

洗脱处理对生物质炭吸附铜离子行为的影响

郭悦¹, 唐伟¹, 代静玉^{1*}, 胡林潮², 朱青藤¹, 王蕾¹

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.常州市环境科学研究院, 江苏 常州 213022)

摘要:常用生物质炭制备方法会产生焦油、醋液和无机盐等热解副产物, 这些物质附着在生物质炭表面, 会影响对其性质和应用的研究。以四种溶剂(水、稀酸溶液、稀碱溶液、无水乙醇)作为洗脱剂, 对生物质炭进行浸泡处理, 比较洗脱前后的性质; 用洗脱后的生物质炭吸附铜离子, 探讨不同洗脱处理是否会对生物质炭吸附重金属离子的能力产生影响; 分析不同洗脱处理得到上清液的成分, 探讨洗脱处理去除的热解副产物组成; 比较洗脱前后生物质炭的漫反射傅里叶变换红外光谱, 分析洗脱处理对其表面官能团的影响。结果表明, 四种洗脱处理均能不同程度地去除生物质炭表面附着的热解副产物, 为使洗脱处理对生物质炭性质的影响较小, 据此建议以醇-水处理和水洗处理作为生物质炭吸附铜离子研究的前处理方法。

关键词:生物质炭; 副产物; 洗脱; 吸附; 铜离子

中图分类号: X71 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)07-1405-09 doi:10.11654/jaes.2014.07.022

Influence of Elution of Biochar on Its Adsorption of Cu(II)

GUO Yue¹, TANG Wei¹, DAI Jing-yu^{1*}, HU Lin-chao², ZHU Qing-teng¹, WANG Lei¹

(1. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Changzhou Academy of Environmental Science, Changzhou 213022, China)

Abstract: During production, biochars often adsorb pyrolysis by-products such as tar, pyrolytic liquor, and inorganic salts, which may influence the adsorption of the biochars. In this study, freshly prepared biochar was soaked and rinsed using 4 different solvents (ultrapure water, dilute acid, dilute alkali solution and ethanol). The supernatants obtained from different elution treatments were analyzed using a gas-chromatography mass spectrometer (GC-MS). The surface properties of biochar before and after elution were studied by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). The adsorption of Cu²⁺ by the eluted biochar was investigated by batch equilibrium method. The main components of pyrolysis by-products were organic acids, alcohols, ethers, esters, aldehydes, and ketones. All elution solvents could remove the by-products to certain extents. However, data of both DRIFTS and GC-MS showed that alkali-water and acid-water could react with biochar and pyrolysis by-products or promote the hydrolysis of biochar, thus modifying the surface properties of biochar and in turn its adsorption. Alcohol-water and water had the least influences on biochar properties and could be used to pre-treat biochars.

Keywords: biochar; by-product; elution; adsorption; Cu²⁺

生物质炭(Biochar)是生物质材料在较低温度下(小于700℃)缺氧热解的固体产物,属于黑炭的一种^[1-2]。生物质炭具有多孔结构,比表面积较大,且具有良好的生物、化学稳定性^[3],在环境和土壤改良领域的应用正

受到越来越多的关注,例如用生物质炭提高土壤pH、固定土壤中的污染物质、提高土壤持水能力和土壤肥力,以及土壤固碳^[4-10]。生物质材料在热解过程中,除了生成固态的生物质炭外,还会生成固态的无机盐和液态的焦油、醋液,以及气态的CH₄、H₂、CO、CO₂、H₂O等副产物^[11-14]。其中,无机盐、焦油、醋液等会附着在生物质炭表面,随生物质炭一同进入环境,由于其性质较活跃,在环境中易发生变化,从而影响生物质炭对重金属离子的吸附行为,在研究环境中长时间存在的

收稿日期: 2013-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271246)

作者简介: 郭悦(1988—),女,硕士研究生,研究方向为污染控制化学。E-mail: guoyue880630@foxmail.com

* 通信作者: 代静玉 E-mail: daijy@njau.edu.cn

生物质炭对重金属离子的去除能力时,需在不影响生物质炭性质的前提下去除。

生物质在不同制备条件下(如含水率、粒径、通氧量等)热解得到的产物组成和性质有所不同^[12-13],使不同人员的研究结果无法对比,为了排除外在因素的干扰,研究生物质炭本身对重金属离子的吸附行为,需要先去除附着在其表面的热解副产物。本文以两种温度(350 °C、550 °C)下热解生成的生物质炭为原材料,根据前人研究^[15-18]选取四种溶剂(水、稀酸溶液、稀碱溶液、无水乙醇)作为洗脱剂浸泡生物质炭,用洗脱处理得到的上清液的总有机碳(TOC)表征热解副产物的洗脱量,并通过气-质联用分析热解副产物的主要成分,比较四种洗脱方法的优劣。同时,由于热解副产物对生物质炭的影响主要在表面,且生物质炭吸附重金属离子的过程为表面吸附^[16,19],通过比较不同洗脱处理后生物质炭对铜离子吸附能力发生的变化,可反映不同洗脱处理对生物质炭表面热解副产物的去除情况,并用漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)分析生物质炭表面含氧官能团的变化,探讨不同洗脱处理对生物质炭表面性质的影响。本文为排除外在影响因素、研究生物质炭本身吸附铜离子的行为特征提供了对生物质炭性质影响较小、实验结果较为科学可靠的前处理方法。

