

热解温度和时间对生物炭 pH 值的影响

周 强^{1,2}, 黄代宽¹, 余 浪^{1,2}, 彭芙蓉^{1,2}

(1. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550081; 2. 贵州师范大学, 贵阳 550001)

摘 要: 以稻草、玉米秸秆、木屑、鸡粪为实验原料, 分别在不同热解温度 (250℃、300℃、350℃、450℃、650℃) 和热解时间条件下 (30 min、60 min、90 min、120 min、180 min) 制备出生物炭。并在不同生物炭与水的质量比条件下, 依据正交实验设计的方案, 依次测定了各种生物炭的 pH 值。结果表明, 热解温度是影响各种生物炭 pH 测定值的关键性因素, 生物炭与水的质量比也对 pH 测定值产生一定的影响, 而热解时间的长短并未对生物炭 pH 测定值产生显著影响。在 250~650℃ 的热解温度条件下, 随着温度的升高, 四种生物炭的 pH 值均有不同程度的升高, 尤其是在 250~350℃ 这一温度区间, 四种生物炭的 pH 值升高速率最快, 此后, 随着热解温度的升高, 生物炭 pH 值升高速率逐渐放缓, 其中在 250~650℃ 的热解条件下, 稻草的 pH 值升高幅度最大, 木屑的 pH 值升高幅度最小, 在 350~450℃ 这一较为理想的热解温度区间范围内所制备的四种生物炭 pH 值的大小顺序依次为: 稻草 > 玉米秸秆 > 鸡粪 > 木屑。

关键词: 生物炭; pH; 热解温度; 热解时间; 炭水质量比

中图分类号: X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2015)03-0195-06

Effects of pyrolysis temperature, time and biochar mass ratio on pH value determination for four biochar solutions

ZHOU Qiang^{1,2}, HUANG Dai-kuan¹, YU Lang^{1,2}, PENG Fu-rong^{1,2}

(1. Guizhou Institute of Environmental Science and Designing, Guiyang 550081, China;

2. Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Four raw materials, rice straw, hardwood sawdust, corn straw and broiler litter, were prepared in the different pyrolysis temperatures (250 °C , 300 °C , 350 °C , 450 °C , 650 °C) and pyrolysis time conditions (30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min) for biochars respectively. And then, based on the orthogonal experimental designing, the pH value of different biochar to H₂O mass ratio was measured. The results showed that, the pyrolysis temperature was the critical factor of influencing pH of various biochar, the mass ratio of biochar to water also had a certain impact on pH value, but the pyrolysis time did not significantly. Commonly, with the increasing of pyrolysis temperature, pH values of four biochar increased in range of 250~650 °C , especially in the temperature range of 250~350 °C , the increasing rate was the fastest, and then gradually slowed down. Under the pyrolysis temperature range of 250~650℃ for each biochar, rice straw had the widest pH value increase scope, and hardwood sawdust had the narrowest one. Under the same measured conditions, especially for the pyrolysis temperature between 350℃ and 450℃ usually, the order of four biochar was rice straw > corn straw > broiler litter > sawdust of hard wood.

Key words: biochar; pH value; pyrolysis temperature; pyrolysis time; biochar-water mass ratio

生物炭是指在较低温度和较少氧气的条件下, 植物秸秆、动物粪便、树木枝干以及部分坚果壳等生物质通过不完全燃烧产生的低密度焦化材料。作为一种新型环境功能材料, 生物炭以其优良的环境效应和生态效应成为环境科学等学科研究的前沿热点。众多研究表明, 生物炭在土壤肥力改良(何绪生等, 2011; 张晗芝, 2011)、碳的增汇减排(姜志翔, 2013; 李飞跃等, 2013)以及受污染环境修复(Cao et al, 2009)等方面都具有十分重要的作用, 生物炭还为农业有机废弃物的资源化利用提供了新途径(孟军等, 2011; 何咏涛, 2012)。

