

不同温度生物炭酸化前后的表面特性及镉溶液吸附能力比较

简敏菲^{1, 2*}, 高凯芳¹, 余厚平², 杨研¹

1. 江西师范大学生命科学学院/江西省亚热带植物资源保护与利用重点实验室, 江西 南昌 330022;

2. 江西师范大学鄱阳湖湿地与流域研究教育部重点实验室, 江西 南昌 330022

摘要:以稻秆为原料, 在不同温度(300, 400, 500, 600, 700 °C)条件下采用限氧控温炭化制备生物炭, 用HCl和HF对其进行酸化处理, 利用傅立叶变换红外光谱仪、比表面积和孔径测定仪现代分析手段对生物炭酸化前后的表面官能团、比表面积、孔径等特性进行比较, 分析制备温度和生物炭表面特性之间的关系, 探究制备所需生物炭的最佳温度条件。通过生物炭酸化处理和镉吸附实验结果, 研究酸可溶矿物在生物炭吸附镉的贡献及制备温度对生物炭吸附镉能力的影响, 为生物炭吸附水体中重金属镉提供科学依据。傅里叶红外分析表明, 不同温度生物炭表面官能团存在一定的差异, 主要表现为随制备温度升高, 烷基基团缺失, 甲基-CH₃和亚甲基-CH₂逐渐消失, 形成了芳香环且芳香化程度增加。生物炭酸化后无机矿物SiO₂吸收峰逐渐消失, 官能团种类并没有发生变化, 不同官能团随制备温度变化规律仍与酸化前生物炭一致。表面积及孔径分析结果表明, 生物炭孔结构主要为中孔, 随着热解温度的升高, 比表面积和总孔容有所增大, 在600 °C达到最大; 平均孔径随着制备温度升高而变小。生物炭酸化处理可以显著增大生物炭比表面积, 总孔容也有所增加。生物炭酸化后充分去除了矿物质, 孔隙结构未发生变化, 孔结构仍为中孔, 微孔表面积减小。镉吸附实验表明生物炭对镉具有较强的吸附能力, 不同温度条件下镉吸附率均高于75%, 且随温度升高而上升。生物炭经酸化处理后, 镉吸附能力显著下降, 这说明生物炭中的酸可溶矿物质在镉溶液的吸附过程中有重要作用。

关键词: 稻秆生物炭; 酸化; 制备温度; 表面特性; 镉吸附能力

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2015.08.018

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906(2015)08-1375-06

引用格式: 简敏菲, 高凯芳, 余厚平, 杨研. 不同温度生物炭酸化前后的表面特性及镉溶液吸附能力比较[J]. 生态环境学报, 2015, 24(8): 1375-1380.

JIAN Minfei, GAO Kaifang, YU Houping, YANG Yan. Comparison of Surface Characteristics and Cadmium Solution Adsorption Capacity of Un-acidified or Acidified Bio-chars Prepared from Rice Straw under Different Temperatures [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(8): 1375-1380.

中国是世界秸秆第一大国, 粮食作物秸秆是我国主要的农作物秸秆, 2005年约占农作物秸秆的70.22%(毕于运等, 2010)。水稻秸秆是我国第一大作物秸秆, 主要分布在南方地区和东北地区。江西以农业为主, 粮食作物以水稻为主, 资源丰富但同时也产生稻秆等大量农业废弃物, 传统处理方式是在田间直接焚烧, 不仅增加温室气体, 而且未完全燃烧的颗粒也极易对大气环境造成严重影响, 秸秆焚烧也一度成为农业的公害。因此, 将水稻秸秆制备成生物炭, 不仅可以改善环境, 而且可以促进资源的合理利用, 变废为宝。

生物炭(biochar)是生物质在无氧环境条件下缓慢高温分解得到的富含碳的有机物质(Chan et

al., 2007; Chan et al., 2008)。制备生物炭的生物质材料种类繁多, 主要由木材和秸秆类, 还包括一些活性污泥、动物骨头及动物粪等废弃物(徐义亮, 2013)。可将各类生物质简单分为4种: 木质材料、草本植物、水生植物和粪质材料(McKendry, 2002)。

