

不同制备方法对荞麦秸秆生物炭理化性质的影响

韩春风¹, 桑梓繁¹, 尚楷林¹, 张 伎¹, 邢泽炳^{1, 2*}

(1. 山西农业大学农业工程学院, 山西 晋中 030801;

2. 山西农业大学实验教学中心, 山西 晋中 030801)

摘 要: 为了了解荞麦秸秆生物炭的理化性质, 探究了不同温度与升温速率对荞麦秸秆热解特性的影响, 通过差示扫描量热法、比表面积、孔径以及傅里叶红外光谱等检测揭示了荞麦秸秆生物炭的理化性质。结果表明: 荞麦秸秆的差热曲线具有相似的变化, 随着升温速率的增加热解反应向右偏移; 炭得率与热解温度呈负相关; pH 值、电导率逐渐增大 (9.16 ~ 12.27、2.56 ~ 4.96 mS/cm); 随着热解温度的升高, 荞麦秸秆生物炭的表面官能团种类逐渐减少, 并随着升温速率的增加伸缩振动增强; 生物炭的比表面积与孔径体积随着热解温度的升高呈先增加后降低的趋势, 但与升温速率不具有相关性, 在较低温度时随着升温速率的增加孔隙结构逐渐由介孔为主过渡为大孔为主; 不同热解温度下制备的荞麦秸秆生物炭的分形维数范围为 [2.3709, 2.9368]。综上所述, 在热解温度 700℃ 与升温速率 12.5℃/min 的条件下制备的荞麦秸秆生物炭, 其结构稳定、比表面积最大且具有良好的炭得率, 综合性质最佳。

关键词: 荞麦秸秆; 升温速率; 微波热解; 孔隙结构; 分形维数; Frenkel-Halsey-Hill 方程

生物炭是在低温限氧条件下制备的含碳产物^[1], 原材料来源主要是各类农业废弃物, 其具有的多孔结构、缩合芳香族结构及丰富的表面积使其具备高度的稳定性和良好的吸附性, 可以作为长期农业效益和环境效益的绿色材料^[2]。生物炭施入土壤有助于去除土壤中的有毒重金属如砷、铝、铅、镉、铜等, 丰富土壤微生物群落, 增加土壤碳固存, 减缓土壤退化和改善土壤板结^[3]。此外, 生物炭中的高有机碳含量可以成为土壤改善物理、化学和生物特性的天然调节剂^[4]。

荞麦生长在我国的山西、内蒙古和陕西等地, 在生长过程中会产生一定量的秸秆, 将其制备成生物炭具有使用价值。但制备生物炭的理化性质与热解工艺有着密切的联系^[5], 热解温度和升温速率对生物炭性质有着显著的影响^[6]。为了解荞麦秸秆生物炭的结构与性质, 本文以荞麦秸秆为原料, 在不同温度与升温速率下制备生物炭, 主要目的是研究温度和升温速率对荞麦秸秆热解特性的影响, 并

通过多种检测方法对荞麦秸秆生物炭的结构性能进行表征, 以期对荞麦秸秆这一废弃生物质资源的综合利用、新型环境修复材料的开发提供依据。

1 材料与方法

1.1 秸秆收集与处理

本试验使用的生物炭原材料为山西农业大学周边农户的荞麦秸秆, 进行浸泡清洗去除表面杂质, 晾晒风干后进行粉碎, 并用高速粉碎机 (DE-200 g, 长沙市雨花区中诚制药机械厂, 中国) 进行二次粉碎, 过 0.85 mm 筛, 使用真空干燥箱 (DZF-6020B, 上海尚普仪器设备有限公司, 中国) 于 80℃ 恒温干燥 4 h 进行预处理, 后用密封袋封装, 所有秸秆样品标记为 CK (未经热解处理的秸秆)。

1.2 生物炭的制备

使用湖南长仪微波 CY-PY1100C-S 型微波热解炉, 样品质量约为 10 g。将秸秆样品精确称重并放入石英舟中, 保持 N₂ 预通风 15 min 以清除微波炉中的空气, 并在 N₂ 以 100 mL/min 的流速下分别在 300、500、700 和 900℃ 下热解 120 min。热解后等待生物炭冷却至环境温度, 准确称量石英舟和生物炭的总质量。将生物炭储存在样品袋中用于后续分析, 对每种秸秆类型重复热解实验 3 次。使用以下

收稿日期: 2023-07-21; 录用日期: 2023-08-19

基金项目: 山西省高等教育“1331 工程”提质增效建设计划项目 (201903D211002)。

作者简介: 韩春风 (1995-), 硕士研究生, 研究方向生物质材料处理等。E-mail: 3464265453@qq.com。

通讯作者: 邢泽炳, E-mail: xingzb92@163.com。

公式计算生物炭的产率:

$$\eta = (M_1 - M_2) / M_3 \quad (1)$$

式中, η ——炭得率(%); M_1 ——热解后石英舟和生物炭的总质量(g); M_2 ——热解后石英舟的质量(g); M_3 ——秸秆样品的质量(g)。

分别在 300、500、700 和 900 °C 这 4 种温度下及 12.5 与 25 °C/min 这 2 种升温速率下进行热解实验, 共得 8 种结果。分别标记为 300-A、300-B、500-A、500-B、700-A、700-B、900-A 和 900-B, 其中 A、B 分别代表升温速率为 12.5、25 °C/min 下制得的生物炭。

1.3 生物炭的表征

根据《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999) 对荞麦秸秆生物炭的工业组成进行分析。使用 Vario Macro Elementar 元素分析仪, 测定生物炭的 C、H、N 和 S 含量, 氧质量分数通过从样品总质量中减去灰分、C、N、H 和 S 含量来确定, 这些结果被用来计算原子 H/C、O/C 和 (O+N)/C 的比率。使用贝士德 3H-2000PSI 型比表面积分析仪测定生物炭的比表面积和孔径分布; 振荡样品与去离子水 (1:20, wt/v) 48 h 后, 分别使用 DDS-307A 型电导率计和 PHS-3DW 型 pH 计在去离子水中测量电导率 (EC) 和 pH 值。使用 JSM-6490LV 型能谱仪进行生物炭表面超微观察, 所有上述实验重复 3 次。