1 材料与分析

1.1 生物质炭的制备

将水稻稻壳在(50±1)°C低温下烘干至恒重后,装入18 mm×15 mm×5 mm的金属容器中,填满并压实后密封。将金属容器置于马弗炉内加热,分别设定终温为350 °C和550 °C,达到终温后继续加热2 h,待冷却至室温后取出。样品研磨后取粒径在0.15~0.25 mm的颗粒待用。

1.2 生物质炭的基本性质测定

通过生物质炭洗脱前后的质量损失计算洗脱处理的产率。利用灼烧法测定灰分,称取1.000 0 g生物质炭于坩埚中,在800 °C下煅烧2 h,冷却至室温后称重,通过重量损失计算灰分含量。pH值采用木质活性炭pH值的测定方法(GBT 12496.7—1999)测定,即称取生物质炭2.50 g于100 mL锥形瓶中,加入不含二氧化碳的水50 mL,加热,缓和煮沸5 min,补添蒸发的水,过滤,弃去初滤液5 mL,余液冷却到室温后用pH计测定。采用CHN元素分析仪(Vario MICRO,德国Heraeus)测定C、H、N元素含量,O元素含量由C、H、N

元素和灰分含量经差减法计算。比表面积由全自动氮吸附比表面仪(JW-004,中国JWGB)测定。表面官能团用添加漫反射附件的傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS870,美国Thermo Nicolet)扫描定性。碳的结构组成通过核磁共振仪(Avance-30,美国Bruker)分析。洗脱处理得到的上清液的成分用气相色谱-质谱联用仪(320-MS,美国Bruker)分析,气相色谱的进样口温度250 °C,接口温度280 °C;柱温40 °C,恒温2 min后,以20 °C·min⁻¹的速率升温至100 °C,再以6 °C·min⁻¹的速率升到170 °C,接着以20 °C·min⁻¹的速率升温至230 °C。质谱的条件为EI源,电子能量70 eV,倍增电压1800 V。

1.3 生物质炭的洗脱方法

醇-水处理的方法为用无水乙醇反复浸泡生物质炭,直到上清液无色后,用超纯水反复浸泡直至上清液的总有机碳(TOC)低于检出限,将生物质炭低温烘干待用。碱-水处理和酸-水处理是分别用0.5 mol·L⁻¹ NaOH和0.25 mol·L⁻¹ H₂SO₄反复浸泡生物质炭,直到上清液总有机碳(TOC)低于检出限,再用超纯水将其洗至中性后烘干。水洗处理为仅用超纯水反复浸泡处理的生物质炭。

1.4 Cu 吸附实验

根据前人研究结果,生物质炭吸附重金属离子的过程受pH值、离子强度和环境温度等因素的影响^[16,19-21],因此所有吸附实验需保持条件一致。本研究以0.01 mol·L⁻¹ KCl作为背景液,用背景液配制浓度分别为0、20、50、80、100、150、200、250 mg·L⁻¹的Cu²⁺标准液。称取0.050 0 g生物质炭至50 mL塑料离心管中,加入25 mL Cu²⁺标准液,用0.5 mol·L⁻¹ HCl或0.5 mol·L⁻¹ KOH调节(包括对照处理)pH值至5。将离心管置于恒温振荡器[(25±1)°C]中振荡,24 h后取出,4000 r·min⁻¹离心10 min,用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optimal 2100DV,美国Perkin Elmer)测定上清液中Cu²⁺的含量。

2 结果与讨论

2.1 热解温度对生物质炭性质的影响

许多研究已经证明,生物质热解时的温度、时间、含水率、通氧量等条件均会对生物质炭的结构和组成产生影响^[22-27]。本文研究了两种温度下热解得到的生物质炭的核磁共振(¹³C CP/MAS NMR)图谱、漫反射红外变换光谱(DRIFTS)和元素组成。

图1(a)为两种温度(350 °C、550 °C)热解得到生

物质炭的核磁共振图谱,根据化学位移可将图谱分为三个区域^[2,24-25,28]:0~100 ppm为脂肪碳,其中,0~50 ppm主要为链烷烃物质的烷基碳,15 ppm为脂肪碳长链中亚甲基的特征峰,50~100 ppm则为质子化环状碳类物质的烷氧基碳(如甲氧基);100~160 ppm为芳香碳,主要为芳香族的C-C和C-H(100~140 ppm),以及C-O和C-N(140~160 ppm)的振动;160~220 ppm则为羧基(174 ppm左右)、酯基和羰基碳(190~220 ppm)的振动。为了更好地定量分析生物质炭的碳组成,将各区域的峰面积积分,结果如表1所示。可以看出较低温度(350℃)热解得到的生物质炭芳香性较弱、极性较强,而热解温度较高(550℃)的生物质炭芳香性增强、极性减弱。另外,350℃热解得到的生物质炭中烷氧基碳和羧基碳含量较多,说明生物质的炭化过程并不完全,仍含有一部分未炭化的物质(如木质素)。

