

# 炭化温度对沙蒿生物炭形貌特征和化学性质的影响<sup>①</sup>

侯建伟, 索全文\*, 梁 桓, 韩雪琦, 刘长涛

(内蒙古农业大学生态环境学院, 呼和浩特 010018)

**摘要:** 沙蒿是半灌木典型沙生植物, 作为制炭物料具有其特殊性, 而炭化温度决定生物炭形貌特征和化学性质。通过无氧炭化法制备了不同温度( $300\sim900^{\circ}\text{C}$ )的沙蒿生物炭, 研究了炭化温度对沙蒿生物炭形貌特征、表面官能团种类、产率变化和有机组分含量的影响。结果表明: 生物炭孔径随着炭化温度的升高而增大,  $700^{\circ}\text{C}$ 以后生物炭结构有一定程度的破坏; 生物质炭化后  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{OH}$  和  $\text{C}=\text{O}$  逐渐消失; 生物炭产率随着炭化温度的升高而降低, 尤其是从  $300^{\circ}\text{C}$  升高至  $400^{\circ}\text{C}$  产率降低最为明显, 这与纤维素及半纤维素的分解有直接关系; 生物炭中有机组分的 C 元素含量增加, 由  $701.7\text{ g/kg}$  增加到  $899.3\text{ g/kg}$ , 增加了  $197.6\text{ g/kg}$ ; 而 H、O 和 N 元素含量则逐渐降低, 分别降低了  $21.4$ 、 $171.8$  和  $6.6\text{ g/kg}$ ; 生物炭中有机组分的原子比  $\text{H/C}$ 、 $\text{O/C}$  和  $(\text{N}+\text{O})/\text{C}$  都逐渐减小。总之, 生物质升温炭化过程中, 炭化温度与生物炭孔径及有机组分的 C 元素含量呈正相关关系而与生物炭产率、生物炭中有机组分的 H、O 和 N 元素含量呈负相关关系, 低温和中温炭化时生物炭保留原有的骨架结构, 而高温时对其有一定程度的破坏作用, 沙蒿生物质含有丰富的官能团, 升温裂解过程中多数官能团消失, 无机组分  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  得以保留, 此外, 生物质升温裂解是一个芳香性逐渐增强, 亲水性和极性逐渐减弱的过程。

**关键词:** 沙蒿; 生物炭; 表面结构; 官能团; 生物炭产率; 有机组分

中图分类号: S152.4

沙蒿是菊科蒿属(*Artemisia*)的一个半灌木类群, 是一种典型的沙生植物, 具有很强的抗寒、抗旱和耐沙埋等特性。沙蒿在其生境中经过漫长的自然选择成为建群种和优势种, 广泛地分布在半固定或固定的沙地, 是较好的固沙防风植物, 在生态保护和恢复中起到了非常重要的作用, 也是恶劣生境下的重要碳汇植物。沙蒿平茬或刈割可明显促进其生长, 增强它的生活能力, 平茬或刈割后的沙蒿可将其就地转化成为生物炭(biochar, 无氧条件下炭化的产物<sup>[1-3]</sup>)进行沙地封存。这一方面可以利用生物炭的稳定性实现碳汇的目的, 为减缓全球气候变化做出贡献; 另一方面可利用生物炭的多孔性、亲水性、吸附性等特性, 实现改善沙地生境效应的作用<sup>[4-5]</sup>。

生物炭的特性由原料和制备条件所决定。目前研究制备生物炭的原料主要包括阔叶树、牧草、树皮、作物残余物(如稻草、坚果壳和稻壳)、柳枝条、有机废物(如酒糟、甘蔗渣、橄榄废物、鸡粪、牛粪、剩余污泥和纸浆)等, 而对沙地特殊生境下的沙蒿作为制取生物炭材料的研究尚未见报道<sup>[6]</sup>。

