

生物炭制备及其性能研究进展

李 燕^{1,2,3,4}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: liyan_hhu@163.com

收稿日期: 2020年9月7日; 录用日期: 2020年9月20日; 发布日期: 2020年9月27日

摘 要

生物炭因超强的吸附性和稳定性在土壤营养状况改善与污染修复等领域得到广泛应用。本文总结了生物炭的制备及改性方法, 分析制备材料、制备温度等因素对生物炭性能影响, 对并生物炭制备及应用研究进行了展望。

关键词

生物炭, 制备方法, 性能改进

Research Progress of Biochar Preparation and Performance

Yan Li^{1,2,3,4}

¹Shaanxi Institute of Land Construction and Engineering Technology Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: liyan_hhu@163.com

Received: Sep. 7th, 2020; accepted: Sep. 20th, 2020; published: Sep. 27th, 2020

Abstract

Because of its super adsorption and stability, biochar has been widely used in the fields of soil nu-

文章引用: 李燕. 生物炭制备及其性能研究进展[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(5): 384-388.

DOI: 10.12677/hjct.2020.105049

trition improvement and pollution remediation. This paper summarizes the preparation and modification methods of biochar, analyzes the influence of preparation materials, preparation temperature and other factors on the performance of biochar, and prospects the preparation and application of biochar.

Keywords

Biochar, Preparation Method, Performance Improvement

Copyright © 2020 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

生物炭(Biochar)利用工农业有机废弃物、污水处理产生的污泥等在一定的温度、氧气条件下,通过合适的工艺方法将有机物干燥裂解成稳定、难溶、富碳的超强吸附性物质。生物炭原材料尺寸的大小会影响到生物炭产率,主要表现为尺寸增大生物炭产量随之增加[1]。不同的制备材料与工艺条件影响生物炭的性能,且生物炭的产率、吸附性等特性影响其在土壤环境质量改良、农业温室气体减排以及土壤污染联合修复中作用效能[2] [3]。生物炭作为一种再生可利用材料,在农业、工业以及环境修复领域具有广泛的应用前景,研究生物炭的制备、改性及适用性具有重要意义。

2. 生物炭制备及改性研究

2.1. 生物炭制备方法分析

生物炭制备主要在限氧及高温环境中,破坏原材料的高分子化学键裂解为较低分子的固体、液体和气体。生物炭制备主要经历干燥、预炭化、炭化和煅烧等阶段[4]。在干燥阶段,原材料在温热环境中吸热,水分蒸发流失,但其组成结构和化学组分尚不改变;预炭化热反应阶段,原材料中不稳定组分分解为CO₂、CO等物质,随着炭化阶段反应温度的不断升高,原材料急剧裂解,并大量释放热能,生成甲醇、CO₂、CO和CH₄等液体和气体;最后阶段将木炭进一步煅烧成最终的生物炭[5]。

根据生物炭制备过程中热裂解技术的不同,生物炭制备方法主要有炭化法、水热炭化法、气化和微波热解法等[1] [6]。如表1所示,不同方法制备生物炭的过程中主要受炭化温度、炭化速率、炭化压力、停留时间、催化剂、气象滞留期、生物质种类等因素影响[7]。其中,炭化法制备生物炭的产率为10%~35%,与加热温度、速率反应停留时间整体呈反比。炭化裂解温度在400℃~1300℃之间,且温度越高裂解成炭时间越短。微波热解法是在波长1 mm~100 cm、限氧、400℃~500℃条件下,通过微波加热使原材料升温并裂解,相对可控性好、准备成本低。

2.2. 生物炭改性研究

实际科研、工程应用中,常需通过物理、化学、生化处理对生物炭的性质及吸附性进行改进,优化改变生物炭表面结构特性或外加高吸附性材料,以提高生物炭及其复合物在土壤环境中的应用性能[11]。其中,最多最为成熟的化学改性方法利用酸碱中和、氧化还原、高分子材料等对生物炭进行改性,优化其比表面积、增加孔隙度,提高其吸附性能[12]。如磷酸试剂可以显著提升生物炭的吸附性能,且环境负

面影响小；酸性溶液刻蚀生物炭孔隙结构，减小秸秆生物炭的比表面积和孔隙度。另外，铁、钙等金属离子溶液与生物炭发生氧化还原反应改变其性质。

Table 1. Biochar preparation technology and characteristic analysis

表 1. 生物炭制备技术及特性分析

方法	应用特性
炭化	在炭化炉限氧条件下燃烧生物质原料使其裂解形成生物炭、生物油、气体，分低速、中速、快速、闪速热裂解[6]
水热炭化	为提高生物质性能的慢速热裂解方法，以水溶液为介质，生物质材料在高温高压条件下裂解生成生物炭，主要包括水解、脱水、脱羧、缩聚、芳构化等阶段。具有能耗低、适用性强等优势，可处理含水量较高生物质[8]
气化	高温气化中副反应产生生物炭，主要包括干燥、热解、燃烧、混合等阶段。有使用气化剂和不使用气化剂两种方法，生物炭产率为 28%~30% [9]
微波热解	通过微波加热(400℃~500℃)使原材料裂解生成生物炭。微波直接穿透原材料，原材料受热均匀，加热时间短，改善生物炭性质。具有能耗低、可控性高、经济节能等优势[10]

