

不同热解温度和升温速率下杨树枝条 生物质炭产率和理化性质分析

孙玲¹, 贾明云², 刘壮壮², 薛建辉^{1,2,①}, 于金平^{2,①}

[1. 南京林业大学生物与环境学院, 江苏 南京 210037;

2. 江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园) 江苏省植物资源研究与利用重点实验室, 江苏 南京 210014]

摘要: 以杨树(*Populus* sp.)枝条为原材料,研究不同热解温度和升温速率下制备的生物质炭产率和理化性质的变化。结果表明:热解温度对杨树枝条生物质炭的产率,灰分含量,pH值,电导率,C、N、H、K、Ca、Na和Mg含量以及C/H比均有极显著($P<0.01$)影响,升温速率对K、Ca和Mg含量以及C/H比有显著($P<0.05$)或极显著影响,二者的交互作用对灰分含量,pH值,电导率以及H、K、Ca、Na和Mg含量有显著或极显著影响。同一升温速率下,生物质炭产率随着热解温度的升高而降低,热解温度700℃条件下的生物质炭产率较热解温度300℃降低了68.93%~70.76%;生物质炭的灰分含量,pH值和电导率总体随着热解温度的升高而升高。同一升温速率下,随着热解温度的升高,生物质炭C含量升高,N含量先升高后降低,H含量降低。与热解温度300℃相比较,热解温度700℃条件下的生物质炭C含量的增幅在50%以上,H含量的降幅在80%以上,差异达显著水平。同一升温速率下,生物质炭的K、Ca、Na和Mg含量总体随着热解温度的升高而升高,且热解温度700℃条件下这4个元素含量较热解温度300℃显著升高。同一升温速率下,随着热解温度的升高,生物质炭表面层状结构逐渐明显,比表面积和总孔容总体呈增大的趋势,平均孔径、微孔面积和微孔体积的变化趋势存在差异。总体上看,生物质炭的表面官能团种类在不同热解温度和升温速率下基本相同;随着热解温度的升高,-CH₃和-CH₂等官能团数量减少,C=C数量增加,生物质炭稳定性增加;随着升温速率的增加,-OH数量增加,C/H比下降,生物质炭稳定性下降。综上所述,热解温度400℃、升温速率10℃·min⁻¹条件下制备的杨树枝条生物质炭呈弱碱性,C和N含量损失较少,较适合改良碱性土壤;热解温度500℃~700℃条件下制备的生物质炭pH值、灰分含量以及K和Na含量较高,更适合改良酸性土壤;热解温度600℃和700℃条件下制备的生物质炭比表面积较高,适合改良重金属和有机物污染的土壤。

关键词: 杨树; 枝条; 生物质炭; 热解温度; 升温速率; 产率; 理化性质

中图分类号: S792.11.08; TK61 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2023)03-0071-12

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2023.03.08

Analyses on yield and physicochemical properties of poplar branch biochars at different pyrolysis temperatures and heating rates SUN Ling¹, JIA Mingyun², LIU Zhuangzhuang², XUE Jianhui^{1,2,①}, YU Jinping^{2,①}

[1. College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Jiangsu Key Laboratory for the Research and Utilization of Plant Resources, Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences (Nanjing Botanical Garden Mem. Sun Yat-Sen), Nanjing 210014, China], *J. Plant Resour. & Environ.*, 2023, 32(3): 71-82, 91

Abstract: Taking branches of poplar (*Populus* sp.) as raw materials, changes of yield and physicochemical properties of biochars prepared at different pyrolysis temperatures and heating rates were

收稿日期: 2023-01-09

基金项目: 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金(BE2022306)

作者简介: 孙玲(1997—),女,安徽六安人,硕士研究生,主要从事环境生态学方面的研究。

①通信作者 E-mail: jhxue@cnbg.net; yujinping@cnbg.net

引用格式: 孙玲, 贾明云, 刘壮壮, 等. 不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭产率和理化性质分析[J]. 植物资源与环境学报, 2023, 32(3): 71-82, 91.

studied. The results show that pyrolysis temperatures have extremely significant ($P < 0.01$) effects on yield, ash content, pH value, electric conductivity, contents of C, N, H, K, Ca, Na and Mg, and C/H ratio of poplar branch biochars, heating rates have significant ($P < 0.05$) or extremely significant effects on contents of K, Ca and Mg and C/H ratio, and the interactions of pyrolysis temperatures and heating rates have significant or extremely significant effects on ash content, pH value, electric conductivity, and contents of H, K, Ca, Na and Mg. When at the same heating rate, biochar yield decreases with the increase of pyrolysis temperature, biochar yield at the pyrolysis temperature of 700 °C decreases by 68.93%–70.76% compared with that at the pyrolysis temperature of 300 °C; ash content, pH value, and electric conductivity of biochar increase with the increase of pyrolysis temperature in general. When at the same heating rate, C content in biochar increases, N content first increases and then decreases, and H content decreases with the increase of pyrolysis temperature. Compared with the pyrolysis temperature of 300 °C, the increment of C content and decrement of H content of biochar at the pyrolysis temperature of 700 °C are greater than 50% and 80% respectively, and the differences reach significant levels. When at the same heating rate, contents of K, Ca, Na and Mg of biochar increase with the increase of pyrolysis temperature in general, and contents of these four elements at the pyrolysis temperature of 700 °C all significantly increase compared with those at the pyrolysis temperature of 300 °C. When at the same heating rate, with the increase of pyrolysis temperature, the surface lamellar structure of biochar gradually becomes evident, specific surface area and total pore volume show a tendency to increase, and the variation tendencies of average pore width, micropore area, and micropore volume have differences. In general, the types of surface functional groups of biochar are basically the same at different pyrolysis temperatures and heating rates; with the increase of pyrolysis temperature, the number of functional groups such as $-CH_3$ and $-CH_2$ decreases, the number of $C=C$ increases, and the stability of biochar increases; with the increase of heating rate, the number of $-OH$ increases, and the C/H ratio decreases. Overall, the poplar branch biochar prepared at the pyrolysis temperature of 400 °C and heating rate of $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ is weakly alkaline, and its losses in contents of C and N are relatively less, which is suitable for remediating alkaline soil; pH values, ash contents, and contents of K and Na in biochars prepared at pyrolysis temperature of 500 °C–700 °C are relatively high, which are more suitable for remediating acid soil; specific surface areas of biochars prepared at pyrolysis temperature of 600 °C and 700 °C are relatively high, which are suitable for remediating heavy metal and organic matter contaminated soil.

Key words: poplar (*Populus* sp.); branch; biochar; pyrolysis temperature; heating rate; yield; physicochemical property

随着能源危机逐渐加剧,对可再生能源的开发非常迫切。目前,生物质材料已被公认为是一种潜力大、经济可行性强、具有多种社会和环境效益的可再生资源^[1]。生物质炭(biochar)作为一种重要的生物质材料,是指生物质原材料在无氧或缺氧条件下经高温热解氧化后形成的一种含碳量高、高度芳香化、性质稳定的多孔物质,是当前能源、环境和农业等领域研究的热点。生物质炭富含营养物质,可以增加土壤养分,促进作物生长,提高作物产量^[2-4]。Cheng等^[5]研究发现,在热解温度400 °C~700 °C下,由农业残留物产生的生物质炭抵消了每吨生物质200~470 kg CO₂当量的碳排放。生物质炭的添加还可减少土壤温室气体排放^[6-7],在实现固碳减排和农林业可持续发展领域有一定的应用前景。

