doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.08.034

麦秸与木屑热解制备磁性生物炭基材料理化性质研究

郭晓慧[1,2]　康　康[1,2]　王雅君[1,2]　刘倩倩[1,2]　邱　凌[1,2]

(1.西北农林科技大学机械与电子工程学院,陕西杨凌 712100;
2.农业部农村可再生能源开发利用西部科学观测实验站,陕西杨凌 712100)

摘要:分别以小麦秸秆和杨树木屑为原料,经浸渍-化学沉淀-高温热解制备磁性生物炭基复合材料,考察负载铁处理在不同原料类型、热解温度下对材料理化特性的影响。结果表明:复合材料中铁主要以 Fe_3O_4 的形式存在,材料外层含量较内层高。负载铁处理加速了生物质热解脱氢和脱氧进程,对生物炭理化特性的影响效应随温度升高而加剧。在 300~600℃的热解温度下,负载铁处理小麦秸秆和木屑热解炭的灰分质量分数均增加,增加范围分别为 28.8~34.4 个百分点,39.1~47.6 个百分点,而固定碳含量、热值均降低;比表面积、总孔容均增大,增大范围分别为:10.67~72.24 m^2/g、0.039 8~0.093 1 cm^3/g,15.43~105.14 m^2/g、0.010 4~0.078 9 cm^3/g,而平均孔径减小。负载铁处理对两种生物质挥发分含量和 pH 值的影响不同,表现为:负载铁秸秆生物炭的挥发分质量分数增加 5.2~13.2 个百分点,pH 值降低 0.04~1.49,而负载铁木屑生物炭的挥发分质量分数在 300℃降低 17.4 个百分点,在 400~600℃增加 8.5~22.2 个百分点,pH 值则升高 0.33~1.93。

关键词:生物炭;磁性复合材料;小麦秸秆;木屑;理化特性

中图分类号:S216　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2018)08-0293-08

Comparison of Physicochemical Properties of Magnetic Biochar-based Composites Prepared by Pyrolysis of Wheat Straw and Sawdust

GUO Xiaohui[1,2]　KANG Kang[1,2]　WANG Yajun[1,2]　LIU Qianqian[1,2]　QIU Ling[1,2]

(1. *College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi* 712100, *China*
2. *The West Scientific Observing and Experimental Station of Rural Renewable Energy Exploitation and Utilization, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi* 712100, *China*)

Abstract: Magnetic biochar-based composites were prepared by the methods of impregnation, chemical precipitation and anoxic pyrolysis using wheat straw and poplar sawdust as raw materials respectively. The effects of loading iron were studied at different pyrolysis temperatures based on the physiochemical characteristics. The results showed that the iron in the composites mainly existed in the forms of Fe_3O_4, and the outer layer content was higher than that in the inner layer. The loading-iron treatment accelerated the dehydrogenation and deoxygenation processes during biomass pyrolysis, and the influence tended to augment with increasing temperature. At the temperature of 300~600℃, the contents of ash in the biochar derived from wheat straw and sawdust was increased by loading iron within the ranges of 28.8~34.4 percentage points and 39.1~47.6 percentage points, respectively. Both of the fixed-carbon content and calorific value were reduced. The specific surface area and total pore volume were increased by loading iron within ranges of 10.67~72.24 m^2/g, 0.039 8~0.093 1 cm^3/g and 15.43~105.14 m^2/g, 0.010 4~0.078 9 cm^3/g, respectively. The average pore size was decreased. Different effects on the content of volatile matter of the wheat straw and sawdust derived biochars were indicated as well as on the pH values. The volatile content of wheat straw derived magnetic biochar was increased by 5.2~13.2 percentage points, while for the sawdust, the volatile content was reduced by 17.4 percentage points at 300℃, and then increased by 8.5~22.2 percentage points during 400~600℃. The pH value was decreased by 0.04~1.49 for the former but increased by 0.33~1.93 for the latter.

Key words: biochar; magnetic composites; wheat straw; sawdust; physiochemical characteristics

收稿日期:2018-03-14　修回日期:2018-04-15

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51576167)、陕西省自然科学基础研究项目(2017JQ5082)和西北农林科技大学基本科研业务费专项基金项目(Z109021565、2452015190)

作者简介:郭晓慧(1985—),女,讲师,主要从事生物质能源研究,E-mail:enjoylife_house@126.com

通信作者:邱凌(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事生物能源与环境工程研究,E-mail:xbgzzh@163.com

0 引言

生物炭一般是指生物质在无氧或缺氧的条件下,经一定温度热解后,形成的以高度芳香化的碳结构为主要组成的固态物质[1]。制备生物质的原材料多为废弃的生物质(如农作物秸秆、畜禽粪便、剩余污泥等),因此生物炭是一种成本相对低廉的生物材料[2-5]。因生物炭具有稳定性强、热值高、孔径发达、表面官能团丰富等优良特性,被广泛应用于土壤改良、碳减排、生态修复、污染物去除等方面[6-8]。

生物炭的功能取决于其理化特性,而原料类型和热解温度是影响生物炭理化特性的两个重要因素[9]。草本和木本生物质虽均主要由木质素、纤维素、半纤维素组成,但由于3种组分的含量和依存形态不同,且微量的矿物组分也存在差异,都会影响生物质的热解特性和产物形成[10-12]。热解温度对生物炭理化特性影响显著。一般而言,随温度的提高,生物炭产率降低,灰分含量增大,而 pH 值升高;比表面积增大,而表面电荷和官能团减少;除灰分外的有机物质中碳含量相对增加,而氢、氧元素降低;碳元素的赋存形态中无定型组分较少,而石墨化结构比例增加[9]。