近年来，随着纳米技术的迅速发展，研究者通过生物炭基纳米复合材料(Biochar-based Nano-composite)，引入纳米材料的优势，以对生物炭进行改性，优化比表面积、孔隙体积与表面活性位点等。研究表明，磁性生物炭大大增加了生物炭在环境修复领域广泛饮用的可能性。如磁性水葫芦生物炭可基本去除水中 As，而相同条件下未改性的生物炭的去除率仅为 8.9% [13]。此外，利用金属氧化物、石墨烯、多壁碳纳米管等功能性纳米粒子，通过慢速裂解制备杨木、松木、花生壳以及甘蔗渣等为原生物炭，可明显改善生物炭材料，大幅提高生物炭吸附性能[14]。

3. 生物炭性质及其影响因素研究

原材料性质、制备方法、裂解温度、加热速率、停留时间件差异影响，生物炭的碳组分和灰分、比表面积、pH、元素组成和表面官能团等理化性质及孔隙结构方面特性不同，进而影响其最终在环境应用中的效应[15]。如表 2 所示，生物炭的全碳及灰分含量分别在 16.5%~83.6%和 3.2%~76.2%之间，且木质类生物炭的碳组分在 60%~85%，整体较秸秆类和壳核类生物炭的碳组分含量(40%~80%)高[16] [17]。此外，生物炭制备过程中的裂解温度与其碳组分和灰分呈显著正相关，相关系数分别为 0.17 和 0.28，且施用在土壤中可显著增加土壤碳含量，提高碳氮比。

Table 2. Biochar characteristics and influencing factors analysis

表 2. 生物炭特性及影响因素分析

参数	特征	影响因素
碳组分和灰分	全碳含量 16.5%~83.6%，灰分含量 3.2%~76.2%。秸秆 > 木质	原材料性质、裂解温度、加热速率、停留时间
比表面积	比表面积与孔隙度成正比，直接决定其吸附性能	原材料性质、制备方法和炭化温度
pH	生物炭多呈碱性，其 pH 值变化与热解温度成显著正相关性	原材料类型、制备方法及工艺条件
元素组成	C、H、O 含量最高，裂解温度与 C、N 含量正相关，O、H 含量负相关	原材料性质、炭化工艺
表面官能团	影响其 pH 值，<100℃呈碱性，300℃500℃呈酸性	制备工艺

3.1. 制备温度对生物炭特性的影响

制备生物炭过程中环境温度影响其产率、理化性质、比表面积和孔隙结构等。研究表明，制备温度与生物炭产率间成负相关，一般情况下制备环境温度越高，制备过程中副产物越多，最终生物炭产率越低[18]。相反，生物炭的碳组分、灰分、比表面积以及孔隙度与温度呈显著的正相关关系，裂解温度升高

时,生物炭中含碳化合物降低,难降解高分子碳增加,进而固定碳含量与灰分提高、挥发性酸性物质含量降低,使生物炭酸性减弱,pH值升高[19]。如裂解温度从300℃逐步提高至700℃过程中,生物炭的碳组分含量持续性提高,比表面积不断增大。另外,过高的制备温度也存在一定的负面效应,如降低生物炭的阳离子交换量等。

研究表明,生物炭产量随温度升高而降低,竹生物质制备生物炭时,温度从400℃提升至500℃时因竹生物质中的木质素和半纤维气话,使得生物炭产量较明显的下降,同时也影响生物炭比表面积造成影响[20]。麦秆制备生物炭时温度从500℃提升至600℃时产出生物炭的比表面积和孔隙大小均显著降低,即不同原材料下制备生物炭时需进一步探讨最佳的裂解温度[21]。

3.2. 制备原材料对生物炭特性的影响

生物炭制备原材料的机构组成及性质决定生物炭的理化性质的表征结构,不同类型材料制备的生物炭孔隙结构、比表面积差异明显,且各种技术方法制备成生物炭的全碳组分和灰分也不尽相同[22]。原材料种类及性质直接影响生物炭的产率,总体上从高到低依次为木质 > 秸秆 > 壳核类 > 粪污 > 污泥,污泥、粪污生物炭还可以补充养分,并对生物炭 pH 值及其对酸性土壤的改良作用具有显著影响;对于比表面积,植物生物炭 > 动物生物炭;高温制备的生物炭的疏水性和比表面积明显高于低温。此外,阳离子交换量(CEC)直接决定其对土壤养分改善能力,不同类型的生物炭其 CEC 差异较大(71 mmol/kg~34 cmol/kg) [23]。实验研究表明同一原材料在不同制备方法及工艺下生物炭的产率、孔隙度和比表面积差别较大。