不同原材料以及不同热解温度、升温速率和恒温

时间等条件均影响生物质炭理化性质^[8-12]。Zhang等^[9]的研究结果表明:不同的生物质原材料,如念珠异木麻黄[*Allocasuarina torulosa* (Aiton) L. A. S. Johnson]、蒙达利松(*Pinus radiata* D. Don)、甘蔗(*Saccharum officinarum* Linn.)和花生(*Arachis hypogaea* Linn.)壳,即使在相同热解条件下制备的生物质炭的理化性质也会存在差异。目前,生物质炭制备的原材料主要来自作物秸秆^[13]、稻壳^[14]、动物粪便^[15]和城市污泥^[16]等,而关于林木废弃物炭化利用的报道还较少。杨树(*Populus* spp.)作为中国传统的绿化和造林树种,生长迅速,木材资源丰富,采伐剩余物和木材加工剩余物产量巨大^[17],焚烧、填埋和堆肥等传统处理方法造成大量的资源浪费,且处理效率低、成本高,还可能造成二次污染。因此,探索高效、绿色、安全的杨树废弃物资源化利用方法非常迫切。

当前,将废弃物热解制备成生物质炭,是生物质资源化利用的一种新途径,不仅能有效处理杨树废弃物,还可减少对环境的污染,符合农林废弃物绿色、低碳处理和利用的发展方向。

热解温度对生物质炭产率、pH值、电导率、养分含量和比表面积等性质的影响较大。通常情况下,较高的热解温度会降低生物质炭产率^[11],但有利于增加生物质炭的稳定性及比表面积^[18-19]。Cross等^[18]的研究结果表明:与热解温度350℃相比,热解温度550℃下制备的生物质炭稳定性更高。徐亮等^[12]认为,生物质炭的表面官能团数量与热解温度显著相关,-CH₃和-CH₂等官能团随着热解温度的升高而减少,而芳香性C=C含量逐渐升高。升温速率同样影响生物质炭结构,Angin^[11]认为生物质炭比表面积随着升温速率的增加而减小,然而,Mohanty等^[20]认为生物质炭比表面积随着升温速率的增加而显著增加。恒温时间影响生物质炭产率,Zhang等^[21]报道了在相同的热解温度下,生物质炭产率随着恒温时间的增加而降低,而Peng等^[10]发现稻秆生物质炭的产率随着恒温时间的增加而升高,还有部分学者^[21-22]认为生物质炭制备过程中的恒温时间对生物质炭的性质没有显著影响。

本研究以杨树枝条为原材料制备生物质炭,选择制备生物质炭常用的热解温度(300℃~700℃)和慢速升温速率(10~50℃·min⁻¹)探究其对生物质炭产率和理化性质的影响,探索杨树枝条生物质炭制备工艺,为杨树生物质炭在土壤改良、环境修复和固碳减排等方面的应用提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试材料为美洲黑杨(*Populus deltoides* W. Bartram ex Marshall)和小叶杨(*P. simonii* Carr.)杂交F₁代群体,种植于江苏省句容市下蜀林场,于2021年冬季采集1~3年生修剪枝条,混合后自然风干,粉碎后过孔径1cm筛,密封备用。将上述样品于105℃烘干后过100目筛,其C、N、P和K含量分别为43.17、1.36、0.89和3.41g·kg⁻¹。

采用厌氧升温炭化法制备生物质炭,具体操作过程为:将自然风干的杨树枝条碎屑(含水率19.03%)装入铝罐,加盖密封后放入KSL-1200X马弗炉(合肥

科晶材料技术有限公司)中,分别以升温速率10、30和50℃·min⁻¹升温至300℃、400℃、500℃、600℃、700℃,保持1h,冷却至室温。将制备的生物质炭研磨后分别过40目筛(用于测定表面形貌)和100目筛(用于测定元素含量、比表面积及表面官能团),于105℃烘干24h,装入自封袋密封保存,用于后续指标测定。

1.2 方法

1.2.1 生物质炭产率、灰分含量、pH值和电导率测定 使用YH-M50002电子天平(精度0.01g,瑞安市英衡电器有限公司)称取50.00g自然风干的杨树枝条碎屑(m_1)装入铝罐,密封放入马弗炉中热解制备生物质炭,冷却后称量其质量(m_2)。生物质炭产率的计算公式为:生物质炭产率= $\frac{m_2}{m_1 \cdot (1-C_m)} \times 100\%$,其中, C_m 为自然风干的杨树枝条碎屑的含水率。重复测定6次。

参照GB/T 17664—1999中的方法测定生物质炭灰分含量,使用雷磁PHS-3E型pH计(上海雷磁科学仪器厂)测定生物质炭pH值,使用雷磁DDS-307型电导率仪(上海雷磁科学仪器厂)测定生物质炭电导率,其中,生物质炭与水的质量比为1:20。重复测定3次。

1.2.2 生物质炭元素含量测定 使用PE2400 II元素分析仪(美国PerkinElmer公司)测定生物质炭中C、N和H含量,使用iCAP 7400双通道电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Thermo Fisher公司)测定生物质炭中K、Ca、Na和Mg含量。重复测定3次。

1.2.3 生物质炭形貌特征分析 使用ASAP 2020全自动比表面积孔隙度分析仪(美国Micromeritics公司)测定生物质炭的比表面积、平均孔径、微孔面积、微孔体积和总孔容,通过BET和BJH模型法进行测算分析;使用Quanta 200环境扫描电子显微镜(美国FEI公司,1000倍)观察生物质炭的表面形貌;采用KBr固体压片法^[23],使用VERTEX 80V傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司)在波数400~4000cm⁻¹、分辨率1cm⁻¹条件下扫描生物质炭,对其表面官能团进行定性分析。

1.3 数据统计和分析

利用EXCEL 2010软件对数据进行汇总和整理,利用SPSS 20.0软件进行双因素方差分析(two-way ANOVA),采用Duncan's新复极差法($P < 0.05$)进行

多重比较,利用 Origin 9.0 软件绘图。

2 结果和分析

2.1 不同热解条件对杨树枝条生物质炭产率和灰分含量的影响

不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭产率和灰分含量的变化见表 1。双因素方差分析结果显示:热解温度对杨树枝条生物质炭的产率和灰分含量有极显著($P<0.01$)影响;升温速率对生物质炭的产率和灰分含量无显著($P>0.05$)影响;热解温度与升温速率的交互作用对生物质炭产率无显著影响,但对生物质炭灰分含量有显著($P<0.05$)影响。

由表 1 可见:同一升温速率下,杨树枝条生物质炭产率均随着热解温度的升高而降低,热解温度 300 °C、400 °C 和 500 °C 间的生物质炭产率存在显著差异,且显著高于热解温度 600 °C 和 700 °C;而热解温度 600 °C 和 700 °C 间的生物质炭产率差异不显著。热解温度 400 °C 和 600 °C 下,升温速率 30 和 50 °C · min⁻¹ 条件下的生物质炭产率总体显著高于升温速率 10 °C · min⁻¹;其他热解温度下,不同升温速率间的生物质炭产率差异不显著。热解温度 300 °C、升温速率 10 °C · min⁻¹ 条件下的生物质炭产率最高,达 89.39%。热解温度 700 °C 下,升温速率 10、30 和 50 °C · min⁻¹ 条件下的生物质炭产率分别较热解温度 300 °C 降低了 70.76%、70.24% 和 68.93%。

由表 1 还可见:同一升温速率下,杨树枝条生物质炭灰分含量均随着热解温度的升高而升高,热解温

度 300 °C、400 °C 和 500 °C 间的生物质炭灰分含量差异显著,且显著低于热解温度 700 °C;升温速率 10 和 30 °C · min⁻¹ 下,热解温度 600 °C 和 700 °C 间的生物质炭灰分含量差异不显著;升温速率 50 °C · min⁻¹ 下,热解温度 600 °C 和 700 °C 间的生物质炭灰分含量存在显著差异。除热解温度 400 °C 下,升温速率 50 °C · min⁻¹ 条件下的生物质炭灰分含量显著高于升温速率 10 和 30 °C · min⁻¹ 外,其他热解温度下的生物质炭灰分含量在不同升温速率间差异不显著。热解温度 700 °C 下,升温速率 10、30 和 50 °C · min⁻¹ 条件下的生物质炭灰分含量分别较热解温度 300 °C 提高了 135.55%、119.35% 和 124.42%。

