

CO₂-N₂气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd²⁺的影响

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

引用本文:

周红卫, 陈振焱, 胡超, 等. CO₂-N₂气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd²⁺的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1605-1612.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冬季侧窗通风猪舍氨气和温室气体排放特征

周忠凯, 杨殿林, 张海芳, 赵建宁, 王丽丽, 余刚

农业环境科学学报. 2020, 39(6): 1359-1367 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1393>

黄腐酸钾对植烟土壤氮素转化及N₂O排放的影响

李青山, 王德权, 高政绪, 杜传印, 管恩森, 程谊, 王慎强

农业环境科学学报. 2020, 39(5): 1130-1139 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1188>

镉砷在线蚓中的毒物-毒效动力学过程及定量模拟

李敏, 龚冰, 黄雪莹, 肖雪, 何尔凯, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1451-1459 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0209>

不同氮钾水平及氮形态差异对土壤氨挥发和氧化亚氮排放的影响

夏淑洁, 刘闯, 袁晓良, 李俊雅, 李林洋, 张润琴, 李志国

农业环境科学学报. 2020, 39(5): 1122-1129 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1220>

中国茶园N₂O排放及其影响因素

姚志生, 王燕, 王睿, 刘春岩, 郑循华

农业环境科学学报. 2020, 39(4): 715-725 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0137>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

周红卫, 陈振焱, 胡超, 等. CO₂-N₂气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd²⁺的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1605–1612.

ZHOU Hong-wei, CHEN Zhen-yan, HU Chao, et al. Effects of pyrolysis processes under CO₂-N₂ atmosphere on Cd²⁺ adsorption by rice straw biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(7): 1605–1612.



开放科学 OSID

CO₂-N₂气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd²⁺的影响

周红卫¹, 陈振焱², 胡超¹, 张亚平^{2*}, 顾东清²

(1. 江苏省地质环境勘查院, 南京 211102; 2. 东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096)

摘要: 为了获得对镉离子(Cd²⁺)具有高吸附性能的水稻秸秆生物炭, 研究了热解温度、停留时间、升温速率和反应气氛对生物炭特性的影响。以CO₂-N₂为反应气氛, 确定了混合气氛中CO₂的比例以及与CO₂-N₂气氛相匹配的整套热解工艺参数。通过pH、红外光谱(FTIR)和比表面积(BET)等表征手段并结合吸附实验确定了生物炭的性质。结果表明, 向反应气氛中添加CO₂可使得生物炭具有良好的多孔结构, 同时在其表面引入了较多含氧官能团。综合考虑Cd²⁺的去除率、生物炭产率和成本等影响因素, 最终确定了最合理的CO₂比率为0.5, 与该CO₂-N₂气氛相匹配的其他参数分别为热解温度800℃、停留时间1h、升温速率10℃·min⁻¹。在该最佳热解工艺下制备的生物炭, 对初始浓度为250 mg·L⁻¹的Cd²⁺溶液去除率高达96.6%, 表明该方法能将农业废弃生物质转化为高附加值产品, 并用于处理废水中的Cd。

关键词: 生物炭; 热解; CO₂-N₂气氛; 水稻秸秆; 镉

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)07-1605-08 doi:10.11654/jaes.2019-1406

Effects of pyrolysis processes under CO₂-N₂ atmosphere on Cd²⁺ adsorption by rice straw biochar

ZHOU Hong-wei¹, CHEN Zhen-yan², HU Chao¹, ZHANG Ya-ping^{2*}, GU Dong-qing²

(1. Geological Environment Exploration Institute of Jiangsu Province, Nanjing 211102, China; 2. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The physicochemical and adsorption properties of biochar depend widely on its processing conditions. To find the pyrolysis conditions suitable for converting rice straw into high efficient biochar for cadmium adsorption, the effects of pyrolysis temperature, resident time, heating rate, and reaction atmosphere on biochar's characteristics were studied. The ratio of CO₂ in the mixed atmosphere and the complete set of pyrolysis condition parameters matching it were determined based on a reaction atmosphere of CO₂-N₂. The properties of biochar were determined by several characterizations such as pH value, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis as well as adsorption experiments. The results showed that the addition of CO₂ into a reaction atmosphere significantly affected a well-developed porous structure and introduced oxygen-containing functional groups onto the surface. After comprehensively considering the influencing factors of Cd²⁺ removal efficiency, biochar yield, and cost, the most reasonable ratio of CO₂ was finally determined to be 0.5. Other parameters matching the CO₂-N₂ atmosphere were: a pyrolysis temperature of 800℃, resident time of 1 h, and heating rate of 10℃·min⁻¹, respectively. The biochar prepared in the optimal pyrolysis conditions had a high removal efficiency of Cd²⁺ of up to 96.6% from the initial 250 mg·L⁻¹ Cd²⁺ concentration solution, indicating that this method could convert agricultural waste biomass into high value-added products to deal with cadmium in wastewater.