近年来,随着生物炭应用研究的不断拓展和深入,生物炭基功能材料的开发受到关注。生物炭-铁磁性复合材料的出现主要是为了克服生物炭吸附污染物后难分离的缺陷,将磁性的铁氧化物和生物炭结合,充分发挥生物炭良好吸附性能的同时实现快速有效的固液分离。此外,生物炭-铁磁性复合材料还具有更优良的理化性能[13-15]。DEVI 等[16]将以造纸污泥为原料制备的零价铁磁性生物炭用于废水中五氯苯酚的去除,去除率可达 100%,而原生生物炭的去除率仅为 80%。CHEN 等[17]以橘子皮为原料制备磁性生物炭,并将其用于对水中 PO_4^{3-} 的吸附,结果表明去除效果显著高于原生生物炭的处理。REDDY 等[18]研究了以松树皮为主要原料制备的磁性生物炭对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附动力学特性,验证了磁性生物炭的优良吸附特性。

目前文献中已有关于生物炭-铁磁性复合材料的制备和应用研究报道,但总体而言,大部分是基于由某一种生物质原料制备获得的磁性复合材料而进行的不同应用研究。由于不同研究者所采用的原料、制备设备、工艺、流程的差异,难以对现有报道中生物炭-磁性复合材料的理化特性进行综合比较和分析。基于此,本文选取小麦秸秆和木屑分别作为一年生草本植物和多年生木本植物的代表性生物质,于不同温度条件下热解获得生物炭,并通过浸渍法和化学沉淀法相结合制备生物炭-铁磁性复合材料,结合多种技术对制备的不同类型生物炭-铁磁性复合材料理化特性进行表征,以期为生物炭基功能材料的开发和应用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 原生生物炭制备

小麦秸秆(SJG)收集于西北农林科技大学试验田,将收集的小麦秸秆鼓风加热干燥、去外皮后粉碎,并过 20 ~ 40 目筛。木屑(SJM)主要为杨树锯末,取自陕西亿鑫生物能源有限公司,过 20 ~ 40 目筛。生物炭制备采用自制的固定床生物质热解炉,热解温度分别为 300、400、500、600℃,升温速率为 15℃/min,保留时间为 2 h。小麦秸秆生成的生物炭分别标记为 SJG300、SJG400、SJG500、SJG600。木屑生成的生物炭分别标记为 SJM300、SJM400、SJM500、SJM600。

1.2 磁性生物炭基复合材料制备

将 50 g 生物质在缓慢搅拌作用下于 500 mL $FeCl_3$ 和 $FeCl_2$ 混合溶液(Fe^{3+} 浓度为 0.5 mol/L,Fe^{2+} 浓度为 0.25 mol/L)中充分浸泡 0.5 h;后在快速搅拌条件下逐滴加入 5 mol/L 的 NaOH 溶液,维持 pH 值为 10.0,并继续搅拌 1 h,碱液中的 OH^- 与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 结合生成氢氧化物沉淀,并附着于生物质上;密封静置 2 h 后用去离子水反复冲洗数次,直至上清液 pH 值为 7.0 左右,并于 60℃干燥。小麦秸秆和木屑负载铁后的原材料分别标记为 SJGFe 和 SJMFe。按 1.1 节中所述方法分别于 300、400、500、600℃热解制备生物炭。秸秆负载铁制备的生物炭分别标记为 SJGFe300、SJGFe400、SJGFe500、SJGFe600。木屑负载铁制备的生物炭分别标记为 SJMFe300、SJMFe400、SJMFe500、SJMFe600。

1.3 理化性质表征

挥发分、灰分含量按照 GB/T 212—2001 中所述的缓慢灰化法进行测定,固定碳含量为干燥基扣除挥发分和灰分含量之后的剩余量。pH 值测定:将生物炭与水以液固比 20 mL/g 混合,搅拌 1 h 后静置 1 h,取上清液用 PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)测定。热值分析采用 ZDHW9000 型微机全自动量热仪(鹤壁宏科科技有限公司)进行测定。表面形貌分析采用 TM3030 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope,SEM)(日本日立公司)对生物炭进行扫描。表面元素分布采用扫描电镜配备的 Quantax70 型能量色散 X 射线光谱仪(Energy dispersive X-ray spectrometer,EDS)(德国布鲁克公司)进行扫描。表面官能团结构采用 Vortex70 型傅

里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司)进行傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIRs)的测定与分析,测量范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1}。晶型结构采用 D8 advance A25 型 X 射线仪(德国 Bruker 公司)进行 X 射线图谱(X-ray diffraction patterns, XRD)的测定与分析,射线源为 Cu K_{α}(1.541 8 Å),测量范围(2θ)为 5° ~ 80°,步幅 0.01°,扫描速度 10 s/步。比表面积及孔径分布采用 JW - BK132F 型孔径分析仪进行测定,以静态容量法对样品进行等温吸附和脱附测定,通过 BET 方程计算得到样品的比表面积,利用 BJH 模型计算得到孔径分布,比表面积测试范围在 0.000 5 m^2/g 以上,孔径为 0.35 ~ 500 nm。