差示扫描量热法 (DSC) 是一种基于温度变化来测定生物物质热流特性的热化学技术, 在此数据中, DSC 曲线反映了生物物质的反应途径。DSC 的数据采集范围为 40 ~ 500 °C, 升温速率为 10、20、30、40 °C/min, N_2 流量为 50 mL/min。设备用纯铜校准, 基线用空的开放式铝盘样品获得。称量 (10.0 ± 0.2) mg 的样品放入封闭式的铝锅中, 并置于设备的样品室中。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR; Spectrum 400, Perkin Elmer, USA) 用 KBr 方法 (1:100, wt/wt) 表征生物炭的官能团。在测试之前, 将生物炭样品和 KBr 在 105 °C 下干燥 8 h, 在红外灯照射下进行压片操作。使用 4 cm^{-1} 光谱分辨率在 4000 ~ 400 cm^{-1} 的中红外范围内收集所有 FTIR 光谱, 并且通过阵列对每次收集进行 64 次累积, 并且通过纯 KBr 丸粒进行校正。

1.4 N_2 吸附法表面分形维数计算模型

分形维数可定量表征孔隙结构的复杂性和非均质性, 其计算公式为:

$$\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = B + (D-3) \left[\ln\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \right] \quad (2)$$

式中, v ——吸附平衡压力 P 时, 吸附剂对吸附质的吸附量, mL/g; v_0 ——吸附剂对吸附质的单层饱和吸附量, mL/g; B ——常数; D ——分形维数; p_0 ——吸附质在吸附温度下的饱和蒸气压, MPa; p ——吸附平衡后的压力, MPa。

1.5 统计分析

采用 SPSS 25.0 进行相关分析 (Pearson) 以确定生物炭性质与温度之间的相关显著性, $P < 0.01$ 被认为具有统计学意义。通过 MATLAB (MathWorks, MATLAB 2019a) 进行样本数据的拟合分析, 选择调整后的决定系数 (R^2) 和均方根误差 (RMSE) 来评价拟合优度, 当 R^2 趋于 1 且 RMSE 值较小 (接近 0) 时, 认为拟合效果更好。通过 Origin 2021 分析样品的 FTIR。

2 结果与分析

2.1 荞麦秸秆差示扫描量热法分析

图 1 表示不同升温速率下荞麦秸秆的 DSC 曲线图, 在不同的升温速率下曲线均呈先下降再上升后逐渐平稳的趋势, 并分别在 135、205 和 375 °C 左右出现相似的峰。可以看出荞麦秸秆的低温热解包括 2 个阶段, 从室温开始到 330 °C 吸热反应, 样品之前经过烘干故水分含量较少, 第一个峰出现在 135 °C, 发生少量纤维解聚与水吸热蒸发而发生的气化反应; 在 205 °C 时是半纤维素由于结构不稳定断裂形成小分子化合物进行的热解吸热; 在 375 °C 出现的放热峰是纤维素与木质素的热解释放热量; 375 °C 后出现的放热峰对应的是木质素持续吸热热解, 进入缓慢炭化阶段^[7]。

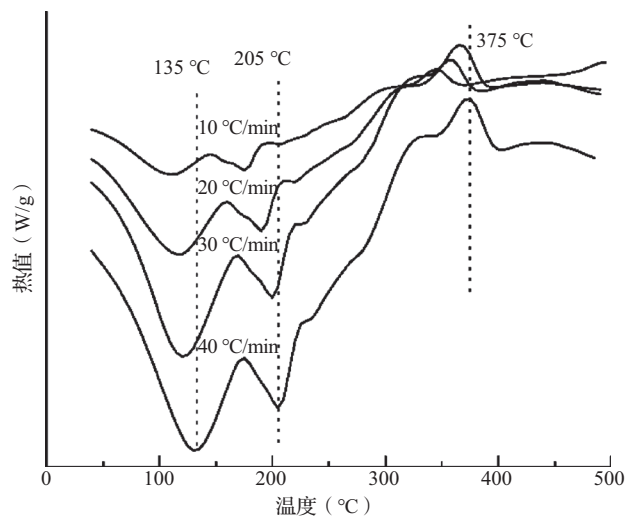


图 1 不同升温速率荞麦秸秆的差示扫描量热法曲线

荞麦秸秆的 DSC 曲线在 400℃前后存在较大差异, 在 400℃后 DSC 曲线开始趋于平稳, 无明显的吸热与放热过程, 升温速率对其影响减小, 表明荞麦秸秆在 400℃时易挥发易热解的组织已大量热解, 热稳定性逐渐升高。在较短时间内荞麦秸秆达到热解温度, 受到了较强的热冲击, 烘箱中样品的热传递差可能也会导致样品的名义温度和实际温度之间的差异随着加热速率的增加而增大, 不利于生物炭的制备。在不同的升温速率下热解反应的散热或吸收速率不同, 铝锅内能量的转换和传递的效率受阻, 热解产物来不及凝结与挥发, 导致热解反应

向右偏移, DSC 曲线谷峰变大^[8]。

2.2 炭得率及工业分析

荞麦秸秆生物炭的炭得率与热解温度呈负相关, 即随着热解温度的升高, 炭得率逐渐降低(表 1)。在热解温度为 300、500、700、900℃时, 荞麦秸秆的炭得率最大, 分别为 50.24%、37.93%、26.78%、24.32%; 微波热解下的炭得率在热解温度 300 ~ 500℃过程中下降明显, 在 700 ~ 900℃温度段内降幅渐缓; 随着升温速率的增加, 炭得率略有降低, 并在 500℃后升温速率对其影响逐渐减弱。

表 1 荞麦秸秆生物炭的炭得率及工业组成

温度 (℃)	升温速率 (℃/min)	炭得率 (%)	灰分 (%)	挥发分 (%)	固定碳 (%)	pH 值	电导率 (mS/cm)
CK	—	—	10.03 ± 0.27	69.85 ± 0.01	20.12 ± 0.28	—	—
300	12.5	50.24 ± 0.17*	16.58 ± 0.91*	43.38 ± 1.12**	40.04 ± 2.03*	9.16 ± 0.05	2.56 ± 0.02*
	25	46.85 ± 0.39*	16.20 ± 0.28*	45.37 ± 0.45**	38.43 ± 0.73*	9.56 ± 0.19	2.62 ± 0.03*
500	12.5	37.93 ± 0.10*	18.48 ± 1.60*	26.16 ± 0.60**	55.36 ± 2.20*	11.20 ± 0.03	2.94 ± 0.02*
	25	35.94 ± 0.38*	18.25 ± 0.35*	28.48 ± 1.83**	53.27 ± 2.18*	11.34 ± 0.09	3.08 ± 0.04*
700	12.5	26.78 ± 0.22*	23.75 ± 1.19*	17.60 ± 0.44**	58.65 ± 1.63*	12.24 ± 0.02	4.24 ± 0.01*
	25	26.57 ± 0.21*	23.15 ± 0.36*	19.03 ± 0.90**	57.82 ± 1.40*	11.9 ± 0.10	4.44 ± 0.03*
900	12.5	24.32 ± 0.13*	23.80 ± 0.68*	14.76 ± 0.39**	61.44 ± 1.07*	12.27 ± 0.08	4.62 ± 0.02*
	25	23.45 ± 0.43*	23.45 ± 1.09*	16.84 ± 0.12**	59.71 ± 1.21*	12.07 ± 0.13	4.96 ± 0.03*