Keywords: biochar; pyrolysis; CO₂-N₂ atmosphere; rice straw; cadmium

收稿日期: 2019-12-21 录用日期: 2020-02-28

作者简介: 周红卫(1970—), 男, 江苏句容人, 硕士, 研究员级高级工程师, 主要从事工程地质、水文地质、环境地质及地热地质研究工作。

E-mail: jsgkyzhw@163.com

*通信作者: 张亚平 E-mail: amflora@seu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800304)

Project supported: National Key R&D Program of China(2018YFD0800304)

生物炭是在限氧条件下通过反应器中生物质的热分解而产生的富碳多孔固体^[1-2],已被公认为可用于能源和环境应用的多功能材料(催化、储能和环保应用)^[3]。一方面,生物炭可以由多种生物质来源生产,包括木质材料、农业废弃物、动物粪便和其他废弃物^[4],并可将废弃生物质进行再利用转化为高附加值产品。另一方面,考虑到生物炭的高吸附能力,其被认为是从水溶液中去除重金属的理想材料^[5]。此外,生物炭还可起到提高土壤肥力、增加土壤微生物数量以及修复重金属污染土壤的作用,是一种良好的环境修复材料^[6-7]。因此,鉴于生物炭在全球变暖、污染治理和废弃物循环利用方面的潜力,其应用已经引起了广泛关注^[8]。

数据统计显示,我国的秸秆产量高达9.4亿t,位居世界之首^[9]。然而,在收获季后大量秸秆无法得到有效利用,其中大部分被燃烧,从而导致严重的空气污染,例如雾霾和大量温室气体的释放^[10-11]。已有研究表明,水稻秸秆生物炭可用于加强重金属在土壤中的固定性^[12],因此,将秸秆制备成生物炭可实现废弃物的资源化利用^[13]。

考虑到制备和运行成本,吸附被认为是从污染的废水中去除重金属最有效、最经济的技术之一^[14-16]。Zn、Cu、Hg、Cd等重金属元素是工业废水的主要污染物^[17],其中,Cd作为有毒和非必需元素,具有严重的潜在环境风险^[18]。生物炭具有成本低、来源广等优点,已成为具有广阔应用潜力的吸附剂^[19]。然而,不同生物炭的吸附性能因其自身理化性质的差别而表现出明显的差异性。

生物炭的吸附性能高度依赖于原料类型和热解条件,包括热解温度、停留时间、升温速率和反应气氛^[20]。Yakout^[21]探索了3种温度(400、500、600℃)对水稻秸秆热解制备的生物炭性能的影响,结果表明:随着热解温度的升高,生物炭产率下降,而生物炭的芳香化结构增加;提高热解温度可改善碳含量,并降低H/C和O/C。Brewer等^[22]在200~800℃的温度下,以纯N₂或N₂+5%O₂为反应气氛,热解制备了玉米生物炭,发现O₂的存在会略微增加生物炭表面含氧官能团的数量,从而提高了生物炭对重金属的吸附性能。陈乐等^[23]研究了3种不同原料在不同热解温度和热解时间下对Cd²⁺的吸附效果,结果表明:热解温度的升高有利于提升生物炭对Cd²⁺的吸附量和去除率,而热解时间对其影响较小;3种材料中由水稻秸秆所制得的生物炭表现出最佳的Cd²⁺吸附效果。

但是在大规模工业应用中,热解过程中使用的保护气体经常被循环利用,并且在热解过程中会产生CO₂,从而将厌氧气氛转变为弱氧化气氛。一些研究人员通过CO₂活化制备了活性炭,结果表明CO₂使活性炭具有良好的多孔结构^[24-25]。尽管将生物质原料置于CO₂与N₂的混合气氛下进行热解已有少量文献报道^[26],但是在该混合气氛下热解生成的生物炭对溶液中Cd的吸附性能研究鲜有报道。

本文探讨了热解温度、停留时间、升温速率和反应气氛中CO₂的比例对生物炭特性的影响,并获得了一组最佳热解工艺,通过吸附实验研究了在选定条件下制备的生物炭吸附性能并进行了表征。本研究的目的是:(1)尝试添加CO₂以活化生物炭,提高生物炭的吸附能力并满足使用要求;(2)在反应气氛中存在CO₂的情况下,找到一套合适水稻秸秆制备生物炭的热解工艺;(3)研究生物炭对溶液中Cd²⁺的去除率。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用水稻秸秆采自江苏省某农田,经去离子水洗涤数次后,在60℃下烘干至恒质量,将秸秆粉碎至粒径为5~10mm,封袋留用。热解过程中使用的CO₂和N₂(纯度为99.999%)购自南京上元燃气有限公司(中国南京)。CdCl₂·2.5H₂O购自南京化学试剂有限公司(中国南京)。除非另有特殊说明,本实验所用化学药品和试剂纯度均为分析纯。

1.2 不同工况下生物炭的制备

1.2.1 不同热解温度下生物炭的制备

图1为生物质热解生产生物炭系统的示意图。该装置主要由5个部分组成:热解反应器、气体供应和控制单元、热电偶和温度控制单元、循环水和冷凝器单元以及气体净化单元。在混合气氛下,生物质原料于管式炉中在不同温度(400、500、600、700、800℃和900℃)下以10℃·min⁻¹的升温速率热解,停留时间保持1h。总气体流量为1L·min⁻¹的混合气氛由CO₂和N₂组成,其中CO₂比例为0.5。将管式炉冷却至室温后收集生物炭,以BCT_a表示,其中 a 代表热解温度。生物炭的产率通过式(1)进行计算。

$$Y=W_1/W_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y 为生物炭的产率,%; W_1 为热解制得的生物炭质量,g; W_2 为原材料的质量,g。