图1(b)为两种生物质炭的漫反射傅里叶变换红外光谱图,漫反射红外光谱可分析生物质炭的表面官能团种类,因其红外光束在生物质炭颗粒间经过多次透射、折射和反射后,从表面射出,形成漫反射光,这部分漫反射光与生物质炭发生了相互作用,负载了生物质炭的结构和组成信息,可表征其表面特性^[29]。图1(b)中,2950 cm⁻¹为-CH₂-的伸缩振动,1700 cm⁻¹的峰代表C=O的伸缩振动,1600 cm⁻¹是芳香环上的C=C伸缩振动,1420 cm⁻¹是C-O的振动,1240 cm⁻¹左右

的峰是C-OH的伸缩振动,1050 cm⁻¹则代表C-O-C的对称伸缩振动^[22,25,30-31]。由两种生物质炭的漫反射红外光谱图可以看出其表面官能团的组成有所不同,550℃生物质炭在1600 cm⁻¹处的峰强大于350℃,说明温度较高的生物质炭芳香性较强;而350℃生物质炭在1050 cm⁻¹的峰强较大,说明其酯类基团多于550℃的生物质炭,这与核磁共振的结果相符。

由表1所示的生物质炭各元素比例可知,低温(350℃)下制备的生物质炭碳含量较低,氧含量较高,说明350℃生物质炭的含氧官能团比550℃的多,极性也较强;而550℃生物质炭的氢碳比较低,说明其芳香化程度高,这与核磁共振和漫反射红外光谱分析的结果相同。同时,550℃生物质炭的比表面积远大于350℃制备的生物质炭。

综上所述,不同热解温度制备得到生物质炭的结构、元素组成、比表面积、表面官能团等均有所不同,这些区别与生物质炭本身性质有关,也可能受表面附着的热解副产物影响,考虑到副产物可能影响以生物质炭为材料的后续试验结果,应在研究前去除。

2.2 洗脱处理对生物质炭吸附铜离子的影响

生物质炭对重金属离子的吸附主要为表面吸附,因此附着在生物质炭表面的热解副产物会对其吸附Cu²⁺的过程产生影响。本文通过研究不同洗脱处理得到的生物质炭对Cu²⁺的吸附等温线,并进行方程拟

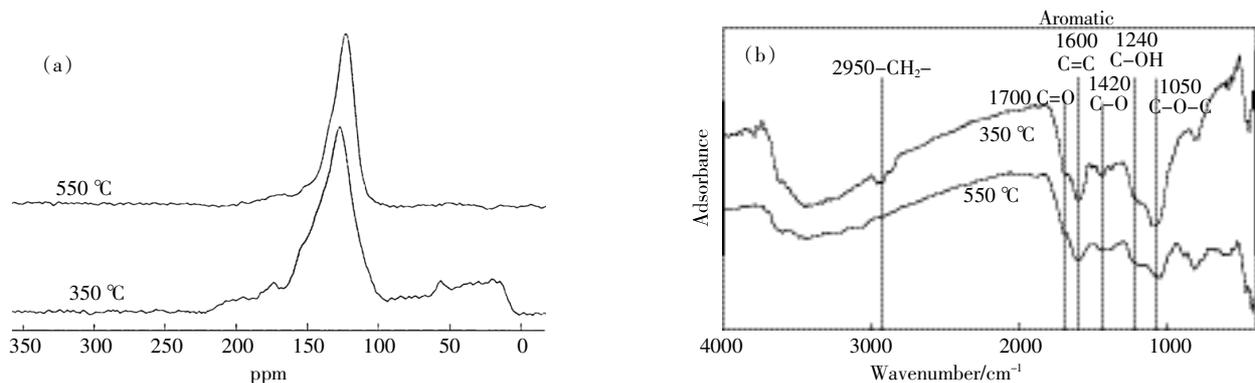


图1 两种热解温度生物质炭的核磁共振图谱(a)和漫反射红外变换光谱图(b)

Figure 1 ¹³C CP/MAS NMR(a) and DRIFTS(b) spectra of biochars produced at two pyrolysis temperatures

表1 生物质炭的元素组成、比表面积和由核磁共振图谱估算的生物质炭碳组成

Table 1 Elemental composition and specific surface area and carbon components estimated from ¹³C CP/MAS NMR spectra of biochars

热解温度/℃	核磁共振				元素分析						比表面积/m ² ·g ⁻¹
	烷基碳	烷氧基碳	芳香碳	羧基碳	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	(N+O)/C	
350	0.130 5	0.130 5	0.620 5	0.118 4	60.00	4.48	0.01	35.51	0.90	0.44	3.18
550	0.050 6	0.042 2	0.835 4	0.071 7	71.02	3.44	0.03	25.51	0.58	0.27	72.6

合,探讨不同洗脱处理对生物质炭性质和吸附行为的影响。

图2为不同洗脱处理得到的生物质炭对 Cu^{2+} 的吸附等温线,可看出不同洗脱处理对生物质炭吸附 Cu^{2+} 的能力均有一定程度的影响,用Langmuir方程和Freundlich方程对各等温线进行拟合,得到的参数列于表2。利用Langmuir方程拟合得到的 R^2 大多高于Freundlich方程,说明生物质炭吸附 Cu^{2+} 的过程主要为表面吸附。

