

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.03.011

校亮, 李文瀚, 吴静华, 等. 饱和石灰水涂层对玉米芯炭碳固存能力的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(3): 125-134.

饱和石灰水涂层对玉米芯炭碳固存能力的影响

校亮¹, 李文瀚¹, 吴静华¹, 袁国栋¹, 陈思洁¹,
李悦诗¹, 徐青¹, 陈满洪², 陈啟林³

1. 肇庆学院 广东省环境健康与资源利用重点实验室/广东省水土污染管控与装备智能制造工程技术研究中心, 广东 肇庆 526061;

2. 广东浦特农业发展有限公司, 广东 肇庆 526074; 3. 广州绿石碳科技股份有限公司, 广州 510630

摘要: 生物质炭作为一种富碳多孔材料, 具有固碳、培肥和减污等多重功效, 目前面临着产量有限和成本昂贵的突出问题。将生物质就地炭化和应用可解决上述问题, 而如何实现限氧是其核心。以玉米芯为原材料, 通过饱和石灰水涂层包覆实现生物质“自限氧”, 以“水-火联动”方法成炭, 探讨暴露时间和饱和石灰水涂层对玉米芯在炭化过程中碳固存能力的影响。结果表明: 随暴露时间延长, 玉米芯炭的碳含量、比表面积及官能团(—COOH 和 phenolic—OH)含量均逐渐降低, 以 0 min 暴露时间炭的碳转化率最大(45.17%); 饱和石灰水涂层下其碳转化率进一步提升至 92.60%; 涂层包覆壳通过物理阻隔产生的“自限氧”作用及其所含的 Ca^{2+} 以离子架桥、络合或 π 电子作用增强了碳截留量。“水-火联动”和饱和石灰水涂层技术的成炭过程为玉米芯在曝氧环境下的“包覆壳限氧-水淬灭”高温热裂解过程。期间, Ca^{2+} 或可通过多种方式阻止 $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 键断裂生成气体 CO_x 以提高碳截留量并优化碳骨架结构。

关键词: 碳截留; 水-火联动; 石灰水; 暴露时间; 玉米芯

中图分类号: X5; S513

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2024)03-0125-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Saturated Lime Water Coating on Carbon Sequestration Capacity of Corncob Biochar

XIAO Liang¹, LI Wenhan¹, WU Jinghua¹,
YUAN Guodong¹, CHEN Sijie¹, LI Yueshi¹,
XU Qing¹, CHEN Manhong², CHEN Qilin³

收稿日期: 2023-07-14

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目(2022A1515110330); 广东省环境健康与资源利用重点实验室项目(2020121201014);

2023 年广东省普通高校特色创新类项目(2023KTSCX155); 肇庆学院“人才特区”项目(2022BSZ005)。

作者简介: 校亮, 博士, 讲师, 主要从事碳负排放技术研究。

通信作者: 袁国栋, 博士, 教授, 博士研究生导师。

1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Health and Land Resource / Guangdong Technology and Equipment Research Center for Soil and Water Pollution Control, Zhaoqing University, Zhaoqing Guangdong 526061, China;
2. Guangdong Pute Agricultural Development Co. Ltd., Zhaoqing Guangdong 526074, China;
3. Guangzhou Gscarbon Technology Co. Ltd., Guangdong 510630, China

