

# 不同老化方法对生物炭表面特征及镉吸附能力的影响

李一凡<sup>1</sup>, 郭嘉朋<sup>1</sup>, 黄洁<sup>1</sup>, 汪翔宇<sup>1</sup>, 赵会薇<sup>2</sup>, 苏世鸣<sup>3</sup>, 谷佳林<sup>4</sup>, 刘微<sup>1\*</sup>

(1. 河北大学, 保定 071002; 2. 河北省科技创新服务中心, 石家庄 050051; 3. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所 农业农村部农业环境重点实验室, 北京 100081; 4. 北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所, 北京 100097)

**摘要:**为明确不同自然环境过程(氧化还原、降雨、光照)对生物炭的老化作用及其对重金属吸附能力的影响, 该研究以不同温度(200、500 ℃)和气氛(O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>)下热解的小麦秸秆生物炭为研究对象, 采用化学氧化、干湿交替、紫外光照氧化 3 种人工老化方法模拟生物炭在自然环境中的老化过程, 并分析老化作用对生物炭理化性质及镉(Cd)吸附能力的影响。结果表明:与初始生物炭相比, 老化作用使生物炭表面破碎, 孔隙结构增多, 提高了生物炭比表面积。干湿交替老化使低温生物炭的比表面积增大 0.85 倍, 而经过化学氧化后的低温生物炭、高温生物炭比表面积分别增大 8.81、0.37 倍。老化过程使生物炭的官能团种类减少, 且含氧官能团数量发生不同程度的变化, 其中化学氧化使羧基、内酯基等含氧官能团增多, 而干湿交替及紫外光照老化主要引起含氧官能团数量的减少。此外, 热重分析结果表明化学氧化使低温生物炭热稳定性降低, 经过不同方式老化后的高温生物炭热稳定性均增强。化学氧化、紫外光照、干湿交替 3 种老化处理均可提高低温类和高温类生物炭的吸附能力, Cd<sup>2+</sup>吸附量分别提高 498.95%~799.36%、436.10%~768.43%、35.53%~128.10%。因此, 生物炭实际应用时需综合考虑其环境过程、特性变化以及目标污染物种类, 以促进生物炭环境应用的长远发展。

**关键词:**生物炭; 重金属; 老化; 表面特征; 镉

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202211116

中图分类号: X505

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)-11-0238-07

李一凡, 郭嘉朋, 黄洁, 等. 不同老化方法对生物炭表面特征及镉吸附能力的影响[J]. 农业工程学报, 2023, 39(11):

238-244. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202211116 <http://www.tcsae.org>

LI Yifan, GUO Jiapeng, HUANG Jie, et al. Effects of aging methods on surface characteristics and cadmium adsorption in biochar[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(11): 238-244.

(in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202211116 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

生物炭是由生物质材料在完全或部分缺氧条件下, 经过一定温度热解产生的难溶且稳定的富碳固体材料<sup>[1]</sup>。生物炭表面含有丰富的含氧活性官能团、多孔结构、阳离子交换量、芳香性结构等使其对重金属具有较好的固持作用, 进而在重金属污染环境修复中具有良好的应用前景<sup>[2-5]</sup>。热解温度对生物炭表面特征及吸附重金属离子的性能有重要影响<sup>[6-7]</sup>, 实际生产中生物炭热解制备方法有慢速热解法、快速热解法、气化法, 目前较常用的生产模式为采用氮气做保护气的高温慢速热解法, 但制备过程中保持高温热解(400~900 ℃)需消耗大量电力、燃气等能源且易产生温室气体, 存在成本高、产率低等问题<sup>[8]</sup>, 在一定程度上限制了生物炭的推广与应用。因此, 为了弥补高温热解技术的不足, 低温限氧(200~400 ℃)热解制炭技术在节能减排的市场需求下应运而生。因热解过程中气体、温度等反应参数影响生物炭的表面结构及性能, 与结构稳定、孔隙大、芳香性

强<sup>[9]</sup>的高温生物炭相比, 低温生物炭产率更高、结构复杂、具有更多的酸性基团, 能为阳离子污染物提供更多的活性离子吸附位点<sup>[10]</sup>, 可弥补高温生物炭生产能耗大、碱性强、活性基团少<sup>[11]</sup>等不足, 被逐渐应用到重金属稳定和修复领域。

生物炭的环境应用过程会伴随着氧化作用、温度和湿度差异、光照等因素变化, 导致比表面积、官能团含量、表面结构等发生改变, 并逐渐稳定, 即为老化。虽然原位监测可以为生物炭在自然环境中的时间演化提供直接证据, 然而由于生物炭在环境中自然老化是一个长期过程, 无法短时间预期其效果和化学特征变化。因此, 采用人工模拟老化的方法代替自然老化, 从而缩短研究时间, 预测生物炭在自然环境关键因素影响下几百年至数千年老化后的特性, 为生物炭的长期环境应用提供参考。人工老化方法包括物理老化(冻融、干湿循环)、化学老化(化学氧化、有机酸诱导老化、光催化氧化)和生物老化(堆肥和厌氧发酵)。不同老化过程会引起生物炭对污染物吸附量的变化<sup>[12-13]</sup>, WANG 等<sup>[14]</sup>发现用过氧化氢氧化玉米秸秆生物炭后, 由于表面络合作用使生物炭对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的吸附量增加; MENG 等<sup>[15]</sup>发现稻草生物炭经过干湿交替和冻融循环处理后对 Cd 的吸附量增加。多项研究均说明了老化过程的复杂性, 且单一的人工老化方法只能为生物炭特性的变化提供有限的理论支撑, 缺少不同老化方式的影响及差异对比, 因此须综合比较多种人工老化技术对生物炭性能的影响。而

收稿日期: 2022-11-12 修订日期: 2023-05-24

基金项目: 国家重点研发计划项目子课题(2016YFD0801003); 河北省重点研发计划项目(22327301D)