近些年来, 因生物炭可充分发挥环境和农业效益而备受研究者的青睐, 而生物炭的含碳率高、孔隙结构丰富、比表面积大、理化性质稳定等固有的特点是生物炭还田改土<sup>[7-9]</sup>、提高农作物产量、缓释肥效<sup>[10-12]</sup>, 实现碳封存的重要结构基础。为此, 本试验以沙生植物沙蒿为材料, 研究炭化温度对沙蒿生物炭产率、表面特征、官能团、有机组分含量和有机组分中原子比的影响, 为沙蒿生物炭的制取和应用提供基本依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试材料为黑沙蒿, 取自内蒙古呼和浩特市托克托县沙地, 该沙地是库布齐沙地的东缘, 分布在托克托县的西南。将取回的沙蒿平铺于室外阳光下晒干后粉碎放入烘箱中  $65^{\circ}\text{C}$  烘至恒重(约 24 h), 然后放入干燥器中以备制取生物炭。

### 1.2 试验设计

炭化温度设  $300$ 、 $400$ 、 $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800$  和

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(31260502)资助。

\* 通讯作者(paul98@sina.com)

作者简介: 侯建伟(1986—), 男, 内蒙古通辽人, 博士研究生, 主要从事土壤肥力与植物营养研究。E-mail: hjw19860627@126.com

900℃ 7 个梯度 , 炭化时的升温速率为 150℃/h , 炭化时间为 1 h ; 每个处理均设 3 次重复。

### 1.3 生物炭的制备

炭化设备选用的是洛阳市西格马仪器制造有限公司生产的人工智能箱式电阻炉(SGM.VB8/10) , 该设备可进行升温速率、炭化时间和炭化温度的调控。称取烘干沙蒿 25.0 g , 在实验设计的条件下通过抽真空创造无氧环境制备生物炭。炭化结束后使其自然降温 , 备用。

### 1.4 测定项目及方法

**1.4.1 生物炭产率与元素组成** 通过测定制备后生物炭的质量(干基  $W_1$ )和制备前沙蒿质量(干基  $W_2$ ) , 按公式(1)计算生物炭产率 :

$$\text{生物炭产率}(\%) = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \quad (1)$$

全碳(C)、氢(H)和氮(N)采用 CHN 元素分析仪(德国 elementar , Vario Macro) 测定 , 有机组分的元素组成通过扣除灰分(直接灰化法)含量得到并最终计算为质量百分数 , 氧(O)元素含量采用差量法计算 , 样品平行测定 3 次 , 用平均值计算有机质组分的 H/C、O/C 和(O + N)/C 的原子比。

**1.4.2 热重分析** 用热重分析仪(德国耐驰 STA409pc) 对过 10 目筛的沙蒿生物质进行热重分析 , 样品用量 10.0 mg , 温度范围为 30~1 000℃、升温速度 2.5℃/min , 氮气氛围、流量为 120 ml/min ; 每次实验之前空载进行 , 标定仪器 , 确保测试的准确性 ; 由温度与样品质量绘制热重曲线(TG)。

**1.4.3 生物炭形貌特征** 生物炭形貌特征采用日本日立公司生产的 S-530 型扫描电镜进行扫描。

**1.4.4 红外光谱(FTIR)** 用傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS670 , 美国)测定沙蒿和不同条件下制备的生物炭的红外光谱图。测试条件 : 采用 KBr 压片制样 , 波数范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup> , 分辨率 2.0 cm<sup>-1</sup>。

### 1.5 数据分析

数据处理利用 SAS9.0 进行方差分析(ANOVA)和相关性分析(CORR) , Excel 计算数据置信区间及绘制图表 , 利用 Ominic8.2 和 Origin V8.0 进行红外谱图的处理与制作。