1.2.2 不同气氛下生物炭的制备

生物质原料于管式炉中在混合气氛(CO₂-N₂气

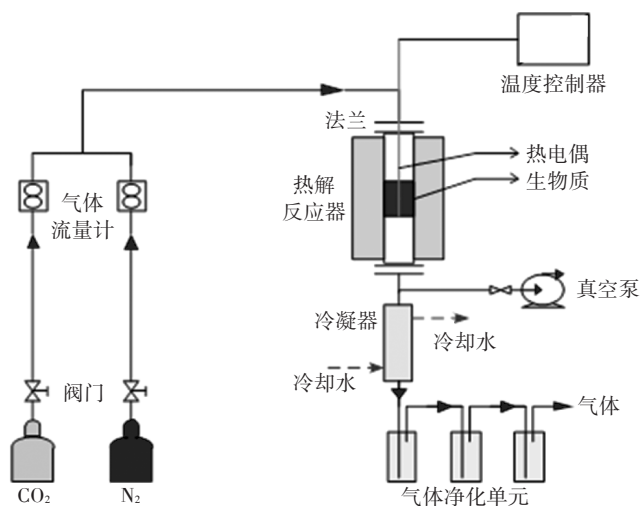


图1 生物质热解生产生物炭系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of the biomass pyrolysis produce biochar system

氨中CO₂比例分别为0、0.25、0.5、0.75和1)下以10℃·min⁻¹的升温速率加热至800℃,并保持停留时间1h。收集的生物炭以BCC_b表示,其中*b*代表CO₂比例。

1.2.3 不同停留时间下生物炭的制备

生物质原料于管式炉中在混合气氛(CO₂-N₂气氛中CO₂比例为0.5)下以10℃·min⁻¹的升温速率加热至800℃,停留时间分别保持0.5、1、1.5h和2h。收集的生物炭以BCR_c表示,其中*c*表示停留时间。

1.2.4 不同升温速率下生物炭的制备

生物质原料于管式炉中在混合气氛(CO₂-N₂气氛中CO₂比例为0.5)下以不同的升温速率(分别为5、10、15℃·min⁻¹和20℃·min⁻¹)加热至800℃,并保持停留时间1h。收集的生物炭以BCH_d表示,其中*d*表示升温速率。

1.3 生物炭的表征

生物炭的pH通过雷磁PHS-25数字显示酸度计测定;生物炭中官能团的潜在变化通过傅里叶原位红外光谱仪(Nicolet 6700,美国Thermo Fisher)测定;生物炭的比表面积和孔容、孔径通过比表面积及孔径分析仪测定(V-Sorb 2800P,北京金埃谱)。

1.4 吸附实验

将一定初始浓度的Cd²⁺溶液(20mL)分别添加到50mL离心管中,并将不同热解工艺下制得的生物炭(0.1g)添加到离心管中,在恒温(25℃)振荡器中以180r·min⁻¹的频率振荡6h后,将悬浮液通过0.45μm的滤膜过滤提取。测量滤液中Cd²⁺的浓度,并根据溶

液初始浓度和吸附后最终浓度之差计算生物炭的吸附量。利用ICP-OES测定上清液中残留的Cd²⁺浓度。生物炭对Cd²⁺的去除率通过式(2)进行计算。

$$P = (C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

式中:*P*为Cd²⁺的去除率;*C*₀为初始溶液中Cd²⁺浓度,mg·L⁻¹;C_e为吸附后溶液中Cd²⁺浓度,mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 热解温度的影响

热解温度是影响生物炭特性的重要因素,生物炭的结构和性质高度依赖于热解温度^[27]。图2为不同热解温度下生物炭产率和Cd²⁺去除率、生物炭和搅拌后溶液的pH以及生物炭红外光谱的变化。由图2a可知,生物炭产率随温度的升高而降低,与现有研究一致^[28]。特别是温度由400℃升至500℃时,生物炭产率从56.0%急剧下降至42.3%,这可能是由于在400℃热解不完全所致。当温度升至900℃时,生物炭产率逐渐下降至26.8%。相反,随着温度的升高,Cd²⁺的去除率显著提高。对于较低浓度的Cd²⁺溶液(100mg·L⁻¹),除400℃以外,其他温度下Cd²⁺的去除率均稳定在95%以上;而对于较高浓度的Cd²⁺溶液(200mg·L⁻¹),Cd²⁺的去除率在不同温度下有明显的区别,并在800℃时去除率,最高达到92.9%。

溶液pH是重金属吸附过程的最重要参数之一,它对离子化程度、溶液中重金属的形态以及生物炭的表面电荷有很大影响^[29]。热解温度对生物炭和其加入Cd²⁺溶液并搅拌后的pH影响如图2b所示。CK表示未添加生物炭处理的Cd²⁺溶液,其pH为5.30。随着温度从400℃升高到700℃,生物炭的pH从8.57增加到10.07,并稳定在10左右。在溶液中添加生物炭并搅拌处理后,其pH总体呈上升趋势且均呈碱性。溶液中不同的pH可能与生物炭表面的碳酸盐、无机碱盐和灰分有关,这些物质从生物炭表面进入溶液导致溶液pH的升高,同时与Cd²⁺形成碳酸盐沉淀、磷酸盐沉淀和氢氧化物沉淀,有利于提高重金属的去除率^[30]。