生物炭具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和丰富的表面官能团等等, 因此多应用于土壤改良和吸附重金属及有机污染物。原材料、制备温度、保温时间、升温速率等都会不同程度地影响生物炭的各种理化特性(程国淡等, 2013; 卢欢亮等, 2015)。近年来, 不同条件下制备的生物炭特性研究及其对土壤或底泥环境中各种污染物的吸附及富集作用的研究已成为热点, 如研究油菜籽饼热

基金项目: 国家自然科学基金项目(41461042); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ14242); 江西省亚热带植物资源保护与利用重点实验室开放基金项目(YRD201412)

作者简介: 简敏菲(1969年生), 女, 教授, 博士, 从事湿地生态环境评价与污染生态修复研究。E-mail: jianminfei0914@163.com

*通信作者。

收稿日期: 2015-06-15

解制备生物炭的特性(Ucar et al., 2008)、植物生物炭分子的动态结构(Keiluweit et al., 2010);酪蛋白制备的生物炭及其特性(Purevsuren et al., 2003)、生物炭对有机化合污染物(Cornelissen et al., 2005)、不同极性或非极性的芳香族有机污染(Chen et al., 2008)、有机磷(Chen et al., 2011)等各种环境污染物的吸附与富集等作用。

目前生物炭研究多集中在其理化特性、吸附特性、吸附机理等方面,对生物炭组成成分在吸附中作用的研究较少。因此本文以稻秆为原材料,在不同温度(300, 400, 500, 600, 700 °C)条件下采用限氧控温炭化法(Glaser et al., 2002)制备生物炭,利用比表面积和孔径测定仪,傅立叶变换红外光谱仪等现代分析手段对生物炭酸化前后的比表面积及孔径、表面官能团等特性进行比较分析,并通过盐酸或氢氟酸对其进行酸化处理和生物炭镉吸附实验,探究制备温度和酸化处理对生物炭的表面特性及镉吸附能力的影响,比较比表面积和酸可溶矿物对生物炭吸附能力的影响大小,进一步研究酸可溶矿物在生物炭镉吸附中的贡献,为生物炭吸附水体中重金属的应用提供合理的支持和依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 HF 。

主要仪器:美国 Varian 原子吸收光谱仪 AAS(AA240FS+240Z),比表面积和孔径测定仪 SA(BELSORP-mini II, 日本 BEL 公司),傅立叶变换红外光谱仪 IR(Nicolet 6700, 美国尼高利),台式高速离心机,马弗炉,水浴恒温振荡器,电热鼓风干燥箱,电子分析天平。

1.2 材料

水稻秸秆采自江西省南昌市郊区,水稻收割后取剩余秸秆。水稻秸秆用自来水和去离子水依次冲洗两遍,以除去表面残留的灰尘,去除杂质自然风干2 d后于烘箱中70 °C烘12 h,粉碎,过50目筛后装密封袋备用。

1.3 生物炭的制备

将稻秆置于100 mL陶瓷坩埚,压实盖上盖,在马弗炉内热解炭化。设置热解升温速率为15 °C·min⁻¹。热处理温度(HTT)分别为300、400、500、600、700 °C,保温时间均为3 h,冷却至室温,研磨,过100目筛孔,分别装入广口瓶中,并做好标记备用或待测。

1.4 生物炭酸化处理

部分备用的生物炭需采用酸化处理法(Chun et al., 2004)去除生物炭中的矿物质。不同温度条件下制备的生物炭5 g于50 mL离心管中,加入20 mL

1 mol·L⁻¹ HCl 和 20 mL 1 mol·L⁻¹ HF 振荡 6 h, 8 000 r·min⁻¹ 下离心 15 min, 弃上清液, 用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液 40 mL, 重复离心 4 次, 再加入 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液 20 mL 及 1 mol·L⁻¹ 的 HF 溶液 20 mL, 再重复离心 4 次, 过滤。酸化后的生物炭用超纯水洗至中性, 80 °C 烘干、装瓶密封、备用待测。