作者简介: 李一凡, 研究方向为生物炭特征及其土壤增碳效应。Email: fanafan1997@163.com

\*通信作者: 刘微, 教授, 博士生导师, 研究方向为土壤污染防治及修复研究。Email: auhlw80@126.com

且,关于老化所引起的生物炭特性变化研究常以相似制备条件下获得的生物炭为研究对象,对不同制备条件下所获得的生物炭老化特征变化及其对金属阳离子的吸附性能影响尚未见明确分析。

基于此,本文以不同温度(200℃、500℃)、不同气氛(O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>)制备的小麦秸秆生物炭为研究对象,以重金属Cd<sup>2+</sup>为目标吸附离子,应用化学氧化、干湿交替、紫外光照3种老化方法代表自然界中最常见的氧气分子、降雨、光照对生物炭进行老化处理,模拟其在自然环境中经历的环境老化过程,通过扫描电镜(scanning electron micrograph, SEM)、比表面积分析(specific surface area analysis, SSA)、傅里叶红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、热重分析(thermogravimetric analysis, TG)等方法对老化生物炭的理化性质及重金属吸附能力变化进行详细解析,以阐明不同老化处理对两种生物炭表面结构、官能团含量、热稳定性和重金属吸附能力的影响,为推演自然环境中生物炭的老化作用对重金属稳定性的贡献及生物炭在自然环境中的长期应用提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭的制备

200℃的小麦秸秆生物炭制备以小麦秸秆为原料,自然晾干并粉碎后装进自制旋转炉内,在200 mL/min的普通氧气流量下,用3×300 W红外石英管加热至200℃,恒温持续3 h后停止加热,降温后关闭通气装置自然冷却至室温,获得低温生物炭。

500℃的小麦秸秆生物炭以小麦秸秆为原料,晾干、粉碎后装填到马弗炉中进行压实、充入氮气作为保护气后闭合设备,红外石英管加热至500℃热解6 h后降至室温取出,获得高温生物炭。

本文中所有生物炭均过60目(0.25 mm)筛,保证所有处理生物炭颗粒均匀一致。

### 1.2 生物炭老化方法

#### 1.2.1 生物炭氧化老化

称取一定量的低温生物炭、高温生物炭置于锥形瓶中,按照固液比1:10加入15%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液,80℃水浴加热6 h后将样品离心、过滤并用超纯水洗涤2~3次。于105℃下烘干、研磨过60目(0.25 mm)筛后获得氧化老化低温生物炭、氧化老化高温生物炭。

#### 1.2.2 生物炭干湿交替老化

将低温生物炭、高温生物炭在25℃饱和水状态下培养10 h,于105℃快速烘干2 h,进一步在25℃下干燥器内放置12 h后对干燥样品重新补充去离子水至初始饱和状态,记为1轮干湿交替,历时24 h。干湿交替过程在恒温培养箱25℃下进行,保持相同的培养条件。14轮(历时14 d)干湿交替结束后取样<sup>[16]</sup>,研磨过筛后获得干湿交替老化低温生物炭、干湿交替老化高温生物炭。

#### 1.2.3 生物炭紫外光照老化

将低温生物炭、高温生物炭均匀平铺于玻璃培养皿中,放置于紫外灯管下(功率40 W、波长340 nm、辐照范围0.99 W/m<sup>2</sup>)10 cm处进行光氧化老化,每天采取光照12 h黑暗12 h的间歇式光照,老化培养环境条件

为25℃,湿度60%,辐照20 d后<sup>[16]</sup>取样并干燥后获得紫外光照老化低温生物炭、紫外光照老化高温生物炭。

### 1.3 生物炭对Cd<sup>2+</sup>吸附试验

称取0.03 g过筛的生物炭样品于50 mL聚乙烯离心管中,加入30 mL浓度为224 mg/L的氯化镉溶液于上述离心管。在180 r/min、25℃震荡24 h后以4 000 r/min的转速离心10 min后过滤,使用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中剩余Cd<sup>2+</sup>浓度计算生物炭对Cd<sup>2+</sup>的单位吸附量。生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附量采用质量平衡方程进行计算:

$$q = [(C_0 - C_t)V]/m \quad (1)$$

式中 $q$ 为生物炭单位吸附量,mg/g; $C_0$ 和 $C_t$ 分别为吸附前及吸附24 h后溶液中Cd<sup>2+</sup>的质量浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,L; $m$ 为生物炭用量,g。

### 1.4 生物炭的表征

利用扫描电镜(荷兰飞纳,Phenom Pro)观察生物炭表面形貌特征变化;利用比表面积及孔隙测定仪(中国金埃谱,V-Sorb 2800P)测定生物炭比表面积和孔隙结构;利用傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞,Nicolet iS10)扫描并分析生物炭表面官能团,扫描范围为500~4 000 cm<sup>-1</sup>;利用pH计(上海梅特勒-托利多,FE20)测定生物炭浸提液pH值;利用自动电位滴定仪(上海雷磁,ZDJ-4B)测定生物炭表面酸碱基团含量;利用原子吸收分光光度计(日本岛津,AA-6 880)测定吸附后滤液中Cd<sup>2+</sup>离子浓度。

### 1.5 数据统计与分析

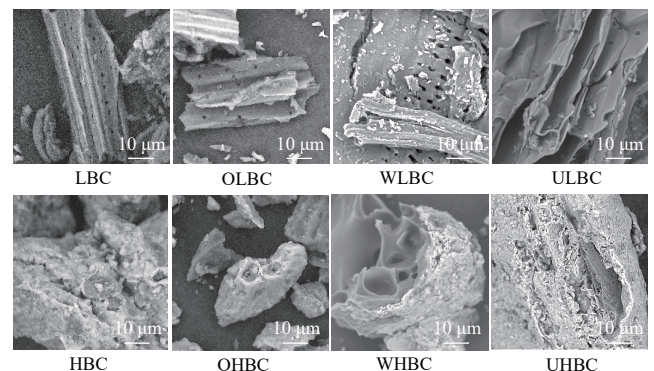
使用Microsoft Excel 2019和OMNIC 8软件进行数据处理和统计分析,利用SPSS 25软件进行显著性分析,利用Origin 2021完成图表绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 生物炭老化特征分析