2.2 不同热解条件对杨树枝条生物质炭 pH 值和电导率的影响

不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭 pH 值和电导率的变化见表 2。双因素方差分析结果显示:热解温度对杨树枝条生物质炭的 pH 值和电导率有极显著($P<0.01$)影响;升温速率对生物质炭的 pH 值和电导率无显著($P>0.05$)影响;热解温度与升温速率的交互作用对生物质炭的 pH 值和电导率分别有显著($P<0.05$)和极显著影响。

由表 2 可见:同一升温速率下,杨树枝条生物质炭 pH 值均随着热解温度的升高而升高,且不同热解温度间的生物质炭 pH 值总体差异显著。热解温度 400 °C 下,升温速率 30 和 50 °C · min⁻¹ 条件下的生物质炭 pH 值显著高于升温速率 10 °C · min⁻¹;热解温度 500 °C 下,升温速率 10 和 30 °C · min⁻¹ 条件下的生物质炭 pH 值显著高于升温速率 50 °C · min⁻¹;其

表 1 不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭产率和灰分含量的变化($\bar{x}\pm SD$)¹⁾

Table 1 Changes of yield and ash content in poplar branch biochars at different pyrolysis temperatures and heating rates ($\bar{x}\pm SD$)¹⁾

升温速率/(°C · min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭产率/% Yield of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
10	89.39±7.11Aa	41.00±1.61Bb	32.78±0.49Ca	26.62±0.74Db	26.14±0.86Da
30	85.90±5.21Aa	42.96±2.38Bab	33.17±0.97Ca	28.39±0.69Da	25.56±0.87Da
50	85.26±6.32Aa	46.15±5.28Ba	32.89±1.12Ca	28.37±0.58Da	26.49±0.88Da
升温速率/(°C · min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭灰分含量/% Ash content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
10	7.20±0.15Da	11.03±1.21Cb	13.91±0.94Ba	15.94±1.22Aa	16.96±0.17Aab
30	7.44±0.86Da	10.79±0.72Cb	14.50±0.54Ba	15.75±0.29Aa	16.32±0.49Aab
50	7.78±0.57Da	13.01±0.84Ca	14.15±0.33Ba	14.91±0.62Ba	17.46±0.75Aa

¹⁾ 同行中不同大写字母表示在同一升温速率下不同热解温度间差异显著($P<0.05$) Different uppercases in the same row indicate the significant ($P<0.05$) differences among different pyrolysis temperatures at the same heating rate; 同列中不同小写字母表示在同一热解温度下不同升温速率间差异显著($P<0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($P<0.05$) differences among different heating rates at the same pyrolysis temperature.

表2 不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭 pH 值和电导率的变化($\bar{X} \pm SD$)¹⁾Table 2 Changes of pH value and electric conductivity of poplar branch biochars at different pyrolysis temperatures and heating rates ($\bar{X} \pm SD$)¹⁾

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 pH 值 pH value of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	5.65±0.02Ea	7.13±0.10Db	8.83±0.02Ca	9.22±0.03Ba	9.72±0.04Aa
30	5.66±0.57Da	7.28±0.02Ca	8.73±0.13Ba	9.51±0.02Aa	9.80±0.03Aa
50	6.00±0.02Ea	7.28±0.03Da	8.31±0.05Cb	9.32±0.36Ba	9.75±0.09Aa
升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭电导率/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) Electric conductivity of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	0.44±0.01Dc	0.57±0.05Ca	0.63±0.03Ca	0.84±0.05Bab	0.94±0.02Aa
30	0.48±0.01Cb	0.61±0.01Ba	0.63±0.01Ba	0.90±0.04Aa	0.88±0.01Ab
50	0.55±0.01Da	0.60±0.01Ca	0.62±0.04Ca	0.82±0.01Bb	0.87±0.03Ab

¹⁾同行中不同大写字母表示在同一升温速率下不同热解温度间差异显著($P < 0.05$) Different uppercases in the same row indicate the significant ($P < 0.05$) differences among different pyrolysis temperatures at the same heating rate; 同列中不同小写字母表示在同一热解温度下不同升温速率间差异显著($P < 0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($P < 0.05$) differences among different heating rates at the same pyrolysis temperature.

他热解温度下,不同升温速率间的生物质炭 pH 值差异不显著。热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 下,不同升温速率条件下的生物质炭均呈酸性;热解温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 下,不同升温速率条件下的生物质炭均呈弱碱性;热解温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 下,不同升温速率条件下生物质炭的碱性较强。

由表 2 还可见:同一升温速率下,杨树枝条生物质炭电导率总体随着热解温度的升高而升高;热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下,同一升温速率条件下的生物质炭电导率显著低于热解温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$,其中,热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的生物质炭电导率显著低于热解温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$,而热解温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 间的生物质炭电导率差异不显著;升温速率 10 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,热解温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的生物质炭电导率显著低于热解温度 700 $^{\circ}\text{C}$,而升温速率 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,热解温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 间的生物质炭电导率差异不显著。升温速率 10、30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,热解温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的生物质炭电导率分别较热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 升高了 113.64%、83.33% 和 58.18%。热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 下,不同升温速率间的生物质炭电导率差异显著;热解温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 下,升温速率 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭电导率显著高于升温速率 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,而与升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 间差异不显著;热解温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 下,升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭电导率显著高于升温速率 30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,而升温速率 30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 间的生物质炭电导率差异不显著;热解

温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下,不同升温速率间的生物质炭电导率差异不显著。

2.3 不同热解条件对杨树枝条生物质炭元素组成的影响

不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭元素组成的变化见表 3。双因素方差分析结果显示:热解温度对生物质炭 C、N、H、K、Ca、Na 和 Mg 含量以及 C/H 比有极显著($P < 0.01$)影响;升温速率对生物质炭 C、N、H 和 Na 含量无显著($P > 0.05$)影响,对 C/H 比有显著($P < 0.05$)影响,对 K、Ca 和 Mg 含量有极显著影响;热解温度和升温速率的交互作用对生物质炭 K、Ca、Na 和 Mg 含量有极显著影响,对生物质炭 H 含量有显著影响,对 C 和 N 含量及 C/H 比无显著影响。

由表 3 可见:除热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 外,其他热解温度条件下的生物质炭 C 含量均在 60% 以上。同一升温速率下,生物质炭 C 含量随着热解温度的升高而升高;热解温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 间的生物质炭 C 含量差异不显著,但总体显著高于热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$,且热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 间的生物质炭 C 含量差异显著。升温速率 10、30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,与热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 相比较,热解温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的生物质 C 含量的增幅分别为 53.85%、50.25% 和 53.10%。热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 下,升温速率 30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭 C 含量显著高于升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;热解温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 下,不同升温速率间的生物质炭 C 含量差异显著;热解温度

500 ℃、600 ℃和700 ℃下,不同升温速率间的生物质炭 C 含量均差异不显著。

由表 3 还可见:同一升温速率下,生物质炭 N 含量随着热解温度的升高呈先升高后降低的变化趋势,在热解温度 400 ℃或 500 ℃时达到峰值,热解温度升至 700 ℃时最低,且显著低于其他热解温度。热解温度 300 ℃下,升温速率 10 和 30 ℃·min⁻¹条件下的生物质炭 N 含量显著高于升温速率 50 ℃·min⁻¹;热解温度 400 ℃下,升温速率 10 ℃·min⁻¹条件下的生物质炭 N 含量显著高于升温速率 30 和 50 ℃·min⁻¹;热解温度 300 ℃和 400 ℃下,升温速率 50 ℃·min⁻¹条件下的生物质炭 N 含量分别较升温速率 10 ℃·min⁻¹降低了 10.66%和 4.65%。热解温