比较不同洗脱处理对350℃热解得到的生物质炭吸附 Cu^{2+} 的影响,其最大吸附量 q_m 由大到小的顺序依次为:碱-水处理>水洗处理>未处理>醇-水处理>酸-水处理。其中,碱-水处理得到生物质炭吸附 Cu^{2+} 的最大吸附量远大于其他处理,酸-水处理的则远小于其余处理,即碱-水处理和酸-水处理对生物质炭吸附 Cu^{2+} 的量影响过大,而醇-水处理和水洗处理与

未经处理生物质炭的 q_m 相差很小。其中,碱-水处理后的生物质炭对 Cu^{2+} 的吸附量远大于其余洗脱处理是因为350℃热解得到的生物质炭仍含有未炭化完全的物质(如木质素),这些物质在碱性条件下可能发生水解而生成呈极性的中间产物(如多元酚类、松香酸等),从而促进了生物质炭对 Cu^{2+} 的吸附。再比较550℃热解得到的生物质炭在不同洗脱处理后对 Cu^{2+} 的最大吸附量 q_m ,其大小顺序为:未经处理>碱-水处理>水洗处理>醇-水处理>酸-水处理。即经过不同的洗脱处理后,550℃热解得到的生物质炭对 Cu^{2+} 的吸附量均有所减小,除了酸-水处理会显著减小生物质炭的吸附量外,其余三种洗脱处理对550℃生物质炭吸附 Cu^{2+} 的量影响很小。综上所述,四种洗脱处理对生物质炭吸附 Cu^{2+} 的量表现出不同程度的影响,总体表现为碱-水处理得到生物质炭的吸附量较大,而酸-水处理得到生物质炭的吸附量最小,水洗处理和醇-

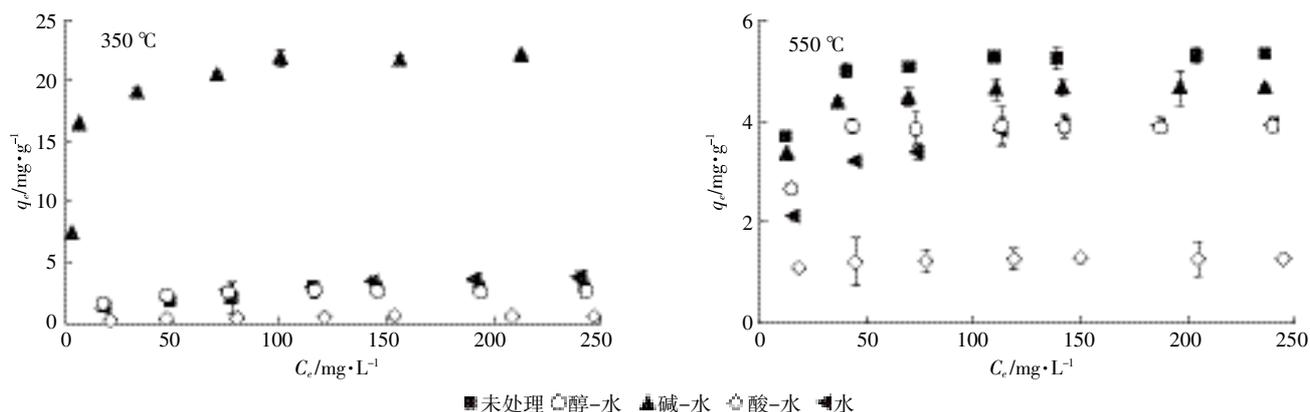


图2 不同洗脱处理得到的生物质炭对 Cu^{2+} 的吸附等温线

Figure 2 Cu^{2+} adsorption isotherms of biochars after different elution treatments

表2 生物质炭对 Cu^{2+} 吸附等温线的拟合参数

Table 2 Adsorption isotherms of Cu^{2+} by biochars

热解温度/℃	洗脱剂	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		最大吸附量 $q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	吸附常数 $K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	吸附容量 $K_f/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	吸附常数 $n/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	R^2
350	—	3.09	0.046	0.876	0.80	3.27	0.916
	水	4.22	0.023	0.967	0.66	2.31	0.973
	醇-水	2.89	0.073	0.979	1.03	5.56	0.808
	碱-水	23.8	0.165	0.922	2.47	4.78	0.744
	酸-水	0.71	0.022	0.989	0.32	2.54	0.926
550	—	5.56	0.163	0.985	2.97	8.70	0.809
	水	4.31	0.059	0.993	1.09	4.37	0.900
	醇-水	4.18	0.123	0.915	2.15	8.33	0.645
	碱-水	4.85	0.176	0.979	1.55	9.62	0.797
	酸-水	1.30	0.290	0.988	0.98	17.5	0.893

水处理对生物质炭吸附 Cu^{2+} 的量影响很小。

由于生物质炭表面含有一定的酸、碱性物质,如低分子有机酸类、氨基酸、 CaCO_3 等,本文选用的四种洗脱剂中,碱和酸可能与生物质炭表面的酸性或碱性官能团反应而改变其表面性质,且生物质炭中未炭化完全的部分也可能在碱性或酸性条件下发生水解,而醇与水的性质稳定,在洗脱过程中只起到溶剂的作用,对生物质炭的性质影响较小,因此建议采用醇-水处理或水洗处理作为生物质炭吸附铜离子研究的前处理方法。为了探讨不同洗脱处理对热解副产物的洗脱量和对生物质炭表面性质产生的影响,本文对生物质炭的灰分、pH、上清液总有机碳(TOC)、上清液成分和漫反射傅里叶红外光谱进行分析。