注: 表中数据均为平均值 ± 标准差。* 代表相关显著 ($P<0.05$), ** 代表相关极显著 ($P<0.01$), 下同。

随着荞麦秸秆热解, 纤维素、半纤维素和木质素裂解生成小分子产物, 如焦油、CO 和 CH₄ 等并逸出, 炭得率逐渐下降; 炭得率与荞麦秸秆的组分有关, 其中纤维素含量为 40.1%, 半纤维素和木质素含量分别为 16.4% 和 24.8%^[9]; 在低温热解时由于纤维素和半纤维素的热失质量峰主要在 200 ~ 400℃范围内, 纤维素经解聚以形成活性纤维素, 其连续交联和聚合形成炭^[10], 炭得率明显下降(由 50.24% 到 37.93%); 而在高温热解时炭得率与生物质原料中的木质素含量呈显著正相关, 但由于木质素的热稳定性显著高于纤维素和半纤维素, 其三维网状的高聚物是由苯丙烷基单元组成, 在高温热解过程中热解缓慢, 所以炭得率降幅较小(由 26.78% 到 24.32%)。同时从表 1 中可以看出, 生物炭的炭得率中热解温度是影响最大的因素, 升温速率影响较小, 但较慢的升温速率同样能得到更好的炭得率^[11]。

为了进一步探讨热解温度对荞麦秸秆生物炭炭得率的影响, 利用拟合曲线分析了生物炭的炭得率与热解温度之间的定量关系。图 2 表示了秸秆生物炭的炭

得率与热解温度之间的非线性递减关系, 与前人的研究结果一致^[12]。炭得率与热解温度的函数为:

炭得率 = -a × ln x + b (3)

根据该方程, 随着热解温度的继续升高, 荞麦秸秆生物炭的炭得率呈现出较为稳定的下降趋势。

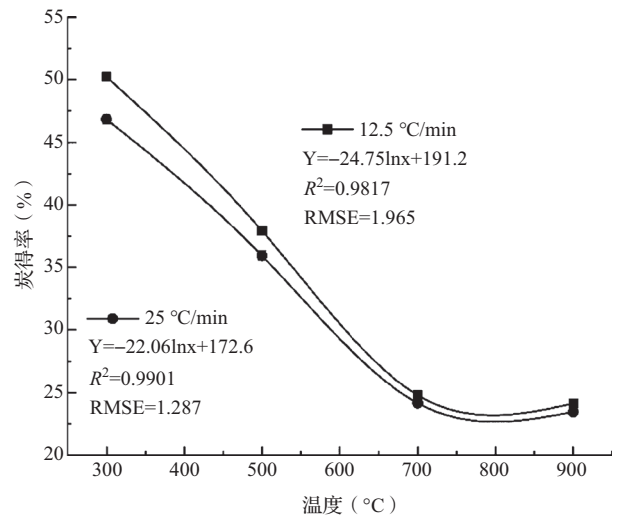


图 2 不同温度及升温速率下荞麦秸秆的炭得率

从表 1 中可以看出,生物炭中灰分与固定碳的变化具有相同的趋势,均随着热解温度的升高逐渐增加,而挥发分含量下降,与升温速率相反。在 300℃时,挥发分析出(结合水、游离水和半纤维素),不稳定基团大量脱离、挥发,这部分主要是水分的挥发、半纤维素与部分纤维素的热解;其中挥发分作为纤维素和半纤维素的主要热解产物,在高温煅烧下,释放出大量的气态产物,如 CO、CO₂、H₂ 和 CH₄ 等,可以代表生物炭中活性易降解的组分^[13];在低温时大量挥发分尚未完全析出,挥发分含量较高;当热解温度达到 500℃时,荞麦秸秆中的纤维素热解与木质素缓慢热解以及脱气反应,产生气体及焦油产物,残留在生物炭中的挥发分含量明显减少^[14];在 700℃后增加温度对挥发分含量的影响不大,900℃时挥发分残余量最小,分别仅为 14.76%和 16.84%,说明挥发分已几乎全部析出,生物炭的结构逐渐稳定。随着荞麦秸秆的热解,其中的矿质元素如 Ca、K、Si 等,与其他元素结合形成氧化物或盐类的无机固体(CaO、SiO₂ 及 K₂O 等),在生物质热解过程中损失较为缓慢,逐渐富集在生物炭中导致灰分含量不断增加^[15];碳酸盐作为灰分中的主要产物,同样也是生物炭中的主要碱性成分,带有更高的表面负电荷,进而 pH 值与灰分含量的变化趋势大体一致^[16]。生物炭的 pH 值呈上升且逐渐减缓的趋势;随着升温速率的加快,生物炭的 pH 值也有增加的趋势,但升温速率对 pH 值影响远小于热解温度对其的影响;其中在较低温度下制备的生物炭具有

更多的酸性基团,这是由于在低温条件下酸性物质挥发较少,随着温度升高加速了酸性官能团的分解,而灰分的富集及一些碱性含氧官能团如 -COO- 和 -O(-OH) 随热解温度的升高而增多也被认为是 pH 值增大的原因^[6, 17-18]。

作为反映生物炭中盐度的电化学性质,荞麦秸秆生物炭的 EC 值随温度升高呈显著增加的趋势,随着升温速率的升高逐渐增大。EC 值的增加可归因于随着温度升高,秸秆生物炭中可溶性盐含量的增加和酸性官能团的减少^[19];EC 值可用作评估生物炭的盐含量和可溶性碱性阳离子含量,但较高的盐度和可溶性阳离子对植物生长和土壤有机质具有负面影响^[20],荞麦秸秆生物炭的 EC 值为 2.56 ~ 4.96 mS/cm,这与秸秆生物炭的 EC 值基本一致,并在适度的盐度水平下,对大多数植物生长参数的影响是积极的^[21];同样其具有的强碱性使其施入土壤可以改善土壤酸度、调节土壤环境。