#### 2.1.1 扫描电镜(SEM)分析

生物炭老化前后的扫描电镜图像如图1所示。



注: LBC、OLBC、WLBC、ULBC 分别为低温、氧化老化低温、干湿交替老化低温、紫外光照老化低温生物炭; HBC、OHBC、WHBC、UHBC 分别为高温、氧化老化高温、干湿交替老化高温、紫外光照老化高温生物炭。下同。

Note: LBC, OLBC, WLBC, ULBC are low-temperature biochar, chemical oxidative aging low-temperature biochar, dry-wet cycles aging low-temperature biochar, and the UV light oxidative low-temperature biochar; HBC, OHBC, WHBC, UHBC are high-temperature biochar, chemical oxidative aging high-temperature biochar, dry-wet cycles aging high-temperature biochar, and the UV light oxidative high-temperature biochar. Same below.

图1 生物炭老化前后的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron micrograph of original and aged biochars



LBC 因低温热解时生物炭炭化不充分, 保留了小麦秸秆纤维管状结构, 孔隙结构明显; 随着热解温度升高, 生物炭炭化程度增强使 HBC 结构破碎、表面粗糙, 高温热解形成的灰分富集在表面从而形成更丰富的孔隙结构。

低温和高温生物炭化学氧化后仍保留着老化前的原始结构并出现了大量小孔隙, 说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  的强氧化作用不会破坏生物炭整体结构, 但使生物炭表面结构发生分裂。干湿交替处理后生物炭表面片层结构破碎程度加重, 与 TAN 等<sup>[17]</sup>的研究结果一致, 整体结构经过干湿交替后表面松散从而形成了更多孔隙; 经过紫外光照氧化后两种生物炭表面产生细小裂纹并且孔隙结构变得光滑清晰。3 种老化方式相比, 氧化作用对生物炭表面孔隙结构的影响更明显, 并且 3 种老化方法均未破坏生物炭的原始结构。

2.1.2 比表面积 (SSA) 及孔径分析

两种生物炭在老化前后的比表面积及孔径  $D$  分析如表 1 和图 2 所示。生物炭的孔隙结构可分为超微孔 ( $D < 2 \text{ nm}$ )、微孔 ( $2 \leq D < 10 \text{ nm}$ )、小孔 ( $10 \leq D < 50 \text{ nm}$ )、中孔 ( $50 \leq D < 100 \text{ nm}$ ) 及大孔 ( $D \geq 100 \text{ nm}$ )。低温生物炭孔隙整体分布在  $0 \sim 2.5 \text{ nm}$ , 主要为微孔结构, 而高温生物炭主要为小孔结构 ( $10 \sim 20 \text{ nm}$ )。LBC、HBC 的比表面积分别为  $0.78$ 、 $11.43 \text{ m}^2/\text{g}$ , 可见高温热解有利于提高生物炭比表面积。分析原因为随着热解温度的升高, 生物质内高聚物发生解聚和脱氢反应, 不稳定易挥发组分逐渐消失, 不稳定碳结构逐渐向片状晶体结构转变, 形成更小的孔隙从而增大生物炭的比表面积<sup>[18]</sup>。

表 1 生物炭老化前后的比表面积变化	
Table 1 Changes in specific surface area of original and aged biochars	
处理 Treatment	比表面积 Specific surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
LBC	0.78
OLBC	7.65
WLBC	1.44
ULBC	0.15
HBC	11.43
OHBC	15.70
WHBC	8.09
UHBC	1.80

无论低温生物炭、高温生物炭, 经  $\text{H}_2\text{O}_2$  强氧化作用后材料被破坏, 颗粒尺寸发生变化。同时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  会溶解生物炭上的部分不稳定碳, 并从孔隙中去除矿物质, 从而增加比表面积。因此, 经化学氧化老化后 OLBC、OHBC 的比表面积均较初始生物炭增大, 比老化前分别提高了 8.81 和 0.37 倍。干湿交替老化过程使 WLBC 比表面积由  $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $1.44 \text{ m}^2/\text{g}$ , 低温生物炭具有较高的活性有机质和较低的固定碳含量, 碳骨架经过老化后呈现较高的孔隙度<sup>[19]</sup>。经干湿交替老化后 WHBC 比表面积较 HBC 降低 29.22%, 水分的交替变化使孔隙结构被溶解性有机物堵塞, 无机矿物的溶解和再沉淀也是造成孔隙堵塞的重要原因<sup>[20]</sup>。紫外光照能够破坏生物炭的孔隙结构, 因此 ULBC、UHBC 的比表面积比老化前分别下降了 80.77%、84.25%, 而李桥等<sup>[21]</sup>的研究表明紫

外辐照后椰壳生物炭的比表面积增幅为 20.50%~41.80%, 这可能与生物炭原材料及紫外光照方式不同有关。此外, 孔径分析结果表明 (图 2), 老化作用使低温生物炭的小孔数量增多, OLBC、WLBC、ULBC 的孔径为  $2.50 \sim 26.80 \text{ nm}$ ; 而  $\text{H}_2\text{O}_2$  强氧化作用使 OHBC 的微孔 ( $1.32 \sim 9.50 \text{ nm}$ ) 数量增加, OHBC、WHBC、UHBC 的孔径为  $18.30 \sim 41.00 \text{ nm}$  小孔结构, 主要由于碳损失和碳架断裂收缩形成。综上, 与生物炭材料干湿交替的水分变化影响相比, 氧化老化对生物炭孔隙结构的破坏作用更明显, 并且由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和紫外线两种氧化剂的性质不同导致生物炭比表面积增大或减小, 与 SEM 观察到的结果一致。