Abstract: As a carbon-rich porous material, biochar has multiple functions such as carbon sequestration, fertilization, and pollution abatement. However, the large-scale use of biochar in agricultural production and environmental remediation has been constrained by its low production volume and high cost. If biochar could be produced in the field from local bio-waste for local use, its transportation and storage costs would be eliminated, and its overall price would be significantly decreased, thus making biochar use as a carbon-negative (or carbon sequestration) scheme more feasible. To this end, a key technical challenge to overcome is to create an oxygen-limited carbonization environment in the field to convert biomass to biochar. Here we reported a method to achieve the goal. Corn (*Zea mays* L.) cob was used as feedstock, and lime-water was splashed on the corn cob to form a mineral coating. The coating acted as a barrier to stop oxygen penetration, thus creating an oxygen-limited condition inside the corn cob. Then, the cob was used to produce biochar in the field via aerobic and oxygen-limited carbonization by a fire-water coupled method. A corn cob can be conceived as a small furnace to help explain the carbonization process. The lime-coated outer part of the cob acts as the furnace wall, whereas the inside of the cob is equivalent to the biomass in the furnace. Biochar was formed by igniting corn cob first, letting it burn for a while, and then terminating the combustion with a water mist spray. Two parameters selected from prior studies, exposure time and mineral coating were investigated for their influence on the carbon content and other properties of biochar produced. Exposure time is the duration between burning charcoal falling to the ground and being extinguished by water mist spray. Specifically, with the increase of exposure time, the carbon content, specific surface area, and the contents of functional groups (i. e., $-\text{COOH}$ and phenolic $-\text{OH}$) all decreased, and the carbon conversion rate (i. e., the percentage of C in corn cob converted to biochar C) was the highest (45.17%) at 0 min of exposure time and in the absence of mineral coating. The conversion rate was increased to 92.60% for corn cob treated by limewater. This enhanced conversion rate could be ascribed to the self-oxygen-limiting effect from the lime coating and the multiple roles of Ca^{2+} , including ion bridging, complexation, or π electron interaction. Carbonization of corn cob with mineral coating by fire-water coupled method is a high-temperature pyrolysis involving three processes: Lime encapsulated corn cob. The encapsulation created oxygen-limited pyrolysis inside the capsule even though the corn cob was exposed to atmospheric environment, and Pyrolysis was quenched by water mist spray. During the pyrolysis, Ca^{2+} reduced the breakdown of $\text{C}=\text{O}$ and $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ bonds, thus reducing the formation of CO_x gases, enhancing the carbon conversion rate, and making the carbon skeleton structure stable. The outcomes from this research would underpin the practical applications of biomass carbonization in the field and help realize biochar's potential for carbon neutrality.

Key words: carbon capture; water-fire coupled method; limewater; exposure time; *Zea mays* L. cob

作为当今最热门的碳负排放技术选项之一^[1], 生物质炭(生物质经高温热裂解过程产生的一种固态富碳多孔物质)不仅具备改土培肥^[2-3]和减轻污染^[4-5]等农艺和生态功能^[6-7], 更是降低碳排放^[8]、缓解气候变化的有效路径^[9]. 据估计, 到 2050 年, 全球每年可有 0.3~2 Gt CO_2 通过生物质炭实现封存^[10], 相当于每年化石燃料排放 CO_2 的 0.8%~7.2%. 丁仲礼院士在《中国“碳中和”框架路线图研究》报告中也指出: 中国可通过生物质炭实现每年 0.2 Gt 的 CO_2 封存量. 目前, 我国生物质炭的年潜在产能约 100 万 t^[11], 以

60%的含碳量换算为 CO_2 当量约 2.4×10^6 t,即可中和 0.002 Gt 的 CO_2 ,与 0.2 Gt CO_2 封存量相差 100 倍;此外,当前生物质炭的生产和使用成本约 1 400~3 700 元/t,远高于其施用所带来的平均效益 600 元/t^[12],这在经济上决定了利用现有技术极难将生物质炭潜在产能转化为实际生物质炭的产能^[13],因而与碳中和目标的实现尚有很大距离。