2.3 元素组成

表 2 为荞麦秸秆生物炭的有机元素组成,生物炭中的 C 含量与热解温度呈正相关,由 57.424%(300℃)增加到 66.725%(900℃)且随着升温速率的增加而增大,但 H、N、S 和 O 的含量皆随着热解温度的增加而降低;随升温速率的增加 O 的含量增加,而 N 与 S 的含量下降,H 的含量不具有规律性。摩尔比 [H/C、O/C 和 (O+N)/C] 在统计学上是不同的^[22];在相同热解温度下,随着热解温度的增加,摩尔比皆降低,O/C 和 (O+N)/C 随着升温速率的增加而增加,而 H/C 整体趋势下降。

表 2 荞麦秸秆生物炭元素组成分析

样品	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	摩尔比		
						H/C	O/C	(O+N)/C
300-A	57.424	4.026**	2.305**	0.651	19.014*	0.070**	0.331*	0.371*
300-B	57.562	4.299*	1.817	0.476	19.646	0.074*	0.341	0.373
500-A	66.425	2.817**	2.028**	0.445	9.805*	0.042**	0.148*	0.178*
500-B	66.298	2.720*	1.982	0.400	10.350	0.041*	0.156	0.186
700-A	64.001	1.413**	1.976**	0.374	8.486*	0.022**	0.133*	0.164*
700-B	63.475	1.347*	1.880	0.411	10.107	0.021*	0.159	0.188
900-A	66.538	0.827**	1.758**	0.418	6.659*	0.013**	0.100*	0.127*
900-B	66.725	0.854*	1.711	0.409	6.851	0.012*	0.103	0.128

注: O%=100%-C%-H%-N%-灰分%。

随着热解温度的增加,由于挥发性有机化合物的损失以及在加热过程中生物炭中较弱化学键的断裂,脱氢和脱氧反应的增加使 H 和 O 损失量增大, C 的含量相对增加和非炭物质的消除导致炭富集^[23]。N、O 和 H 含量下降,摩尔比 H/C、(O+N)/C 和 O/C 逐渐减小; H/C 与 (O+N)/C 的减小表示生物炭的芳香性越大与极性越小,这是因为热解温度的升高,脱水和脱羧的渐进反应导致极性官能团的大量消失,生物炭的极性和亲水性减弱,并逐渐芳香化; O/C 的下降是由于脱水反应,产生了较少的亲水性生物炭表面^[22, 24]; 并有研究表明,生物炭中 O/C 与阳离子交换量 (CEC) 呈显著性正相关^[25],而 CEC 又是土壤保持肥效的一个重要途径,因此在低温热解条件下制备的生物炭具有较大的阳离子交换能力,对提高土壤保肥能力具有重要的价值。

2.4 官能团组成分析

不同热解温度荞麦秸秆生物炭的红外光谱如图 3 所示。图中的几个主要吸收峰分别在 3437、2925、2852、1630、1416、1317、1045、870、780 和 576 cm^{-1} 处。在相同的升温速率下, 300℃ 温度

下制备的生物炭, 3437 cm^{-1} 处酚羟基或醇羟基缔和的 -OH 吸收峰, 870 和 780 cm^{-1} 处的芳香化 C-H 键面外弯曲振动较强, 说明荞麦秸秆在这一阶段失去大量水分^[26], 对比发现在较低温度下较快的升温速率会更有易于水分的挥发。在相同热解温度下, 随着升温速率的增加, 1630 cm^{-1} 处芳香性的 C=O 和 C=C 的振动增强, 表明芳香性羰基 C=O 和 C=C 增多, 但 C=O 键较易断裂, 同时在 1317 cm^{-1} 处的半纤维素和纤维素中的醇类 -OH 的吸收峰振动增强, 这些变化表明生物质在 300℃ 的热解过程中主要进行脱氢脱氧反应, 生成 CO、CO₂ 等气体产物, 结合水减少, 此阶段纤维素和半纤维素大量分解, 出现芳香化结构, 生物炭表面含有大量酮类、酯类和芳香碳。而 1416、1045、870 与 780 cm^{-1} 处的吸收峰主要是 C-H、C-O 和 H-O 键平面内弯曲振动, 在热解过程中共同形成了 H₂、CO₂、CO 等多种气体。对比发现在较低温度下制备的荞麦秸秆生物炭表面形成了许多的羟基、羧基、羰基, 但随着热解温度的升高, 官能团的种类和数量逐渐减少; 对比相同温度下较快的升温速率制备的生物炭官能团数量较多。

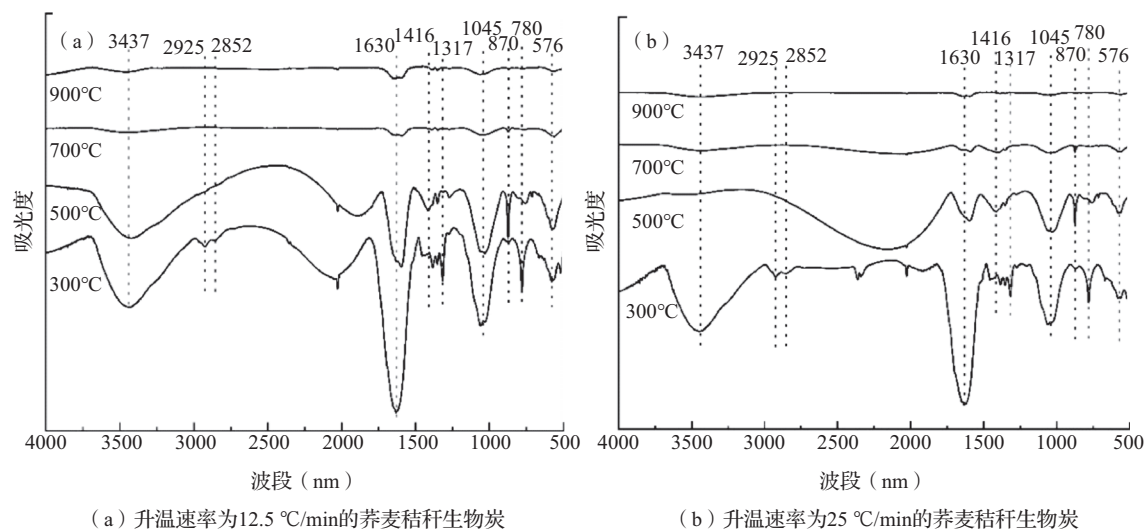


图3 不同升温速率下荞麦秸秆生物炭的 FTIR 光谱图

随着热解温度的升高, 500℃ 的生物炭, 3437 cm^{-1} 处氢键缔合的醇酚 -OH 伸缩振动产生的吸收峰继续减弱, 2925 和 2852 cm^{-1} 是高分子聚合物 (半纤维素、纤维素和木质素) 的脂肪性 C-H 的不对称和对称伸缩导致, 而脂肪烃或环烷烃的 C-H (亚甲基 -CH₂ 和甲基 -CH₃) 的吸收峰比 300℃ 时的吸收峰更加微弱, 脂肪性减弱而芳香化逐渐升

