

生物炭和生物油的制备实验研究与教学实践

卜进硕, 朱峰*, 刘弋潞, 许军豪

佛山科学技术学院环境与化学工程学院, 佛山市活性天然产物与功能化学品工程技术研究中心,
广东 佛山

Email: *zhufeng@fosu.edu.cn

收稿日期: 2021年6月30日; 录用日期: 2021年8月11日; 发布日期: 2021年8月18日

摘要

高温裂解技术是化学工程与工艺专业学生应该掌握的一种重要的化工技术。本文研究了通过高温裂解松木层孔菌制备松木层孔菌基生物炭和生物油的实验。松木层孔菌基生物炭经扫描电镜分析和红外光谱分析, 确认是一种多孔材料, 在模拟印染废水处理中具有较好吸附脱色作用。而松木层孔菌基生物油经气相色谱-质谱联用分析, 主要是一些易燃低沸点和高沸点小分子化合物的混合物。在此基础上设计了以废弃生物质为原料制备生物炭和生物油的实验教学方案。将该实验教学方案应用于佛山科学技术学院2016~2018级化学工程与工艺专业学生的《生物质化工技术实验》课程实验教学, 取得了较好的实验教学效果。

关键词

高温裂解, 生物炭, 生物油, 生物质, 吸附脱色

Experimental Research and Teaching Practice on Preparation of Biochar and Bio-Oil

Jinshuo Bu, Feng Zhu*, Yilu Liu, Junhao Xu

Foshan City Engineering & Technology Research Center for Bioactive Natural Products & Functional Chemicals, School of Environment & Chemical Engineering, Foshan University, Foshan Guangdong

Email: *zhufeng@fosu.edu.cn

Received: Jun. 30th, 2021; accepted: Aug. 11th, 2021; published: Aug. 18th, 2021

*通讯作者。

Abstract

Pyrolysis technology is an important chemical technology that students majoring in chemical engineering and technology should master. The experiment of biochar and bio-oil prepared by pyrolysis was studied in this paper. Through scanning electron microscopy and infrared spectroscopy, it was confirmed that the *Phellinus pini*-based biochar is a porous material that has a good adsorption and decolorization effect in the treatment of simulated printing and dyeing wastewater. And according to the results of gas chromatography-mass spectroscopy, the bio-oil is mainly a mixture of some flammable low-boiling and high-boiling point small molecular compounds. Based on this, the experimental teaching scheme of biochar and bio-oil from waste biomass is designed and applied to the experimental teaching of the curriculum "Biomass Chemical Technology Experimental" of 2016~2018 grade students majoring in chemical engineering and technology of Foshan University, and achieved good experimental teaching results.

Keywords

Pyrolysis, Biochar, Bio-Oil, Biomass, Adsorption Bleaching

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高温裂解，也称干馏，是固体或有机物在隔绝空气条件下加热分解的反应过程。干馏的结果是生成各种气体、蒸气以及固体残渣(即生物炭)。气体与蒸气的混合物经冷却后被分成气体和液体(即生物油)。干馏是人类很早就熟悉和采用的一种生产过程，如干馏木材制木炭，同时得到木精(甲醇)、木醋酸等。在第一次世界大战前，工业上丙酮就是由木材干馏所得的木醋酸用石灰中和，再经干馏而制得的。最初制得环己酮的方法是干馏庚二酸钙。在煤的化学加工中，干馏一直是重要的方法[1]。干馏过程除用于煤外，还应用于油页岩、木材和农副产品等的加工过程。干馏后，原料的成分和聚集状态都将发生变化，产物中固态、气态和液态物质都有。对木材干馏可得木炭、木焦油、木煤气；对煤干馏，可得焦炭、煤焦油、粗氨水、焦炉煤气。近年来，可再生生物质能源越来越引起重视。通过高温裂解制备的生物炭在农业、化工、环保等领域得到了广泛应用[2] [3] [4]，而生物油除了用作燃油和化工原料[5] [6]，也广泛应用于医药[7]，比如，鲜竹干馏产物竹沥油，临床用于治疗热咳痰稠，疗效显著，其主要成分以不含氮的酸性和酚性物质为主；蛋黄干馏产物蛋黄油，临床主要用于抗过敏和抗真菌等病症，其主要成分则以含氮碱性物质为主。因此，在不产煤和石油的佛山，立足地方先进制造业特色，以培养学生的创新创业实践能力为目的，开设相关实验项目，让化工类专业学生掌握高温裂解技术的原理和技术极其重要。