度 500 ℃、600 ℃和 700 ℃下,不同升温速率间的生物质炭 N 含量均差异不显著。

由表 3 还可见:同一升温速率下,生物质炭 H 含量随着热解温度的升高而降低,且不同热解温度间均存在显著差异。升温速率 10、30 和 50 ℃·min⁻¹下,与热解温度 300 ℃相比较,热解温度 700 ℃条件下的生物质 H 含量的降幅分别为 83.12%、81.18%和 80.73%。热解温度 300 ℃、400 ℃和 600 ℃下,不同升温速率间的生物质炭 H 含量差异不显著;热解温度 500 ℃和 700 ℃下,生物质炭 H 含量随着升温速率的增加而升高,且在不同升温速率间存在显著差异。

由表 3 还可见:同一升温速率下,生物质炭 C/H

表 3 不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭元素组成的变化 ($\bar{x}\pm SD$)¹⁾

Table 3 Changes of element composition of poplar branch biochars at different pyrolysis temperatures and heating rates ($\bar{x}\pm SD$)¹⁾

升温速率/(℃·min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 C 含量/% C content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
10	49.45±0.46Db	67.26±0.09Ca	71.40±0.13Ba	74.26±0.80Aa	76.08±2.87Aa
30	50.35±0.36Da	65.94±0.33Cb	71.69±0.46Ba	75.53±2.08Aa	75.65±3.14Aa
50	50.92±0.07Da	64.78±0.47Cc	73.30±4.08Ba	74.99±0.85ABa	77.96±1.12Aa
升温速率/(℃·min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 N 含量/% N content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
10	1.22±0.02Ba	1.29±0.02Aa	1.27±0.01Aa	1.18±0.03Ca	0.97±0.02Da
30	1.20±0.01BCa	1.22±0.02ABb	1.24±0.03Aa	1.11±0.05Ca	0.91±0.04Da
50	1.09±0.03Bb	1.23±0.02Ab	1.24±0.04Aa	1.12±0.01Ba	0.92±0.04Ca
升温速率/(℃·min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 H 含量/% H content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
10	5.45±0.40Aa	3.68±0.10Ba	2.35±0.02Cc	1.68±0.08Da	0.92±0.01Eb
30	5.10±0.17Aa	3.73±0.06Ba	2.43±0.04Cb	1.77±0.05Da	0.96±0.03Eab
50	5.24±0.02Aa	3.84±0.12Ba	2.50±0.04Ca	1.76±0.03Da	1.01±0.04Ea
升温速率/(℃·min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 C/H 比 C/H ratio of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
10	9.11±0.69Ea	18.27±0.50Da	30.38±0.18Ca	44.25±1.63Ba	82.38±2.53Aa
30	9.88±0.31Ea	17.19±0.44Db	29.51±0.60Ca	42.76±1.21Ba	78.79±1.24Aa
50	9.71±0.03Ea	17.38±0.16Db	29.35±1.27Ca	42.61±0.41Ba	77.04±4.06Aa
升温速率/(℃·min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 K 含量/(g·kg ⁻¹) K content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
10	4.44±0.03Db	6.75±0.09Cc	9.82±0.14Ba	9.92±0.12Bb	11.35±0.26Aa
30	5.22±0.04Ea	7.20±0.01Db	9.36±0.07Ca	9.62±0.26Bb	11.20±0.16Aa
50	5.17±0.02Ea	7.72±0.02Da	9.43±0.38Ca	10.48±0.14Ba	11.11±0.12Aa
升温速率/(℃·min ⁻¹) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 Ca 含量/(g·kg ⁻¹) Ca content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
10	19.08±0.04Eb	20.46±0.18Dc	33.00±0.42Ba	30.53±0.33Cb	35.47±0.07Aa
30	23.96±0.33Ca	24.29±0.42Cb	30.25±0.01Bb	30.37±0.50Bb	34.91±0.01Ab
50	23.64±0.08Ca	29.76±0.60Ba	27.77±0.41Bc	34.58±0.51Aa	33.80±0.34Ac

续表3 Table 3 (Continued)

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 Na 含量/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) Na content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	0.33±0.01Db	0.40±0.01Cc	0.52±0.01Ba	0.63±0.02Aa	0.62±0.01Aa
30	0.37±0.01Da	0.45±0.01Cb	0.55±0.03Ba	0.55±0.01Bb	0.62±0.02Aa
50	0.37±0.01Da	0.50±0.01Ca	0.53±0.01Ba	0.59±0.03Aab	0.55±0.01ABb

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭 Mg 含量/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) Mg content in biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	1.35±0.01Dc	1.88±0.01Cc	2.68±0.03Ba	2.65±0.04Bb	3.10±0.02Aa
30	1.60±0.00Da	2.00±0.01Cb	2.51±0.10Bb	2.54±0.07Bc	3.11±0.06Aa
50	1.57±0.01Eb	2.27±0.01Da	2.50±0.08Cb	2.76±0.02Ba	3.01±0.01Ab

¹⁾同行中不同大写字母表示在同一升温速率下不同热解温度间差异显著 ($P < 0.05$) Different uppercases in the same row indicate the significant ($P < 0.05$) differences among different pyrolysis temperatures at the same heating rate; 同列中不同小写字母表示在同一热解温度下不同升温速率间差异显著 ($P < 0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($P < 0.05$) differences among different heating rates at the same pyrolysis temperature.

比随着热解温度的升高而增加,且不同热解温度间均存在显著差异。除热解温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 下,升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭 C/H 比显著高于升温速率 30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 外,其他热解温度条件下的生物质炭 C/H 比在不同升温速率间差异不显著。

由表 3 还可见:同一升温速率下,生物质炭的 K、Ca、Na 和 Mg 含量总体上随着热解温度的升高而升高。升温速率 10、30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,热解温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的生物质炭 K 和 Mg 含量达到最大值,相较于热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 的增幅分别为 155.63%、114.56%、114.89% 和 129.63%、94.38%、91.72%,差异均达显著水平。热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 下,升温速率由 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加至 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,生物质炭 K 含量的增幅分别为 16.44% 和 14.37%,生物质炭 Ca 含量的增幅分别为 23.90% 和 45.45%,生物质炭 Na 含量的增幅分别为 12.12% 和 25.00%,生物质炭 Mg 含量的增幅分别为 16.30% 和 20.74%,差异均达显著水平。热解温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 下,随着升温速率的增加,生物质炭中这 4 种元素含量的变化趋势各异。热解温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 下,升温速率由 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加至 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,生物质炭的 K、Ca、Na 和 Mg 含量的降幅分别为 2.11%、4.71%、11.29% 和 2.90%,且生物质炭的 Ca、Na 和 Mg 含量的降幅达显著水平。

2.4 不同热解条件对杨树枝条生物质炭比表面积和孔隙结构的影响

不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭比表面积和孔隙结构的变化分别见表 4。由表 4 可见:同一升温速率下,生物质炭比表面积和总孔容随着热解温度的升高总体呈增大的趋势。随着热解温

度的升高,升温速率 10 和 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭平均孔径总体呈先增大后减小的趋势,升温速率 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭平均孔径呈“减小—增大—减小”的趋势。热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 下,3 种升温速率条件下的生物质炭均未出现微孔结构。随着热解温度的升高,升温速率 10 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭微孔面积和微孔体积呈先增大后减

表 4 不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭比表面积和孔隙结构的变化¹⁾Table 4 Changes of specific surface area and pore structure of poplar branch biochars at different pyrolysis temperatures and heating rates¹⁾

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) Specific surface area of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	1.10	1.22	19.12	74.33	154.59
30	1.29	1.63	2.46	169.64	217.65
50	1.57	2.50	2.23	79.78	140.23

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭平均孔径/nm Average pore width of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	4.141	9.463	3.893	3.563	2.669
30	3.526	5.589	3.145	2.029	2.392
50	5.523	1.482	3.133	3.082	2.755

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭微孔面积/($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) Micropore area of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	—	2.02	2.98	172.17	103.75
30	—	0.01	3.24	146.54	158.18
50	—	1.11	2.60	129.08	82.26