作为生物炭重要的化学属性之一, pH 值对生物炭的环境应用具有较大影响(黄剑, 2012; 陈玲桂, 2013; 郭文娟等, 2013), 尤其是对施用生物炭后土壤中重金属的迁移性的改变具有重要作用。生物炭不仅可以直接吸附土壤中的重金属离子, 还可以通过影响土壤的 pH 值等理化性质改变重金属在土壤中的迁移性, 生物炭最大可使土壤的 pH 值从 5.4 提升至 6.6 (Mbagwu and Piccolo, 1997)。生物炭提高土壤 pH 后, 对不同土壤、不同重金属离子的迁移性的作用机制以及影响规律存在一定的差异。Novak et al (2009a) 研究证明, 在土壤中施用生物炭降低了渗滤液中 Zn 的浓度, 这可能是由于土壤 pH 改变的原因。Uchimiya et al (2011) 的研究也表明, 生物炭的输入引起的土壤 pH 升高会促进土壤中的 Cd 和 Ni 的固定。Fellet et al (2011) 利用果木制成的生物炭来修复矿井残渣污染土壤, 发现生物炭不仅可以增加土壤的 pH 和 CEC, 还能降低 Cd、Pb 和 Zn 的生物可利用性。

但是, 由于 As 的溶解度会随着 pH 值的升高而升高, 向土壤中施加生物炭反而会增加 As 的污染(Mohan and Pittman Jr, 2007)。因此, 在评估生物炭提高土壤 pH 值对重金属迁移性影响时, 应根据不同土壤条件以及不同重金属离子的化学行为进行研究。

由于原材料(Gaskin et al, 2008)、制备工艺(陆海楠等, 2013)以及热解条件(张千丰等, 2013)等差异, 生物炭 pH 值大小也具有很大差异性。制备生物炭最为普遍的原材料是植物秸秆和动物粪便, 其本身由于含有酸性物质而呈弱酸性或中性, 在制备过程中随着温度的升高和时间的延长, 酸性物质不断分解, 与此同时灰分不断增加, pH 值逐渐升高(程国淡等, 2013)。目前的研究表明, 生物炭的原材料和热解温度对生物炭的理化性质和环境功能影响最为显著。本实验研究了四种典型的农林业有机废弃物在不同热解时间和温度条件下所制备的生物炭的 pH 值, 为生物炭的 pH 值标准化测定提供了参考借鉴, 也为农林业有机废弃物的资源化利用提供了基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用的稻草和玉米秸秆取自贵阳市郊区农田, 木屑取自贵阳市某木材厂, 鸡粪取自贵阳市郊区某养殖场。稻草(rice straw)、玉米秸秆(corn straw)、木屑(sawdust of hard wood)、鸡粪(broiler litter)制备的生物炭分别记为 RS、CS、HW、BL。四种生物质材料的基本性质见表 1。

表 1 四种生物质材料基本性质
Table 1 Basic characteristics of four biomass materials

生物质材料	含水率 (%)	灰分 (%)	产率 (%)	pH	n
RS	11.40±0.08	11±1.50	30.34±0.41	6.33±0.02	3
CS	11.88±0.32	10±2.10	33.53±2.15	6.23±0.01	3
HW	12.42±0.07	5±1.20	29.28±0.03	5.09±0.01	3
BL	25.79±0.80	35±3.50	36.72±0.73	8.08±0.01	3

1.2 生物炭制备

稻草和玉米秸秆经自然风干后粉碎至 1~3 cm。鸡粪由于含水率较高, 自然风干后再放置于鼓风干燥箱中进一步去除水分, 箱内温度设置为 105℃, 干燥时间为 24 h。将干燥粉碎后的生物质材料装入密封铁盒中, 然后放入气氛炉(SLQ1100-40,

上海升利测试仪器有限公司)中热解, 气氛炉升温速率为 10℃·min⁻¹。为防止生物质材料在高温下氧化, 热解前用真空泵抽出炉内空气, 再向气氛炉通 10 min 氮气。根据正交试验设计, 热解温度和时间分别为 250℃、300℃、350℃、450℃、650℃和 30 min、60 min、90 min、120 min、180 min。