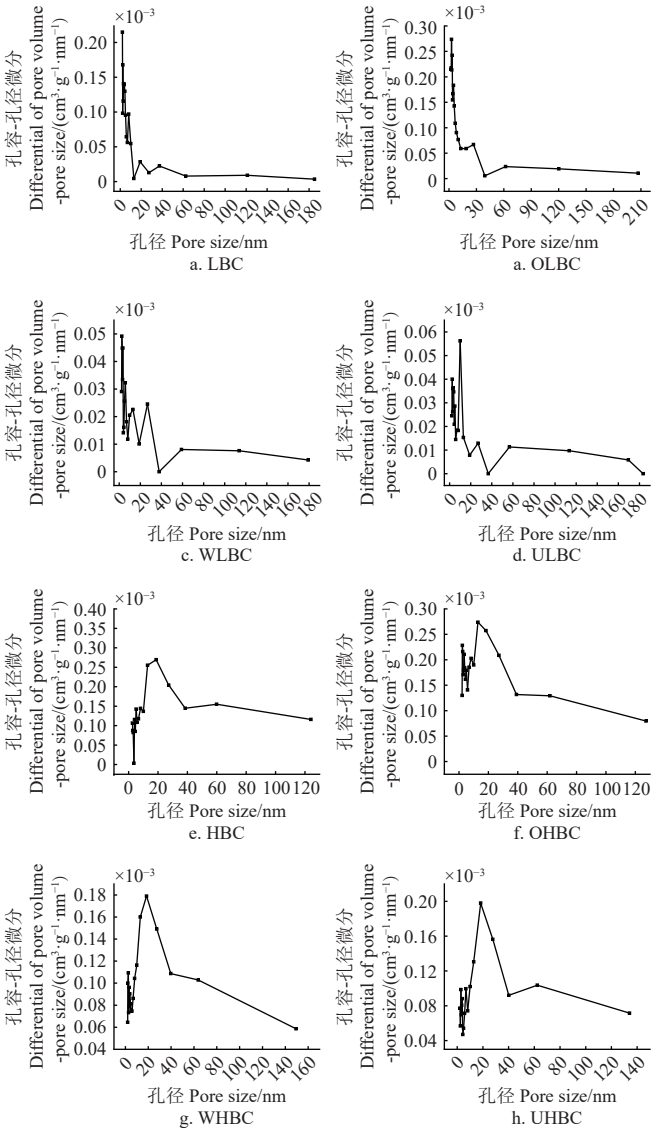


图 2 生物炭老化前后的孔径分析  
Fig.2 Pore size analysis of original and aged biochars

2.1.3 红外光谱及官能团含量变化

生物炭老化前后的红外光谱信息如图 3 所示。生物炭由不稳定碳、稳定碳和无机组分构成, 其中不稳定碳和无机组分受热解温度影响较大, 红外光谱中出现的  $3\,720$ 、 $3\,633 \text{ cm}^{-1}$  左右处的峰属于酚羟基, 随着生物炭裂解温度升高, LBC  $3\,720 \text{ cm}^{-1}$  处酚羟基伸缩振动移位到 HBC 的  $3\,633 \text{ cm}^{-1}$  左右, 是由于纤维素类物质随温度升高逐渐碳

化,其所含有的-OH 键发生缔合或者脱落导致<sup>[22]</sup>。经不同老化方式处理后,不同热解温度下制备生物炭的特征峰强度变化差异明显。3 351、3 348 cm<sup>-1</sup>处的峰属于分子间缔合的氢键醇、酚的羟基伸缩振动峰,OLBC、ULBC 及所有老化高温生物炭中该峰均消失。1 778~1 652 cm<sup>-1</sup>波段的峰属于 C=O 伸缩振动,是羧酸基团中酯键的特征峰,高温炭的 C=O 峰经过 3 种老化后均消失;1 439、1 446 cm<sup>-1</sup>处的峰是典型芳香碳,反映了生物炭具有的芳香化结构,老化导致高温炭的芳香碳峰强减弱甚至消失;1 216、1 218 cm<sup>-1</sup>处的峰为 C-O,低温炭经过紫外老化该峰波段变宽,而 3 种老化高温炭中该峰均消失;1 050~1 150 cm<sup>-1</sup>处为脂肪族 C-O-C 键,为 LBC 经过化学氧化和干湿交替老化后的新衍峰。LBC 中 926 cm<sup>-1</sup>处的-OH 峰经老化后脱落。500~900 cm<sup>-1</sup>之间的吡啶、吡咯等芳香化和杂环化合物振动峰明显,表明生物炭具有高度芳香化和杂环化的结构,这为生物炭发生阳离子- $\pi$  键吸附作用提供了基础<sup>[23]</sup>。

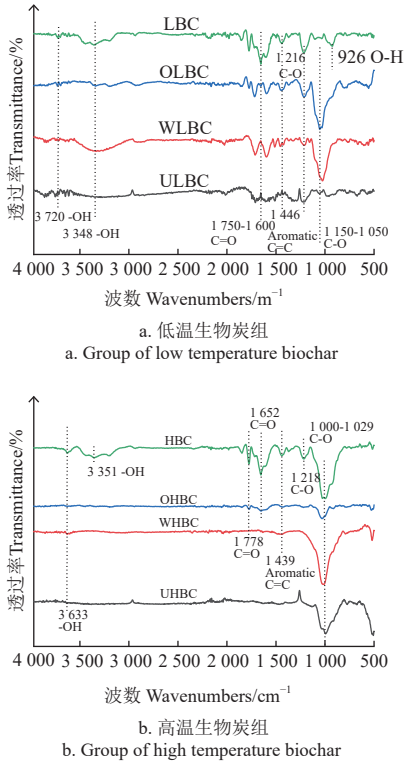


图 3 生物炭老化前后的红外光谱  
Fig.3 Fourier transform infrared spectroscopy of original and aged biochars