图2c为不同热解温度下生物炭的红外光谱图,可观察到生物炭表面官能团的变化情况。3436cm⁻¹处的吸收峰与O-H拉伸振动有关^[31],表明酚类的存在;2360cm⁻¹处的吸收峰表明存在羰基;1644cm⁻¹附近的吸收峰归因于在羟基附近存在骨架C=C芳香族振动^[32];1526cm⁻¹的吸收峰可归因于C-H弯曲振动,

并出现在所有生物炭中^[33]; 1314 cm^{-1} 附近的吸收峰与酚-OH相关^[34]。1080 cm^{-1} 的吸收峰对应于醇、酚和羧基的C-O拉伸振动^[35]。随着热解温度从500 $^{\circ}\text{C}$ 升至800 $^{\circ}\text{C}$, 在3436、2360、1644 cm^{-1} 和1080 cm^{-1} 处的吸收峰强度一直增加, 而在1526 cm^{-1} 和1314 cm^{-1} 处的吸收峰强度呈降低趋势。当温度由800 $^{\circ}\text{C}$ 升至900 $^{\circ}\text{C}$, 生物炭表面官能团的吸收峰强度总体减弱。因此, 考虑到生物炭的产率、去除率、pH和官能团的变化, 800 $^{\circ}\text{C}$ 是最合适的温度。

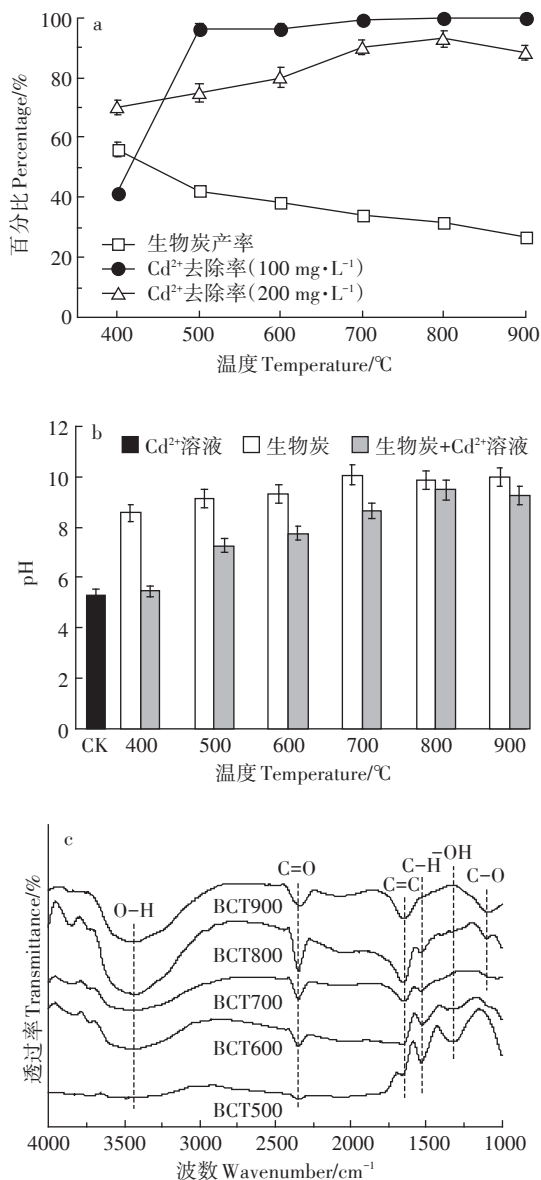


图2 不同温度下生物炭的产率和 Cd^{2+} 的去除率(a)、生物炭和搅拌后溶液的pH(b)、生物炭的红外光谱图(c)

Figure 2 Biochar yield and removal efficiency of Cd^{2+} (a), pH of biochar and solution post-agitation(b), and FTIR spectra of biochar(c) at different temperature

2.2 混合气氛中 CO_2 比例的影响

图3为混合气氛中不同 CO_2 比例下生物炭产率和 Cd^{2+} 去除率、生物炭和搅拌后溶液的pH以及生物炭红外光谱的变化。为了确定混合气氛中 CO_2 比例对生物炭去除 Cd^{2+} 效率的影响, 本实验以初始浓度为450 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液为研究对象。在图3a中, 随着 CO_2 比例从0增加到0.5, Cd^{2+} 的去除率从70.9%增加到80.1%; 当 CO_2 比例进一步增加时, Cd^{2+} 的去除率几乎保持不变。整体而言, 生物炭产率呈下降趋势, 其中当 CO_2 比例等于0.5时生物炭产率达到最大值(36.4%)。BCC0(纯 N_2 气氛)的生物炭产率较高, 但 Cd^{2+} 去除率较低, 而BCC1(纯 CO_2 气氛)则相反。

CO_2 比例对生物炭和搅拌后溶液pH的影响如图3b所示。可以发现, 混合气氛中 CO_2 比例对pH产生的影响较小。随着 CO_2 比例从0增加到1, 生物炭的pH从9.87增加到10.34, 搅拌后溶液的pH从7.80增加到8.18。表明在 CO_2 - N_2 混合气氛下热解的生物炭, 其应用范围不会受到 CO_2 添加的影响, 且广泛适用于弱酸溶液。