1.3 生物炭 pH 值测定

本实验采用正交实验设计研究不同因素对生物炭 pH 值的影响。选用的正交实验表格为 L25-5-6 正交表,并选择时间、温度和炭水比作为实验因素,每个因素对应的水平见表 2。根据《GB/T 12496.7-1999 木质活性炭试验方法 pH 值的测定》测定生物炭 pH 值。根据正交实验表格设计,分别

称取重量为 0.10 g、0.13 g、0.20 g、0.40 g 和 1.00 g 的生物炭于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液,室温下震荡 2 h,在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下离心 10 min,然后取 10 mL 澄清液,用 pH 计(雷磁 DZS-7)测定溶液 pH 值。每个样品做 3 次平行试验,两两平行实验误差不超过 0.10 时,取平均值。

表 2 正交实验设计水平因素表
Table 2 Level and factor of orthogonal experimental design

因素	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
时间 (min)	30	60	90	120	180
温度 (°C)	250	300	350	450	650
炭水比	1/200	1/150	1/100	1/50	1/20

2 结果与分析

稻草本身的 pH 值为 6.33,在 250~650 °C 的热解温度条件下,其 pH 值从 6.96 升高到 10.14,升高幅度为 3.18。其中,在热解温度从 250 °C 升高到 350 °C 的过程中,其 pH 值从 6.96 升高到 9.64, pH 值升高幅度为 2.68,占 pH 增幅的 84.28%;当热解温度从 350 °C 升高到 650 °C 时,其 pH 值从 9.64 升高到 10.14,温度增加了 300 °C 而 pH 值仅升高了 0.50,增幅较小。

玉米秸秆和稻草均为禾本科植物,物质组分比较相似,其本身 pH 值以及同一温度条件下所制备的生物炭 pH 值均较为接近。在热解温度从 250 °C 升高到 350 °C 的过程中,其 pH 值从 6.94 升高到 9.46,升高范围较大;当热解温度从 350 °C 升高到 650 °C 时,其 pH 值变化较小,从 9.46 升高到 9.78。

在四种生物炭原材料中,木屑的 pH 值最小,为 5.09。在 250 °C 和 300 °C 的热解温度条件下制备出的生物炭 pH 值分别为 5.85 和 6.52,仍为弱酸性,当热解温度提高到 350 °C 时,其生物炭 pH 值为 7.34,才开始呈现弱碱性。随着热解温度从 250 °C 升高到 650 °C,木屑的 pH 值从 5.85 升高到 8.68,而且在整个温度变化过程中 pH 值的升高速率都比较均匀。

鸡粪本身就呈碱性, pH 值为 8.08。在 300 °C 到 350 °C 的热解温度下,其 pH 值变化最快,从 8.18 升高到 9.15。此后随着热解温度的升高,其 pH 值

缓慢且均匀地升高。

据图 1~3,对比不同热解温度 and 不同热解时间条件下四种生物炭 pH 值的升高幅度可以看出,随着热解温度的升高,四种生物炭的 pH 值均有所升高,而且变化比较明显;相对而言,随着热解时间的增加以及炭水比的增加,四种生物炭的 pH 值也有所变化,但不甚明显。根据四种生物炭方差分析表(表 3)对四种生物炭的时间、温度和炭水比这三个因素进行分析,结果表明,对于每一种生物炭其温度因素的 F 比均大于对应的 F 临界值,显著性高。除鸡粪外,时间和炭水比这两个因素对应的 F 比均小于对应的 F 临界值,显著性低。因此可以认为热解温度对生物炭 pH 值的影响较大,而热解时间和炭水比对生物炭 pH 值的影响相对较小。

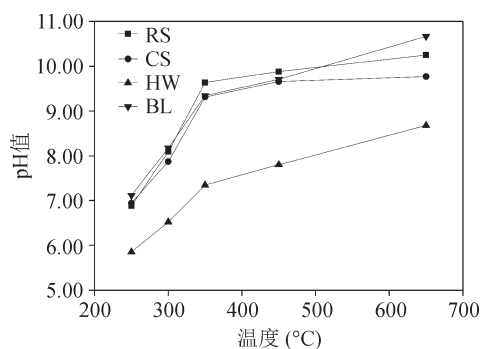


图 1 热解温度对四种生物炭 pH 值的影响
Fig.1 Effects of different pyrolysis temperatures on the pH of four biochars