2　结果与讨论

2.1　炭得率与工业分析

不同原料不同温度条件下热解生物炭的得率,灰分、挥发分、固定碳含量及热值分析结果如表 1 所示。从表中可以看出,随着温度的升高,小麦秸秆和木屑及其负载铁热解生物炭的得率均降低,主要是因为热解反应随温度升高而加剧,气相和液相产物增加,这与文献[19 - 20]报道一致。同一热解温度,木屑生物炭的得率高于秸秆生物炭,特别是在热解温度 600℃时,木屑的生物炭得率明显高于秸秆,这可能是由于木屑中的木质素含量相对较高,木质素的芳香族高分子结构使其在同一热解温度下的炭得率高于纤维素和半纤维素[11,21]。

相较于原生生物炭,两种生物质负载铁后的热解炭得率均升高,这主要是由原料灰分含量增加导致的。秸秆和木屑负载铁后灰分质量分数分别由 7.6%、1.6% 增加到 26.1%、22.9%,可估算得到两种生物质上附着的铁沉积物分别占 18.5% 和 21.3%。如方法中所述铁在生物质原料上主要以氢氧化物的形式存在,在高温下,氢氧化物失水转化为氧化物。基于此,生物炭和负载铁生物炭的灰分差值较原料之间的差异应该缩小。但从表 1 结果中看出直接热解制备得到的生物炭和负载铁生物炭的灰分差异进一步加大。SJGFe 热解炭的灰分质量分数比 SJG 热解炭高 28.8 ~ 33.4 个百分点;而 SJMFe 热解炭的灰分质量分数比 SJM 热解炭高出 39.1 ~ 47.6 个百分点。这很可能是因为铁化合物影响了热解过程中热量和物质的传递。已有研究表明碱金属盐(如 K、Na、Ca)的碳酸盐、氯盐及过渡金属氧化物等会催化生物质热解,加速热解速率,影响热解反应路径,进而改变热解产物组成[22 - 24]。

随温度升高,各原料热解生物炭挥发分含量下降,且这种下降趋势随温度升高而变缓。如 SJG400、SJG500 分别比前一温度的热解炭挥发分质量分数降低了 10.5 和 14 个百分点,而 SJG600 的挥发分质量分数只比 SJG500 降低 5 个百分点。在 300 ~ 600℃范围内,每升高 100℃,SJM 热解炭挥发分质量分数的下降程度分别为 30.1、12.1、5.3 个百分点;SJGFe 和 SJMFe 热解炭的挥发分质量分数下降程度分别为 10.9、8.5、2.5 个百分点和 4.2、2.0、1.7 个百分点。相应地,SJG、SJM 和 SJGFe 热解炭的灰分、固定碳含量以及热值均随温度升高而升高。生物炭的热值主要由挥发分和固定碳组分贡献。可见上述 3 种原料热解过程中,随温度升高固定碳的增加足以弥补挥发分降低造成的热值负效应,这与文献[25]报道结果相一致。负载铁处理秸秆与木屑生物炭的热值均低于原生生物炭,降低范围分别为 9 030 ~ 13 625 J/g 和 7 759 ~ 16 333 J/g。这与负载铁处理生物炭灰分含量较高而固定碳含量较低的结果相一致,而与负载铁处理对木屑生物炭的影响效应不同。负载铁木屑生物炭的挥发分质量分数在 300℃降低 17.4 个百分点,在 400 ~ 600℃增加8.5 ~ 22.2 个百分点。SJMFe 热解炭灰分含量随温度升高增加的程度大于挥发分降低的程度,因而固定碳含量随温度升高而呈减少的趋势,热值随温度升高先降低后又有所提升。可见负载铁处理对秸秆和木

表 1　生物炭的得率、工业分析(空气干燥基)与热值

Tab.1　Biochar yields, proximate analysis and calorific values of biomass and biochar

样品编号	得率/%	灰分质量分数/%	挥发分质量分数/%	固定碳质量分数/%	热值/(J·g^{-1})
SJG		7.6	74.4	18.1	18 476
SJG300	50.4	13.7	39.5	46.8	23 721
SJG400	42.0	15.4	29.0	55.6	25 026
SJG500	38.3	17.8	15.0	67.2	28 519
SJG600	26.1	20.5	10.0	69.6	29 014
SJM		1.6	82.8	15.6	18 183
SJM300	55.1	2.6	58.6	38.8	21 775
SJM400	44.5	5.3	28.5	66.2	23 445
SJM500	38.5	6.1	16.4	77.6	29 228
SJM600	34.7	6.9	11.1	82.0	30 792
SJGFe		26.1	57.3	16.7	13 805
SJGFe300	64.5	42.5	45.1	12.4	14 691
SJGFe400	60.8	47.4	34.2	18.4	14 815
SJGFe500	54.6	51.2	25.7	23.1	15 327
SJGFe600	52.0	52.3	23.2	24.4	15 389
SJMFe		22.9	65.5	11.6	13 298
SJMFe300	59.1	41.7	41.2	17.1	14 016
SJMFe400	51.6	46.9	37.0	16.1	14 299
SJMFe500	50.1	50.6	35.0	14.3	14 140
SJMFe600	46.3	54.4	33.3	12.2	14 459