高, 说明这一阶段生物炭继续发生脱氢脱氧反应; 在 700℃ 及以上温度后峰趋于平缓, 即烷基基团逐渐消失, 与元素组成分析中 O/C、H/C 值下降保持一致。在 850 和 750 cm^{-1} 处观察到更多的芳香族 C-H 谱带, 证实了生物炭结构随着热解温度升高而高度缩合, 这可归因于木质纤维素材料的损失^[27]。1630 cm^{-1} 芳香性 C=O 和 C=C 吸收峰减弱, 说明苯

环已大部分裂解。1317 cm⁻¹处吸收峰消失，860、790 cm⁻¹两处芳香碳的振动伸缩也逐渐减弱。这些吸收峰的变化表明随着热解温度的进一步升高，生物质逐渐热解完全。

2.5 比表面积

荞麦秸秆生物炭的比表面积及孔参数如表 3 所示。生物炭的比表面积及孔结构随着热解温度有着一定的变化；比表面积与孔体积的变化规律一致，均随热解温度的升高与升温速率的增加呈先增加后下降的趋势，这主要是荞麦秸秆在热解过

程中化学组分与结构的改变。比表面积从 300℃ 温度下的 1.1029 m²/g 增加到 700℃ 下 25.7312 m²/g，并随着升温速率的增大而增大，与微孔比表面积一致；微孔平均孔径随热解温度的升高与升温速率的增加总体呈减小趋势（由 1.6441 nm 减至 0.5956 nm）；相较于介孔体积，在低温阶段微孔体积仅为 0.0003 cm³/g（300℃），且未能检测出微孔比表面积，在 700℃ 条件下微孔含量达到 0.0141 cm³/g，而在 900℃ 时下降为 0.0053 cm³/g；这表明过高或过低的热解温度都不利于微孔发育。

表 3 荞麦秸秆生物炭比表面积及孔结构

温度 (℃)	升温速率 (℃/min)	比表面积 (m ² /g)	微孔比表面积 (m ² /g)	微孔平均孔径 (nm)	微孔体积 (cm ³ /g)	介孔体积 (cm ³ /g)	总孔体积 (cm ³ /g)
300	12.5	1.1029	—	1.6441	0.0001	0.0022	0.0012
	25	2.9597	—	1.5365	0.0003	0.0027	0.0021
500	12.5	3.8767	5.2532	0.6972	0.0023	0.0203	0.0183
	25	4.9927	6.2778	0.3678	0.0029	0.0131	0.0139
700	12.5	25.7312	27.1342	0.6458	0.0141	0.0153	0.0266
	25	11.0659	12.3215	0.6705	0.0062	0.0141	0.0175
900	12.5	10.0072	10.8457	0.6482	0.0053	0.0290	0.0274
	25	6.0750	7.6895	0.5956	0.0034	0.0139	0.0135

原生物质材料结构和其化学成分是生物炭孔隙结构形成的主要因素，微波热解过程由于有机质的分解以及传热与油气的传质方向相同，容易在生物炭内部形成孔隙；伴随着生物质原材料热解消失，形成炭化木质素等多孔碳架结构，以及发生脱水和裂解反应，形成较多的气泡与气孔，共同丰富了荞麦秸秆生物炭孔隙结构。实验结果表明，荞麦秸秆生物炭孔隙结构在 700℃ 的热解温度下的复杂性远高于 300、500℃ 温度下制备的生物炭，同样在过高的热解温度（900℃）下是不利于荞麦秸秆生物炭的制备。Pignatello 等^[28]指出低热解温度下比表面积较小可归因于生物质中挥发性物质的热解分离和挥发不完全，有机挥发物的冷凝和孔隙堵塞等有关；随着热解温度的升高，生物质分离、释放出更多的挥发性物质会打开并连接盲孔和闭孔，并产生新的裂纹、微孔和介孔，导致表面积显著增加^[29]。但随着温度继续升高比表面积开始下降，这是由于挥发分演变、焦油类物质的附着及多孔结构部分坍塌，导致的结构次序改变，从而堵塞孔隙使孔径变小，微孔数量的减少、介孔与大孔数

量的增加，所以在 900℃ 时比表面积（10.0072 m²/g）减少^[29]。升温速率的不同使挥发分逸散速率也不同，从而导致荞麦秸秆生物炭比表面积有着不同的变化规律；同时灰分含量也会影响生物炭的比表面积^[30]。

根据国际纯粹与应用化学联合会按尺寸将孔分为微孔、介孔和大孔，荞麦秸秆生物炭的孔隙体积分布直方图，如图 4 所示。在 300 ~ 700℃ 热解温度范围内，较慢的升温速率下各热解温度下生物炭的微孔率由 4.93% 增至 33.87%，而介孔率由 83.12% 减至 52.30%；较快的升温速率下大孔率由 67.84% 减至 26.41%，而介孔率由 19.87% 增至 47.31%，可看出荞麦秸秆生物炭的孔径分布受升温速率的影响较大，在较低升温速率下随着热解温度的升高，生物炭的孔隙结构由介孔为主逐步向微孔为主过渡；而在较快升温速率下孔隙结构由大孔为主逐步向介孔为主过渡；同时结合表 3 中总孔体积逐渐增大可知，在较慢的升温速率下高温热解有利于生物炭孔隙的扩孔作用，而在较快的升温速率下低温热解易于产生大孔。