生物炭老化前后的官能团数量变化如表 2 所示,结合红外光谱图对官能团变化进行分析。综合分析,因低温生物炭在通氧条件下热解,形成更多的含氧官能团,低温生物炭的酸性基团数量较多,高温的热解温度促进秸秆的炭化程度,故高温生物炭表面所含官能团种类及数量较低温生物炭减少<sup>[24]</sup>。

经化学氧化处理后,低温生物炭和高温生物炭碱性基团数量显著降低 ( $P<0.05$ ),酸性基团数量增多,OLBC、OHBC 的碱性基团数量较老化前降幅分别为 87.78%、43.93%;酸性基团数量分别显著增长了 10.53%、44.05%,其中羧基、内酯基的数量增多。MIA 等<sup>[25]</sup>用

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理模拟长期氧化对生物炭的影响,也发现生物炭表面含氧官能团增多,其研究结果与本文一致。经过干湿交替老化作用和紫外光照老化作用后,低温生物炭的碱性基团数量显著增多,酸性基团总量降幅为 17.29%~43.36%,羧基及内酯基数量也显著减少;而高温生物炭碱性基团、酸性基团数量均减少,其中含氧官能团数量降幅为 73.30%~94.68%。3 种老化方式相比,化学氧化老化对生物炭表面含氧官能团的影响较大。

表 2 生物炭的各基团含量变化					
Table 2	Functional groups amount of original and aged biochars				
处理 Treatment	碱性基团 Basic groups/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	酸性基团 Acidic group / (mmol·g <sup>-1</sup> )	羧基 Carboxyl / (mmol·g <sup>-1</sup> )	内酯基 Lactone group / (mmol·g <sup>-1</sup> )	酚羟基 Phenolic hydroxyl / (mmol·g <sup>-1</sup> )
LBC	0.02±0.01 c	3.77±0.06 b	0.67±0.03 b	0.97±0.06 b	2.13±0.03 a
OLBC	0.01±0.01 d	4.16±0.12 a	1.74±0.05 a	2.16±0.10 a	0.26±0.03 d
WLBC	0.31±0.01 a	2.13±0.06 d	0.54±0.02 c	0.77±0.01 c	0.82±0.01 c
ULBC	0.13±0.01 b	3.12±0.02 c	0.61±0.02 c	0.96±0.02 b	1.55±0.04 b
HBC	1.26±0.04 a	1.05±0.04 b	0.05±0.00 d	0.03±0.01 d	0.97±0.03 a
OHBC	0.71±0.01 d	1.52±0.02 a	0.33±0.03 a	0.29±0.04 a	0.90±0.01 b
WHBC	0.84±0.02 b	0.06±0.01 d	0.14±0.00 c	0.12±0.01 c	/
UHBC	0.76±0.01 c	0.28±0.03 c	0.21±0.02 b	0.21±0.00 b	/

注:“/”代表未检出。不同小写字母分别表示高温或低温生物炭组别中 4 个处理间差异显著 ( $P<0.05$ )。下同。  
Note: “/” means not detected. The different lowercase letters indicate significant differences between four treatments in high-temperature or low-temperature biochar groups ( $P<0.05$ ). Same below.

2.1.4 热稳定性分析

两种生物炭热重分析结果如图 4 所示。热重分析温度分为 4 个区间,其中 20~210 ℃ 与水分蒸发有关,211~420 ℃ 主要是碳水化合物的热解,421~570 ℃ 是芳香族化合物的热解,571~800 ℃ 与生物炭中无机物的转化有关。

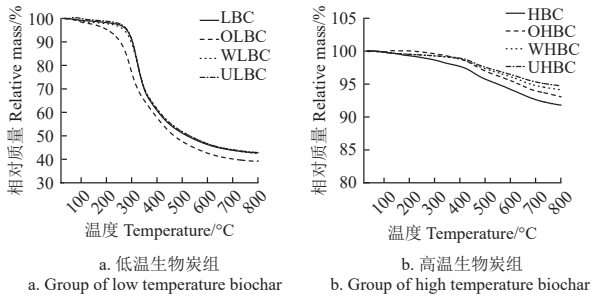


图 4 生物炭老化前后的热重分析图  
Fig.4 Thermogravimetric analysis chart of original and aged biochars

对于原始及老化处理后的低温生物炭,由于纤维素、半纤维素大量分解和木质素软化及含氧官能团的热解,其质量损失主要在区域 II 的 290~325 ℃ 之间,这与 FAN 等<sup>[26]</sup>的研究结果一致。LBC、OLBC、WLBC、ULBC 的质量损失分别为 57.17%、60.69%、57.50%、57.12%。对不同老化方式对生物炭热稳定性影响分析,由于化学氧化过程中生物炭表面增加的含氧官能团易随热重分析温度升高而热解损失,造成化学氧化后生物炭的热稳定性明显降低,而干湿交替老化和紫外老化处理低温生物炭的热稳定性未发生明显改变。

高温生物炭在热重升温过程中较稳定,最大质量损失主要在温度 446~460 和 660~680 ℃ 之间,归因于芳

香族化合物的热解以及无机矿物组分的转化和降解, HBC、OHBC、WHBC、UHBC 的质量损失分别为 8.19%、6.93%、5.87%、5.00%, 3 种老化处理均使高温炭热稳定性增强。

### 2.1.5 pH 值变化

LBC、HBC 两种炭老化前后的 pH 值如表 3 所示。低温生物炭在通氧条件下热解, 生物炭表面的酸性含氧官能团较多, 导致其呈现酸性特征, pH 值为 4.65; 而高温限氧条件下热解的生物炭, 较高的生产温度导致生物炭的酸性官能团(如羧基和酚羟基)分解, 并形成一些碱性矿物(如  $K_2O$ )<sup>[27]</sup>, 获得碱性生物炭(pH 值为 9.05)。