2. 实验部分

2.1. 实验原理

干馏是一个复杂的化学反应过程，包括脱水、热解、脱氢、热缩合、加氢、焦化等反应。不同物质的干馏过程虽各有差别，但一般均可分为三个阶段：

1) 脱水分解。干馏操作初期，温度相对较低，有机物首先脱水，随着温度升高，逐渐分解产生低分

子挥发物。

2) 热解。随着干馏温度的继续升高, 有机物中的大分子发生键的断裂, 即发生热解, 得到液体有机物(包括焦油)。这些干馏产物随干馏物质而异, 如干馏糠壳可得糠醛, 干馏油页岩可得页岩油和一些杂环化合物。

3) 缩合和碳化。当温度进一步提高时, 随着水和有机物蒸气的析出, 剩余物质受热缩合成胶体。同时, 析出的挥发物逐渐减少, 胶体逐渐固化和碳化。随着温度升高、加热时间延长, 所生成的固体产物中的碳含量逐渐增多, 氢、氧、氮和硫等其他元素含量逐渐减少。

不同物质的干馏所需的温度差别很大, 可以从 100°C 以上(如木材干馏)到 1000°C 左右(如煤高温干馏)。压力可以是常压, 也可以是减压。干馏所得气、液、固产物的相对数量随加热温度和时间变化而有差别, 如低温干馏一般可获得较多的液体产物。因此, 变换和调节干馏过程的条件即可达到不同的生产目的。

干馏生产大多采用间歇操作, 但干馏装置可因原料种类和目的不同而异, 一般可分为外热式和自热式两类。外热式是将原料放入金属或耐火材料制成的密闭干馏炉(窑)内, 外部用燃料燃烧供热。现代干馏装置多采用这种型式。自热式则是在干馏的同时, 向干馏炉内通入一定量的空气, 使部分干馏原料燃烧放热, 因此原料利用率较低, 只在小规模生产中采用。

本实验通过干馏废弃生物质材料(比如蘑菇渣、菜籽粕、玉米秸秆、稻草、木粉、花生壳、稻壳等)同时制备生物炭和生物油。

2.2. 仪器与试剂

仪器: HERATHERM 烘箱(美国赛默飞世尔科技公司), JEOL JSM-6380 扫描电子显微镜(日本电子), IR Tracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津), 450 型气相色谱串联 320 型四级杆质谱仪(德国 Bruker)。

试剂: 甲基橙和盐酸均为市售分析纯试剂。

材料: 松木层孔菌菌渣。

2.3. 实验方法

2.3.1. 生物炭和生物油的制备

松木层孔菌菌渣置于 105°C 烘干至恒重后, 用高速粉碎机进行粉碎。准确称取一定量粉碎的松木层孔菌菌渣, 装入具支试管底部, 管口用橡胶塞密封, 支管通过橡胶塞连接一个已称重的干燥 U 型管, 将 U 型管浸入盛有冷水的烧杯中, U 型管另一端连接尖嘴玻璃管, 如图 1 所示。

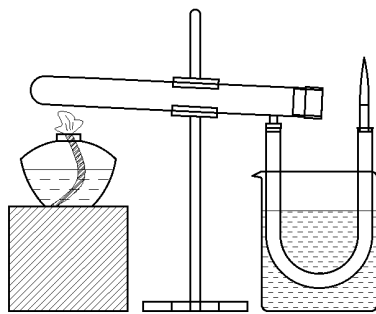


Figure 1. Experimental setup diagram
图 1. 实验装置图

先用酒精灯预热具支试管, 然后对准松木层孔菌菌渣加强热, 当温度逐渐增高时就有气体产生。部分气体在 U 型管底部冷凝成液体成为生物油, 没有冷凝的气体, 则从尖嘴玻璃管口逸出, 用火柴点燃,