## 2 结果与分析

### 2.1 炭化温度对沙蒿生物炭形貌特征的影响

由不同炭化温度下沙蒿生物炭 200 倍的电镜扫描图片(图 1)可知 , 沙蒿生物质炭化后生物炭具有大量疏松的孔隙结构 , 且孔径随着炭化温度的升高而增大。在 300~600℃ 炭化后 , 原有主体结构均得到了完整保留且形成的碳架结构更为清晰、明显 ; 700℃ 以后原有主体结构均遭到不同程度的破坏 , 具体表现为 : 炭化温度达到 700℃ 时 , 髓部孔隙增大并开始外化破裂 ; 炭化温度达到 800℃ 时 , 韧皮部、木质部及髓呈簇状脱落 , 出现了比较大的孔隙但部分结构还可见到 ; 炭化温度达到 900℃ 时 , 生物炭的各种结构遭到严重破坏混成一片已分不出各自结构 , 且部分结构呈现块状脱落。一方面 , 可能是由于温度上升引起更多的挥发性产物析出 , 这些挥发性产物通过炭表面进

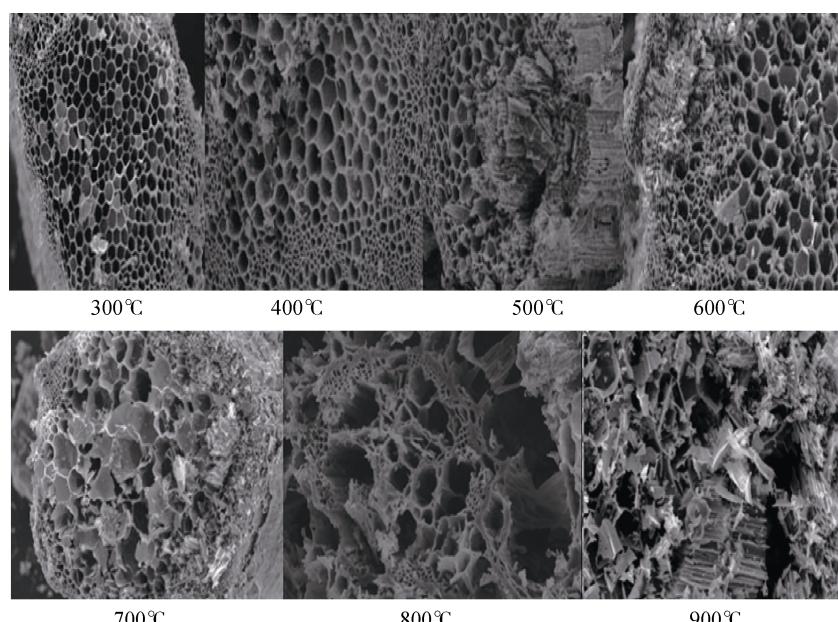


图 1 不同炭化温度下沙蒿生物炭形貌特征

Fig. 1 Morphology features of *Artemisia ordosica* biochar under different carbonization temperature

入到气相空间,此时的炭已经很难保持原来的骨架结构;另一方面,生物质升温裂解过程中骨架结构不断收缩、断裂,部分结构脱落无固定结构的粉末状物质增多,生物炭变得更加无序。

## 2.2 炭化温度对沙蒿生物炭化学性质的影响

**2.2.1 炭化温度对沙蒿生物炭表面官能团的影响** 由沙蒿生物炭的红外谱图(图 2)可知,沙蒿生物质含有丰富的官能团:3 000~3 665 cm<sup>-1</sup>宽吸收峰来自羟基(-OH)的伸缩振动,2 927 cm<sup>-1</sup>和2 856 cm<sup>-1</sup>处分别为脂肪性-CH<sub>2</sub>的不对称和对称伸缩振动峰,1 700~1 740 cm<sup>-1</sup>处吸收峰主要是羧酸的C=O伸缩振动吸收,1 613 cm<sup>-1</sup>处为芳环的C=C或C=O伸缩振动峰,1 440 cm<sup>-1</sup>和1 375 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别为木质素中的芳香性C=C和O-H振动,1 247 cm<sup>-1</sup>和1 040 cm<sup>-1</sup>处为纤维素或半纤维素的C-O-C振动吸收峰,466~1 081 cm<sup>-1</sup>为Si-O-Si的振动吸收峰。