1.5 生物炭酸化前后的表征方法

1.5.1 红外光谱分析

采用傅立叶变换红外光谱仪测定生物炭的红外光谱。将过100目的生物炭烘干,与KBr按比例1:2000混合,在玛瑙研钵中磨匀,压片后测试。测试波数范围:400~4 000 cm⁻¹,扫描32次叠加,温度25 °C,相对湿度40%~45%,分辨率0.5 cm⁻¹。

1.5.2 比表面积及孔径分析

用于计算比表面积的模型一般有两种,Langmuir 模型和 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型。BET 模型适合于吸附等温线的一部分,适用的范围与吸附材料和吸附质的性质相关。一般情况下,适用范围为 P/P_0 小于 0.3, BET 模型已成为计算多孔材料比表面积常用的方法。本文比表面积测定选用 BET 法,公式为: $S=6.023 \times 10^{23} n_m \sigma$, 式中 S 为比表面积, n_m 为单层饱和吸附量, σ 为分子的截面积,若选择 N_2 作吸附质,则 $\sigma=1.62 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ 。孔径分布选用 BJH 模型, BJH 模型是目前使用历史最长,普遍被接受的孔径分布计算模型,用以评价吸附材料中孔分布情况(Lowell et al., 1991)。

采用比表面积及孔径分布仪(BELSORP-mini II)测定生物炭的比表面积及孔径分布,在液氮温度(77K)条件下,以液态氮为吸附介质,完成氮气吸附/脱附实验。测定前,所有的样品均在150 °C、真空条件下脱气2 h,以清除试样表面已经吸附的物质,99.999% N_2 为吸附质,液氮温度77 K,在饱和蒸汽压为1.036 0 bar, P/P_0 取点在0.05~0.35范围。

1.6 生物炭酸化前后的镉吸附能力测试方法

酸化处理前后的生物炭样品对镉溶液的吸附能力比较实验参照文献中的方法(徐义亮, 2013)。准确配制10 mg·L⁻¹ $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ 镉溶液作为比较酸化前后生物炭的镉吸附能力的吸附液, Cd^{2+} 实际浓度为4.92 mg·L⁻¹。准确称取0.02 g不同温度和酸化前后的生物炭各样品于50 mL离心管中,分别加入20 mL镉溶液,在120 r·min⁻¹、25 °C恒温条件下振荡48 h, 8 000 r·min⁻¹下离心15 min,收集滤液,利用原子吸收光谱法测定镉浓度,利用差减法计算生物炭对镉的吸附量。平行重复3次,同时做3组空白对照。

1.7 数据处理及分析方法

实验数据使用 SPSS 17.0 软件、Origin 8.0 软件

进行统计分析。采用 One-way ANOVA 单因素方差分析及多重比较 (LSD) 方法对数据进行差异显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 不同制备温度下未酸化生物炭红外光谱分析

以波数 σ (σ 范围 $4\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$) 为横坐标, 透光率 T (%) 为纵坐标, 绘制不同温度 (300、400、500、600、700 $^{\circ}\text{C}$) 下未酸化生物炭 (样品重复量 $n=5$) 的 FTIR 图谱, 如图 1 所示。由图 1 可知, 生物炭在 $3\,440$ 、 $2\,958$ 、 $2\,914$ 、 $2\,850$ 、 $1\,605$ 、 $1\,448$ 、 $1\,432$ 、 $1\,095$ 、和 775 cm^{-1} 等处均有较高的吸收峰, 表明生物炭表面含有不同种类的官能团如羟基、羧基、羰基等, 且不同温度制备下生物炭的表面官能团存在一定差异, 生物炭表面官能团总含量随制备温度的升高而减少。

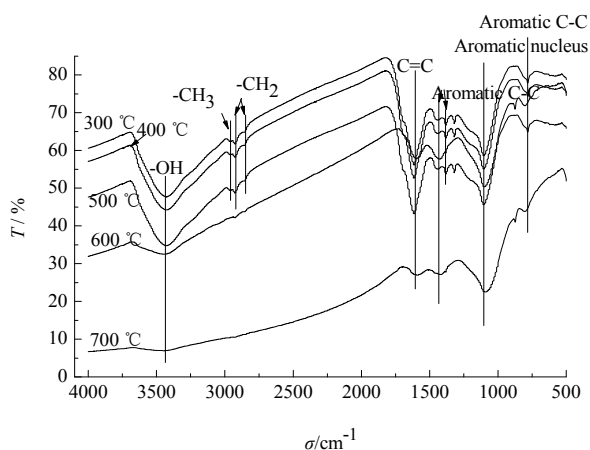


图 1 不同制备温度条件下稻秆生物炭红外光谱

Fig. 1 The FTIR spectrum chart of different biochars made from rice straw under different temperatures

