的影响

原料来源对生物炭理化性质具有重要影响。相比于秸秆生物炭^[30],林业废弃物生物炭含有丰富的钙盐,施用于土壤可以更好地给土壤提供必要的矿物质^[31]。同时,树枝生物炭较秸秆生物炭有更加完备的芳香结构^[32],而芳香结构越稳定土壤中微生物越难以分解,其固碳潜力越大^[33]。因此,林业废弃物生物炭更适用于改善土壤质地。相较于樟子松树叶生物炭,银中杨树叶生物炭表征木质素的C=C振动峰更强,其原因是阔叶材木质素含量多于针叶材^[34]。此外,4种生物炭木质素C=C振动峰均强于纤维素或半纤维素C-O-C振动峰,这主要是由于木质素相比于纤维素或半纤维素更不易热解^[35]。

对于不同木材器官,叶类生物炭在高温热解时产生了大量的灰分堆积^[36],从而在其表面出现大量颗粒和块状碎片;而枝类生物炭在热解温度升高时,其中的木质素、纤维素等会分解成挥发性物质并逸出,进而形成了不规则的孔隙结构^[25]。生物炭的孔隙结构能够为微生物提供良好的栖息环境,有助于微生物抵抗外界环境^[37],而小的孔隙结构和大的比表面积也有利于养分在土壤中的吸附和转移^[38]。相较于叶类生物炭,枝类生物炭虽然平均孔径和总孔体积较小,但比表面积却更大。因此,在土壤中施用枝类生物炭可以更有效地改善土壤理化性质。

本试验研究了原料来源及热解温度对林业废弃物生物炭理化性质的影响,发现随着热解温度升高,生物炭的疏水性及芳香程度增强、极性减弱,比表面积、灰分含量以及总孔体积均增大,但平均孔径减小。4种生物炭均含有较为丰富的钙盐,低温热解生物炭主要成分为 CaC_2O_4 ,高温热解生物炭主要成分为 CaCO_3 。银中杨生物炭表面芳香性C-C比例高于樟子松,故银中杨生物炭碳化程度高,结构更稳定。叶类生物炭表面平滑,且具有较多 CaCO_3 含量;而枝类生物炭有明显孔隙结构、大的比表面积以及较高的芳香程度和疏水性。因此,原料来源及热解温度对林业废弃物生物炭理化性质具有显著影响,可以根据生物炭在环境修复中的不同用途,选择最佳的生物炭原料及热解温度。

参考文献:

- [1] 李力,陆宇超,刘娅,等.玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2277-2283.
- [2] 葛丽炜,夏颖,刘书悦,等.热解温度和时间对马弗炉制备生物炭的影响[J].沈阳农业大学学报,2018,49(1):95-100.
- [3] 何选明,冯东征,敖福禄,等.生物炭的特性及其应用研究进展[J].燃料与化工,2015,46(4):1-3,7.
- [4] 吴诗雪,王欣,陈灿,等.凤眼莲、稻草和污泥制备生物炭的特性表征与环境影响解析[J].环境科学学报,2015,35(12):4021-4032.
- [5] 简敏菲,高凯芳,余厚平.不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J].环境科学学报,2016,36(5):1757-1765.
- [6] 尹理亚,丁开,杜文泽,等.金属/非金属和氮共掺杂生物炭的制备及其在有机污水处理中的应用进展[J].广西师范大学学报(自然科学版),2024,42(1):9-17.
- [7] 陈峻锐,韦翔华,胡钧铭,等.炭基肥对老茶园土壤有机碳矿化温度敏感性的影响[J].中国农业气象,2024,45(3):245-256.
- [8] 魏思洁,王寿兵.生物炭制备技术及生物炭在生态环境领域的应用新进展[J].复旦学报(自然科学版),2022,61(3):365-374.
- [9] 孟阳,魏太庆,艾丹,等.壳聚糖-稀土-生物炭对水体Cr(VI)的吸附性能分析[J].辽宁石油化工大学学报,2023,43(3):14-20.
- [10] 姜灿烂,赵汝东,蔡天明,等.林业废弃物生物炭对红壤丘陵区瘠薄土壤碳矿化的影响[J].生态环境学报,2016,25(2):202-208.
- [11] 李玉龙.生物炭粒径对黄土地径流和土壤流失的影响[J].地下水,2024,46(1):231-233.