续表4 Table 4 (Continued)

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭微孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) Micropore volume of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	—	0.001 3	0.001 5	0.091 2	0.055 1
30	—	0.000 0	0.001 6	0.071 3	0.083 9
50	—	0.000 6	0.001 4	0.061 0	0.043 9

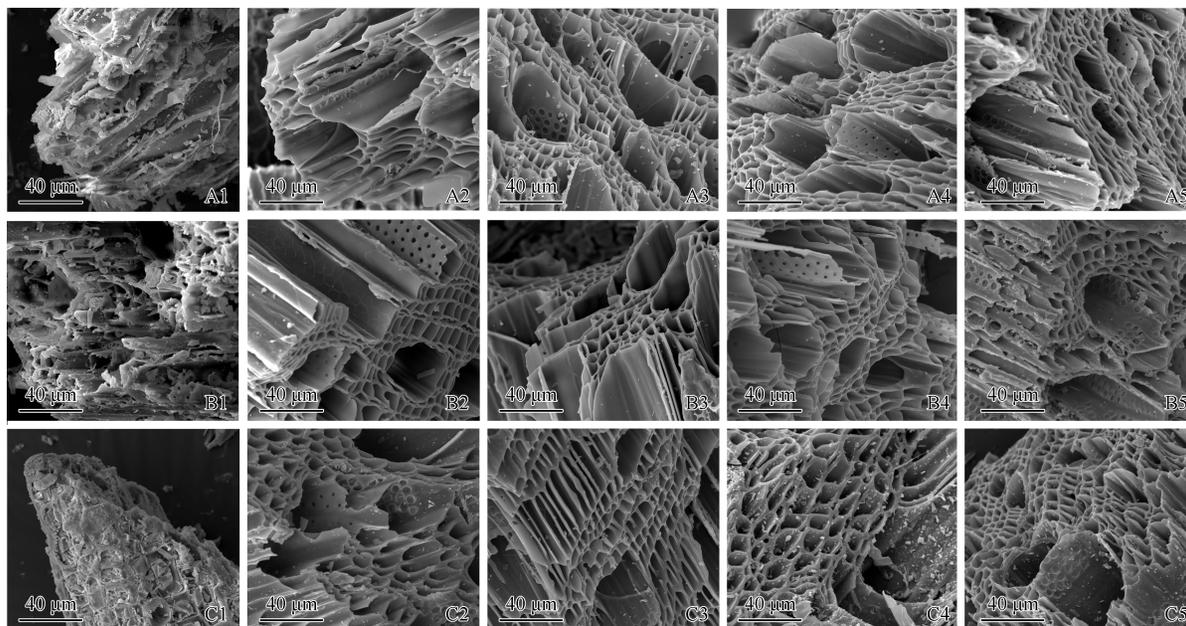
升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) Heating rate	不同热解温度下的生物质炭总孔容/($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) Total pore volume of biochar at different pyrolysis temperatures				
	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$
10	0.001	0.003	0.019	0.069	0.103
30	0.001	0.002	0.015	0.086	0.130
50	0.002	0.003	0.016	0.061	0.097

¹⁾—: 无数据 No datum.

小的趋势,在热解温度600 $^{\circ}\text{C}$ 下达到最大值;升温速率30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的生物质炭微孔面积和微孔体积呈逐渐增大的趋势。

2.5 不同热解条件对杨树枝条生物质炭表面形貌的影响

不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭的电镜扫描图见图1。由图1可见:杨树枝条生物质炭具有大量疏松的孔隙结构,且孔隙随着热解温度的升高而增大。热解温度300 $^{\circ}\text{C}$ 下,不同升温速率条件下的生物质炭表面粗糙,出现少量絮状物质,此时并未形成明显孔隙结构;热解温度400 $^{\circ}\text{C}$ 下,生物质炭表面絮状物质减少,具有一些层状结构;热解温度升高至500 $^{\circ}\text{C}$ 和600 $^{\circ}\text{C}$ 时,生物质炭层状结构明显,出



A, B, C: 分别为升温速率10、30和50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ Heating rate of 10, 30, and 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively; 1, 2, 3, 4, 5: 分别为热解温度300 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 和700 $^{\circ}\text{C}$ Pyrolysis temperature of 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$, and 700 $^{\circ}\text{C}$, respectively.

图1 不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron micrographs of poplar branch biochars at different pyrolysis temperatures and heating rates

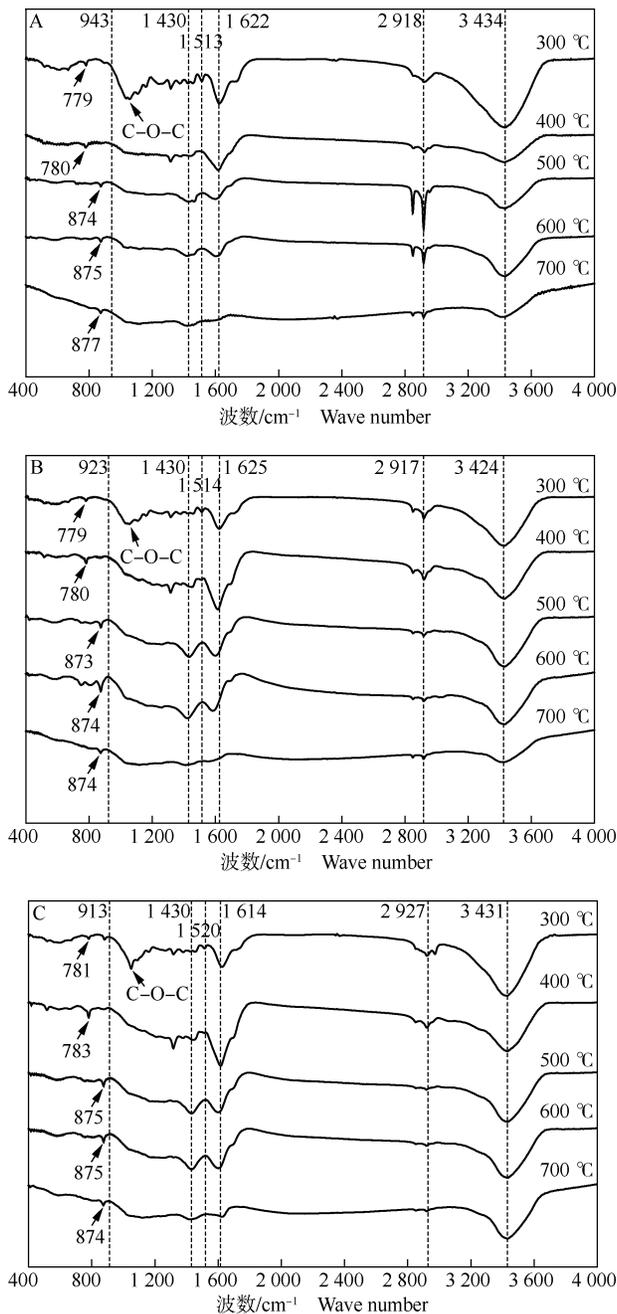
现蜂窝状孔隙,且表面有许多团聚的固体小颗粒;热解温度升高至700 $^{\circ}\text{C}$ 时,生物质炭较脆、易碎,表面孔隙部分坍塌,骨架结构被破坏。不同升温速率条件下的生物质炭表面形貌变化不明显。

2.6 不同热解条件对杨树枝条生物质炭表面官能团的影响

不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭傅里叶变换红外光谱图见图2。由图2可见:波数

700~900 cm^{-1} 之间的吸收峰表明单一环和多环化合物的存在,随着热解温度的升高,该吸收峰向波数增大的方向偏移。

波数1 000~1 300 cm^{-1} 之间的吸收峰一般由生物质炭中醇类、醚类、酯类和酚类的C-O伸缩振动导致。波数1 040 cm^{-1} 附近为纤维素或半纤维素的C-O-C吸收峰,仅热解温度300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的生物质炭明显出现该吸收峰,热解温度大于等于400 $^{\circ}\text{C}$ 时该



A, B, C: 分别为升温速率 10、30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ Heating rate of 10, 30, and 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively.