不同特征吸收峰可以解析为不同基团振动。由图 2 可知,不同温度的生物炭有相同的分子结构特点。结合官能团红外光谱特征,进一步分析认为,在3 400 cm<sup>-1</sup>左右有宽吸收峰,表明生物炭有大量的-OH存在;在1 602 cm<sup>-1</sup>左右出现了芳环骨架或C=O的伸缩振动,表明生物炭表面存在芳环、酮类或醛类。由此,可推断生物炭结构可能是以芳环骨架为主,还可能含有芳香醚等官能团。

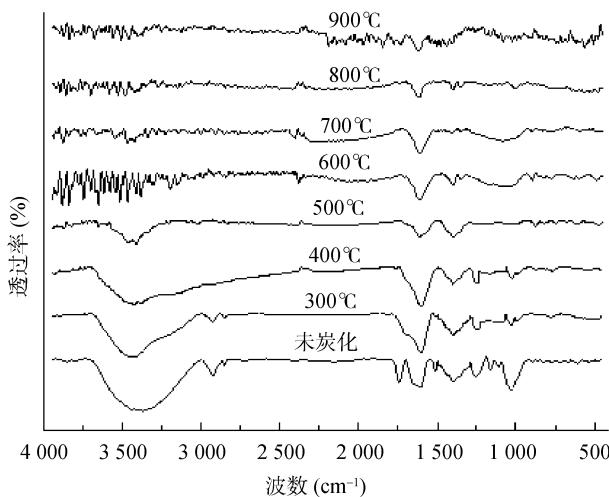


图 2 沙蒿生物质及不同炭化温度下生物炭的红外谱图

Fig. 2 FTIRs of *Artemisia ordosica* biomass and biochar under different carbonization temperature

由图 2 还可看出,不同炭化温度的生物炭所含官能团有一定的差异,同种官能团的振动形式也不同。300~500°C 炭化制取的生物炭不仅有-OH 的伸缩振动,还有-OH 面内变形和 C-O 或 C=O 的伸缩振动,这与郝蓉等<sup>[13]</sup>研究不一致,说明形成条件和物料可一

定程度地影响生物炭的结构性质。600~700°C 炭化制取的生物炭有面内变形和 C-O 或 C=O 的伸缩振动,800~900°C 炭化制取的生物炭并未出现-OH 的伸缩振动、面内变形和 C-O 或 C=O 伸缩振动。同时还可发现,不同炭化温度制取的生物炭吸收强度或峰面积也有差异,因此可推测官能团在整个生物炭分子组成上的含量不同。沙蒿主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。C-O-C 存在于半纤维素和纤维素主链上,C-O-C 的逆对称和对称伸缩振动频率分别在 1 247 cm<sup>-1</sup> 和 1 040 cm<sup>-1</sup>,但生物炭中 400°C 以后未见到其相关吸收峰,说明半纤维素和纤维素在炭化温度达到 400°C 以后 C-O-C 已经全部断裂。-COOH 的伸缩振动峰位于 1 820~1 648 cm<sup>-1</sup>,在生物炭中也未见其相关吸收峰,这是因为-COOH 的热稳定性较差,炭化时易产生化学反应变成水和气体。-CH<sub>3</sub> 的不对称和对称伸缩振动峰值分别位于 2 972~2 953 cm<sup>-1</sup> 和 2 882~2 862 cm<sup>-1</sup>,-CH<sub>2</sub> 的不对称和对称伸缩振动峰值分别位于 2 940~2 916 cm<sup>-1</sup> 和 2 863~2 843 cm<sup>-1</sup>,在 300°C 以后生物炭中同样未见其相关吸收峰,说明在炭化过程中也已热解消失,这与陈再明等<sup>[14]</sup>研究一致。

**2.2.2 炭化温度对沙蒿生物炭产率变化的影响** 炭化时间和升温速率一定时,炭化温度和生物炭得率高度负相关(相关系数为 -0.878 9\*\*),这与已有研究结果一致<sup>[15~16]</sup>,其中由 300°C 升高至 400°C 时降低最为明显,降低了 10.78%,而 400°C 以后炭产率缓慢降低(图 3)。