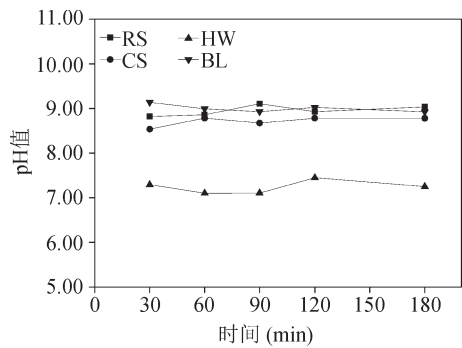


图 2 热解时间对四种生物炭 pH 值的影响
Fig.2 Effects of different durationtimes on the pH offourbiochars

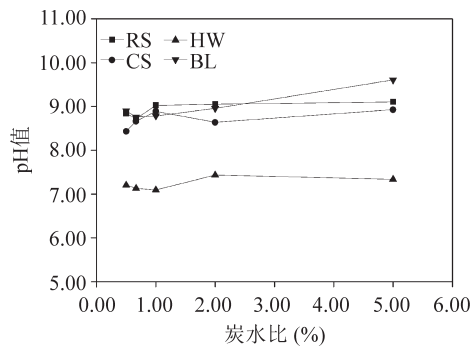


图 3 炭水比对四种生物炭 pH 值的影响
Fig.3 Effects of different biochar-H₂O ratio on the pH of four biochars

表 3 四种生物炭 pH 值方差分析表
Table 3 analysis of variance table of pH of four biochars

生物炭	因素	偏差平方和	自由度	<i>F</i> 比	<i>F</i> 临界值	显著性
RS	时间 (min)	0.285	4	2.714	6.39	
	温度 (℃)	40.146	4	382.343	6.39	*
	炭水比	0.517	4	4.924	6.39	
	误差	0.1	4			
CS	时间 (min)	0.236	4	1.054	6.39	
	温度 (℃)	31.095	4	138.817	6.39	*
	炭水比	0.821	4	3.665	6.39	
	误差	0.22	4			
HW	时间 (min)	0.421	4	0.686	6.39	
	温度 (℃)	24.227	4	39.458	6.39	*
	炭水比	0.405	4	0.66	6.39	
	误差	0.61	4			
BL	时间 (min)	0.148	4	0.718	6.39	
	温度 (℃)	38.214	4	185.505	6.39	*
	炭水比	2.414	4	11.718	6.39	*
	误差	0.21	4			

注: * 表示具有显著性

3 讨论

四种生物质原材料的 pH 值分别为: 稻草 6.33, 玉米秸秆 6.23, 木屑 5.09, 鸡粪 8.08, 除鸡粪为弱碱性, 其余三种生物质均为弱酸性, 这可能与植物秸秆中所含的植物性酸有关 (Lehmann, 2007)。对于同一种生物质材料, 低热解温度下制备出的生物炭 pH 较低, 这是因为在较低热解温度下生物质材料组分中主要是水分的蒸发以及低沸点物质的挥发。随着热解温度的升高, 原料组分中高沸点物质挥发, 无机矿物组分含量增加, 生物炭的 pH 值也随之升高 (Novak et al, 2009b)。从图 1 可以看出, 当热解温度超过 350℃时, 四种生物炭

均为碱性, 这与大多数的研究结果相一致 (表 4)。热解温度的升高显著提高了四种生物炭的 pH 值, 并且在同一热解温度下, 四种生物炭的 pH 值各不相同。总体看来, 在 250~450℃的热解温度下, 木屑所制备的生物炭 pH 值最低, 其他三种生物炭的 pH 值大小相差不大; 在 550~650℃的热解温度下, 木屑所制备的生物炭 pH 值仍然最低, 且四种生物炭 pH 值大小为: 鸡粪>稻草>玉米秸秆>木屑, 这种变化规律可能和生物质材料本身以及由该生物质材料制备的生物炭的组成和性质有关。首先, 动物粪便和草本植物组分中的矿物质含量高于木本植物 (Gaskin et al, 2008), 这些矿物元素的浓