图3c表示不同气氛下产生的生物炭FTIR光谱变化。与BCC0(纯 N_2 气氛)相比, BCC0.25、BCC0.5、BCC0.75和BCC1上的官能团吸收峰强度均有不同程度的增强, 但其强度几乎没有差异。表明 CO_2 可以在较高温度(800 $^{\circ}\text{C}$)下在生物炭的表面发生反应, 并促进含氧官能团的形成。但该反应存在一定的限度, 并不随 CO_2 比例的增加而持续进行。

表1显示了不同 CO_2 比例下制得的生物炭孔隙结构参数。与BCC0相比, BCC0.25、BCC0.5、BCC0.75和BCC1的比表面积和孔容分别增加了6~8倍和3~4倍, 同时, 孔径减小到原来的一半。表明 CO_2 的添加可以极大程度地提高生物炭孔隙结构的形成。这与Sánchez等^[36]的研究结论一致, 即 CO_2 有利于形成发达的多孔结构。这主要是由于 N_2 是一种惰性气体, 生物炭在 N_2 条件下只发生热解炭化, 该过程对生物炭

表1 不同 CO_2 比例下生物炭的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of biochar at different CO_2 ratio

样品 Samples	比表面积 Surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容 Pore volume/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	孔径 Pore diameter/nm
BCC0	41.37	0.064 0	6.184
BCC0.25	248.85	0.193 0	3.100
BCC0.50	264.93	0.193 5	2.922
BCC0.75	347.06	0.254 7	2.936
BCC1.00	339.68	0.233 2	2.746

的孔隙结构影响有限。而CO₂可起到活化剂的作用,能在高温下与生物炭发生活化反应。因而,随着CO₂比例的增加,生物炭的孔隙结构明显增强,尤其是小孔结构,从而使其平均孔径减小,比表面积大幅增加^[37]。综合考虑生物炭的产率、Cd²⁺去除率及微观结构的变化,混合气氛中CO₂比例为0.5是最佳的混合比例。

2.3 停留时间的影响

图4为随着停留时间的增加,生物炭产率和Cd²⁺去除率、生物炭和搅拌后溶液的pH以及生物炭红外

光谱的变化。本实验使用初始浓度为260 mg·L⁻¹的Cd²⁺溶液来确定停留时间对生物炭去除Cd²⁺效率的影响。由图4a可知,除BCR0.5具有78.3%的去除率外,其余所有样品(BCR1、BCR1.5和BCR2)对Cd²⁺的去除率均超过90%。而随着停留时间从0.5 h增加到2 h,生物炭产率却几乎没有变化,约为30%,说明生物质在很短的时间内就被完全热解。因此,Cd²⁺去除率的差异可能与CO₂和生物炭的反应程度有关。结果表明,在停留时间达到1 h时,反应已完全进行,生物炭产率和对Cd²⁺去除率分别为31.8%和95.4%。

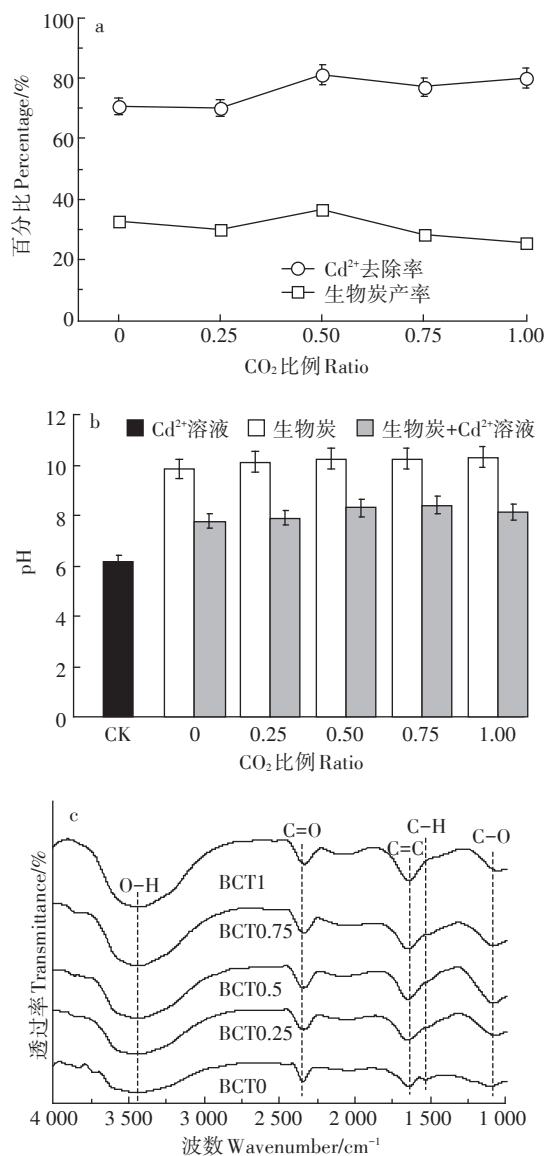


图3 不同CO₂比例下生物炭的产率和Cd²⁺的去除率(a)、生物炭和搅拌后溶液的pH(b)、生物炭的红外光谱图(c)