2.3 洗脱处理对生物质炭性质的影响

2.3.1 洗脱处理对生物质炭基本性质的影响

本文利用洗脱处理的产率,生物质炭灰分、pH 和上清液 TOC 累积总和表征不同处理得到生物质炭的性质和热解副产物的洗脱量,分别列于表 3。

表 3 生物质炭基本性质
Table 3 Basic properties of biochars

项目	热解温度/°C							
	350				550			
	水	醇-水	碱-水	酸-水	水	醇-水	碱-水	酸-水
产率/%	85.8	84.5	63.9	90.0	94.4	81.4	68.3	89.6
灰分/ $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$	22.11	22.00	3.49	20.16	29.80	30.38	7.69	28.09
pH	9.46	6.27	10.22	8.37	9.07	7.6	10.34	5.89
上清液 TOC/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.26	—	263.8	90.23	21.34	—	61.91	130.1

由产率的结果可知,两种生物质炭经过碱-水处理后产率最小,说明通过碱-水处理去除的热解副产物最多;而醇-水处理次之,酸-水和水洗处理去除的热解副产物最少。生物质热解过程中,可能生成生物质炭、生物油(如焦油、醋液)、挥发性气体等物质^[11-14]。本文选取的四种处理方法中,碱-水处理可以通过与焦油、醋液中的低分子有机酸等酸性物质发生中和反应而将其去除,醇-水处理可将有机物溶出,酸-水处理可去除呈碱性的热解副产物(如碳酸盐类物质),而水洗过程可将水溶性物质溶出。由灰分的结果可得,碱-水处理得到的生物质炭灰分最小。有研究表明^[32],生物质炭表面的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等含氧官能团在碱性条件下以阴离子形态存在,说明碱-水处理可以将 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{O}^-$ 螯合的金属离子洗脱下来,因此其灰分最小。观察四种洗脱处理得到生物质炭的 pH,碱-

水处理与水洗处理相比 pH 较大,而酸-水处理较小,这与洗脱过程有关,在用碱或酸浸泡生物质炭后,虽用超纯水反复浸泡生物质炭使其上清液呈中性,但由于生物质炭具有极强的缓冲性,pH 仍发生改变。而醇-水处理与水洗处理相比 pH 较小,猜测原因为焦油和醋液中一部分难溶于水而易溶于醇的物质偏碱性,醇-水处理可将该部分碱性物质去除,而使生物质炭的 pH 偏低。四种处理得到的上清液 TOC 累积总和如表 3 所示(醇-水处理的上清液 TOC 无法测得),上清液 TOC 总和可证实前文的猜想,即生物质炭表面附着有热解副产物,而通过洗脱处理,可将部分热解副产物去除。比较水洗处理、碱-水处理和酸-水处理的上清液 TOC 总和,发现两种生物质炭经水洗处理的 TOC 均最小,而 350 °C 的生物质炭经碱-水处理得到的上清液 TOC 大于酸-水处理,550 °C 的生物质炭反之,说明不同热解温度得到的副产物有所不同。

综上可得,生物质炭表面存在热解副产物,可通过洗脱处理将其部分去除,但碱和酸可能与生物质炭表面的官能团发生反应从而改变其表面性质,也可能与热解副产物反应,影响以生物质炭为原材料的后续试验的结果,因此建议采用水洗处理或醇-水处理作为生物质炭的前处理方法。

2.3.2 洗脱处理上清液的成分分析

为了探讨不同洗脱处理从生物质炭上去除的热解副产物的组成,本文对各洗脱处理得到的上清液进行了气相色谱-质谱联用分析,由于水洗处理得到的上清液无法通过气-质联用测得热解副产物成分,因此将其余三种洗脱处理得到的结果列于表 4。

由表 4 可知,三种洗脱处理去除的热解副产物主要为有机酸、醇、醚、酯、醛、酮等物质。这与前人的研究结果基本一致^[12-14],而不同洗脱处理上清液中的热解副产物并不相同,不同热解温度得到生物质炭的热解副产物也不相同。三种洗脱处理中,醇-水处理的上清液成分较简单,且两种温度的生物质炭之间组分差别很小;而碱-水处理和酸-水处理得到的上清液成分复杂,两种生物质炭之间差别较大,且碱-水处理和酸-水处理的上清液中存在一些物质水解后的中间产物(如松香酸、尿黑酸等),说明碱-水处理和酸-水处理可能为生物质炭和热解副产物发生反应或水解提供了合适的条件,改变了生物质炭的性质,从而对后续试验的结果产生影响。