屑的热解过程产生了不同的影响效应。

2.2 酸碱特性

4 种原料与生物炭的 pH 值如表 2 所示。各原料的 pH 值相差不大,变化范围为 6.26 ~ 6.34,均呈弱酸性,这主要与原料中所含的植物性酸有关[26]。热解炭的 pH 值均随温度升高而升高,这主要是由于灰分的质量分数增加导致的[27]。在 300 ~ 600℃的热解温度范围内,SJG 炭 pH 值均呈碱性(7.85 ~ 10.02),高于同一温度下 SJM 热解炭 pH 值(6.79 ~ 9.59)。这与文献[28]中的木质生物质炭 pH 值普遍低于秸秆生物质炭的结果类似,主要是由于秸秆炭的碱金属碳酸盐和硅酸盐分含量较高导致的。

表 2 原料与生物炭的 pH 值

Tab. 2 pH values of biomass and biochar

样品编号	pH 值	样品编号	pH 值
SJG	6.28	SJM	6.27
SJG300	7.85	SJM300	6.79
SJG400	8.73	SJM400	7.54
SJG500	9.74	SJM500	9.58
SJG600	10.02	SJM600	9.59
SJGFe	6.26	SJMFe	6.34
SJGFe300	6.71	SJMFe300	8.10
SJGFe400	7.24	SJMFe400	9.47
SJGFe500	9.70	SJMFe500	9.91
SJGFe600	9.59	SJMFe600	9.94

负载铁处理对秸秆和木屑两种生物质热解炭的 pH 值影响不同。同一热解温度下,SJGFe 热解炭的 pH 值比 SJG 热解炭低,而 SJMFe 热解炭的 pH 值却高于 SJM 热解炭。特别是在 300℃和 400℃时,负载铁处理对两种生物质热解炭 pH 值的影响差异明显。主要表现为秸秆生物炭 pH 值降低,降低范围为 0.04 ~ 1.49;而木屑生物炭 pH 值则升高 0.33 ~ 1.93。如 SJGFe300 和 SJGFe400 的 pH 值分别下降为 6.71、7.24,而 SJMFe300 和 SJMFe400 的 pH 值分别比 SJGFe300 和 SJGFe400 升高了 1.31、1.93。这就使得同一温度下 SJMFe 热解炭的 pH 值反而高于 SJGFe 热解炭。这进一步证实负载铁处理对两种生物质热解过程的影响效应是明显不同的。

2.3 表面形貌与元素分布

采用扫描电镜结合 X 色散能谱仪对生物炭表面形貌和元素分布进行分析,结果如图 1、2 所示。图 1 为两种原生生物炭放大 500 倍的扫描图像,从图中可以看出,随着热解温度的升高,生物炭的物料尺寸逐渐减小,表面先是出现少量的气孔,而后表面孔隙逐渐放大且增多,特别是在 600℃条件下,表面结构开始出现断层和坍塌。这主要与生物质在热解过程中随温度的升高挥发分不断聚集析出和气体产物大量生成有关,而致密的碳结构在过高的热解温度下又发生了断裂的现象[29]。

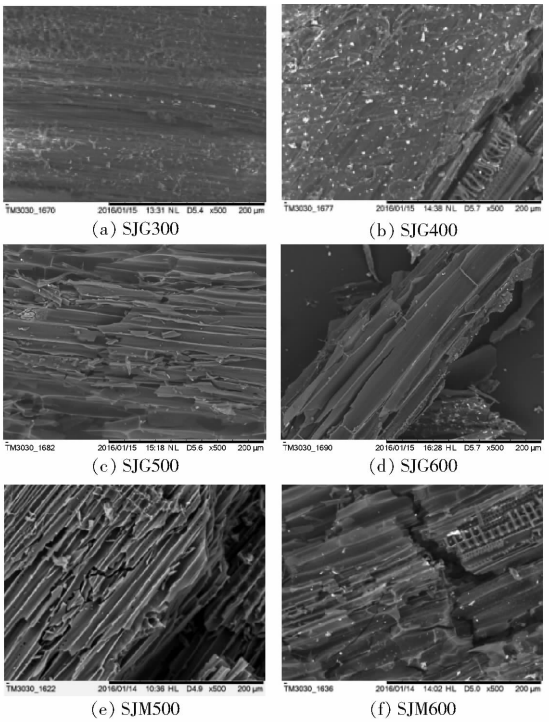

图 1 小麦秸秆和杨树木屑热解制备生物炭 SEM 图像

Fig. 1 Morphologies of biochar derived from wheat straw and poplar sawdust

为进一步验证铁与生物炭是否有效结合,选取负载铁生物炭放大 3 000 倍的图像进行 X 色散能谱分析(图 2)。从图中可以看出,铁被成功负载至不同原料和热解温度制备的生物炭上。SJGFe 热解炭的铁元素质量分数为 5.77% ~ 28.70%(表 3)。SJMFe 热解炭的铁元素质量分数为 3.15% ~ 41.19%(数据未列出)。铁元素在生物炭上的分布随温度变化没有呈现出明显的规律性。这可能与所用的能谱色散技术本身的特性有关,该技术只能扫描至一定区域表面下较小深度,且受样品导电性能和自身元素组成变化的影响;此外也与选取的扫描区域有关,因为在同一个样品的不同区域铁、碳、氧元素的含量分布很不均匀。从同一个样品的不同区域(SJGFe600 - 1 和 SJGFe600 - 2)的 EDS 扫描结果可以看出负载铁元素生物炭材料外层的铁元素相对含量要明显高于内层的含量。