Figure 3 Biochar yield and removal efficiency of Cd²⁺(a), pH of biochar and solution post-agitation(b), and FTIR spectra of biochar(c) at different CO₂ ratio

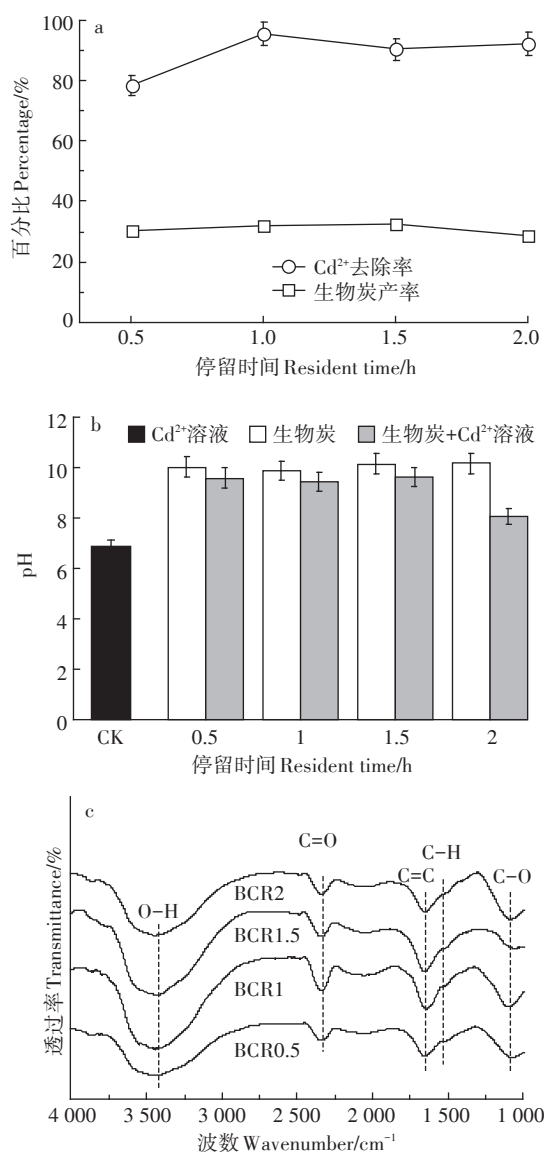


图4 不同停留时间下生物炭的产率和Cd²⁺的去除率(a)、生物炭和搅拌后溶液的pH(b)、生物炭的红外光谱图(c)

Figure 4 Biochar yield and removal efficiency of Cd²⁺(a), pH of biochar and solution post-agitation(b), and FTIR spectra of biochar(c) at different resident time

从图4b可以看出,由于所有样品完全热解的原因,各种生物炭的pH差异较小,约为10。BCR1的pH略低于其他生物炭,这可能意味着其表面含有更多的酸性含氧官能团。BCR2的pH与其他样品无差异,但搅拌后溶液的pH明显低于其他样品,这可能是在 Cd^{2+} 的吸附过程中,更多的碱性含氧官能团与 Cd^{2+} 形成沉淀所致。

图4c的结果表明,随着停留时间从0.5 h增加到1 h,在 3422 、 2350 、 1652 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 处所有吸收峰的强度均有不同程度的增加。而从1 h至2 h时,在 3422 cm^{-1} 和 2350 cm^{-1} 处的峰强度明显降低。这表明,反应开始时,生物炭表面与 CO_2 的反应可以促进含氧官能团的引入。随着反应的进行,芳香性增加,含氧官能团减少。因此,1 h为最合适的停留时间。

2.4 升温速率的影响

图5为升温速率对生物炭产率和 Cd^{2+} 去除率、生物炭和搅拌后溶液的pH以及生物炭红外光谱的变化。本实验使用初始浓度为 $260 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液来确定停留时间对生物炭 Cd^{2+} 去除率的影响。如图5a所示,随着升温速率的增加, Cd^{2+} 的去除率降低。在低升温速率($5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)下, Cd^{2+} 的去除率高达98.7%。当升温速率增加至 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,去除率降至95.4%。随着升温速率进一步提高到 $20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,去除率以更大的速率下降到80.4%。随着升温速率从 $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,生物炭产率基本稳定在30%左右。低升温速率意味着更长的预热时间,这也会产生更多的能量消耗。因此, $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 可以选定为最合适的升温速率。在此条件下, Cd^{2+} 去除率仍保持较高值(95.4%),生物炭产率为31.8%。

由图5b可知,BCH5、BCH15和BCH20的pH几乎没有差异,分别为10.2、10.37和10.24。BCH10的pH略低,为9.88。搅拌后溶液的pH也较为接近。可以发现,升温速率对pH的影响很小。图5c中的FTIR光谱显示BCH10在 3442 、 2356 cm^{-1} 和 1067 cm^{-1} 处的吸收峰强度高于其他样品,而BCH5、BCH15和BCH20的所有吸收峰强度几乎没有差异。

3 结论

(1)向反应气氛中添加 CO_2 可有效促进多孔结构的形成,明显增加生物炭的比表面积,同时可向生物炭表面引入较多的含氧官能团,从而极大提升其对 Cd^{2+} 的吸附性能。