限氧高温热裂解技术是当前制备生物质炭的主流方法^[14],其高生产和使用成本主要体现在因需要专用场地和设备限氧所带来的原料与产品的运输费上^[15]。毫无疑问,限氧对于成炭不可或缺,但是否需要专门设备来限氧,则直接关系到生物质炭的生产成本。若能将生物质就地炭化和封存,则可大幅降低生物质炭的成本^[16]。受南美洲亚马逊流域黑土形成史^[17-18]和森林火灾衍生木炭的启发^[19],Xiao 等^[20]通过系列研究提出了“水-火联动”就地炭化生物质的方法,将其成炭过程总结为生物质在曝氧环境下的“自限氧-水淬灭”高温热裂解过程(以表面灰化实现内芯炭化,通过淋水淬灭成炭),并通过分析比较限氧和曝氧炭化过程,将限氧热裂解过程中影响炭品性质的升温速率和保留时间在曝氧炭化下总结为暴露时间:火墨跌落地面至淋水淬灭前的时段。其中,火墨指燃烧体跌落至地面形成的通体透红的高温物质;参照炭化温度引入了成炭温度:淋水淬灭前火墨表面的温度。研究进一步量化了暴露时间对刺槐制备的生物质炭性质的影响,指出采用“水-火联动”法生成的刺槐炭的碳含量、比表面积、-COOH 和 phenolic-OH 含量均随着暴露时间的延长而降低,以 0 min 暴露时间炭品的碳含量较高。不足之处在于,因其成炭过程为以表面灰化实现内芯炭化,有较多的成分随着曝氧燃烧生成了灰分和 CO_2 。其生成的棉秆、芦苇和竹柳炭的碳含量介于 40%~60%^[21],与国际优质炭(C 含量 $\geq 60\%$)的标准尚有距离^[12]。可见,利用该技术生产生物质炭的碳截留潜力还有待提升。近年来,一些矿物改性、限氧制炭的研究表明^[22-23],掺 Ca 共热解可提升生物质炭的碳截留量,Ca 不仅通过催化作用加速了热化学反应,还以物理阻隔(CaCO_3 包裹形成保护壳)和化学键桥(阻止 C=O 键进一步断裂生成气体 CO_x)的方式截留了碳。

鉴于此,本研究选取大宗生物质废弃物玉米芯为原材料,设想通过在曝氧炭化过程中设置饱和石灰水涂层形成包覆壳创造限氧条件,以提高成炭过程中的碳截留量,并初步探究 Ca^{2+} 在炭化过程中的作用,为优化“水-火联动”方法成炭提供理论依据和技术支撑,以生物质炭负排放方案的技术革新助力碳中和目标的实现。

1 材料与方法

1.1 供试材料

玉米芯:筛选笔直且长度和粒径均匀(长 14 cm、切面直径 2 cm)的玉米芯若干(单枝玉米芯平均质量为 20.76 ± 2.58 g),经去离子水洗去其表面附着物,烘干后称质量。随后移至样品盒(长 $\times$ 宽 $\times$ 高=198 mm $\times$ 95 mm $\times$ 42 mm)备用。

饱和石灰水:以氢氧化钙分析纯(天津市登峰化学试剂厂)制备饱和石灰水。分别称取多份 1.74 g 的分析纯,各自移至 1 L 的容量瓶中混匀,制得饱和石灰水涂层溶液。将涂层溶液移至玻璃瓶中,于 4℃ 的冰箱中冷藏备用。

1.2 试验方法

试验设置:试验分为两种处理方式,即无饱和石灰水涂层和有饱和石灰水涂层(使用饱和石灰水作为涂层进行包覆),每种处理设有 4 组重复。参考现有的研究^[20, 24],每种处理设 0, 0.5, 1, 2.5, 5 min 为暴露时间,旨在减少暴露时间过长对生物炭成炭率及性质的不利影响。试验优先筛选获得高碳转化率的适宜暴露时间,进而比较饱和石灰水涂层对玉米芯炭性质的影响。

样品前处理:将烘干后的玉米芯分别浸没在去离子水(保证前处理过程一致性)和饱和石灰水中 48 h(一方面充分形成涂层包覆壳,另一方面保证 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 充分浸入玉米芯内部),以形成饱和石灰水涂层,取出,备用。

制炭操作过程:玉米芯炭的制备在肇庆市鼎湖区沙浦镇广东省环境健康与资源利用重点实验室生态试验站(23°08'69"N,112°41'52"E)进行。具体操作如下:将玉米芯置于自制的多空格铁质圆轨上(玉米芯卡在