图2 不同热解温度和升温速率下杨树枝条生物质炭傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 Fourier transform infrared spectrum of poplar branch biochars at different pyrolysis temperatures and heating rates

吸收峰几乎不显示。热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 下,升温速率 10、30 和 50 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下 C-O-C 吸收峰对应的波数分别为 1 038、1 036 和 1 037 cm^{-1} 。

波数 1 400~1 750 cm^{-1} 之间吸收峰的出现表明生物质炭中形成了醛类、酯类和酮类等脂肪族以及难

降解的芳香族化合物。波数 1 430 cm^{-1} 左右的吸收峰对应苯环中 C=C 伸缩振动,热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 时未出现该吸收峰,而热解温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 及以上时出现该吸收峰;波数 1 600~1 750 cm^{-1} 对应羧基或羰基中 C=O 伸缩振动。波数 1 622 cm^{-1} 左右的吸收峰总体呈现出随着热解温度的升高而伸缩振动减弱的趋势。同一热解温度下,生物质炭脂肪族和芳香族化合物的吸收峰随着升温速率的增加总体增强。

不同热解条件下制备的 15 种生物质炭在波数 2 920 cm^{-1} 左右的吸收峰对应饱和烃基的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 对称或非对称伸缩振动;波数 3 200~3 500 cm^{-1} 出现明显的吸收峰,该吸收峰来自分子间氢键缔合的醇羟基或酚羟基的 $-\text{OH}$ 伸缩振动。 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动总体随着热解温度的升高明显减弱,说明热解温度过高会导致大量脂肪族、醇类和酚类物质的分解。在热解温度 500 $^{\circ}\text{C}$ ~700 $^{\circ}\text{C}$ 下,随着升温速率的增加,对应 $-\text{OH}$ 伸缩振动明显增强,而 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动相对减弱。

3 讨论和结论

3.1 热解条件对杨树枝条生物质炭产率及物理结构的影响

本研究中,同一升温速率下,随着热解温度的升高,杨树枝条生物质炭产率下降。热解温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,纤维素和半纤维素大量分解,挥发性物质大量减少,生物质炭产率下降幅度较大;热解温度升高至 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,纤维素、半纤维素和木质素已大量分解,剩余的为难分解有机物质,因此热解温度较高时 (600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$) 杨树枝条生物质炭产率变化不显著 ($P>0.05$)。叶协锋等^[24] 的研究结果显示生物质炭产率随着热解温度的升高逐渐降低,由 100 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 800 $^{\circ}\text{C}$,生物质炭产率由 89.6% 下降至 10.0%,与本研究结果一致。本研究中,双因素分析结果结果表明升温速率对生物质炭产率无显著影响,但不同热解温度下,生物质炭产率的变化趋势不一致。Ahmad 等^[25] 认为,升温速率对生物质炭产率影响较小;Zhao 等^[19] 也认为,同一热解温度下,升温速率与生物质炭产率无显著相关性。

生物质炭因其比表面积、总孔容和微孔面积大等特点而具有良好的吸附性能,可以将 N、P、K 等养分元素吸附固定在土壤表层,从而提高植物的养分利用

率。叶协锋等^[24]的研究结果表明:较高的热解温度(600 °C和700 °C)可以去除活性物质,形成更多相对较小的孔隙,增加生物质炭的总孔隙体积。热解温度过高(700 °C)时,维管束被破坏,固体基质收缩,导致生物质炭结构坍塌和破碎^[24,26],因此,虽然比表面积和总孔容增大,但微孔面积和微孔体积总体减小。本研究中,杨树枝条在热解温度较低(300 °C)时未热解完全,且未形成微孔结构,随着热解温度的升高,热解温度600 °C和700 °C条件下生物质炭比表面积与总孔容达到较高水平,且杨树枝条生物质炭相较于秸秆生物质炭具有更大的比表面积^[24,27]。如郭晓慧等^[27]的研究结果表明:小麦(*Triticum aestivum* Linn.) 秸秆生物质炭在600 °C下比表面积达到最大值,仅4.700 7 m² · g⁻¹。热解温度300 °C时,杨树枝条生物质炭表面具有熔融层,随着热解温度的升高,生物质炭熔融层逐渐消失,片状结构清晰,具有较高的孔隙度,可能是由于随着热解温度的升高,挥发性有机分子析出产生较大的内压,凝聚形成开链结构导致^[27]。

3.2 热解条件对杨树枝条生物质炭理化性质的影响

本研究中,同一升温速率下,杨树枝条生物质炭pH值和灰分含量随着热解温度的升高而升高,这与已有的研究结果^[9,28]一致。如丁思惠等^[29]的研究结果表明:热解温度300 °C、500 °C和700 °C条件下制备的杨树树皮、树枝和树叶以及秸秆生物质炭均呈碱性,且随着热解温度的升高,pH值、电导率和灰分含量增加。王宏燕等^[30]研究发现,随着热解温度的升高,水稻(*Oryza sativa* Linn.) 秸秆生物质炭电导率升高,玉米(*Zea mays* Linn.) 和大豆[*Glycine max* (Linn.) Merr.] 秸秆生物质炭电导率却逐渐降低。杨树枝条生物质炭pH值低于相同热解条件下秸秆生物质炭和大部分木质炭^[9,11,25,31-32],这可能是由于不同植物中养分元素种类及含量存在差异,从而导致生物质炭性质不同^[9]。

通常,热解温度较低时生物质炭表面有机阴离子含氧官能团(-COO-)数量较多,因此生物质炭中会含有酸性物质^[33],导致生物质炭pH值较低。随着热解温度的升高,纤维素和木质素受热分解,羧基和羟基等酸性官能团中较弱的氢键断裂,酸性官能团减少^[34],pH值逐渐升高。此外,随着热解温度的升高,生物质炭产率降低,其含有的矿质元素(Na、Ca和Mg等)和碳酸盐含量相对增加^[9,35],杨树枝条生物质炭中矿质元素的积累表现为灰分含量的增加,这也是热

解温度较高时生物质炭呈碱性的重要原因之一。本研究中,热解温度600 °C和700 °C条件下的生物质炭Na含量总体无显著增加,这与生物质炭pH值在热解温度600 °C和700 °C下趋于稳定相吻合。

C/H比是评估生物质炭产生芳香环结构的热化学变化程度的重要指标,较高的C/H比意味着较多的芳香环结构和较高的稳定性^[36]。随着热解温度的升高,杨树枝条生物质炭C含量升高,而H含量降低,C/H比显著($P < 0.05$)增加,说明较高的热解温度会使生物质炭中较稳定的C含量增加^[18,36],同时,-CH₃和-CH₂在热解温度700 °C时基本消失,形成了难降解的芳香族化合物,也表明生物质炭性质更加稳定^[23]。本研究中,除热解温度300 °C外,同一热解温度下,随着升温速率的增加,生物质炭-OH伸缩振动明显增强,同时较低升温速率(10 °C · min⁻¹)条件下的生物质炭C/H比较大,说明杨树枝条生物质炭在升温速率10 °C · min⁻¹条件下的芳香化程度和碳稳定性较高。已有研究结果^[37-38]表明:较低的升温速率更有利于芳香族结构的形成,提高生物质炭的稳定性;升温速率较高时,生物质细胞结构局部熔化和相变,结构复杂性降低,从而降低生物质炭稳定性。但低升温速率并不一定意味着生物质炭的稳定性更高,如Crombie等^[39]认为升温速率(5~100 °C · min⁻¹)对生物质炭稳定性没有显著影响。随着热解温度的升高,杨树枝条生物质炭N含量先升高后降低,并在热解温度400 °C或500 °C时达到最大值,这可能是由于低温热解阶段主要是羟基和支链断裂,使H元素以H₂、H₂O和CH₄等形式损失,从而造成H含量的降低,N元素损失较少,因此N含量出现相对增加的现象。