2.4 比表面积与孔径分布

小麦秸秆和杨树木屑热解生物炭及其负载铁生物炭的比表面积与孔径分布如表 4 所示。两种生物质热解炭和负载铁生物炭的比表面积均随温度升高而增大,而同一热解温度下,以木屑为原料的生物炭和负载铁生物炭的比表面积均高于以小麦秸秆为原料的生物炭。如 SJM400 和 SJM600 的比表面积分

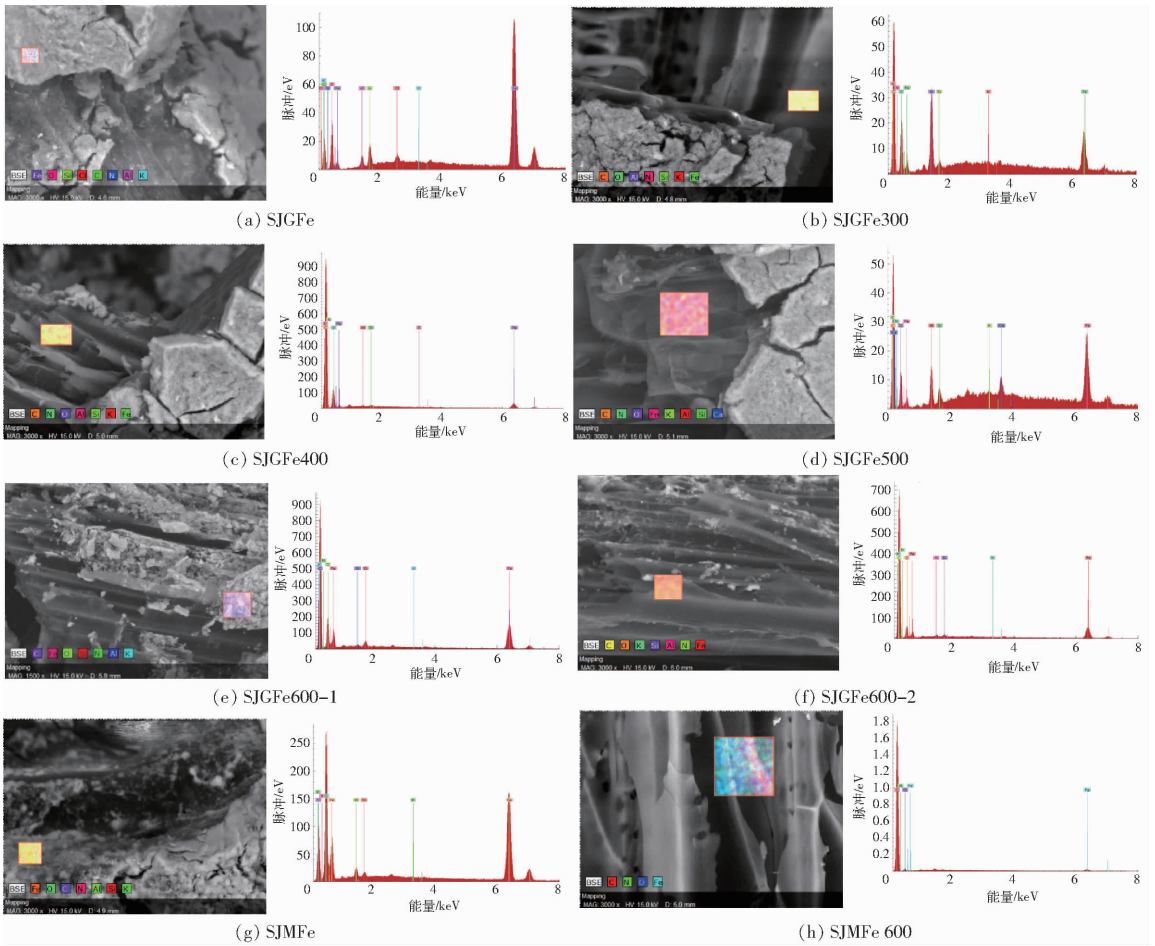

图 2　小麦秸秆和杨树木屑负载铁生物炭的 SEM－EDS 扫描结果

Fig. 2　SEM－EDS results of biochars loaded with iron

表 3　SEM－EDS 扫描的负载铁生物炭铁、碳、氧元素质量分数

Tab. 3　Contents of iron, carbon and oxygen in biochars loaded with iron obtained by SEM－EDS　%

样品编号	Fe	C	O
SJGFe	63. 93	20. 93	11. 22
SJGFe300	15. 99	49. 58	20. 03
SJGFe400	5. 77	64. 18	22. 11
SJGFe500	27. 89	47. 58	11. 89
SJGFe600－1	28. 70	45. 90	20. 90
SJGFe600－2	13. 13	67. 02	13. 07
SJMFe	45. 67	20. 72	30. 19
SJMFe600	3. 15	83. 10	5. 35

表 4　生物炭及其负载铁生物炭的比表面积与孔径分布

Tab. 4　Specific surface area and pore structure of biochar and biochar loaded with iron