2.3.3 洗脱处理生物质炭的漫反射变换红外光谱分析

为了分析不同洗脱处理对生物质炭的性质有何

表4 不同洗脱处理得到上清液的主要成分

Table 4 Main components of supernatants from different elution treatments

洗脱剂	热解温度/°C	
	350	550
醇-水	苯乙胺 Benzenethanamine 2,6-二,三甲酯苯甲酸 Benzoic acid, 2,6-bis, trimethyl ester 3,5-二甲基苯甲醛 Benzaldehyde, 3,5-dimethyl 2-甲基-4-(2-甲基丙基)苯乙酸 Lbuprofen 维生素 E 衍生物 Tocopherol-.delta.-tms-derivative 尿黑酸 Homogentisic acid	2,6-二,三甲酯苯甲酸 Benzoic acid, 2,6-bis, trimethyl ester 2,5-二甲基苯甲醛 Benzaldehyde, 2,5-dimethyl 2-甲基-4-(2-甲基丙基)苯乙酸 Lbuprofen 扁桃酸盐 Mandelate 维生素 E 衍生物 Tocopherol-.delta.-tms-derivative 尿黑酸 Homogentisic acid
碱-水	扁桃酸盐 Mandelate 1,2-环氧-3,4-二羟基环己醇 1,2-epoxy-3,4-dihydroxy cyclohexano 1-胆甾-3,5-二烯 1-cholesta-3,5-diene 2-(4-环己基苯基)-乙胺 Ethanamine, 2-(4-cyclohexylphenyl)- β-桉叶醇, 三甲基硅醚 Beta-eudesmol, trimethyl ether DL-7-氮杂色氨酸 dl-7-azatryptophan 乙酰肼 Acetohydrazide 硝基苯甲酸酯 Nitro-benzoate 尿黑酸 Homogentisic acid 15-羟基-7-氧代去氢松香酸 15-Hydroxy-7-oxodehydroabietic acid	3-丙烷-1,2-二醇 3-propane-1,2-diol 罂粟林 Papaveroline 双(三甲基)醚 Bis(trimethyl) ether 丙烷-1,1,2,2-四代乙烯 Propane-1,1,2,2-tetracarbonitrile 1H-吡啶 1H-Indole 噻吩并[2,3-C]咪唑-3-甲腈 Thieno[2,3-c]furan-3-carbonitrile 2,4-二甲基苯并喹啉 Benzo quinoline, 2,4-dimethyl 2,6-双(4-叠氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮 2,6-bis(4-azido benzylidene)-4-methylcyclohexanone 2,4-二羟基苯乙酮 2,4-dihydroxyacetophenone 秋水仙酰胺 Colchicinamide 2,5-二羟基苯甲酸 Gentisic acid 1,3-二羟基-5,5-二甲基乙内酰胺 2,4-Imidazolidinedione
酸-水	苯乙胺 Benzenethanamine 己酰胺, N-二苯甲酰 Heotanediamide, N-di-benzoyloxy 1-苯基-1-丙酮 Cathinone 2,6-二羟基苯乙酮, 双(三甲基)醚 2,6-dihydroxyacetophenone, bis(trimethyl) ether 5-(对-氨基苯基)-4-(对-甲基)-2-噻唑 5-(p-aminophenyl)-4-(p-tolyl)-2-thiazolamine 秋水仙酰胺 Colchicinamide	苯 Benzene 亚甲基丙二腈 Propanedinitrile, methylene 富马腈 Fumaronitrile 1,5-己二烯-3-炔 1,5-hexadien-3-yne 1,5-己二炔 1,5-hexadiyne 3-吡啶羧酸 Nicotinic acid 6-甲基吡啶 Indole, 6-methyl 罂粟林 Papaveroline 氨基甲酸 Carbamic acid 秋水仙酰胺 Colchicinamide 卤恶唑仑 Haloxazolam 1-[2-(二苯基羟甲基)苯基]-戊醇 1-pentanol, 1-[2(diphenylhydroxymethyl)phenyl]-

影响,并推测洗脱剂如何去除生物质炭表面附着的热解副产物,本文利用漫反射变换红外光谱对生物质炭经过不同洗脱处理后表面官能团的变化进行分析。

比较不同洗脱处理后的生物质炭与未经处理的生物质炭,图谱上各特征峰强均有所减小,说明洗脱处理可将生物质炭表面的热解副产物去除。由图3中两种生物质炭在不同洗脱处理后的漫反射红外光谱图可知,不同洗脱处理后1700 cm⁻¹处的峰强均减小,即羧酸减少,说明四种洗脱处理能够除去生物质炭表面的有机酸类物质;同时,四种洗脱处理在1600 cm⁻¹和1240 cm⁻¹处的峰强均减小,说明洗脱处理可将生物质炭表面的酚类物质去除,与表4的结果相符。进一步采用半定量法计算漫反射红外光谱中各特征峰的相对强度,并通过比较不同洗脱处理前后相对强度的比值来分析生物质炭表面官能团的变化。

表5为漫反射红外光谱图中6个主要特征峰的相对强度(半定量)和其比值,观察其中1050/1600和1700/1600的比值可知,经过四种洗脱处理后,除水洗处理的550℃生物质炭外,两种温度下热解得到的生物质炭均表现出前者升高、后者下降的现象。又由表4可知生物质炭表面附着的热解副产物大部分为具有芳香结构的物质,洗脱处理后生物质炭表面的芳香碳含量应呈减少趋势,而1050/1600值升高和1700/1600值降低说明,被洗脱掉的热解副产物中含-COOH的物质比含有C-O-C的物质多,即极性物质(如有机酸类、酚类)比非极性物质(如醚类、酯类)多,因此生物质炭表面的极性下降。由图2和表2可知,除了水洗处理和碱-水处理350℃生物质炭,其他样品与未处理时相比,对Cu²⁺的最大吸附量均有不