- [12] 曹 杨,沈育伊,陈运霜,等.生物炭施用5a后对桂北桉树人工林土壤有机氮组分和活性氮的影响[J].环境科学,2023,44(11):6235-6247.
- [13] 费永鑫,马会强,李 爽.改性活性污泥生物炭对水中苯酚吸附性能研究[J].辽宁石油化工大学学报,2022,42(3):19-24.
- [14] 蒋雨辰,李清扬,胡 勋.基于微波热解技术制备生物炭的研究进展[J].综合智慧能源,2023,45(5):46-62.
- [15] 陈再明,陈宝梁,周丹丹.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,2013,33(1):9-19.
- [16] 黄 菲,闫 梦,常建宁,等.不同菌糠生物炭对水体中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能[J].环境化学,2020,39(4):1116-1128.
- [17] 谭珍珠,张学杨,骆俊鹏,等.小麦秸秆生物炭对四环素的吸附特性研究[J].水处理技术,2019,45(2):32-38.
- [18] 杨海君,邓蓉蓉,易 勇,等.加拿大一枝黄花茎秆生物炭的制备及其对吡啶的吸附[J].环境化学,2021,40(6):1922-1932.
- [19] YAO Y,GAO B,INYANG M,et al.Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings:Characterization and phosphate removal potential[J].Bioresource Technology,2011,102(10):6273-6278.
- [20] CAO X D,HARRIS W.Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J].Bioresource Technology,2010,101(14):5222-5228.
- [21] LI S M,BARRETO V,LI R W,et al.Nitrogen retention of biochar derived from different feedstocks at variable pyrolysis temperatures[J].Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2018,133:136-146.
- [22] 马锋锋,赵保卫.不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用[J].环境科学,2017,38(2):837-844.
- [23] 徐 亮,王豹祥,汪 健,等.不同热解温度制备的水稻秸秆生物炭理化特性分析[J].土壤通报,2020,51(1):136-143.
- [24] 高媛美,夏 英,李国忠,等.废弃木粉液化制备多元醇[J].大连工业大学学报,2022,41(3):194-197.
- [25] 朱启林,曹 明,张雪彬,等.不同热解温度下禾本科植物生物炭理化特性分析[J].生物质化学工程,2021,55(4):21-28.
- [26] ZHAO Y J,FENG D D,ZHANG Y,et al.Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar[J].Fuel Processing Technology,2016,141:54-60.
- [27] 张娟香,赵保卫,马锋锋,等.造纸污泥生物炭对四环素的吸附特性及机理[J].中国环境科学,2020,40(9):3821-3828.
- [28] LI Y C,XING B,DING Y,et al.A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass[J].Bioresource Technology,2020,312.DOI:10.1016/j.biortech.2020.123614.
- [29] 吴 奇,谭美涛,迟道才.生物炭吸附富营养化水体氮、磷的研究进展[J].沈阳农业大学学报,2022,53(5):620-629.
- [30] 赵超凡,周丹丹,孙建财,等.生物炭中可溶性组分对其吸附铝的影响[J].生态环境学报,2022,31(4):814-823.
- [31] 敖 镔.矿山生态修复中的土壤改良技术应用[J].世界有色金属,2023(21):202-204.
- [32] 陈永利,王 雷,李 沉,等.木质素基炭气凝胶的制备及其性能[J].大连工业大学学报,2022,41(2):98-102.
- [33] 施逸帆,孙 京.红薯生物质炭气凝胶的制备及其吸附性能[J].辽宁石油化工大学学报,2022,42(2):8-14.
- [34] 周博鑫,沈姿伶,江京辉,等.木质素分离及主要物理和力学性能的研究进展[J].材料工程,2024,52(2):122-134.
- [35] 张兴梅,王鑫宇,李思锦.落叶松不同器官化学组分及其生物炭理化性质研究[J].林业与生态科学,2023,38(4):391-398.
- [36] 余 剑,丁 恒,张智霖,等.改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理[J].中国环境科学,2021,41(12):5688-5700.
- [37] 王 莹,林凤翔,岳星雨,等.生物炭固定SM3菌剂的制备及其对三唑酮的降解研究[J].农业环境科学学报,2022,41(12):2604-2612.
- [38] 舒 斌,曹格妮,祁香宁,等.果树修剪枝条资源化利用途径研究进展[J].中国果菜,2023,43(3):75-79.

[责任编辑 李 薇]