表 3 生物炭老化前后的 pH 值及  $Cd^{2+}$  吸附量变化

Table 3 pH value and  $Cd^{2+}$  adsorption capacity of original and aged biochars

处理 Treatment	pH 值 pH value	吸附量 Adsorption capacity/( $mg \cdot g^{-1}$ )
LBC	4.56±0.01 b	3.49±0.32 c
OLBC	2.50±0.01 c	20.92±0.23 a
WLBC	4.52±0.02 b	4.73±0.57 c
ULBC	4.65±0.01 a	18.71±0.15 b
HBC	9.05±0.09 c	2.62±0.91 b
OHBC	7.44±0.01 d	23.53±2.28 a
WHBC	9.88±0.02 b	5.97±0.93 b
UHBC	9.99±0.02 a	22.72±1.46 a

分析 3 种老化方式对生物炭 pH 值影响发现,  $H_2O_2$  氧化可以降低生物炭的 pH 值, OLBC、OHBC 的 pH 值较老化前分别降低了 2.06、1.61, 结合生物炭表面含氧官能团数量变化分析(表 3), 生物炭经  $H_2O_2$  老化过程中发生 C-C、C-H 键的氧化作用, 促进 C-O 和 C=O 的生成, 含氧酸性官能团数量分别提高了 10.53%、44.05%, 导致其 pH 值降低, HALE 等<sup>[20]</sup> 也认为老化生物炭表面生成的含氧官能团(-COOH 和 C=O)是其酸性增加主要原因。其次, 生物炭表面芳香基团在  $H_2O_2$  作用下分解为低分子有机酸, 增加生物炭表面酸性基团含量, 降低生物炭的碱度<sup>[28]</sup>。

经过干湿交替老化, WLBC 的 pH 值从老化前的 4.56 降低到 4.52, WHBC 从 9.05 升高到 9.88, 高温炭与低温炭的 pH 值呈现出相反的变化趋势, 低温炭 pH 值降低可能是由于不稳定的有机碳在干湿交替过程中分解成低分子量有机酸, 并且生物炭暴露在空气中可能吸附二氧化碳, 形成新的碳酸盐, 降低生物炭的碱度, 如 XU 等<sup>[29]</sup> 研究结果表明麦秸生物炭可吸附  $CO_2$  诱导  $CaCO_3$  转化为可溶性  $Ca(HCO_3)_2$ , 显著增加可溶性无机碳, 使 pH 值下降。对于高温生物炭, 干湿交替老化处理过程中水分变化使其所含的一些无机金属离子( $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ )与氢氧根结合形成沉淀导致 pH 值升高。

生物炭表面经过紫外光照过程发生氧化反应, 导致生物炭表面氧和水分的非生化吸附增加<sup>[17]</sup>, 故 ULBC、UHBC 的 pH 值较未老化处理前分别升高了 0.09、0.94。除此之外, 经紫外老化后生物炭表面酸碱基团数量变化也是造成 pH 值波动的原因之一。

### 2.2 生物炭老化前后对 $Cd^{2+}$ 吸附量变化

生物炭老化过程中其表面元素组成、含氧官能团以及形貌特征等均发生不同程度的改变, 从而影响生物炭

对重金属的吸附量。通过表 3 中生物炭老化前后对  $Cd^{2+}$  的吸附量发现, LBC 对  $Cd^{2+}$  的吸附性能强于 HBC, 已有研究表明, 生物炭对污染物的吸附机制随其热解温度变化而变化<sup>[30]</sup>。结合本研究中生物炭的理化性质分析, LBC 表面丰富的羟基、羧基等含氧官能团与重金属阳离子的交换和络合反应构成了 LBC 的主要吸附机理; HBC 呈碱性, 并且其含有的无机组分如磷酸根、碳酸根等易与金属离子发生共沉淀作用, 形成相对稳定的晶体或矿物晶体进而降低重金属离子的移动性, 因此 HBC 对  $Cd^{2+}$  的主要吸附机制是矿物共沉淀、阳离子交换和阳离子- $\pi$  键共同作用<sup>[29]</sup>。

3 种老化作用均提高了两种生物炭的  $Cd^{2+}$  吸附量, 吸附量提高效果从高到低依次为化学氧化、紫外光照、干湿交替, 并且化学氧化和紫外光照氧化可显著提高生物炭的吸附能力( $P<0.05$ )。经过化学氧化作用, OLBC、OHBC 的  $Cd^{2+}$  吸附量分别增加 498.95%、799.36%。分析原因为化学氧化后, OLBC、OHBC 的比表面积分别扩大 8.81、0.37 倍, 含氧官能团数量分别增长 10.53%、44.05%, 生物炭的比表面积增加和羧基、羟基等含氧官能团数量增多, 促进生物炭表面芳香碳、羧基碳与  $\pi$  电子结合<sup>[31]</sup>, 为生物炭提供有效的  $Cd^{2+}$  结合位点。经过紫外光照老化 ULBC、UHBC 的  $Cd^{2+}$  吸附量分别显著增长 436.10%、768.43%, 结合前文的研究结果, 当暴露于紫外线辐射时, 生物炭经历一系列的光氧化反应, 吸附量增多更大程度上归因于化学吸附。经过干湿交替老化, WLBC、WHBC 对  $Cd^{2+}$  的吸附量分别增长 35.53%、128.10%, 低温生物炭吸附能力增强与干湿交替过程中孔隙增大以及吸附位点增多有关, 孔隙分析结果表明 WLBC 与老化前的微孔结构相比其小孔结构增多, 并且干湿交替过程中生物炭表面溶解有机或无机组分不断减少, 释放了部分阳离子吸附位点, 增加了吸附位点的可给性; 而高温炭吸附量增多主要归因于干湿交替过程中生物炭表面盐基离子溶出后与  $Cd^{2+}$  之间的离子交换作用。除含氧官能团、吸附位点变化及 pH 值的作用外, SEM 结果(图 1)表明经过 3 种老化作用的生物炭表面粗糙、结构破碎也有利于吸附固定  $Cd^{2+}$ 。