度是影响生物炭 pH 值的重要因素 (Novak et al, 2009b)。其次, 生物炭的碱性性质受生物炭表面的有机官能团的影响。赵牧秋等 (2014) 测定了在 300℃、400℃、500℃和 600℃的热解条件下,

由木薯秸秆、桉树枝和猪粪制备的生物炭的表面碱性含氧官能团的含量, 结果表明, 四种生物炭的表面碱性含氧官能团的含量均随热解温度的升高而增加。

表 4 不同条件制备的生物炭 pH 值
Table 4 The pH value of biochars generated at different pyrolysis temperatures

生物炭	热解条件	pH 值	文献
水稻颖壳	500℃, 3 h	9.64	张千丰等 (2013)
干化污泥	700℃, 4 h	11.12	程国淡等 (2013)
玉米秸秆	600℃, 2 h	9.54	Chen et al (2011)
花生壳	400℃	7.90	Novak et al (2009b)
花生壳	500℃	8.60	Novak et al (2009b)
松木木屑	400℃, 0.5 h	7.32	Liesch et al (2010)
家畜粪便	400℃, 0.5 h	10.27	Liesch et al (2010)

在较低热解温度下, 尤其是在 300~350℃的温度范围, 生物炭中化学反应最为剧烈, 生物炭的 pH 增速最快, 此后生物炭 pH 增速随热解温度的升高逐渐放缓。在只考虑生物炭的 pH 值这一性质时, 可以认为这是生物炭制备的最优温度。然而热解温度也显著影响着生物炭的产率、比表面积、官能团含量、电导率、阳离子交换量等理化性质, 这些生物炭的理化性质同生物炭的 pH 值综合影响着生物炭的环境功能。如何确定生物炭的最优性状以及如何制备具有最优环境功能或特定环境功能的生物炭仍需进一步的探究。

4 结论

热解温度是影响生物炭 pH 值的主要因素。随着热解温度的升高, 四种生物炭的 pH 值升高幅度不同。在 250~350℃这一温度区间, 四种生物炭 pH 值的升高速率最快, 此后, 随着温度的升高, 生物炭 pH 值升高速率逐渐放缓。在 250~650℃的热解条件下, 稻草的 pH 值变化幅度最大, 木屑的 pH 值变化幅度最小。在 350~450℃这一较为理想的热解温度区间中所制备的四种生物炭均为碱性, 且四种生物炭 pH 值的比较结果为稻草 > 玉米秸秆 > 鸡粪 > 木屑。

参考文献

陈玲桂. 2013. 生物炭输入对农田土壤重金属迁移的影响研究 [D]. 杭州: 浙江大学. [Chen L G. 2013. Influence of biochar on migration of heavy metal in agricultural soil [D].

Hangzhou: Zhejiang University.]
程国淡, 黄 青, 张凯松. 2013. 热解温度和时间对生物干化污泥生物炭性质的影响 [J]. 环境工程学报, 7(3): 1133–1138. [Cheng G D, Huang Q, Zhang K S. 2013. Effect of temperature and duration of pyrolysis on properties of bio-dried sludge biochar [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 7(3): 1133–1138.]
何绪生, 张树清, 余 雕, 等. 2011. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究 [J]. 中国农学通报, 27(15):16–25. [He X S, Zhang S Q, She D, et al. 2011. Effects of biochar on soil and fertilizer and future research [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 27(15): 16–25.]
何咏涛. 2012. 利用农林废弃物联产生物油和生物炭 [D]. 杭州: 浙江工业大学. [He Y T. 2012. Co-production of activated carbon and bio-oil from agricultural and forestry [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology.]
黄 剑. 2012. 生物炭对土壤微生物量及土壤酶的影响研究 [D]. 北京: 中国农业科学院. [Huang J. 2012. The Effect of Biochar Application on Soil Microbial Biomass and Soil Enzymes [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences.]
姜志翔. 2013. 生物炭技术缓解温室气体排放的潜力评估 [D]. 青岛: 中国海洋大学. [Jiang Z X. 2013. Assessment of the mitigation potential of greenhouse gas emissions for biochar technology [D]. Qingdao: Ocean University of China.]