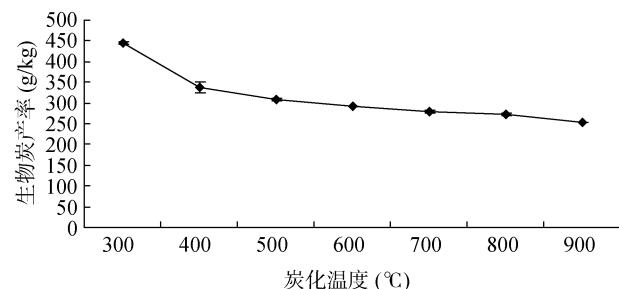


图 3 炭化温度对沙蒿生物炭产率的影响

Fig. 3 Effects of carbonization temperature on *Artemisia ordosica* biochar yield

对沙蒿生物质进行热重分析(图 4)可知,炭产率降低是由于随着温度的升高沙蒿生物质中可挥发和分解的组分在此过程中逐渐去除,在 33°C~100°C 和 200°C~400°C 两个升温阶段沙蒿失重最为显著,而 400°C 以后变得相对缓慢,其中 33°C~100°C 对应为样品失水所致;而 200°C~400°C 则是半纤维素(最大分解速率对应的裂解温度 300°C)和纤维素(最大分解速率对应的裂解温度 355°C)相继分解所致。400°C 以

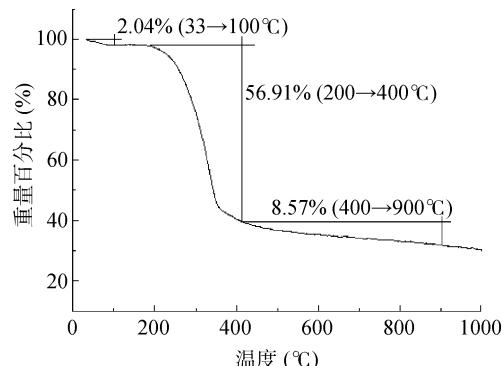


图 4  $\text{N}_2$  气氛下沙蒿生物质的热重分析  
Fig. 4 Thermo gravimetric analysis (TG) of *Artemisia sphaerocephala* Krasch biomass under  $\text{N}_2$  atmosphere

后生物质质量的损失主要来自于生物质木质素组分的分解，与半纤维素、纤维素不同，木质素的分解较难，其热解失重过程发生在整个升温过程，此失重过程与图 3 中炭产率的变化是一致的。

**2.2.3 炭化温度对沙蒿生物炭有机组分的影响** 无论炭化温度高低，生物炭中有机组分的碳元素含量均在 60% 以上，与已有研究结果<sup>[17~19]</sup>一致，且随炭化温度的升高而增加，由 300°C 的 701.7 g/kg 增加到 900°C 的 899.3 g/kg，增加了 197.6 g/kg，而 H、O 和 N 元素含量则逐渐降低，分别降低了 21.4、171.8 和 6.6 g/kg(表 1)。

表 1 不同炭化温度下沙蒿生物炭有机组分的元素组成和原子比  
Table 1 Elemental compositions and atomic ratios of biochar prepared under different carbonization temperature

指标	炭化温度(°C)						
	300	400	500	600	700	800	900
C(g/kg)	701.7 ± 4.4 G	774.4 ± 2.8 F	852.4 ± 0.9 E	879.7 ± 0.2 D	884.9 ± 0.1 C	894.7 ± 0.4 B	899.3 ± 0.2 A
H(g/kg)	40.0 ± 2.6 A	38.0 ± 1.5 AB	36.2 ± 0.1 B	29.3 ± 0.1 C	26.6 ± 0.1 D	23.2 ± 0.2 E	18.6 ± 0.1 F
O(g/kg)	245.3 ± 0.3 A	174.9 ± 0.7 B	98.9 ± 0.1 C	79.8 ± 0.0 D	78.4 ± 0.2 D	75.8 ± 0.2 E	73.4 ± 0.1 E
N(g/kg)	13.0 ± 0.1 A	12.8 ± 0.2 A	12.5 ± 0.2 B	11.2 ± 0.4 C	10.1 ± 0.2 C	8.6 ± 1.2 D	6.4 ± 1.3 E
H/C	0.68	0.59	0.51	0.40	0.36	0.31	0.25
O/C	0.26	0.17	0.09	0.07	0.07	0.06	0.06
(N + O)/C	0.28	0.18	0.10	0.08	0.08	0.07	0.07