波数 $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰为羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动 (潘萌娇等, 2014; 徐义亮, 2013), 羟基吸收峰随着制备温度的升高而逐渐减弱, 这说明温度升高羟基数量减少。这是由于随着温度升高结合水的脱离和氢键结合的羟基逐渐断裂。生物炭制备过程主要为水分蒸发、过渡、有机物分解和炭化 4 个过程, 水稻秸秆主要由半纤维素、纤维素、木质素等组成, 不同成分具有不同的裂解温度, 半纤维素在低温就可以裂解, 随着温度升高纤维素和木质素逐渐开始分解。 $1\,000\sim1\,200\text{ cm}^{-1}$ 为典型的取代芳环 C-H 吸收峰, 稻秆生物炭在 $1\,095\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰显著, 在 $1\,605\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环 C=C 的伸缩振动 (徐义亮, 2013; 潘萌娇等, 2014), $1\,448$ 和 $1\,432\text{ cm}^{-1}$ 为芳环 C-C 的伸缩振动 (罗亭, 2014), 均随着温度升高而减弱, 说明温度升高木质素大量分解, 芳环结构中的键在逐步发生断裂。

波数 775 cm^{-1} 处的吸收峰为芳环 C-H 弯曲振动 (潘萌娇等, 2014), 随制备温度升高吸收峰增强, 说明稻秆在热解制备生物炭过程中形成了芳香环且芳香化程度增加。波数 $2\,958$ 、 $2\,914$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 是甲基- CH_3 和亚甲基- CH_2 中 C-H 伸缩振动产生 (潘萌娇等, 2014; 徐义亮, 2013), 300、400 $^{\circ}\text{C}$ 生物炭存在烷烃 C-H 吸收峰, 而 500、600、700 $^{\circ}\text{C}$ 生物炭没有出现该吸收峰, 说明随着制备温度升高, 烷烃基团缺失, 甲基- CH_3 和亚甲基- CH_2 逐渐消失, 生物炭芳香性增强。生物炭表面官能团随制备温度变化规律与一些研究结果相似 (郝蓉等, 2010; 曹美珠等, 2014; 孙克静等, 2014; 孟李群等, 2014)。

2.2 不同制备温度下酸化稻秆生物炭红外光谱分析

不同温度下稻秆生物炭经酸化处理后, FTIR 图谱如图 2 所示, 横坐标波数 σ 范围为 $4\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$, 纵坐标为透光率 T (%), 样品重复量 $n=5$ 。经酸化处理后, 生物炭在 $3\,497$ 、 $2\,960$ 、 $2\,928$ 、 $2\,920$ 、 $1\,638$ 、 $1\,410$ 、 $1\,128$ 、 878 和 803 cm^{-1} 处仍有较高的吸收峰。这说明经酸化处理后生物炭官能团种类并没有发生明显变化, 且不同官能团变化规律仍与酸化前的生物炭一致。

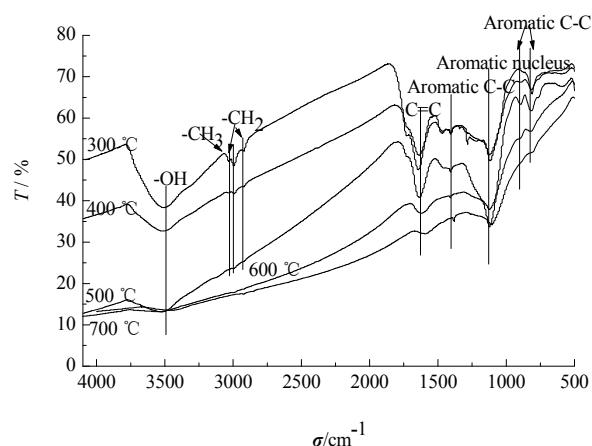


图 2 不同制备温度酸化后生物炭红外光谱图

Fig. 2 The FTIR spectrum chart of different acidified biochars made from rice straw under different temperatures