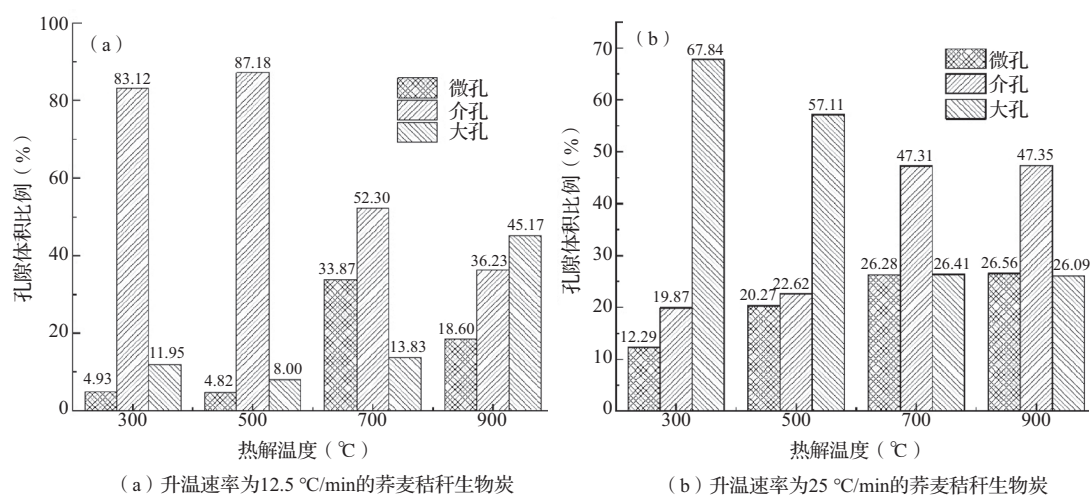


图4 孔隙体积分布直方图

2.6 扫描电镜及能谱分析

扫描电镜可以用来表征生物炭微观结构特征,所有生物炭的图放大倍数均为1000倍。图5为荞麦秸秆生物炭扫描电镜图,可以看出,在300℃的条件下,荞麦秸秆的表面纤维被破坏显现出原有的束状骨架,排布错乱的孔隙结构,说明荞麦秸秆没有得到充分热解,并且在热解升温过程中由于挥发分的释放,生物炭表面出现部分碎片物质;到500℃时生物炭表面残留部分熔融层,全纤维素的大量热解使材料的木质素结构暴露出来,开始出现层状结构;伴随着温度升高部分灰分团聚形成固体颗粒在表面聚集,并在较快的升温速率下生物炭孔隙形成了开链结构,这是由于挥发分快速释放使荞麦秸秆内压增大,纤维骨架破坏得到了较好的孔隙结构;在700℃较慢升温速率的条件,生物炭孔壁纤薄易碎且孔结构部分塌陷,孔径增大,表面粗糙

并出现结晶附着,孔隙结构更加复杂;900℃时,孔结构已难以维持,孔隙收缩,同时结合表4可知,K、Ga等碱性金属元素的挥发,并以磷酸盐和碳酸盐的状态形成大量结晶使其表面凹凸不平,碎屑与挥发性物质冷凝形成的颗粒堵塞孔隙,共同导致了生物炭孔隙结构变差、比表面积减小。

2.7 孔隙 Frenkel-Halsey-Hill 分形特征

荞麦秸秆生物炭孔隙分形维数的拟合曲线如图6所示。Frenkel-Halsey-Hill法是一种有效且广泛使用的多孔材料表面不规则性表征方法,用于低温 N_2 吸附分析可以有效地描述颗粒的孔隙结构特征^[31]。表面分形维数作为分形的定量表征和基本参数,能够描述表面的复杂程度、不规则性,且满足 $2 \leq \text{分形维数} \leq 3$ 。当分形维数趋近于2时,固体表面接近完全光滑,而分形维数越趋近于3时,孔隙结构越复杂且非均质性越强^[32]。

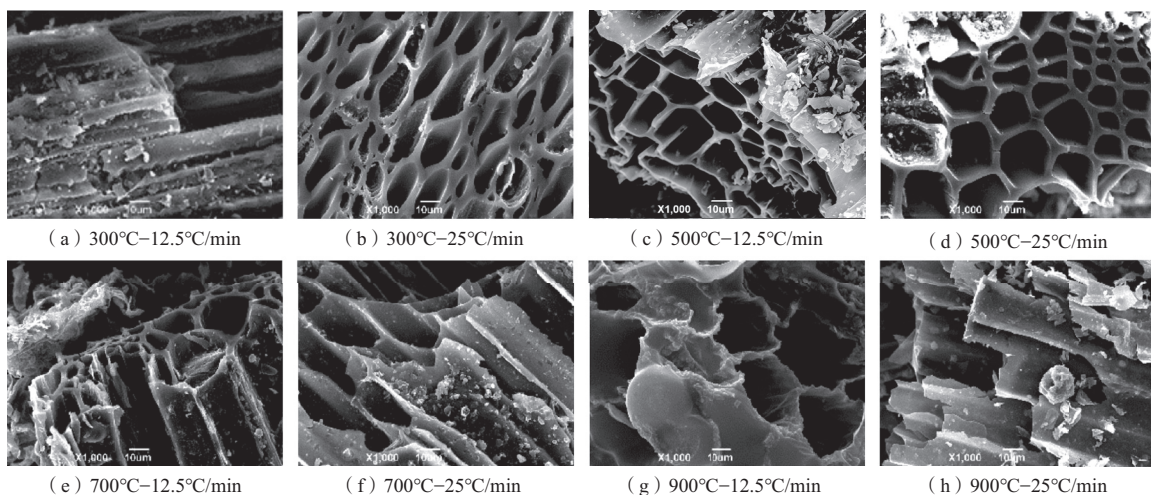


图5 荞麦秸秆生物炭扫描电镜图

表 4 荞麦秸秆生物炭表面某位点所测定的元素组成与质量分数

温度 (°C)	升温速率 (°C/min)	C (%)	O (%)	Mg (%)	S (%)	K (%)	Ga (%)	Zr (%)
300	12.5	73.00	25.15	0.25	0.12	0.25	0.61	0.62
	25	89.07	9.46	0.16	—	0.22	0.10	1.00
500	12.5	79.11	9.88	1.10	0.57	2.77	3.12	3.14
	25	78.61	10.59	0.52	—	0.86	—	0.76
700	12.5	82.10	10.38	0.68	—	1.93	2.57	2.34
	25	82.72	11.09	0.40	0.39	2.75	0.77	1.26
900	12.5	81.54	14.42	1.15	0.21	0.53	2.16	—
	25	79.07	15.90	0.38	0.16	0.81	2.02	1.47