同程度的减少,与漫反射红外光谱得到的结果相符。另外,由表5中2950/1600的值可得,除水洗处理的550℃生物质炭外,其他样品的2950/1600值均下降,表明被去除的脂肪族热解副产物较芳香族多。

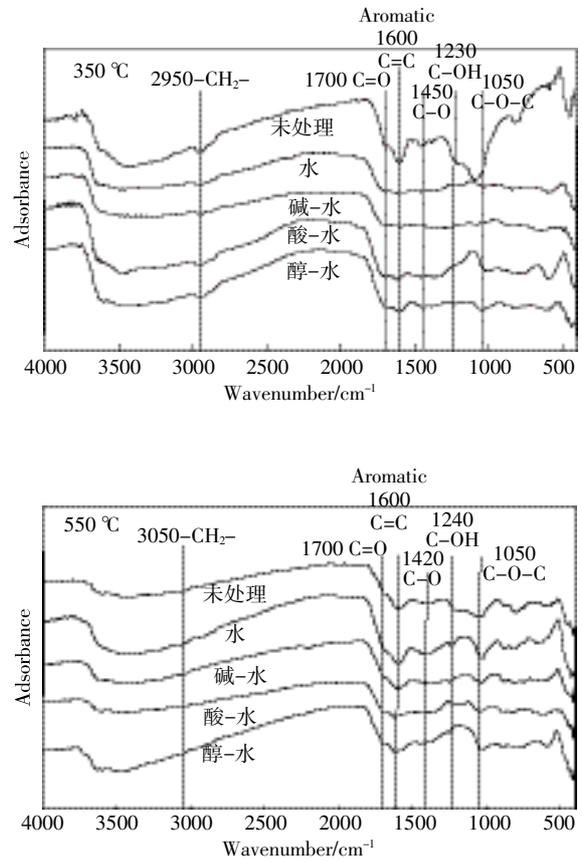


图3 不同洗脱处理得到生物质炭的漫反射傅里叶变换红外光谱
Figure 3 DRIFTS spectra of biochars after different elution treatments

表5 漫反射傅里叶变换红外光谱中主要特征峰的相对强度(半定量)及其比值
Table 5 Relative intensities(semi-quantitative) and ratios of main specific peaks in DRIFTS

洗脱处理	热解温度/℃											
	350						550					
	波数	未处理	水	碱-水	酸-水	醇-水	波数	未处理	水	碱-水	酸-水	醇-水
相对强度/%	1050 cm ⁻¹	6.71	14.11	13.59	14.76	12.13	1050 cm ⁻¹	10.24	10.79	12.86	13.43	13.01
	1230 cm ⁻¹	11.37	14.03	13.13	13.92	13.30	1240 cm ⁻¹	12.31	13.84	13.30	14.90	16.26
	1450 cm ⁻¹	15.53	13.16	13.19	11.50	12.83	1420 cm ⁻¹	13.24	11.95	12.82	13.17	13.73
	1600 cm ⁻¹	10.65	12.94	13.07	11.30	11.94	1600 cm ⁻¹	12.16	8.91	11.65	12.56	11.85
	1700 cm ⁻¹	15.93	13.19	13.38	11.81	12.77	1700 cm ⁻¹	15.31	12.94	14.29	13.35	13.67
	2950 cm ⁻¹	14.10	14.33	15.26	14.30	14.71	3050 cm ⁻¹	15.76	14.49	14.69	14.26	11.37
相对强度的比值	1050/1600	0.63	1.09	1.04	1.31	1.02	1050/1600	0.84	1.21	1.10	1.07	1.10
	1700/1600	1.50	1.02	1.02	1.04	1.07	1700/1600	1.26	1.45	1.23	1.06	1.15
	2950/1600	1.32	1.11	1.17	1.27	1.23	3050/1600	1.30	1.63	1.26	1.14	0.96

3 结论

(1)不同热解条件下生成生物质炭的性质不同,较高温下生成的生物质炭炭化较完全,表现出碳含量高、氧含量低、比表面积大、芳香性强的特点;同时,不同热解温度下生成副产物的种类及含量也不同,但其主要成分均为有机酸、醇、醚、酯、醛、酮等物质。在研究环境中长时间存在生物质炭时,为排除热解副产物对后续试验结果的影响,应予以去除。

(2)本文的四种洗脱处理可不同程度地去除生物质炭表面的热解副产物,并不可避免地会对生物质炭的性质产生一定影响。由漫反射红外光谱和气-质联用的结果可知,碱-水处理和酸-水处理过程中可能与生物质炭表面和表面附着的副产物发生反应,或提供条件使其水解,从而改变生物质炭性质;水洗处理和醇-水处理在洗脱过程中只起到溶剂的作用,不易改变生物质炭的性质,即在去除热解副产物的基础上,醇-水处理和水洗处理对生物质炭性质的影响较小。同时吸附实验结果也表明醇-水处理和水洗处理对生物质炭表面性质的影响较小,因此建议采用这两种洗脱处理作为生物质炭的前处理方法。