2.3 未酸化生物炭的比表面积及孔径分析

不同制备温度下未酸化生物炭 (样品重复量 $n=5$) 的比表面积和孔径结果见表 1。根据孔径大小, 固体表面的细孔可以分成 3 类: 微孔 $<2\text{ nm}$; 中孔 $2\sim50\text{ nm}$, 大孔孔径 $>50\text{ nm}$ (罗亭, 2014)。由表 1 可见, 生物炭平均孔径均大于 2 nm , 这说明稻秆生物炭孔结构主要为中孔, 且平均孔径随着温度升高而减小, 但在 600 $^{\circ}\text{C}$ 升温时平均孔径有所增加。

稻秆生物炭在 300 $^{\circ}\text{C}$ 到 500 $^{\circ}\text{C}$ 的比表面积和

表 1 不同温度下未酸化生物炭的比表面积和孔径

Table 1 Surface structure features of biochars made from rice straw under different temperatures

制备温度/ ℃	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
300	6.113	0.018	4.466	11.632
400	24.175	0.042	33.739	6.926
500	55.768	0.066	50.928	4.726
600	288.100	0.168	438.840	2.331
700	243.550	0.160	258.190	2.629

微孔体积缓慢增加, 500 ℃到 600 ℃时纤维素、半纤维素、木质素等大量分解, 挥发性物质的快速释放和气体产物的析出引起小孔的大量开放, 比表面积和微孔体积急剧增加。

300 ℃升至 600 ℃时, 生物炭比表面积从 6.11 m²·g⁻¹ 增加至 288.10 m²·g⁻¹, 约增加了 46 倍, 生物炭制备温度升至 700 ℃比表面积有所下降。本文结果与潘萌娇等 (2014) 用棉秆制备生物炭的比表面积变化规律相一致。当温度上升到 600 ℃, 微孔的数量随着挥发分物质的析出而显著增加, 导致孔体积和比表面积的增加。由于挥发分气泡的演变导致的结构次序以及微孔数量的减少和大孔数量的增加被认为是导致 700 ℃时比表面积减少的原因 (Glatzel et al., 2008)。随着温度升高, 稻秆生物炭总孔容、微孔表面积均呈增大的趋势, 但当温度达到 600 ℃时, 再继续升高温度则影响不大。这说明高温和低温都不利于生物炭比表面积的扩大, 600 ℃为制备 BET 比表面积最大的最佳温度。

2.4 酸化生物炭比表面积及孔径比较分析

不同温度下稻秆生物炭 (样品重复量 $n=5$) 经酸化处理后的比表面积和孔径结果见表 2。由表 2 可见, 酸化处理后的生物炭 BET 表面积、总孔容、微孔表面积和平均孔径随制备温度变化规律仍与酸化前一致。随着制备温度升高, 酸化处理后的生物炭平均孔径呈减小趋势, 孔结构未发生变化, 仍然为中孔。相比未酸化生物炭, 酸化生物炭比表面积极大增加, 其中 500 ℃生物炭酸化前后变化最大, 由 55.77 m²·g⁻¹ 升至 234.27 m²·g⁻¹, 比表面积增

表 2 不同温度下酸化生物炭的比表面积和孔径

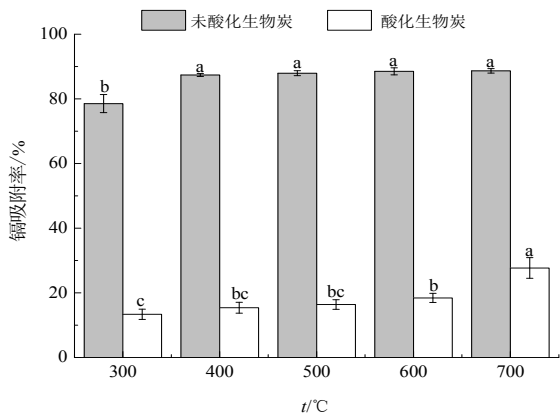
Table 2 Surface structure features of acidified biochars made from rice straw under different temperatures