注：同行不同大写字母表示不同温度间差异在  $P < 0.01$  水平极显著。

多重均值检验表明，当温度由 300°C 升至 900°C 时，各温度处理间的 C 元素含量均达到极显著差异水平( $P < 0.01$ )；H 元素含量除了 400°C 和 500°C 处理间无显著差异外，其他各处理间均达到极显著差异水平( $P < 0.01$ )；O 元素含量 300°C、400°C 和 500°C 之间及与其他各处理间均达到极显著差异水平( $P < 0.01$ )；N 元素含量只有 300°C 与 400°C 之间及 600°C 与 700°C 之间未达到显著差异水平，其他处理间均达到极显著差异水平( $P < 0.01$ )。相关性分析表明，炭化温度与生物炭的 C 元素含量相关系数为 0.894 2\*\*，二者之间存在高度正相关，而与 H、O 和 N 元素含量呈高度负相关关系，相关系数分别为 -0.981 3\*\*、-0.850 7\*\* 和 -0.935 4\*\*，表明沙蒿升温裂解过程是有机组分富碳、去极性官能团的过程。生物炭中有机组分的原子比 H/C、O/C 和(N + O)/C 反映生物炭样品的芳香性、亲水性和极性大小。由表 1 可得，炭化温度由 300°C 升到 900°C 生物炭的有机组分的原子比 H/C、O/C 和(N + O)/C 都逐渐减小，表明沙蒿的升温裂解是一个芳香性增强，亲水性和极性减弱的过程。

### 3 结论

(1) 炭化温度对生物炭形貌特征有一定的影响，

炭化温度越高生物炭孔径越大，且低温和中温均保留生物质本身的骨架结构，而高温对其结构有一定程度的破坏作用。

(2) 不同炭化温度的生物炭具有相同的化学结构，但所含官能团种类有所不同，同种官能团的振动形式也不同。生物质炭化后官能团会发生一定的变化，具体表现为 300°C 之前 C—O—C、—COOH、—CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>2</sub> 消失，300~900°C —OH 和 C—O 或 C=O 键逐渐消失，无机组分 Si—O—Si 得以保留。

(3) 炭化温度与生物炭产率呈负相关关系，300~400°C 生物炭产率降低较为明显，而 400°C 以后变得相对缓慢。

(4) 沙蒿生物炭的有机组分与炭化温度密切相关，并含有丰富的有机碳组分，随着炭化温度升高生物炭中有机组分的 C 元素含量增加，而 H、O 和 N 元素含量下降，生物炭的芳香性增强，亲水性和极性减弱。炭化温度达到 800°C 时 O/C 和(N + O)/C 达到定值，生物炭亲水性和极性不再变化。

### 参考文献：

- [1] Hayes MHB. Biochar and biofuels for a brighter future[J]. Nature, 2006, 443(7108): 144