能够燃烧。当不再有生物油和气体产生时，停止加热，自然冷却，最后具支试管里剩下的黑色固体就是生物炭。称重，计算生物油和生物炭的产率。实验重复三次。

2.3.2. 产品分析

松木层孔菌基生物炭进一步通过红外光谱仪和扫描电镜进行分析，生物油则通过顶空进样，利用气相色谱-质谱联用仪分析其化学成分组成。

2.3.3. 生物炭的吸附脱色

根据前期实验优化结果，称取 80 mg 的松木层孔菌基生物炭置于 50 mL 比色管中，加入 25 mL 一定质量浓度的甲基橙溶液，在 25℃ 和 180 W 下超声 15 min，过滤，滤液在 464 nm 波长处测吸光度 A，计算吸附量和清除率。

3. 结果与讨论

3.1. 生物炭和生物油的制备

前期实验研究[8]过程中，作者分别用管式电炉和马弗炉高温裂解松木层孔菌制备生物炭和生物油。在氮气保护下，用管式炉烧制生物炭，可以通过升温程序控制裂解温度和时间，但是裂解生成的生物油停留在石英管口，一些生物油冷却后重新凝固成粘稠物附着在石英管壁，难以取出并易污染石英管内烧好的生物炭。而用马弗炉烧制生物炭，虽然也可以通过升温程序控制裂解温度和时间，但没法获得裂解生成的生物油和裂解气。实验室常用的方法是用耐高温试管或石英管进行干馏，既能得到生物油，也能制取裂解气。但是与利用管式炉烧制生物炭存在同一问题，因为管口塞子存在一定高度差，裂解生成的生物油停留在管口，难以取出。因此，为了适合实验教学，本实验对装置进行了改进，采用具支试管，装完料后，将试管口封住，用酒精灯加热，使松木层孔菌隔绝空气高温裂解，让裂解油和裂解气从支管流出，经 U 型管冷却，得到生物油和生物裂解气。通过这种方法高温裂解松木层孔菌菌渣，生物炭得率为 44.6%，生物油得率为 31.6%。

3.2. 松木层孔菌基生物炭分析

通过 KBr 压片法得到松木层孔菌基生物炭的红外光谱图，见图 2。红外光谱图显示，在波数 2344、1575 和 1088 cm^{-1} 处分别呈现聚集重键和芳香结构的光谱特征，提示松木层孔菌基生物炭以聚集重键和芳香结构为主，推测它对非极性或弱极性化合物具有较好的吸附性能。

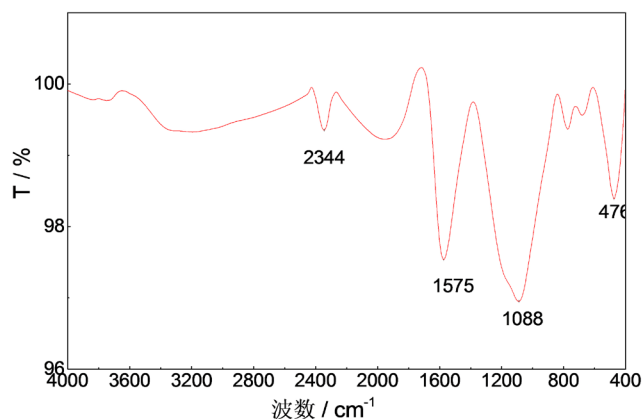


Figure 2. IR spectrum of biochar derived from *Phellinus pini*
图 2. 松木层孔菌基生物炭的红外光谱图

松木层孔菌本身是一种多孔菌，预计以其为原料高温裂解制备得到的生物炭也富含多孔特性。将“2.3.1”松木层孔菌基生物炭用 1:10 盐酸水溶液洗涤三次，再用超纯水洗至中性，置于 105℃ 烘箱中烘干，研碎后过 80 目筛，通过扫描电镜分析其表面形貌，见图 3(a)~图 3(d)。从放大 7000 倍的扫描电镜形貌图可以看出，高温裂解得到的松木层孔菌基生物炭是一种多孔碳纳米管，孔径在 373 nm~714 nm 之间。松木层孔菌基生物炭多孔特性提示，该生物炭比表面积较大，可能具有较好的吸附性能。