制备温度/ ℃	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
300	11.653	0.019	3.543	9.381
400	34.895	0.052	8.701	4.867
500	234.270	0.158	24.151	2.705
600	296.910	0.183	23.490	2.269
700	381.480	0.228	30.217	2.385

加约 3.2 倍, 总孔容也有所增加。张鹏等 (2012) 700 ℃同等条件下用猪粪制备生物炭酸化后比表面积由酸化前的 32.6 增加至 218, 比表面积约增加了 6.7 倍。生物炭经酸化后孔隙结构未发生变化, BET 比表面积和总孔容增大, 微孔表面积减小, 微孔数量减少。

2.5 不同制备温度下生物炭酸化前后的镉吸附能力比较

不同制备温度下生物炭酸化前后的镉吸附率结果见图 3, 样品重复量均为 $n=10\times 3$ 。由图 3 可见, 未酸化生物炭和酸化生物炭镉吸附率均随制备温度升高而上升, 制备温度从 300 ℃升至 700 ℃, 两种不同处理生物炭的镉吸附率分别由 78.53% 和 13.37% 提高到 88.64% 和 27.68%。



图中不同小写字母为 0.05 水平上差异显著 $P<0.05$ (P 代表显著性水平)

图 3 不同制备温度生物炭酸化前后镉吸附率比较

Fig. 3 Comparison of Cadmium pollutants removal rate of unacidified or acidified biochars made from rice straw under different temperatures

未经酸化处理的稻秆生物炭对镉具有较高的吸附量, 不同制备温度条件下, 未酸化生物炭的镉吸附率均高于 75%, 这与戴静等 (2013) 用稻秆、木屑等原材料制备不同温度的生物炭对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性研究中结果一致。其中 300 和 400 ℃制备温度下, 未酸化生物炭的镉吸附率差异较显著, 当温度超过 400 ℃以上, 未酸化生物炭的镉吸附率呈略微上升的趋势, 镉吸附率基本稳定在 87%~89% 之间, 在 700 ℃镉吸附率达到最大为 88.64%。随着制备温度升高, 生物炭芳香化程度增加, 孔隙结构更加完善, 比表面积增大, 因此适当增加制备温度可以提高生物炭对镉溶液的吸附能力。

由于生物炭具有丰富的表面官能团和矿物, 对重金属具有较好的吸附作用。生物炭吸附镉溶液的

作用机理已有研究, 研究表明, 不同温度生物炭吸附重金属镉溶液的机理存在一定差异, 低温生物炭主要是-COOH、-OH 等表面官能团和重金属镉发生离子交换或表面络合作用从而吸附镉, 高温生物炭吸附镉溶液中的镉主要是生物炭中的矿物质和重金属离子的络合作用和沉淀作用。由图 3 可见, 生物炭经酸化处理后, 镉吸附率显著下降。300~700 °C 之间的 5 种温度下的酸化生物炭镉吸附率分别由酸化前的 78.53%、87.35%、87.92%、88.51% 和 88.64% 下降至 13.37%、15.41%、16.41%、18.43% 和 27.68%, 下降百分比分别为 82.98%、82.36%、81.34%、79.18% 和 68.77%。生物炭的比表面积大小和矿物质都是影响其吸附性的关键因素。这表明酸化处理虽然导致生物炭比表面积增加, 但同时也去除了矿物质, 相比比表面积, 酸可溶矿物质对生物炭吸附性能的影响更大, 在生物炭吸附中具有重要作用。因此要制备对镉溶液吸附能力较好的生物炭, 一方面可适当提高制备温度, 本文中 700 °C 为最佳制备温度, 另一方面还可增加生物炭中矿物质含量, 比如, 可利用矿物质含量高的原材料制备生物炭。