3.3 不同热解条件下杨树枝条生物质炭的应用前景

生物质炭可能通过改善盐渍土物理、化学和生物性质发挥重要作用^[40-41]。生物质炭的添加可以调节土壤pH值^[42],增加土壤阳离子交换容量(CEC)^[43],改良土壤的结构和性质,对提高土壤肥力有较好的效果^[42,44-46]。本研究中,杨树枝条在较高热解温度(500 °C及以上)条件下产生的生物质炭呈强碱性,且K和Na含量较高,这一特征适用于改良酸性土壤,提高土壤pH值,增加土壤养分。土壤盐碱程度一般用pH值、电导率和土壤交换性钠等指标衡量,生物质炭的碱性特征是制约其在盐碱土壤应用的主要障碍^[47]。在较低热解温度(300 °C)下制备的杨树枝条生物质炭呈酸性,但未产生明显的孔隙结构,未检出

微孔,在热解温度 400 °C 下制备的杨树枝条生物质炭呈弱碱性,其 C、N 和 K 含量总体显著 ($P < 0.05$) 高于热解温度 300 °C, Na 含量也显著升高,但其含量相对较低。因此,若杨树枝条生物质炭应用于改良碱性土壤,热解温度 400 °C、升温速率 10 °C · min⁻¹ 可能为最佳热解条件。

生物质炭具有较大的比表面积、表面负电荷和电荷密度,其对单位阳离子的吸附能力高于其他土壤有机质,而且其孔隙结构发达,对土壤中重金属和有机污染物的吸附能力较强^[48-49]。生物质炭的微孔可以为微生物提供生境,促进生物多样性^[50-52]。生物质炭表面的低分子量碳氢化合物不仅可作为土壤微生物的碳源^[53],还可以作为刺激或抑制微生物活动和植物生长的信号分子^[54]。本研究中,热解温度 600 °C 和 700 °C 条件下的杨树枝条生物质炭具有较大的比表面积、微孔面积和微孔体积,具有较强的吸附能力,该条件下制备的生物质炭更有利于改善土壤结构、提高地力水平、去除重金属和有机污染物等。热解温度 600 °C 和 700 °C 条件下的生物质炭脂肪族逐渐消失,而芳香族吸收峰增强,且 C 含量较高,生物质炭更稳定^[23],说明其在土壤中的稳定性也会增强^[55],有利于增加土壤有机质,更适用于土壤固碳。

3.4 结论

综上所述,随着热解温度的升高,杨树枝条生物质炭产率和 H 含量降低,灰分含量、pH 值、电导率以及 C 和 K 含量升高,N 含量先升高后降低,比表面积总体增大,表面官能团数量减少。热解温度 400 °C、升温速率 10 °C · min⁻¹ 条件下制备的杨树枝条生物质炭 pH 值呈弱碱性,C 和 N 含量损失较少,较适合改良碱性土壤;500 °C ~ 700 °C 条件下制备的生物质炭 pH 值、灰分含量以及 K 和 Na 含量较高,更适合改良酸性土壤;600 °C 和 700 °C 条件下制备的生物质炭比表面积较高,适用于改良重金属和有机物污染的土壤。基于杨树枝条生物质炭的理化性质,结合土壤改良和农业生产等的需要,可选择特定条件下制备的杨树枝条生物质炭直接施用或开发成不同种类的改良剂,其在农业和环境等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] BERTERO M, GOROSTEGUI H A, ORRABALIS C J, et al. Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses[J]. Fuel, 2014, 116: 409-414.
- [2] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion[J]. Energy and Environmental Science, 2019, 12: 1751-1779.
- [3] HOU Y R, YAN S N, HUANG G G, et al. Fabrication of N-doped carbons from waste bamboo shoot shell with high removal efficiency of organic dyes from water[J]. Bioresource Technology, 2020, 303: 122939.
- [4] CHABI N, BAGHDADI M, SANI A H, et al. Removal of tetracycline with aluminum boride carbide and boehmite particles decorated biochar derived from algae[J]. Bioresource Technology, 2020, 316: 123950.
- [5] CHENG F W, LUO H X, COLOSI L M. Slow pyrolysis as a platform for negative emissions technology: an integration of machine learning models, life cycle assessment, and economic analysis[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 223: 113258.
- [6] LIU Q, LIU B J, ZHANG Y H, et al. Can biochar alleviate soil compaction stress on wheat growth and mitigate soil N₂O emissions? [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2017, 104: 8-17.
- [7] FENG Y Z, XU Y P, YU Y C, et al. Mechanisms of biochar decreasing methane emission from Chinese paddy soils [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2012, 46: 80-88.
- [8] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material [J]. Chemical Reviews, 2015, 115: 12251-12285.
- [9] ZHANG H Z, CHEN C R, GRAY E M, et al. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy[J]. Biomass and Bioenergy, 2017, 105: 136-146.
- [10] 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 and Tillage Research, 2011, 112(2): 159-166.
- [11] ANGIN D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake [J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 593-597.
- [12] 徐亮,于晓娜,李雪利,等.不同热解温度制备的烟秆生物质炭理化特征分析[J].土壤通报,2021,52(1):75-81.
- [13] 梁桓,索全义,侯建伟,等.不同炭化温度下玉米秸秆和沙蒿生物炭的结构特征及化学特性[J].土壤,2015,47(5):886-891.
- [14] 汤家喜,李玉,朱永乐,等.生物炭与膨润土对辽西北风沙土理化性质的影响研究[J].干旱区资源与环境,2022,36(3):143-150.
- [15] 李尚真,张治宏,易晓辉,等.改性猪粪制生物炭活化过硫酸盐(PS)去除罗丹明 B [J].环境化学,2022,41(3):929-939.
- [16] ZANG T C, WANG H, LIU Y H, et al. Fe-doped biochar derived from waste sludge for degradation of rhodamine B via enhancing activation of peroxydisulfate [J]. Chemosphere, 2020, 261: 127616.
- [17] 方升佐.中国杨树人工林培育技术研究进展[J].应用生态学报,2008,19(10):2308-2316.
- [18] CROSS A, SOHI S P. A method for screening the relative long-