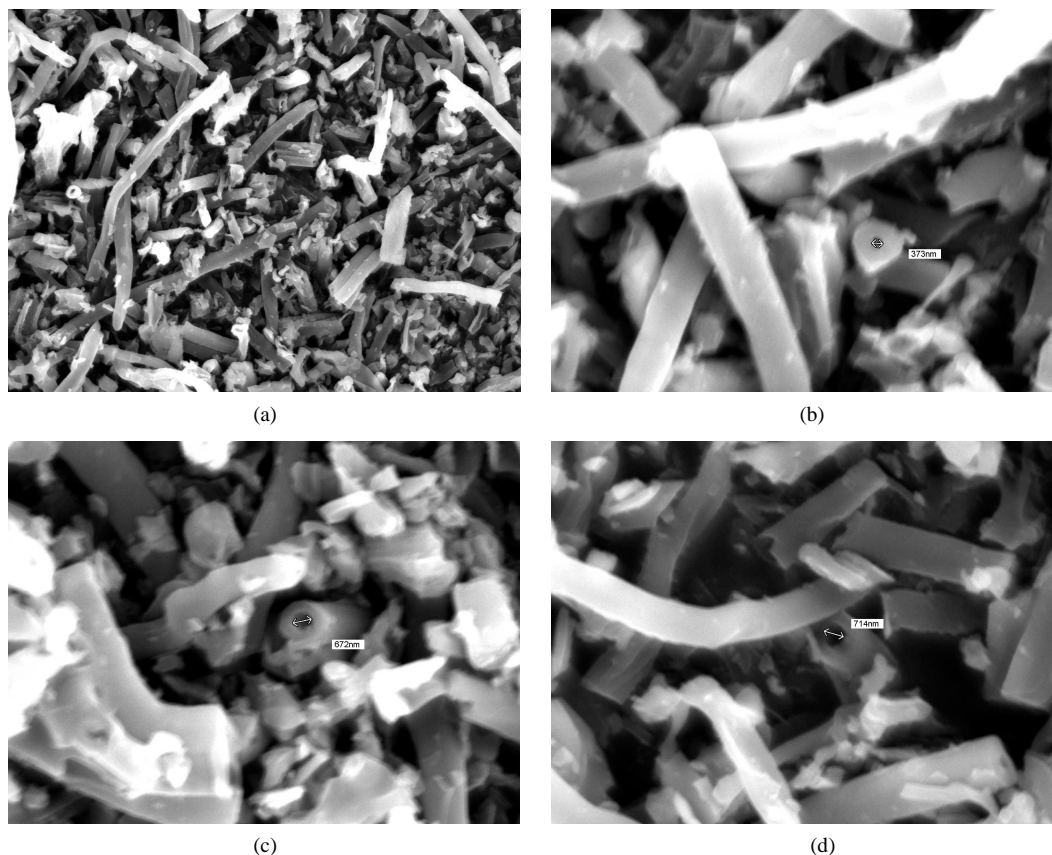


Figure 3. SEM diagram of biochar derived from *Phellinus pini*
图 3. 松木层孔菌基生物炭的扫描电镜形貌图

3.3. 松木层孔菌生物油成分分析

将“3.1”制得的生物油置于顶空瓶中，加热到 80℃，进样，用 DB-FFAP 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分析样品成分，结果见图 4(a)。分析发现，生物油中主要是丙酮、醋酸、糠醛、甲醇、丙酸、乙腈、2-环戊烯-1-酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、5-甲基-2-呋喃甲醛和 2-甲基苯酚等易燃挥发性化合物，它们的面积百分比含量依次是 11.15%、9.83%、7.71%、6.41%、4.06%、2.78%、2.61%、2.50%、2.37% 和 1.97%。进一步将“3.1”制得的生物油用乙酸乙酯-水分配，除去水溶性化合物，乙酸乙酯层再通过旋转蒸发器移除低沸点化合物，得到高沸点生物油，用乙醇溶解，进样，用 DB-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分析样品成分，结果见图 4(b)。分析发现，高沸点生物油含有大量的酚类化合物和芳香成分，主要有儿茶酚、4-甲基儿茶酚、苯酚、邻二甲苯、对乙基甲苯、间二甲苯、间乙基甲苯、均三甲苯、落叶松酸和对甲基苯酚，它们的面积百分比含量依次为 19.19%、7.52%、5.00%、4.96%、3.99%、3.62%、3.43%、3.38%、3.04% 和 2.70%。