3 结论

(1) 傅里叶红外分析表明, 稻秆生物炭表面含有丰富的官能团, 如羟基、羧基、酯羰基、吡啶等, 不同温度生物炭表面官能团会有一定差异, 随制备温度升高, 烷烃基缺失, 甲基-CH₃ 和亚甲基-CH₂ 逐渐消失, 形成了芳香环且芳香化程度增加。稻秆生物炭酸化后无机矿物 SiO₂ 吸收峰消失, 官能团种类并没有发生变化, 不同官能团随制备温度变化规律仍与酸化前生物炭一致。

(2) 比表面积及孔径分析结果表明, 制备温度对生物炭的比表面积具有显著影响, 温度升高有利于生物炭孔隙结构的形成, 随着制备温度升高, 酸化前后的生物炭比表面积均增加, 600 °C 为稻秆生物炭最大比表面积的最佳制备温度。稻秆生物炭酸化前后孔结构不变, 主要为中孔。生物炭酸化处理后, 比表面积显著增大, 总孔容也有所增加, 微孔表面积减小, 微孔数量减少。因此可以通过适当提高制备温度获得较大比表面积的生物炭。

(3) 制备温度和酸可溶矿物质对生物炭吸附能力均有一定影响, 其中酸可溶矿物质的影响更显著。随制备温度的升高, 未酸化和酸化生物炭的镉吸附量均有所增加。未酸化稻秆生物炭对重金属镉具有较好的吸附效果, 不同温度条件下镉吸附率均高于 75%。经酸化处理后, 镉吸附率显著下降, 说明生物炭中的酸可溶矿物质在镉吸附过程中具有重要作用。因此可以提高制备温度和增加生物炭

矿物质含量来获取镉吸附能力较高的生物炭。综上所述, 稻秆生物炭对重金属镉具有良好的吸附能力, 可以用来吸附水体环境中的重金属镉, 改良水体环境。

参考文献:

- CHAN K Y, VAN ZWIETEN L, MESZAROS I, et al. 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 45(8): 629-634.
- CHAN K Y, VAN ZWIETEN L, MESZAROS I, et al. 2008. Using poultry litter biochars as soil amendments [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 46(5): 437-444.
- CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science and Technology*, 42(14): 5137-5143.
- CHEN B L, CHEN Z M, LV S F. 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 102(2): 716-723.
- CHUN Y, SHENG G Y, CHIOU C T, et al. 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. *Environmental Science and Technology*, 38(17): 4649-4655.
- CORNELISSEN G, GUSTAFSSON Ö, BUCHELI T D, et al. 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. *Environmental Science and Technology*, 39(18): 6881-6895.
- GLASER B, LEHMANN J, ZECH W. 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal- a review [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 35(4): 219-230.
- GLATZEL T, LITTERST C, CUPELLI C, et al. 2008. Computational fluid dynamics (CFD) software tools for microfluidic applications-a case study [J]. *Computers and Fluids*, 37(3): 218-235.
- KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science and Technology*, 44(4): 1247-1253.
- LOWELL S, SHIELDS J E, LOWELL SEYMOUR. 1991. *Powder Surface Area and Porosity* [M]. (Third Edition), New York: Springer: 119.
- MCKENDRY P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 83(1): 37-46.
- PUREVSUREN B, AVID B, TESCHE B, et al. 2003. A biochar from casein and its properties [J]. *Journal of Materials Science*, 38(11): 2347-2351.
- UCAR S, OZKAN A R. 2008. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake [J]. *Bioresource Technology*, 99(18): 8771-8776.
- 毕于运, 王亚静, 高春雨. 2010. 中国主要秸秆资源数量及其区域分布 [J]. *农机化研究*, (3): 1-7.
- 曹美珠, 潘丽萍, 张超兰, 等. 2014. 四种生物质炭的表面特性及其对水溶液中镉-阿特拉津的吸附性能研究[J]. *农业环境科学学报*, 33(12): 2350-2358.
- 程国淡, 黄清, 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.
- 戴静, 刘阳生. 2013. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附特性研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 49(6): 1075-1082.
- 郝蓉, 彭少麟, 宋艳敏, 等. 2010. 不同温度对黑碳表面官能团的影响[J]. *生态环境学报*, 19(3): 528-531.