样品编号	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
SJG400	2. 542 0	0. 018 1	0. 000 9	21. 914 9
SJG600	4. 700 7	0. 020 1	0. 001 3	15. 131 3
SJM400	8. 061 6	0. 036 6	0. 002 9	10. 470 5
SJM600	14. 555 2	0. 071 0	0. 005 7	9. 673 6
SJGFe400	13. 216 7	0. 057 8	0. 004 5	16. 108 8
SJGFe600	76. 940 9	0. 113 2	0. 029 9	5. 279 7
SJMFe400	23. 493 8	0. 046 9	0. 008 5	7. 013 3
SJMFe600	119. 696 3	0. 149 9	0. 045 4	4. 179 3

别为 8. 061 6 m^2/g 和 14. 555 2 m^2/g，比同温度下的小麦秸秆生物炭比表面积分别高出 5. 519 6 m^2/g 和 9. 854 5 m^2/g。负载铁处理明显提高了生物炭的比表面积，且这种提高效应随温度升高而加剧。如小麦秸秆 400℃ 和 600℃ 热解炭的比表面积分别为 2. 542 0 m^2/g 和 4. 700 7 m^2/g，而负载铁后 400℃ 和 600℃ 热解生物炭的比表面积分别为 13. 216 7 m^2/g 和 76. 940 9 m^2/g，增大范围为 10. 67 ~ 72. 24 m^2/g。类似地，相较于原生生物炭，负载铁处理木屑生物炭的比表面积也增大，增大范围为 15. 43 ~ 105. 14 m^2/g。

原料类型、热解温度及负载铁处理对总孔容的影响与对比表面积的影响相一致，即同一热解温度条件下，以木屑为原料的原生生物炭和磁性生物炭的总孔容大于秸秆生物炭；总孔容随温度升高而增大；负载铁处理能提高总孔容，麦秸和木屑生物炭的总孔容增大范围分别为 0. 039 8 ~ 0. 093 1 m^3/g 和 0. 010 4 ~ 0. 078 9 m^3/g。两种原料热解炭和负载铁生物炭的孔径均以介孔（2 ~ 50 nm）为主。原生生

物炭和负载铁生物炭平均孔径均随温度升高而降低,而微孔率均随温度升高而增加。如小麦秸秆400℃热解生物炭的平均孔径为21.914 9 nm,600℃热解炭的平均孔径则降低为15.131 3 nm;秸秆负载铁后的600℃生物炭比400℃生物炭的平均孔径小10.829 1 nm。结合比表面积随温度升高而增大的变化规律,可推测随着温度升高生物炭中的孔径更趋于密集、细小。同一温度条件下,木屑为原料的热解炭和负载铁生物炭的平均孔径均小于以秸秆为原料的生物炭。负载铁处理能提高微孔孔容和微孔率,降低平均孔径。如木屑负载铁后600℃热解炭的平均孔径由9.673 6 nm降低为4.179 3 nm。

2.5 FTIR 图谱分析

不同类型生物炭的傅里叶变换红外光谱如图3所示。随着炭化温度从400℃升高至600℃,两种热解生物炭酚羟基O—H伸缩振动(3 400 cm^{-1})、脂肪族C—H伸缩振动(2 950 ~ 2 850 cm^{-1})、羰基—C═O—伸缩振动(1 700 ~ 1 600 cm^{-1})、C—O—C伸缩振动(1 219 ~ 1 030 cm^{-1})的特征峰强度减弱,表明随着温度的升高,炭化过程的脱氧和脱氢反应加剧。而随着温度的升高,苯环C═C骨架振动(1 550 ~ 1 610 cm^{-1})的特征峰也减弱,表明随炭化温度的升高苯环结构也发生了裂解。芳香化C—H键面外弯曲(900 ~ 850 cm^{-1})特征峰值增强,表明单环芳烃逐渐转变为大分子芳香族分子[21]。

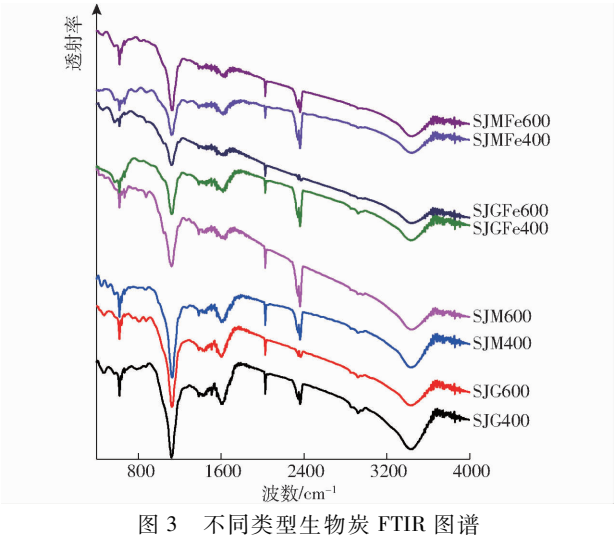

图3 不同类型生物炭FTIR图谱

Fig. 3 FTIR spectrum of different bichars

原料类型对生物炭红外图谱结构的影响表现为:同一热解温度条件下,小麦秸秆生物炭的生物质炭的C—O—C伸缩振动、羰基—C═O—伸缩振动的特征峰强于木屑生物炭。这可能与小麦秸秆含有较多的纤维素有关,C—O—C为纤维素分子中六环糖的骨架结构[5]。而秸秆炭的酚羟基O—H伸缩振动特征峰在400℃时明显强于木屑生物炭,但在600℃时,两者强度接近。负载铁后的生物炭较原生的生物炭,除SJMFe600的特征峰变化明显外,脂肪族C—H伸缩振动,C—O—C伸缩振动,酚羟基O—H伸缩振动特征峰均明显减弱,说明铁的存在发挥了其催化作用,很可能使炭化过程中的脱氢和脱氧反应程度加剧。