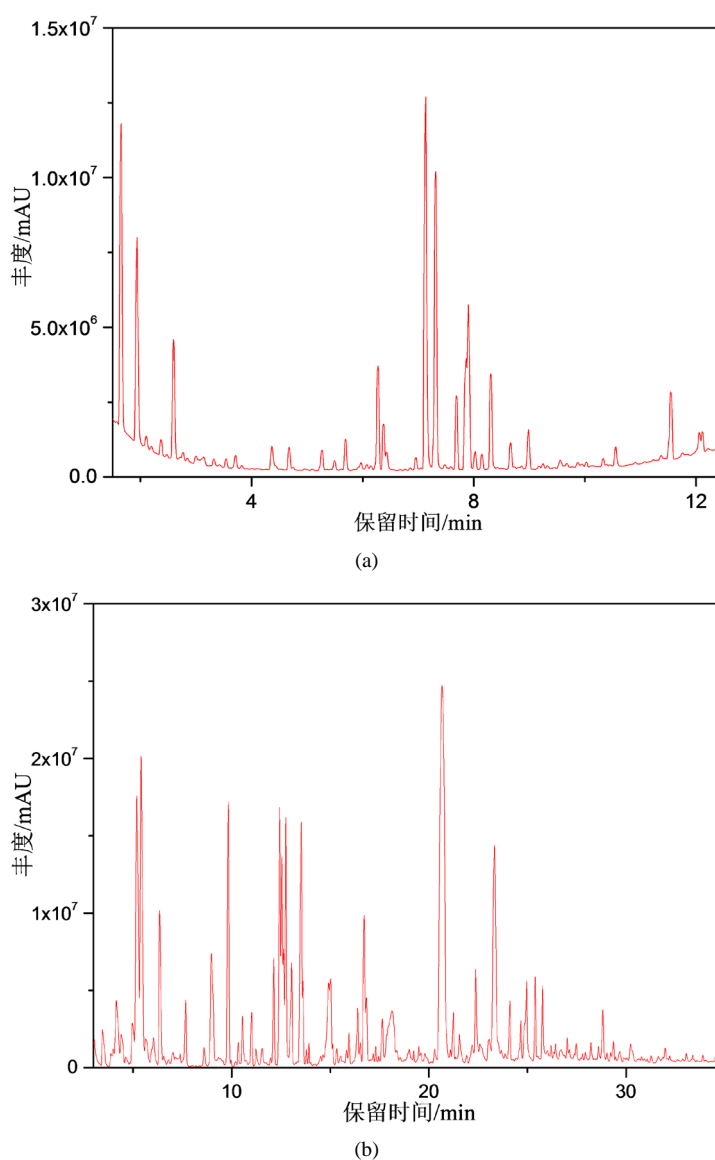


Figure 4. Total ion flow diagram of bio-oils from *Phellinus pini*

图 4. 松木层孔菌裂解生物油的总离子流图

3.4. 生物炭的吸附脱色

配制一定质量浓度的甲基橙溶液作为模拟印染废水，考察了生物炭用量、吸附温度、吸附时间、超声功率对松木层孔菌基生物炭对甲基橙的吸附脱色能力的影响，结果在较佳吸附条件 25℃和 180 W 下超声 15 min，松木层孔菌基生物炭甲基橙最大吸附量可达 $7.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，甲基橙清除率达到 81.0%。松木层孔菌基生物炭的吸附脱色能力跟“3.2”分析结果一致，表明生物炭的多孔特性及其聚集重键和芳香结构是它具有较好吸附脱色能力的主要原因。

4. 实验教学方案

根据上述实验研究成果，结合实验教学时间有限、分组进行、仪器套数多等特点，将本实验分成五个阶段进行。

4.1. 第一阶段

教师从中学课文“卖炭翁”引入传统烧炭工艺，进一步阐述高温裂解的实验原理并提出思考题：

- 1) 生物质材料高温裂解产品跟化石能源(煤、石油、天然气)的形成原理有什么不同？
- 2) 生物炭吸附脱色原理，重点在于让学生认识吸附剂用量、吸附时间、吸附温度、超声功率等因素对清除率的影响。