卢欢亮, 叶向东, 汪永红, 等. 2015. 热解温度对污泥生物炭的表面特性及重金属安全性的影响[J]. 环境工程学报, 9(3): 1433-1439.

罗亨. 2014. 城镇有机垃圾热解生物炭理化性质研究[D]. 重庆: 重庆大学: 23-24.

孟李群, 张云鹏, 苏漳文, 等. 2014. 不同炭化温度下杉木生物炭产率及特性比较[J]. 福建林业科技, 41(2): 38-41.

潘萌娇, 孙皎, 贺强, 等. 2014. 热解终温和加热速率对棉秆热解生物炭

的影响研究[J]. 河北工业大学学报, 43(5): 60-66.

孙克静, 张海荣, 唐景春. 2014. 不同生物质原料水热生物炭特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 33(11): 2260-2265.

徐义亮. 2013. 生物炭的制备热力学特性及其对镉的吸附性能和机理[D]. 杭州: 浙江大学: 50-51.

张鹏, 武健羽, 李力, 等. 2012. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. 农业环境科学学报, 31(2): 416-421.

Comparison of Surface Characteristics and Cadmium Solution Adsorption Capacity of Un-acidified or Acidified Bio-chars Prepared from Rice Straw under Different Temperatures

JIAN Minfei^{1, 2*}, GAO Kaifang², YU Houping¹, YANG Yan¹

1. College of Life Science, Jiangxi Provincial Key Lab of Protection and Utilization of Subtropical Plant Resources, Nanchang 330022, China;

2. Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China

Abstract: In this paper, rice straw is used as the raw materials to be prepared for bio-chars by using oxygen limited cleavage methods under different pyrolysis temperatures included 300, 400, 500, 600, 700 °C. And different bio-chars are acidified with hydrochloric acid and hydrofluoric acid. All kinds of characteristic indexes included surface functional groups, BET specific surface area and pore diameters of the different un-acidified or acidified bio-chars are detected and analyzed by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), surface area and pore size analyzer and other modern analytical methods. For the sake of finding the best preparation temperature of the required bio-chars, we analyze the relationship between the preparation temperature and the surface properties of the bio-chars. In order to provide a scientific basis for bio-chars adsorption to the heavy metal pollution of cadmium in the water, we also study the contribution of the acid soluble minerals in bio-chars of cadmium adsorption and the influence of the preparation temperature to the ability of bio-char cadmium adsorption by using the results of bio-char acidification treatment and cadmium adsorption experiments. The results of FTIR indicate that there are some differences in the surface functional groups of the different bio-chars under different pyrolysis temperatures, which indicate that alkane deleted, methyl (-CH₃) and methylene (-CH₂) gradually disappeared, and aromatic nucleus formed and more aromatization increased by new aromatic compound with the increasing of pyrolysis temperature. In the different acidified bio-chars prepared from rice straw, the absorption peak of some inorganic minerals such as SiO₂ gradually disappeared. There is no significance difference in the surface functional groups between acidified bio-chars and un-acidified bio-chars, and the regularity of different functional groups changed along with temperature in the different acidified bio-chars is the same as that of the different un-acidified bio-chars. The results of the BET specific surface area measurement and pore size analysis show that the main pore structure of rice straw bio-chars are mainly mesopore, and the specific surface area and total pore volume increase and the mean pore size decrease with the rising of pyrolysis temperature, the BET specific surface area increase at the maximum value under the pyrolysis temperature of 600 °C. The BET specific surface and the total pore capacity in the rice straw bio-chars increase significantly after acidification. Acid soluble mineral in the bio-chars were removed, the pore structure did not change, are mainly mesopore but the micropore surface area decreased after acidification. The results of cadmium adsorption experiments show that all the bio-chars prepared from rice straw have high adsorption capacity and the cadmium adsorption rate of all the bio-chars prepared under different temperatures are above 75%, and the cadmium adsorption capacity of the bio-chars increase as temperature rising. But cadmium adsorption capacity of the acidified bio-chars decrease significantly. Acid soluble mineral in bio-chars may have an important influence on the adsorption of cadmium solution.

Key words: rice straw bio-chars; acidified treatment; prepared temperature; surface properties; cadmium adsorption capacity