(2)生物炭的理化性质(如产率、pH、含氧官能团

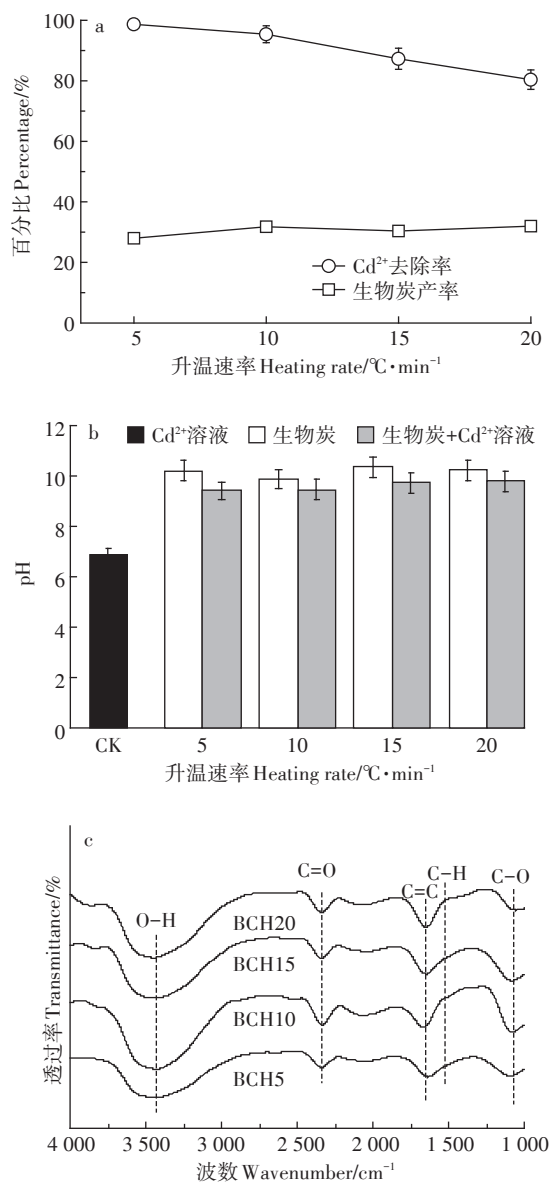


图5 不同升温速率下生物炭的产率和 Cd^{2+} 的去除率(a)、生物炭和搅拌后溶液的pH(b)、生物炭的红外光谱图(c)

Figure 5 Biochar yield and removal efficiency of Cd^{2+} (a), pH of biochar and solution post-agitation(b), and FTIR spectra of biochar(c) at different heating rate

数量)受热解温度、停留时间和升温速率的影响显著,且混合气氛中 CO_2 比例的增加可对生物炭的各项性质产生积极作用。

(3)本文提出的稻秆生物炭可通过简单的热解方法制得且达到较高的 Cd^{2+} 去除率,避免了复杂的前处理或后处理工序以及由此带来的二次污染,并最终确定了最佳热解工艺参数: CO_2 : N_2 =0.5:0.5,热解温度 $800 \text{ } ^\circ\text{C}$,停留时间1 h,升温速率 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4)本文提出的制备方法在改善稻秆生物炭的性