4.2. 第二阶段

要求学生以废弃生物质原材料按“2.3.1”方法通过高温裂解制备生物炭和生物油。将制得的生物炭进行后处理，研成粉末，过筛，酸洗，水洗，烘干处理。

4.3. 第三阶段

自制生物炭的吸附脱色性能研究。通过单因素法考察生物炭用量、吸附时间、吸附温度、超声功率等因素对吸附量和清除率的影响。

4.4. 第四阶段

产品表征与分析。课外安排学生预约使用大型仪器设备，通过红外光谱、扫描电镜对自制生物炭进行表征，通过 GC-MS 对生物油成分进行分析。

4.5. 总结分析阶段

要求学生思考如何改变生物炭的结构，提高生物炭的吸附性能？如果改变生物质原材料，得到的生物油成分是否相同？结合产品表征和分析结果对实验过程和实验结果进行讨论分析，撰写提交实验报告。

5. 结论

以松木层孔菌菌渣为原材料，通过高温裂解制备得到的松木层孔菌基生物炭是一种多孔的富含聚集重键和芳香结构的碳纳米管，在处理甲基橙模拟印染废水中表现出良好的清除效果。高温裂解生物油主要以易燃挥发性化合物丙酮等为主，同时还含有沸点较高的酚类和苯系化合物。在实验研究的基础上，设计了适合教学的实验教学方案，在校化工专业实验课程《生物质化工技术实验》开出了新的实验项目“生物炭和生物油的制备”。该实验项目内容贴近生活，跟可再生能源和环境保护紧密相关，深受学生欢迎。通过本实验，学生掌握了高温裂解(干馏)的原理和操作要点，掌握了一种固体废弃物的处置方法，进一步了解了裂解产品的用途。课外还安排了大型仪器设备的使用，训练了学生的综合实验技能。

至此，在《生物质化工技术实验》课程中，作者已经研究开发了3个跟生物质能源紧密相关的实验项目，分别是《生物油脂的提取与精制》[9]、《碱催化油脂制备生物柴油》[10]和《生物炭和生物油的制备》，3个实验项目环环相扣，互为补充，在训练学生的化工实验综合技能中起到了重要作用。

基金项目

本工作得到佛山科学技术学院学生学术基金项目(2020hh04)和佛山科学技术学院大学生创新创业训练计划项目(XJ2020159)资助。

参考文献

- [1] 胡章记, 胡洁, 陈军伟, 杨盼, 李东风. 煤干馏过程中的拉曼光谱研究[J]. 煤化工, 2021, 49(2): 36-39.
- [2] 郑云武, 杨晓琴, 王霏, 刘灿, 郑志锋, 顾继友. 生物质催化裂解制备芳烃化合物的研究进展[J]. 林产化学与工

- 业, 2015, 35(5): 149-158.
- [3] 张翔, 张耿峻, 孙倩茵, 等. 蘑菇培养土生物炭堆肥化利用及其对水稻生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(10): 2036-2041.
- [4] Lou, Z., Sun, Y., Bian, S., Ali, B.S., Hu, B. and Xu, X. (2017) Nutrient Conservation during Spent Mushroom Compost Application Using Spent Mushroom Substrate Derived Biochar. *Chemosphere*, **169**, 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.044>
- [5] Isahak, W.N.R.W., Hisham, M.W.M., Yarmo, M.A. and Hin, T.Y.Y. (2012) A Review on Bio-Oil Production from Biomass by Using Pyrolysis Method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 5910-5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
- [6] Guedes, R.E., Luna, A.S. and Torres A.R. (2018) Operating Parameters for Bio-Oil Production in Biomass Pyrolysis: A Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **129**, 134-149. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>
- [7] Zhu, F., Yao, X., Li, H. and Peng, Y.M. (2020) Antioxidant Activity of the Retort Oil of *Phellinus pini* and Its Volatile Chemical Components Analysis. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, **126**(S1), 35.
- [8] 吴静姝, 李皓, 朱峰, 许锋, 韦霞. 真空裂解松木层孔菌制备生物油及其化学成分分析[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(3): 358-364.
- [9] 朱峰, 赖悦腾, 宋照风, 翁诗曼, 陈佳敏, 吴思敏, 黄耿昌, 卢超文, 林思琪. “生物油脂的提取与精制”实验研究与实践[J]. 创新教育研究, 2019, 7(2): 189-193. <https://doi.org/10.12677/CES.2019.72034>
- [10] 朱峰, 姚欣, 卜进硕, 陈忻. 碱催化生物油脂制备高附加值生物柴油的实验研究与教学实践[J]. 创新教育研究, 2020, 8(5): 676-682. <https://doi.org/10.12677/CES.2020.85110>