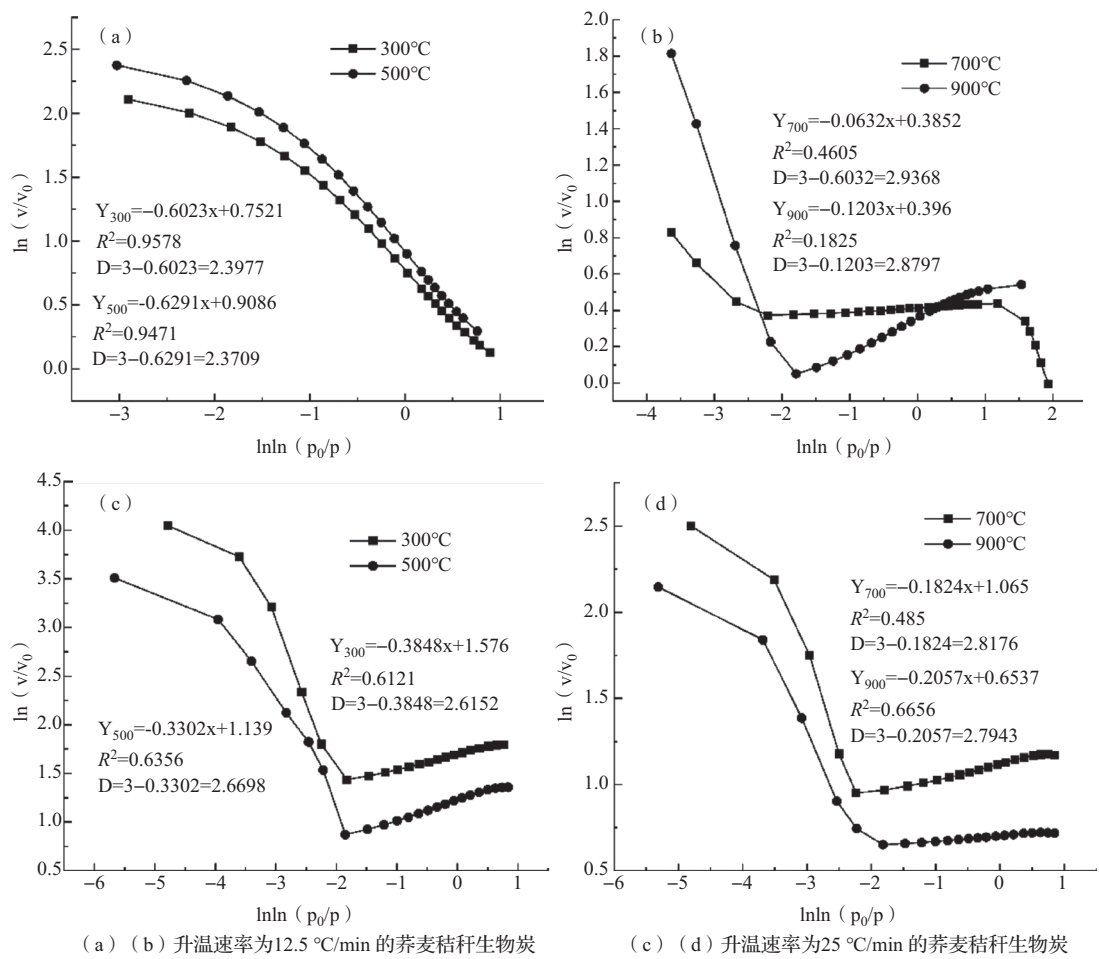
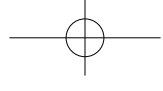


图 6 多层吸附多层覆盖阶段线性拟合曲线

注: D 为分形维数。

在较慢的升温速率下,低温制备时,荞麦秸秆生物炭分形维数的拟合性较好,其决定系数 R^2 是 0.9578 与 0.9471, 趋近于 1; 图中 300 °C (由 2.3977 到 2.6152) 与 500 °C (由 2.3709 到 2.6698) 可以看出,在低温热解时,升温速率增加会使分形维数增大,孔隙结构逐渐复杂表面粗糙,但在高温热解时孔隙结构变化趋势相反;随着温度的增加,荞麦秸秆生物炭分

形维数增大,并在 700 °C (2.9368) 达到最大,说明在 700 °C 炭化得到的生物炭孔隙结构复杂。热解温度的提高有效地增加了表面分形维数,随着温度的升高,碳材料中的一些原始微孔塌陷以形成中孔或大孔;结合表 2 与图 4 可知,碳材料进一步去除 O 和 H 元素,形成更多的微孔,使孔结构更加复杂,分形维数逐渐增加。本文研究发现生物炭的分形维数



与微孔平均孔径、总孔体积具有相关性;有研究表明,木质素热解炭的分形维数与其比表面积、孔容和微孔含量有关^[33];同样的,刘泽伟等^[34]发现分形维数与微孔含量存在较好的一致性,能表征微孔的发育程度,且与其比表面积之间存在一定的相关性,而在本文研究中分形维数与上述孔隙参数无直接关系。

3 结论

(1) 随着热解温度的升高,荞麦秸秆生物炭固定碳含量增加,炭得率和挥发分含量下降;随着升温速率的增加,炭得率、固定碳和灰分含量降低,而挥发分含量增加。

(2) 通过 FTIR 分析发现,随着热解温度的升高,生物炭表面官能团种类逐渐减少,并趋于平稳,但随着升温速率的增加伸缩振动增强;同时 O/C、H/C 和 (O + N) /C 逐渐减小,生物炭的芳香性增强,极性和亲水性减弱,生物炭结构趋于稳定;测得生物炭的 EC 值为 2.56 ~ 4.96 mS/cm, pH 值的范围是 9.16 ~ 12.27,呈强碱性,荞麦秸秆生物炭很有潜力作为土壤改良剂,其高灰分、高碱性的特性可以用于改善土壤酸度,减少可交换的土壤 Al,以降低其可能的毒性作用。

(3) 荞麦秸秆生物炭的比表面积、介孔体积、总孔体积与微孔体积随温度的变化规律一致,随着温度从 300℃ 升高到 700℃,比表面积从 1.1029 m²/g 升高到 25.7312 m²/g,后在 900℃ 降低至 10.0072 m²/g,其中介孔对其影响最大;不同热解温度下制备的荞麦秸秆生物炭的分形维数范围为 [2.3709, 2.9368],在热解为 700℃ 时达到最大,表明荞麦秸秆生物炭在 700℃ 下孔隙结构较复杂且非均质性强。

(4) 荞麦秸秆生物炭具有良好的理化性质,其中以 700℃、升温速率 12.5℃ /min 制备的荞麦秸秆生物炭(炭得率 26.78%、比表面积 25.7312 m²/g、分形维数 2.9368)的理化性质最佳。

参考文献:

- [1] 张伟明,修立群,吴迪,等. 生物炭的结构及其理化特性研究回顾与展望[J]. 作物学报, 2021, 47(1): 1-18.
- [2] Li N, Rao F, He L, et al. Evaluation of biochar properties exposing to solar radiation: a promotion on surface activities[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123353.
- [3] Woo S H. Biochar for soil carbon sequestration[J]. Clean Technology, 2013, 19(3): 201-211.
- [4] Hua L, Lu Z, Ma H, et al. Effect of biochar on carbon dioxide

release, organic carbon accumulation, and aggregation of soil[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014, 33(3): 941-946.