能、农业废弃物的回收利用和镉污染废水的处理方面具有巨大的潜力。CO₂-N₂而不是纯N₂气氛与实际工业生产中的气氛相似,这对指导大规模工业应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 刘冲, 吴文成, 刘晓文, 等. 制备条件对生物质炭特性及修复重金属污染农田土壤影响研究进展[J]. 土壤, 2016, 48(4): 641-647.
LIU Chong, WU Wen-cheng, LIU Xiao-wen, et al. Influence of production conditions on characteristics of biochar and remediation of heavy metals in agriculture soil: A review[J]. *Soils*, 2016, 48(4): 641-647.
- [2] 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.
- [3] Liu W J, Jiang H, Yu H Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12251-12285.
- [4] Tan Z, Wang Y, Kasiulienė A, et al. Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar[J]. *Clean Technologies & Environmental Policy*, 2016, 19(3): 761-774.
- [5] 刘剑楠, 封吉猛, 李丹, 等. 牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中Cd²⁺和Zn²⁺的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1142-1150.
LIU Jian-nan, FENG Ji-meng, LI Dan, et al. The adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ in aqueous solutions by dairy manure and walnut shell biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1142-1150.
- [6] Cárdenas-Aguilar E, Gascó G, Paz-Ferreiro J, et al. The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 124: 223-232.
- [7] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota: A review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43(9): 1812-1836.
- [8] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160(5): 191-202.
- [9] 王红彦, 王飞, 孙仁华, 等. 国外农作物秸秆利用政策法规综述及其经验启示[J]. 农业工程学报, 2016, 32(16): 216-222.
WANG Hong-yan, WANG Fei, SUN Ren-hua, et al. Policies and regulations of crop straw utilization of foreign countries and its experience and inspiration for China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(16): 216-222.
- [10] Al-Wabel M I, Al-Omran A, El-Naggar A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131(3): 374-379.
- [11] Shi T, Liu Y, Zhang L, et al. Burning in agricultural landscapes: An emerging natural and human issue in China[J]. *Landscape Ecology*, 2014, 29(10): 1785-1798.
- [12] 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 251-256.
GAO Rui-li, ZHU Jun, TANG Fan, et al. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1): 251-256.
- [13] Bing L, Lan Y, Wang C Q, et al. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 332-340.
- [14] 黄君涛, 熊帆, 谢伟立, 等. 吸附法处理重金属废水污染的研究进展[J]. 水处理技术, 2006, 32(2): 9-12.
HUANG Jun-tao, XIONG Fan, XIE Wei-li, et al. Progress in researches on treatment of heavy metal wastewater by adsorption progress[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(2): 9-12.
- [15] Sun L, Wan S, Luo W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140(2): 406-413.
- [16] Zhou Y, Gao B, Zimmerman A R, et al. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions: Biomass, bioenergy, biowastes, conversion technologies, biotransformations, production technologies[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152(1): 538-542.
- [17] Fenglian F, Qi W. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [18] 刘凤, 魏雨蒙, 刘霜平, 等. 镉胁迫对小麦生长和生理特性的影响[J]. 山东化工, 2017, 46(3): 24-26.
LIU Feng, WEI Yu-meng, LIU Shuang-ping, et al. Effects of cadmium stress on the seedlings growth and physiological characteristics of wheat[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2017, 46(3): 24-26.
- [19] 郭彦秀, 吴迪, 孙振凯, 等. 生物炭对重金属污染的修复作用研究进展[J]. 绿色科技, 2018, 10: 72, 81.
GUO Yan-xiu, WU Di, SUN Zhen-kai, et al. Remediation effect of biochar on heavy metal pollution: A review[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2018, 10: 72, 81.
- [20] Xu Y L, Chen B L. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 485-493.
- [21] 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*, 2017, 87(2): 207-214.
- [22] Brewer C E, Hall E T, Zygourakis K, et al. Temperature and reaction atmosphere effects on the properties of corn stover biochar[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, 36: 696-707.
- [23] 陈乐, 周乾聪, 刘梦洁, 等. 不同原料和热解条件制备的生物炭的性质及其对Cu²⁺、Cd²⁺的吸附效果[J]. 江西农业大学学报, 2018, 40(5): 170-179.
CHEN Le, ZHOU Qian-cong, LIU Meng-jie, et al. Physical and chemical properties of biochar from different raw materials under different pyrolysis conditions and its adsorption to heavy metals Cu²⁺ and Cd²⁺

- [J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2018, 40(5): 170–179.
- [24] 张利波, 彭金辉, 杨坤彬, 等. CO₂活化烟秆制造活性炭及其孔结构表征[J]. *烟草科技*, 2007, 238(5): 7–11.
- ZHANG Li-bo, PENG Jin-hui, YANG Kun-bin, et al. Activated carbon made from tobacco stalk with CO₂ activation and its pore characterization[J]. *Manufacturing Technology*, 2007, 238(5): 7–11.
- [25] Román S, González J F, González-García C M, et al. Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(8): 715–720.
- [26] 官聚辉, 邵婷婷, 王克冰. CO₂/N₂气氛下的褐煤和沙柳共热解特性及动力学研究[J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(4): 95–102.
- GONG Ju-hui, SHAO Ting-ting, WANG Ke-bing. Characterization and kinetic of co-pyrolysis of coal and salix under CO₂/N₂ atmospheres[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2018, 38(4): 95–102.
- [27] Qambrani N A, Rahman M M, Won S, et al. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79: 255–273.
- [28] 李飞跃, 陶进国, 汪建飞, 等. 不同温度下制备花生壳生物炭的结构性质差异[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3726–3730.
- LI Fei-yue, TAO Jin-guo, WANG Jian-fei, et al. Difference characteristics of biochar derived from peanut shell under different temperatures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(6): 3726–3730.
- [29] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中Cd²⁺的吸附特性研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(2): 551–559.
- MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru. Adsorptive characteristics of cadmium onto biochar produced from pyrolysis of wheat straw in aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(2): 551–559.
- [30] Higashikawa F S, Conz R F, Colzato M, et al. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 137: 965–972.
- [31] Cox M, Appleton Q. Preparation and characterisation of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulfuric acid[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 74(11): 1019–1029.
- [32] Enriquez M M, Hananoki S, Hasegawa S, et al. Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments[J]. *Carbon*, 1999, 37(7): 1115–1121.
- [33] Moreno-Castilla C, López-Ramón M V, Carrasco-Marí N F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation[J]. *Carbon*, 2000, 38(14): 1995–2001.
- [34] Li F, Shen K, Long X, et al. Preparation and characterization of biochars from *Eichornia crassipes* for cadmium removal in aqueous solutions[J]. *PLoS One*, 2016, 11(2): e0148132.
- [35] Pradhan B K, Sandle N K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons[J]. *Carbon*, 1999, 37(8): 1323–1332.
- [36] Sánchez A R, Elguézabal A A, Saenz L d L T. CO₂ activation of char from *Quercus agrifolia* wood waste[J]. *Carbon*, 2001, 39(9): 1367–1377.
- [37] 邹峻桦. 不同温度及气氛条件下生物炭的制备与还田效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- ZOU Jun-hua. Study on biochar returing by biochar prepared under different pyrolysis temperatures and atmospheres[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.