- term stability of biochar [J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, 5: 215–220.
- [19] ZHAO B, O'CONNOR D, ZHANG J L, et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 174: 977–987.
- [20] MOHANTY P, NANDA S, PANT K K, et al. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: effects of heating rate [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 485–493.
- [21] ZHANG J, LIU J, LIU R L. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 288–291.
- [22] ZORNOZA R, MORENO-BARRIGA F, ACOSTA J A, et al. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 122–130.
- [23] 郑庆福, 王永和, 孙月光, 等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的 FTIR 研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34 (4): 962–966.
- [24] 叶协锋, 周涵君, 于晓娜, 等. 热解温度对玉米秸秆炭产率及理化特性的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23 (5): 1268–1275.
- [25] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19–33.
- [26] LIU P, PTACEK C J, BLOWES D W, et al. Mechanisms of mercury removal by biochars produced from different feedstocks determined using X-ray absorption spectroscopy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 233–242.
- [27] 郭晓慧, 康 康, 王雅君, 等. 麦秸与木屑热解制备磁性生物炭基材料理化性质研究 [J]. *农业机械学报*, 2018, 49 (8): 293–300.
- [28] ONAY O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88: 523–531.
- [29] 丁思惠, 方升佐, 田野, 等. 不同热解温度下杨树各组分生物质炭的理化特性分析与评价 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2020, 44 (6): 193–200.
- [30] 王宏燕, 马晓伟, 郑 涵, 等. 温度梯度对秸秆炭化物质产率及特性的影响 [J]. *东北农业大学学报*, 2020, 51 (1): 65–72.
- [31] 徐 亮, 王豹祥, 汪 健, 等. 不同热解温度制备的水稻秸秆生物炭理化特性分析 [J]. *土壤通报*, 2020, 51 (1): 136–143.
- [32] 刘慧冉, 谢昶琰, 康亚龙, 等. 不同裂解温度对梨树枝条生物炭理化性质的影响 [J]. *南京农业大学学报*, 2019, 42 (5): 895–902.
- [33] 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.
- [34] KHAN M A, KHAN S, DING X D, et al. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on soils with different water conditions (upland and saturated) [J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 1120–1126.
- [35] CAO X D, HARRIS W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 5222–5228.
- [36] 汤嘉雯, 陈金焕, 王凯男, 等. 加拿大一枝黄花生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及机理 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38 (6): 1339–1348.
- [37] CALVELO PEREIRA R, KAAL J, CAMPS ARBESTAIN M, et al. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42: 1331–1342.
- [38] CETIN E, MOGHTADERI B, GUPTA R, et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars [J]. *Fuel*, 2004, 83: 2139–2150.
- [39] CROMBIE K, MAŠEK O, CROSS A, et al. Biochar-synergies and trade-offs between soil enhancing properties and C sequestration potential [J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2015, 7: 1161–1175.
- [40] LIU S L, HOU X Y, YANG M, et al. Factors driving the relationships between vegetation and soil properties in the Yellow River Delta, China [J]. *Catena*, 2018, 165: 279–285.
- [41] LUO X X, LIU G C, XIA Y, et al. Use of biochar-compost to improve properties and productivity of the degraded coastal soil in the Yellow River Delta, China [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17: 780–789.
- [42] 孙嘉曼, 卜晓莉, 吴永波, 等. 喀斯特山地石灰土施用生物炭对刺槐幼苗生长和土壤特性的影响 [J]. *生态学杂志*, 2016, 35 (12): 3250–3257.
- [43] MUNERA-ECHEVERRI J L, MARTINSEN V, STRAND L T, et al. Cation exchange capacity of biochar: an urgent method modification [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 190–197.
- [44] LANG T, JENSEN A D, JENSEN P A. Retention of organic elements during solid fuel pyrolysis with emphasis on the peculiar behavior of nitrogen [J]. *Energy and Fuels*, 2005, 19: 1631–1643.
- [45] 时正伦, 郭雅倩, 周之栋, 等. 生物炭基肥与平茬措施对喀斯特土壤养分含量及刺槐幼苗热能的影响 [J]. *植物资源与环境学报*, 2019, 28 (2): 71–78.
- [46] 周惠民, 李 畅, 何丽斯, 等. 生物质炭对杜鹃花生长及城市绿地土壤环境的影响 [J]. *江苏农业科学*, 2023, 51 (5): 172–178.
- [47] ENDERS A, HANLEY K, WHITMAN T, et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 644–653.

- (Suppl. 1): 19-33.
- [15] 吕丽莎,蔡宏宇,杨永,等. 中国裸子植物的物种多样性格局及其影响因子[J]. 生物多样性, 2018, 26(11): 1133-1146.
- [16] NIGRIS S, D'APICE G, MOSCHIN S, et al. Fleshy structures associated with ovule protection and seed dispersal in gymnosperms: a systematic and evolutionary overview [J]. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 2021, 40(4): 285-302.
- [17] KERKHOFF A J, MORIARTY P E, WEISER M D. The latitudinal species richness gradient in New World woody angiosperms is consistent with the tropical conservatism hypothesis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(22): 8125-8130.
- [18] CLARKE A, GASTON K J. Climate, energy and diversity [J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2006, 273(1599): 2257-2266.
- [19] CHEN D D, LIAO J B, BEARUP D, et al. Habitat heterogeneity mediates effects of individual variation on spatial species coexistence [J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2020, 287(1919): 24-36.
- [20] 雷启义,周江菊. 黔东南原生态民族文化对植物多样性的影响 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2009, 34(5): 88-92.
- [21] 夏吉成,胡平,王建旭,等. 贵州省铜仁汞矿区汞污染特征研究[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(1): 231-238.
- [22] 陈龙,安明态,任娇娇,等. 贵州北盘江石漠化区植物群落物种多样性及主要乔木种间联结性[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2020, 42(5): 80-94.
- [23] 程东亚,李旭东,杨江州. 西南山地流域NDVI变化特征及降水敏感性:以贵州沅江流域为例[J]. 生态学报, 2020, 40(4): 1161-1174.
- [24] 刘帆,操瑜,王伟,等. 乌江梯级水库水陆交错区湿地植物群落分布格局及多样性初探[J]. 地球与环境, 2019, 47(6): 760-767.
- [25] 王学权,龙启德. 贵州独山都柳江源湿地自然保护区功能分区研究[J]. 内蒙古林业调查设计, 2015, 38(3): 85-87.
- [26] KALA C P, RATAJC P. High altitude biodiversity of the Alps and the Himalayas: ethnobotany, plant distribution and conservation perspective [J]. *Biodiversity and Conservation*, 2012, 21(4): 1115-1126.
- [27] 刘秉儒. 生物多样性的海拔分布格局研究及进展 [J]. 生态环境学报, 2021, 30(2): 438-444.
- [28] 兰斯安,宋敏,曾馥平,等. 木论喀斯特森林木本植物多样性垂直格局[J]. 生态学报, 2016, 36(22): 7374-7383.
- [29] ZHAO L S, HOU R. Human causes of soil loss in rural karst environments: a case study of Guizhou, China [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 3225.
- [30] 万军. 贵州省喀斯特地区土地退化与生态重建研究进展 [J]. 地球科学进展, 2003, 18(3): 447-453.
- [31] 文伟,杨焱冰,安明态,等. 贵州佛顶山国家级自然保护区重点保护植物优先序列研究 [J]. 中国野生植物资源, 2021, 40(7): 84-89.
- [32] 王加国,李晓芳,安明态,等. 雷公山濒危植物台湾杉群落主要乔木树种种间联结性研究 [J]. 西北林学院学报, 2015, 30(4): 78-83.
- [33] 林泽信,李茂,李鹤,等. 贵州印江洋溪自然保护区伯乐树群落研究 [J]. 种子, 2018, 37(11): 59-63.
- [34] 叶超,刘锋,安明态,等. 贵州野生兰科植物就地保护现状及保护空缺分析 [J]. 广西植物, 2022, 42(2): 240-246.

(责任编辑:张明霞)

(上接第82页 Continued from page 82)

- [48] LIANG B, LEHMANN J, SOLOMON D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70: 1173-1719.
- [49] 来张汇,吴山,李涵,等. 不同热解温度的秸秆源生物炭对Cd(II)吸附机理 [J]. 南昌大学学报(理科版), 2022, 46(4): 446-453.
- [50] WARNOCK D D, LEHMANN J, KUYPER T W, et al. Mycorrhizal responses to biochar in soil-concepts and mechanisms [J]. *Plant and Soil*, 2007, 300: 9-20.
- [51] GOROVTSOV A V, MINKINA T M, MANDZHEVA S S, et al. The mechanisms of biochar interactions with microorganisms in soil [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42: 2495-2518.
- [52] 曹茜斐,谢军祥,常尧枫,等. 生物质炭对氮转化过程及其功能微生物影响研究进展 [J]. 江苏农业学报, 2022, 38(2): 558-566.
- [53] FARRELL M, KUHN T K, MACDONALD L M, et al. Microbial utilisation of biochar-derived carbon [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 465: 288-297.
- [54] GRABER E R, HAREL Y M, KOLTON M, et al. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media [J]. *Plant and Soil*, 2010, 337: 481-496.
- [55] NAN H Y, YANG F, ZHAO L, et al. Interaction of inherent minerals with carbon during biomass pyrolysis weakens biochar carbon sequestration potential [J]. *Acc Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7: 1591-1599.

(责任编辑:张明霞)