2.6 X射线衍射图谱分析

不同原料在400、600℃条件下制备的生物炭及其磁性生物炭复合材料的X射线衍射谱图结果如图4所示。从图中可以看出秸秆与木屑原生生物炭均在$2\theta=23°$附近出现了一个宽峰,与纤维素特征峰接近[30],表明在生物炭中两种热解炭中都有未完全转换的纤维素。两种原生生物炭中在$2\theta=27°$处均出现了小的尖锐的峰,对应于SiO_2的特征峰,该特征峰强度随温度升高而增加。两种原生生物炭的XRD图谱的区别主要在于:秸秆生物炭中在2θ为29°、31°、41°和50°附近也出现了尖锐的峰,分别对应于$CaCO_3$和KCl的特征峰,这可能与小麦秸秆中含有较多的钾元素和钙元素有关[31];而木屑生物炭则在$2\theta=42°$左右出现了一个明显的宽峰,接近于石墨(10)面的特征峰,秸秆生物炭此处的宽峰被KCl的特征峰掩盖而变得很不明显。

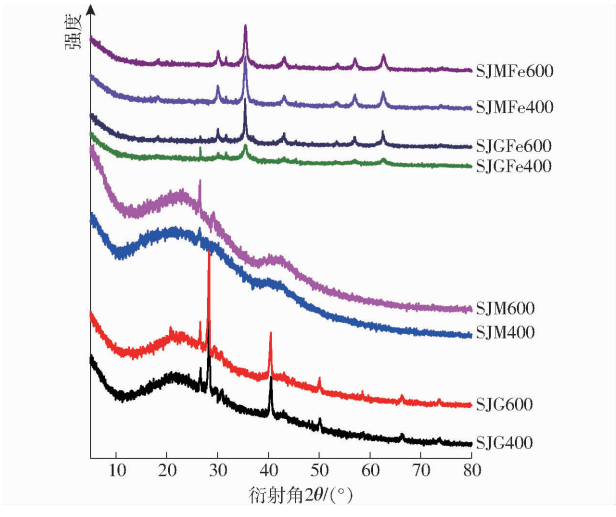

图4 不同类型生物炭XRD图谱

Fig. 4 XRD spectrum of different biochars

负载铁处理后的热解生物炭XRD图谱明显不同于原生生物炭,而木屑负载铁处理和秸秆负载铁处理的热解炭XRD图谱相似。负载铁处理较原生生物炭多出了许多尖锐的峰,2θ为30.2°、35.6°、43.3°、53.8°、57.4°、62.8°的特征峰分别对应于Fe_3O_4的(220)、(311)、(400)、(531)、(440)、(662)晶面[32],2θ为31.6°和45.5°处的峰则对应于NaCl等无机晶体的特征峰。Fe_3O_4晶体的形成表明本研究中采用的磁性生物炭制备方法成功实现了铁

氧化物的负载。采用磁铁分别对原生炭和改性炭进行磁性检验，如图 5 所示。可以看出负载铁生物炭明显受到磁铁的吸引。由此可以证实经过负载铁处理的生物炭确实赋有磁性。而 NaCl 晶体的出现可能是由于在生物炭制备过程中，为实现铁在生物质上的负载，采用了 NaOH 溶液调节 pH 值，而对负载铁后的生物质清洗不充分，导致少量 Na 元素残留。

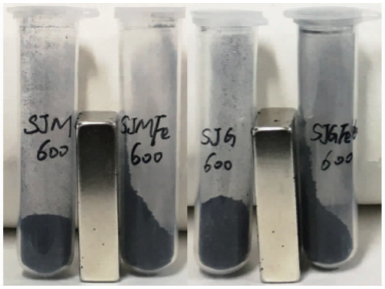

图 5　生物炭与负载铁生物炭的磁性对比

Fig. 5　Comparison of magnetic properties of different biochars

3　结束语

通过生物质浸渍-化学沉淀后无氧热解的方法可制备磁性生物炭基复合材料。复合材料中铁主要以 Fe_3O_4 的形式存在，铁元素在材料外层分布较内层更多。较原生生物炭，磁性生物炭的灰分含量增加，固定碳和热值均明显降低；比表面积和总孔容增大，平均孔径减小。负载铁处理加速了生物质热解过程脱氢与脱氧反应，但对小麦秸秆和杨树木屑的热解过程影响效应不同。小麦秸秆负载铁处理生物炭挥发分升高，pH 值降低，而杨树木屑负载铁处理生物炭的 pH 值均升高，挥发分在 300℃时升高，在 400 ~ 600℃时降低。

参　考　文　献

1　WARDLE D A, NILSSON M C, ZACKRISSON O. Fire-derived charcoal causes loss of forest humus [J]. Science, 2008, 320 (5876):629.

2　MÉNDEZ A, GÓMEZ A, PAZ F J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil [J]. Chemosphere, 2012, 89(11): 1354 - 1359.