(3)本文为生物质炭的研究提供了较为科学、可靠的前处理方法,但不同材料、不同热解条件得到生物质炭的具体洗脱方法仍有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Antal M J, Gronli M. The art, Science and technology of charcoal production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42: 1619-1640.
- [2] Kwapinski W, Byrne C M P. Biochar from biomass and waste[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2010(1): 177-189.
- [3] Zhu D Q, Kwon S, Pignatello J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 3990-3998.
- [4] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America*, 2006, 70: 1719-1730.
- [5] Asaki T. Utilization of bamboo charcoal in spinach cultivation[J]. *Agriculture and Horticulture*, 2006, 81(12): 1262-1266.
- [6] Chan K Y, Van Zwieten L, Meszaros I, et al. Agronomic values of green-waste biochar as a soil amendment[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2007, 45(8): 629-634.
- [7] Liu Z G, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167: 933-939.
- [8] Sheng G Y, Yang Y N, Huang M S, et al. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(3): 457-463.
- [9] Marris E. Putting the carbon back; Black is the new green[J]. *Nature*, 2006, 442: 624-626.
- [10] 史明, 胡林潮, 黄兆琴, 等. 生物质炭的加入对土壤吸附菲能力以及玉米幼苗对菲吸收量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(5): 912-916.
SHI Ming, HU Lin-chao, HUANG Zhao-qin, et al. The influence of bio-char inputting on the adsorption of phenanthrene by soils and by maize seedlings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(5): 912-916.
- [11] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 779-785.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 779-785.
- [12] 蒋剑春, 邓先伦, 张燕萍, 等. 竹材热解特性研究[J]. *林产化学与工业*, 2005, 25: 15-18.
JIANG Jian-chun, DENG Xian-lun, ZHANG Yan-ping, et al. Study on the characteristic feature of bamboo pyrolysis[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2005, 25: 15-18.
- [13] 张文标, 李文珠, 方伟, 等. 不同收集温度的竹醋液组分及形成过程分析[J]. *竹子研究汇刊*, 2008, 27(4): 44-49.
ZHANG Wen-biao, LI Wen-zhu, FANG Wei, et al. A study on bamboo vinegar components and their formation process at different collection temperature[J]. *Journal of Bamboo Research*, 2008, 27(4): 44-49.
- [14] 周建斌, 张合玲, 叶汉玲, 等. 几种秸秆醋液组分中活性物质的分析[J]. *生物质化学工程*, 2009, 43(2): 34-34.
ZHOU Jian-bin, ZHANG He-ling, YE Han-ling, et al. Analysis of active substances of several kinds of straw vinegar[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2009, 43(2): 34-43.
- [15] Xing W, Ngo H H, Kim S H, et al. Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 8674-8678.
- [16] Wang L, Zhang J, Zhao R, et al. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 5808-5814.
- [17] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1851-1857.
AN Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Lead(II) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1851-1857.
- [18] 章明奎, 王浩, 郑顺安. 土壤中黑碳的表面化学性质及其变化研究[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2009, 35(3): 278-284.
ZHANG Ming-kui, WANG Hao, ZHENG Shun-an. Preliminary study of surface chemical properties and transform of black carbon in soils[J]. *Journal of Zhejiang University(Agriculture & Life Science)*, 2009, 35(3): 278-284.
- [19] Kolodynska D, Wnetrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive

- characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:295-305.
- [20] Borah D, Satokawa S, Kato S, et al. Surface-modified carbon black for As(V) removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319:53-62.
- [21] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(11):2277-2283.
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium (II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [22] Peng X, Ye L L, Wang C H, et al. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in Southern, China[J]. *Soil & Tillage Research*, 2011, 112(2):159-166.
- [23] 张文标, 钱新标, 马灵飞. 不同炭化温度的竹炭对重金属离子的吸附性能[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2009, 33(6):20-24.
ZHANG Wen-biao, QIAN Xin-biao, MA Ling-fei. Adsorption properties of bamboo charcoal under different carbonized temperatures for heavy metal ions[J]. *Journal of Nanjing Forestry University(Natural Science Edition)*, 2009, 33(6):20-24.
- [24] Pereira R C, Kaal J, Arbestain M C, et al. Contribution to characterization of biochar to estimate the labile fraction of carbon[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42:1331-1342.
- [25] Zhang G X, Zhang Q, Sun K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10):2594-2601.
- [26] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1):127-133.
- [27] 王英惠, 杨旻, 胡林潮, 等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳矿化及腐殖质组成的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(8):1585-1591.
WANG Ying-hui, YANG Min, HU Lin-chao, et al. Effects of biochar amendments synthesized at varying temperatures on soil organic carbon mineralization and humus composition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(8):1585-1591.
- [28] Hu L, Chao Z, Gu M, et al. Evidence for a Neolithic Age fire-irrigation paddy cultivation system in the lower Yangtze River Delta, China[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2013, 40:72-78.
- [29] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 二版. 北京:化学工业出版社, 2010.
WENG Shi-fu. Analysis of Fourier transform infrared spectroscopy[M]. The second edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [30] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8):1021-1027.
- [31] Cheng C H, Lehmann J, Engelhard M H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(6):1598-1610.
- [32] 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, 102:3488-3497.