- 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 2013. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究 [J]. *环境科学*, 34(9): 3716–3721. [Guo W J, Liang X F, Lin D S, et al. 2013. Adsorption of Cd^{2+} on biochar from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 34(9): 3716–3721.]
- 陆海楠, 胡学玉, 刘红伟. 2013. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响 [J]. *环境科学与技术*, 36(8): 11–14. [Lu H N, Hu X Y, Liu H W. 2013. Influence of pyrolysis conditions on stability of biochar [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(8): 11–14.]
- 李飞跃, 梁媛, 汪建飞, 等. 2013. 生物炭固碳减排作用的研究进展 [J]. *核农学报*, 27(5): 681–686. [Li F Y, Liang Y, Wang J F, et al. 2013. Biochar to sequester carbon and mitigate greenhouses emission: a review [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 27(05): 681–686.]
- 孟军, 张伟明, 王绍斌, 等. 2011. 农林废弃物炭化还田技术的发展与前景 [J]. *沈阳农业大学学报*, 42(4): 387–392. [Meng J, Zhang W M, Wang S B, et al. 2011. Development and prospect of carbonization and returning technology of agro-forestry residue [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 42(4): 387–392.]
- 张晗芝. 2011. 生物炭对土壤肥力、作物生长及养分吸收的影响 [D]. 重庆: 西南大学. [Zhang H Z. 2011. Effects of biochar amendment on soil fertility, crop growth and nutrient uptake [D]. Chongqing: Southwest University.]
- 张千丰, 孟军, 刘居东, 等. 2013. 热解温度和时间对三种作物残体生物炭 pH 值及碳氮含量的影响 [J]. *生态学杂志*, 32(9): 2347–2353. [Zhang Q F, Meng J, Liu J D, et al. 2013. Effects of pyrolysis temperature and duration time on pH, carbon and nitrogen contents of biochars produced from three crop residues [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 32(9): 2347–2353.]
- 赵牧秋, 金凡莉, 孙照炜, 等. 2014. 制炭条件对生物炭碱性基团含量及酸性土壤改良效果的影响 [J]. *水土保持学报*, 28(4): 299–303. [Zhao M Q, Jin F L, Sun Z W, et al. 2014. Effects of pyrolysis condition on basic group of biochar and amelioration of acid soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 28(4): 299–303.]
- Cao X, Ma L, Cao B, et al. 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(9): 3285–3291.
- Chen X, Chen G, Chen L, et al. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 102(19): 8877–8884.
- Fellet G, Marchiol L, Delle Vedove G, et al. 2011. Application of biochar on mine tailings: effects and perspectives for land reclamation [J]. *Chemosphere*, 83(9): 1262–1267.
- Gaskin J W, Steiner C, Harris K, et al. 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. *Transactions of the ASABE*, 51(6): 2061–2069.
- Lehmann J. 2007. Bio-energy in the black [J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5(7): 381–387.
- Liesch A M, Weyers S L, Gaskin J W. 2010. Impact of two different biochars on earthworm growth and survival [J]. *Annals of environmental science*, 4(1): 1–9.
- Mbagwu J, Piccolo A. 1997. Effects of humic substances from oxidized coal on soil chemical properties and maize yield [C]// Drozd J, Gonet S S, Senesi N. The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection. IHSS, Polish Society of Humic Substances, Wroclaw, Poland, 921–925.
- Mohan D, Pittman Jr C U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review [J]. *Journal of Hazardous materials*, 142(1): 1–53.
- Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. 2009a. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil [J]. *Soil Science*, 174(2): 105–112.
- Novak J M, Lima I, Xing B, et al. 2009b. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand [J]. *Annals of Environmental Science*, 3(1): 195–206.
- Uchimiya M, Klasson K T, Wartelle L H, et al. 2011. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations [J]. *Chemosphere*, 82(10): 1431–1437.