3　MENG J, WANG L, LIU X, et al. Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment [J]. Bioresource Technology, 2013, 142:641 - 646.

4　MUKOME F N, ZHANG X, SILVA LC, et al. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 2196 - 2204.

5　WU W, YANG M, FENG Q, et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment [J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 47: 268 - 276.

6　SOHI S P, KRULL E, LOPEZ-CAPEL E, et al. A review of biochar and its use and function in soil [M] // SPARKS D L. Advances in agronomy. Elsevier, 2010, 105:47 - 82.

7　DENYES M J, LANGLOIS V S, RUTTER A, et al. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida* [J]. Science of the Total Environment, 2012, 437: 76 - 82.

8　RONDON M A, MOLINA D, HURTADO M, et al. Enhancing the productivity of crops and grasses while reducing greenhouse gas emissions through bio-char amendments to unfertile tropical soils [C] // Frontiers of Soil Science: Technology and the Information Age, 2006.

9　ZHAO L, CAO X, MAŠEK O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,256:1 - 9.

10　STREUBEL J, COLLINS H, GARCIA P M, et al. Influence of contrasting biochar types on five soils at increasing rates of application [J]. Soil Science Society of America Journal, 2011,75(4):1402 - 1413.

11　WANG S, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass [J]. Chemosphere, 2015,134:257 - 262.

12　YANG H, YAN R, CHEN H, et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin [J]. Energy & Fuels, 2006,20:388 - 393.

13　许光眉，施周，邓军. 石英砂负载氧化铁的表征及其除锑吸附性能研究[J]. 环境科学学报，2006，26(4)：607 - 612.
XU Guangmei, SHI Zhou, DENG Jun. Characterization of iron coated sand and its adsorption properties in antimony removal [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(4): 607 - 612. (in Chinese)

14　BOUJELBEN N, BOUZID J, ELOUEAR Z, et al. Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 103 - 110.

15　LO S L, JENG H T, LAI C H. Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(7): 63 - 70.

16　DEVI P, SAROHA A K. Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent [J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 525 - 531.

17　CHEN B, CHEN Z, LV S A. Novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. Bioresource

Technology, 2011, 102: 716 – 723.

18 REDDY D H K, LEE S M. Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 454: 96 – 103.

19 杨瑛, 张衍林, 郑文轩, 等. 棉秆热裂解工艺参数优化与固体产物性质分析[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(12): 160 – 164. http://www.j-csam.org/ch/reader/view_abstract.aspx? file_no = 20131226&flag = 1&journal_id = jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.12.026.
YANG Ying, ZHANG Yanlin, ZHENG Wenxuan, et al. Optimizing technological parameters of cotton stalk and pyrolysis products [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(12): 160 – 164. (in Chinese)

20 于雪斐, 伊松林, 冯小江, 等. 热解条件对农作物秸秆热解产物得率的影响[J]. 北京林业大学学报, 2009, 31(1): 174 – 177.
YU Xuefei, YI Songlin, FENG Xiaojiang, et al. Effects of pyrolytic conditions on the pyrolysis yield of crop stalks [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2009, 31(1): 174 – 177. (in Chinese)

21 杨选民, 王雅君, 邱凌, 等. 温度对生物质三组分热解制备生物炭理化特性的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(4): 284 – 290. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? file_no = 20170437&flag = 1&journal_id = jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.04.037.
YANG Xuanmin, WANG Yajun, QIU Ling, et al. The effect of temperature on the physicochemical properties of biochar prepared by pyrolysis of the three components of biomass [J/OL]. Transactions of Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(4): 284 – 290. (in Chinese)

22 杨海平, 陈汉平, 杜胜磊, 等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 70 – 75.
YANG Haiping, CHEN Hanping, DU Shenglei, et al. Influences of alkali salts on the pyrolysis of three components of biomass [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 70 – 75. (in Chinese)

23 RAVEENDRAN K, GANESH A, KHILAR K C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics [J]. Fuel, 1995, 74: 1812 – 1822.

24 RICHARDS G N, ZHENG G. Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood: applications to thermochemical processing of newsprint and biomass [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1991, 21(1 – 2): 133 – 146.

25 DEMIRBAS A. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72(2): 215 – 219.

26 LEHMANN J. Bio-energy in the black [J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2007, 5(7): 381 – 387.

27 ÖZÇIMEN D, ERSOY M A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials [J]. Renewable Energy, 2010, 35: 1319 – 1324.

28 AMONETTE J E, JOSEPH S. Characteristics of biochar: microchemical properties[M]// LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan Pubications Ltd., 2009.

29 陈应泉, 朱波, 王贤华, 等. 生物质热解过程中焦炭物化结构演变特性[J]. 太阳能学报, 2012, 33(8): 1267 – 1272.
CHEN Yingquan, ZHU Bo, WANG Xianhua, et al. Evolution of char's physical and chemical structure during biomass pyrolysis [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2012, 33(8): 1267 – 1272. (in Chinese)

30 LIU R, YU H, HUANG Y. Structure and morphology of cellulose in wheat straw [J]. Cellulose, 2005, 12(1): 25 – 34.

31 LIAO C P, WU C Z, YAN Y J, et al. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27(2): 119 – 130.

32 BAIG S A, ZHU J, MUHAMMAD N, et al. Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As (III, V) adsorption from aqueous solutions [J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 71: 299 – 310.