## 3 结 论

1) 不同温度及气氛下制备的生物炭性质不同。低温生物炭含有更多的含氧官能团, 而高温热解技术制备生物炭会促进生物炭孔隙结构的发育进而提高其比表面积。不同类型的生物炭经老化作用后表面形貌均发生破碎并导致孔隙结构发生相应变化。

2) 化学氧化使生物炭比表面积分别增加 8.81 和 0.37 倍, 含氧官能团增幅为 10.53%~44.05%; 而干湿交替和紫外光照老化过程能够使生物炭表面酸性基团数量减少, 含氧官能团数量降幅分别为 43.36%~94.68%、17.29%~73.30%。

3) 老化处理增加了生物炭对  $Cd^{2+}$  的吸附量, 3 种老化方法对生物炭吸附性能的提升作用从大到小依次为化学氧化、紫外光照、干湿交替。老化作用主要通过改变生物炭表面粗糙程度、吸附位点的数量以及与羟基、羧



基等官能团的络合作用来显著改变生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附。

4) 3 种老化方式相比, 化学氧化对生物炭理化性质及  $\text{Cd}^{2+}$  吸附能力的提升作用更明显, 说明与其他因素相比, 自然环境中的氧分子、根系分泌物等氧化作用对生物炭的改变作用更强。

#### [参 考 文 献]

- [1] 潘亚男. 生物炭对土壤营养元素与重金属溶出特性的影响[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2017.  
PAN Yanan. Influence of Biochar on Retention of Nutrition and Fractionations of Heavy Metal in Soil[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2017. (in Chinese with English abstract)
- [2] O'CONNOR D, PENG T Y, LI G H, et al. Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 819-826.
- [3] SHEN Z T, HOU D Y, ZHAO B, et al. Stability of heavy metals in soil washing residue with and without biochar addition under accelerated ageing[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619/620: 185-193.
- [4] OLIVEIRA F R, PATEK A K, JAISI D P, et al. Environmental application of biochar: Current status and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 110-122.
- [5] 李鸿博, 钟怡, 张昊楠, 等. 生物炭修复重金属污染农田土壤的机制及应用研究进展[J]. 业工程学报, 2020, 36(13): 173-185.  
LI Hongbo, ZHONG Yi, ZHANG Haonan, et al. Mechanism for the application of biochar in remediation of heavy metal contaminated farmland and its research advances[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(13): 173-185. (in Chinese with English abstract)
- [6] 刘杰, 施胜利, 贾月慧, 等. 不同热解温度生物炭对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附研究[J]. 业环境科学学报, 2018, 37(11): 2586-2593.  
LIU Jie, SHI Shengli, JIA Yuehui, et al. Effect of pyrolysis temperature on biochar adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(11): 2586-2593. (in Chinese with English abstract)
- [7] 高亮, 李志合, 易维明, 等. 棉秆生物炭去除水中  $\text{Pb}(\text{II})$  吸附机理的量化分析[J]. 农业工程学报, 2022, 38(3): 230-238.  
GAO Liang, LI Zhihe, YI Weiming, et al. Quantifying the adsorption mechanisms of  $\text{Pb}(\text{II})$  in aqueous solution by cotton stalk biochar[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(3): 230-238. (in Chinese with English abstract)
- [8] HUANG J, JIAO Y H, HAN B, et al. Catalytic modification of corn straw facilitates the remediation of Cd contaminated water and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130582.
- [9] WANG F, REN X H, SUN H W, et al. Sorption of polychlorinated biphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 458-465.
- [10] LIU W, HUANG J, HAN B, et al. Identifying adsorption sites for Cd (II) and organic dyes on modified straw materials[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113862.
- [11] Cheng J, Hu S, Sun G, et al. Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application[J]. *Energy*, 2021, 215: 119144.
- [12] 霍丽丽, 姚宗路, 赵立欣, 等. 典型农业生物炭理化特性及产品质量评价[J]. 农业工程学报, 2019, 35(16): 249-257.
- HUO Lili, YAO Zonglu, ZHAO Lixin, et al. Physical and chemical properties and product quality evaluation of biochar from typical agricultural residues[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(16): 249-257. (in Chinese with English abstract)
- [13] XU Z B, XU X Y, TSANG D C W, et al. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1362-1370.
- [14] WANG Z, GENG C X, BIAN Y, et al. Effect of oxidative aging of biochar on relative distribution of competitive adsorption mechanism of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 11308.
- [15] MENG Z W, HUANG S, XU T, et al. Transport and transformation of Cd between biochar and soil under combined dry-wet and freeze-thaw aging[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114449.
- [16] WANG L W, O'CONNOR D, RINKLEBE J, et al. Biochar aging: Mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(23): 14797-14814.
- [17] TAN L S, MA Z H, YANG K Q, et al. Effect of three artificial aging techniques on physicochemical properties and Pb adsorption capacities of different biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134223.
- [18] 闵露娟, 柳金明, 张鹏, 等. 不同老化过程对生物炭理化性质及吸附邻苯二甲酸酯的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 806-814.  
MIN Lujuan, LIU Jinming, ZHANG Peng, et al. Influences of different aging processes on biochar physicochemical properties and the adsorption of phthalic acid esters[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4): 806-814. (in Chinese with English abstract)
- [19] WANG B Y, FU H B, HAN L F, et al. Physicochemical properties of aged hydrochar in a rice-wheat rotation system: A 16-month observation[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 272: 116037.
- [20] HALE S E, HANLEY K, LEHMANN J, et al. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(24): 10445-10453.
- [21] 李桥, 高屿涛, 姜蔚, 等. 紫外辐照改性生物炭对土壤中 Cd 的稳定化效果[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5708-5714.  
LI Qiao, GAO Yutao, JIANG Wei, et al. Stabilization of Cd contaminated soil by ultraviolet irradiation modified biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(10): 5708-5714. (in Chinese with English abstract)
- [22] 常瑞海. 淋滤、酸化和氧化老化过程对生物炭性质及吸附  $\text{Cd}^{2+}$  行为的影响[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.  
CHANG Ruihai. A Comparative Study on Biochar Properties and  $\text{Cd}^{2+}$  Adsorption Behavior Under Effects of Different Ageing Processes of Leaching, Acidification and Oxidation[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [23] 何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 等. 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9): 1877-1887.  
HE Yulei, SONG Ningning, LIN Dasong, et al. Oxidative aging process of biochar and its adsorption mechanism for cadmium[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(9): 1877-1887. (in Chinese with English abstract)
- [24] SHEN Z T, HOU D Y, JIN F, et al. Effect of production temperature on lead removal mechanisms by rice straw

- biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 751-758.
- [25] MIA S, DIJKSTRA F A, SINGH B. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8359-8367.
- [26] FAN Q Y, SUN J X, CHU L, et al. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 33-40.
- [27] DODSON J R. Wheat Straw Ash and Its Use as A Silica Source[D]. York: University of York, 2012.
- [28] ZHANG X K, SARMAH A K, WANG H L, et al. Effect of aging process on adsorption of diethyl phthalate in soils amended with bamboo biochar[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 28-34.
- [29] XU X Y, KAN Y, ZHAO L, et al. Chemical transformation of CO<sub>2</sub> during its capture by waste biomass derived biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213: 533-540.
- [30] 胡玉莲, 郭朝晖, 徐智, 等. 镉污染水稻秸秆生物炭对土壤中镉稳定性的影响[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(5): 204-211.
- HU Yulian, GUO Zhaohui, XU Zhi, et al. Effects of biochar from Cd-containing rice straw on stabilization of Cd in soils[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(5): 204-211. (in Chinese with English abstract)
- [31] LI N, RAO F, HE L L, et al. Evaluation of biochar properties exposing to solar radiation: A promotion on surface activities[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123353.

## Effects of aging methods on surface characteristics and cadmium adsorption in biochar

LI Yifan<sup>1</sup>, GUO Jiapeng<sup>1</sup>, HUANG Jie<sup>1</sup>, WANG Xiangyu<sup>1</sup>, ZHAO Huiwei<sup>2</sup>, SU Shiming<sup>3</sup>, GU Jialin<sup>4</sup>, LIU Wei<sup>1\*</sup>

(1. Hebei University, Baoding 071002, China; 2. Hebei Science and Technology Innovation Service Center, Shijiazhuang 050051, China; 3. Key Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 4. Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)

**Abstract:** Biochar can be expected to improve soil quality, environmental pollution stress, greenhouse effect, and soil remediation, due to its high stability and carbon content. A series of influencing factors can also be found in the properties of biochar, such as the raw materials, temperature, and atmosphere. Among them, the pyrolysis atmosphere and temperature have been two of the most important parameters to dominate the final yield, surface functional groups, and pore structure properties of biochar. The commonly-used high temperature and slow pyrolysis have limited the promotion and application in the process of biochar preparation. Fortunately, the low-temperature oxygen-limited pyrolysis has been developed for cost saving, high yield, and greenhouse gas reduction. The more complex structure and acidic groups can also provide more ion adsorption sites for the pollutants. In addition, the environmental application of biochar is also confined by oxidation, temperature, and humidity differences, and light factors, leading to the varying specific surface area, functional group content, and surface structure properties. The natural aging of biochar in the environment cannot fully meet the large-scale production in recent years. Particularly, the efficacy and possible chemical changes cannot be accurately predicted in a short time during long-term natural aging. This study aims to clarify the aging performance of biochar and its ability to absorb heavy metals under different natural environmental conditions (redox, rainfall, and sunlight). Two types of the original wheat biochars were pyrolyzed at 200 °C–O<sub>2</sub> and 500 °C–N<sub>2</sub> aged by chemical oxidation, dry-wet cycles, and finally the UV light oxidation to simulate the aging process of biochar in the natural environment. The physicochemical properties and cadmium (Cd) adsorption capacity of the aged biochar were characterized by scanning electron microscopy (SEM), specific surface area analysis (SSA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TG). The results showed that there were significantly different properties of biochar that were prepared at different temperatures and atmospheres. Specifically, the low-temperature biochar contained the more oxygen-containing functional groups, whereas, the pore structure was developed to increase the specific surface area of the biochar after the high-temperature pyrolysis. The more seriously rupturing pore structures also increased the specific surface area of aged biochar, compared with the original ones. The specific surface area of low-temperature biochar after dry-wet cycles increased by 0.85 times. By contrast, the specific surface area of the low- and high-temperature biochar after chemical oxidation increased by 8.81 and 0.37 times, respectively. The aging process reduced the types of functional groups. There was also a variation in the number of oxygen-containing functional groups. Particularly, chemical oxidation promoted the number of oxygen-containing functional groups, such as the carboxyl and lactone groups, whereas, the wet-dry cycles and UV light aging reduced the number of oxygen-containing functional groups. In addition, TG analysis showed that the chemical oxidation decreased the thermal stability of low-temperature biochar, while the thermal stability of high-temperature biochar increased after all aging processes. The adsorption capacity for the Cd<sup>2+</sup> of aged biochar increased by 498.95%-799.36%, 436.10%-768.43%, and 35.53%-128.10%, respectively, after chemical oxidation, UV light oxidation, and dry-wet cycles. Therefore, it is highly required to fully consider the environmental parameters, material properties, and targeted pollutants in the applications of biochar technology.

**Keywords:** biochar; heavy metal; aging; surface characteristics; cadmium