- [2] Woods WI, Falcão NPS, Teixeira WG. Biochar trials aim to enrich soil for smallholders[J]. Nature, 2006, 443(7108): 144
- [3] Lehmann J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447(7141): 143–144
- [4] 张忠河, 林振衡, 付娅琦, 王宏海, 康全德, 尤希凤. 生物炭在农业上的应用[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(22): 11 880–11 882
- [5] 潘根兴, 林振衡, 李恋卿, 张阿凤, 郑金伟, 张旭辉. 试论我国农业和农村有机废弃物生物质碳产业化[J]. 中国农业科技导报, 2011, 13(1): 75–82
- [6] Wang HC, Feng LY, Cheng YG. Advances in biochar production from wastes and its applications[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(4): 907–914
- [7] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5): 472–476
- [8] 黄剑, 张庆忠, 杜章留, 王一丁. 施用生物炭对农田生态系统影响的研究进展[J]. 中国农业气象, 2012, 33(2): 232–239
- [9] 周桂玉, 窦森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤有效养分和腐殖质组成的影响[J]. 农业环境保护, 2011, 30(10): 2 075–2 080
- [10] 刘玉学. 生物质炭输入对土壤氮素流失及温室气体排放特性的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2011
- [11] 张文玲, 李桂花, 高卫东. 生物质炭对土壤性状和作物产量的影响[J]. 中国农学通报, 2009, 25 (17): 153–157
- [12] 马莉, 侯振安, 吕宁, 冶军, 茹思博, 梁银强. 生物炭对小麦生长和氮素平衡的影响[J]. 新疆农业科学, 2012, 49(4): 589–594
- [13] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳霞, 刘名茗. 不同温度对黑碳表面官能团的影响[J]. 生态环境, 2010, 19(3): 528–531
- [14] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 9–19
- [15] 杨海平, 陈汉平, 晏蓉, 王贤华, 张世红, 郑楚光. 温度对生物质固定床热解影响的研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(10): 1 152–1 157
- [16] 刘志坤, 叶黎佳. 生物质炭化材料制备及性能测试[J]. 生物质化学工程, 200741(5): 28–32
- [17] 游东海. 秸秆直接还田效果及秸秆热解制生物炭还田模拟研究[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2012
- [18] 何绪生, 耿增超, 余雕, 张保健, 高海英. 生物炭生产与农用的意义及国内外动态[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 1–7
- [19] 张旭东, 梁超, 诸葛玉平, 姜勇, 解宏图, 何红波, 王晶. 黑炭在土壤有机碳生物地球化学循环中的作用[J]. 土壤通报, 2003, 34(4): 349–355

## Effects of Carbonization Temperature on *Artemisia ordosica* Biochar Morphology and Chemical Properties

HOU Jian-wei, SUO Quan-yi\*, LIANG Huan, HAN Xue-qi, LIU Chang-tao

(College of Ecology and Environmental Science, Inner Mongolia Agriculture University, Hohhot 010018, China)

**Abstract:** As a typical psammophyte subshrub, *Artemisia ordosica* plays a particular role in making charcoal materials. However, the morphology and chemical properties of biochar mainly depend on carbonization temperature. In the present study, *Artemisia ordosica* biochar at a range of 300–900°C under anaerobic carbonization condition was prepared, and the effects of carbonization temperature on porosity, surface functional groups, biochar yield and organic components of the *Artemisia ordosica* biochar were investigated. The results indicated that the biochar porosity increased with the increase of temperature, biochar structure was damaged to some extent after 700°C; C—O—C, —COOH, —CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>, —OH and C=O gradually disappeared after carbonization; biochar yield decreased with the increase of temperature, particularly in 300–400 °C; the cellulose and semicellulose greatly decomposed with the increase of temperature within 300–400 °C; the carbon content in biochar increased from 701.7 g/kg to 899.3 g/kg, increased by 197.6 g/kg; however, the contents of hydrogen, oxygen and nitrogen decreased by 21.4 g/kg, 171.8 g/kg and 6.6 g/kg, respectively; H/C, O/C and (N+O)/C gradually reduced. In summary, when the biomass was heated and carbonized, carbonization temperature was positively related to biochar porosity and carbon contents of organic components, while was negatively correlated to biochar yield, hydrogen, oxygen and nitrogen content of biochar. The original biochar structure was preserved under low-moderate temperature. However, high temperature destroyed the biochar structure to a degree. *Artemisia ordosica* biomass contain plenty of functional group. The most of functional groups disappeared with the increase of the pyrolytic temperature and the composition of Si—O—Si was left. In addition, the biomass heating pyrolysis is a process which aromaticity is increased and hydrophilic and polarity are gradually decreased.

**Key words:** *Artemisia ordosica*, Biochar, Surface structure, Functional group, Biochar yield, Organic constituents