- [5] Samsudin M H, Hassan M A, Idris J, et al. A one-step self-sustained low temperature carbonization of coconut shell biomass produced a high specific surface area biochar-derived nano-adsorbent[J]. Waste Management & Research, 2019, 37(5): 551-555.
- [6] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [7] Roostazadeh R, Behzad T, Karimi K. Isolation and characterization of lignin-rich particles as byproducts of bioethanol production from wheat straw to reinforce starch composite films[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 186: 115175.
- [8] El-Sayed S A, Khairy M. Effect of heating rate on the chemical kinetics of different biomass pyrolysis materials[J]. Biofuels, 2015, 6(3-4): 157-170.
- [9] Lazdovica K, Kampars V, Grabis J. Effect of zinc-containing nanopowders on the catalytic intermediate pyrolysis of buckwheat straw by using TGA-FTIR method[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 152: 104882.
- [10] Ma Z, Chen D, Gu J, et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 89: 251-259.
- [11] Intani K, Latif S, Kabir A K M R, et al. Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves[J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 541-551.
- [12] Zhao B, O' Connor D, Zhang J, et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 977-987.
- [13] 尹海云, 李小华, 樊永胜, 等. 生物质三组分真空热解特性及液化产物成分分析[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(1): 94-100.
- [14] 潘萌娇, 孙姣, 贺强, 等. 热解终温和加热速率对棉秆热解生物炭的影响研究[J]. 河北工业大学学报, 2014, 43(5): 60-66.
- [15] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5222-5228.
- [16] Li H, Dong X, da Silva E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications[J]. Chemosphere, 2017, 178: 466-478.
- [17] Mahdi Z, Hanandeh A E, Yu Q. Influence of pyrolysis conditions on surface characteristics and methylene blue adsorption of biochar derived from date seed biomass[J]. Waste and Biomass Valorization, 2017, 8: 2061-2073.
- [18] Yakout S M. Physicochemical characteristics of biochar produced from rice straw at different pyrolysis temperature for soil amendment and removal of organics[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences, 2017, 87: 207-214.

- [19] Narzari R, Bordoloi N, Sarma B, et al. Fabrication of biochars obtained from valorization of biowaste and evaluation of its physicochemical properties [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 242: 324–328.
- [20] Buss W, Graham M C, Shepherd J G, et al. Suitability of marginal biomass-derived biochars for soil amendment [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 547: 314–322.
- [21] Najjar A A, Kuhn A J, Al-Tardeh S M, et al. Microalgae and biochar agro-fertilization of the palestinian rehan barley cultivar under salinity stress [J]. *Agronomy*, 2021, 11 (11): 2309.
- [22] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (14): 5137–5143.
- [23] Aygün A, Yenisoý-Karakaş S, Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 66 (2–3): 189–195.
- [24] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (4): 1247–1253.
- [25] Lee J W, Kidder M, Evans B R, et al. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (20): 7970–7974.
- [26] Shaaban A, Se S M, Dimin M F, et al. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 107: 31–39.
- [27] Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars; effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41 (4): 990–1000.
- [28] Pignatello J J, Kwon S, Lu Y. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (24): 7757–7763.
- [29] Onay O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88 (5): 523–531.
- [30] Chen Y, Zhang X, Chen W, et al. The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 101–109.
- [31] Kumar K V, Valenzuela-Calahorra C, Juarez J M, et al. Hybrid isotherms for adsorption and capillary condensation of N₂ at 77 K on porous and non-porous materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162 (1): 424–429.
- [32] Tang X, Jiang Z, Li Z, et al. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan basin, China [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23: 464–473.
- [33] Sharma R K, Wooten J B, Baliga V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin [J]. *Fuel*, 2004, 83 (11–12): 1469–1482.
- [34] 刘泽伟, 闫思佳, 夏子皓, 等. 温度和 CO₂ 对热解成型生物质炭孔隙结构和表面分形维数的影响 [J]. *材料导报*, 2018, 32 (17): 2925–2931.

Effects of different preparation methods on physicochemical properties of buckwheat straw biochar

HAN Chun-feng¹, SANG Zi-fan¹, SHANG Kai-lin¹, ZHANG Qi¹, XING Ze-bing^{1, 2*} (1. College of Agricultural Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong Shanxi 030801; 2. Experimental Teaching Center, Shanxi Agricultural University, Jinzhong Shanxi 030801)

Abstract: In order to understand the physicochemical properties of buckwheat straw biochar, the effect of different temperatures and heating rates on the pyrolysis characteristics of buckwheat straw was investigated, and the physicochemical characteristics of buckwheat straw biochar were revealed by differential scanning calorimetry, specific surface area and pore size and Fourier infrared spectroscopy. The results showed that the differential heat curves of buckwheat straw at different heating rates had a similar change curve, the pyrolysis reaction shifted to the right with the increase in the heating rate; The yield of biochar was negatively correlated with pyrolysis temperature; pH and conductivity gradually increased (9.16–12.27 and 2.56–4.96 mS/cm); With the increase of pyrolysis temperature, the types of surface functional groups of buckwheat straw biochar gradually was decreased, and the stretching vibration was increased with the increase of heating rate. The specific surface area and pore volume of biochar increased with the increase in pyrolysis temperature and then decreased, but there was no correlation with the rate of heating, at lower temperatures, with the increase in the rate of heating, pore structure gradually transitioned from mesoporous to macroporous; The fractal dimension range of buckwheat straw biochar prepared at different pyrolysis temperatures was [2.3709, 2.9368]. In summary, the buckwheat straw biochar prepared under the conditions of pyrolysis temperature of 700°C and heating rate of 12.5°C/min had the best comprehensive properties in terms of its stable structure, maximum specific surface area and high biochar yield.

Key words: buckwheat straw; heating rate; microwave pyrolysis; pore structure; fractal dimension; Frenkel-Halsey-Hill equation