4. 展望

生物炭良好的环境稳定性和广泛的适用性在工农业生产及环境污染修复领域得到广泛应用。生物炭性能与环境修复效应由其制备方法、工艺及优化改性决定,众多研究关注生物炭的制备原材料性质、类型对生物炭产率、性能、应用条件等影响,以及添加其他试剂材料对生物炭进行改性优化,但多处于实验室研究阶段。良好性能生物炭的产业化生产、工程化应用以及标准化管控还有待进一步总结研究。

参考文献

- [1] 任少云,程红丹,张伟平,等. 生物炭制备方法的研究进展[J]. 高师理科学刊, 2017, 37(8): 74-76.
- [2] 王瑞峰,赵立欣,沈玉君,等. 生物炭制备及其对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2015, 17(2): 126-133.
- [3] 吕贝贝,张贵云,张丽萍,刘珍,范巧兰,姚众. 生物炭制备技术研究进展[J]. 河北农业科学, 2019, 23(5): 95-98.
- [4] 冉宗信. 生物炭基肥料的制备方法及其在农业中的应用研究进展[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(9): 116-118.
- [5] 高永伟,林吴薇. 生物质炭化成型技术工艺的研究进展[J]. 太阳能, 2012(5): 20-23.
- [6] 林珈羽,童仕唐. 生物炭的制备及其性能研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(12): 54-58.
- [7] 丛宏斌,赵立欣,姚宗路,等. 我国生物质炭化技术装备研究现状与发展建议[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(2): 21-26.
- [8] Meyer, S., Glaser, B. and Quicker, P. (2011) Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review. *Environmental Science & Technology*, 45, 9473-9483. <https://doi.org/10.1021/es201792c>
- [9] 黄健. 树皮生物吸附剂的制备及吸附机理的研究[D]: [博士学位论文]. 福州: 福建农林大学, 2019.
- [10] Raja, S.A., Kennedy, Z.R., Pillai, B.C., et al. (2010) Flash Pyrolysis of Jatropha Oil Cake in Electrically Heated Fluidized Bed Reactor. *Energy*, 35, 2819-2823.
- [11] 张齐生,马中青,周建斌. 生物质气化技术的再认识[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2013, 37(1): 1-10.
- [12] 熊静,王蓓丽,刘渊文,郭丽莉,李书鹏,林启美,陈有鑑. 生物炭去除土壤重金属的研究进展[J]. 环境工程,

2019, 37(9): 182-187.

- [13] 李丽洁, 丛宏斌, 赵立欣, 孟海波, 霍丽丽, 姚宗路, 姬文心. 典型农林废弃物生物炭制备棒状成型炭工艺研究[J]. 可再生能源, 2019, 37(7): 959-964.
- [14] 桂成民. 微波热解制备污泥生物炭研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- [15] 蒋春燕, 石凤丽, 李英杰, 田森林. 生物炭制备及其在水污染控制中的应用[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5): 235-239.
- [16] 王贝贝, 马艳飞, 张胜南, 等. 酸改性生物炭对柴油等温吸附的研究[J]. 石油化工, 2018, 47(10): 1103-1109.
- [17] 赵力, 陈建, 李浩, 等. 裂解温度和酸处理对生物炭中持久性自由基产生的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2472-2478.
- [18] Tang, Y., Alam, M.S., Konhauser, K.O., *et al.* (2019) Influence of Pyrolysis Temperature on Production of Digested Sludge Biochar and Its Application for Ammonium Removal from Municipal Wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **209**, 927-936. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.268>
- [19] Wei, S., Zhu, M., Fan, X., *et al.* (2019) Influence of Pyrolysis Temperature and Feedstock on Carbon Fractions of Biochar Produced from Pyrolysis of Rice Straw, Pine Wood, Pig Manure and Sewage Sludge. *Chemosphere*, **218**, 624-631. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.177>
- [20] 张瑞卿, 邢泽炳, 吴晓东, 等. 不同制备工艺中柠条生物炭的理化性质研究[J]. 农业与技术, 2020, 40(11): 4-7.
- [21] 李增贝, 茆艳楠. 基于专利技术分析的生物炭技术发展研究[J]. 河南科技, 2019(30): 56-58.
- [22] 汪存石, 何敏霞, 周峰, 等. 胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性[J/OL]. 环境科学, 2020: 1-12. <https://doi.org/10.13227/j.hjckx.202006182>, 2020-09-23.
- [23] 陈莉. 农林生物炭的改性及其在生物燃料与电化学传感中的应用[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西农业大学, 2019.