相邻的转轴间均匀自转, 转速 2 s/周, 保证其在引燃和自燃过程中受热均匀), 使用液化天然气(外焰温度: 780~860 ℃)引燃玉米芯, 玉米芯自燃后终止引火, 待燃烧的玉米芯形成火墨时计时, 分别在 0, 0.5, 1, 2.5, 5 min 暴露时间下将无饱和石灰水涂层的玉米芯火墨浸没在盛有去离子水(300 mL)的样品盒中, 将有饱和石灰水涂层的玉米芯火墨浸没在盛有饱和石灰水(300 mL)的样品盒中, 淬灭成炭后将其取出。试验过程中同步采用自主研发的制炭尾气处理系统进行烟气处理, 确保烟气排放达标^[21]。

样品收集: 将盛有炭化物的样品盒置于烘箱中烘干(105 ℃)。取出浸水淬灭烘干的玉米芯炭, 称质量(m_B), 标记为 Biochar。移出浸饱和石灰水淬灭烘干的玉米芯炭, 称质量(m_{Ca-B}), 标记为 Ca-Biochar, 使用玛瑙研钵研磨炭样品, 过 100 目筛, 烘干(105 ℃), 备用。

1.3 玉米芯炭的表征分析

相关性质测定: ① pH 值: 玉米芯炭与去 CO₂ 超纯水按 1 : 10 混合(w/v, 160 r/min 震荡 24 h)后, 离心(w/v, 3 500 r/min 离心 20 min)、过滤, 待体系平衡后用 pH 计(Five Easy Plus, METTLER TOLEDO)进行测定; ② 灰分含量: 将玉米芯炭置于马弗炉(中环 SX-G18123), 800 ℃ 灰化处理 4 h(温度上升至 800 ℃ 开始计时)后其残余灰渣量占总物料质量的百分比; ③ C, H 元素含量: 采用元素分析仪(Vario MACRO cube, 德国 Elementar)进行测定分析; ④ 官能团含量: 采用国际腐殖酸协会(International Humic Substances Society, IHSS)提供的酸碱滴定法测定玉米芯炭的—COOH 和 phenolic—OH 含量; ⑤ 比表面积: 采用氮气吸附 BET 法在全自动比表面积和孔径分布分析仪(Autosorb-iQ, 美国 Quantachrome)上进行分析测定; ⑥ 采用 FTIR(Thermo Fisher Nicolet iS5)对无和有饱和石灰水涂层下玉米芯炭官能团变化进行定性分析(扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 2.0 cm⁻¹), 同步采用高分辨率的扫描电镜(SEM, 日本日立, S-4800)观察无和有饱和石灰水涂层下玉米芯炭表面形貌的变化^[20]。

关键指标: 以生物质炭作为负排放方案, 不仅要考虑单位质量生物质的成炭率, 还需考虑其生成的炭品的碳含量百分比; 鉴于此, 本研究提出碳转化率(Carbon conversion rate, CCR), 以表征单位质量生物质在炭化过程中的碳截留能力, 计算公式如下:

无饱和石灰水涂层包覆浸水淬灭玉米芯炭:

$$r_{CCR}(\%) = \frac{(m_B \times C_1)}{(m \times C_0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为供试玉米芯的质量(g); m_B 为无饱和石灰水涂层包覆、水淬灭下生成的玉米芯炭的质量(g); C_0 为玉米芯的含碳量(%); C_1 为 Biochar 的含碳量(%)。

饱和石灰水涂层下浸饱和石灰水淬灭玉米芯炭:

$$r_{CCR}(\%) = \frac{(m_{Ca-B} \times C_2)}{(m \times C_0)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_{Ca-B} 为饱和石灰水涂层包覆、饱和石灰水淬灭下生成的玉米芯炭的质量(g); C_2 为 Ca-Biochar 的含碳量(%)。

采用 Excel 2021 进行数据管理, IBM SPSS statistics 21 进行统计分析和差异性检验, 以单因素方差分析(one-way ANOVA)检验玉米芯炭的 C, H 元素含量、碳转化率、灰分含量、pH 值、比表面积、—COOH 和 phenolic—OH 含氧官能团含量等差异是否有统计学意义($p < 0.05$), 同时, 对以上指标值进行 Pearson 相关分析, 确定各指标间的联系, 使用 Origin 2021 进行图件绘制。

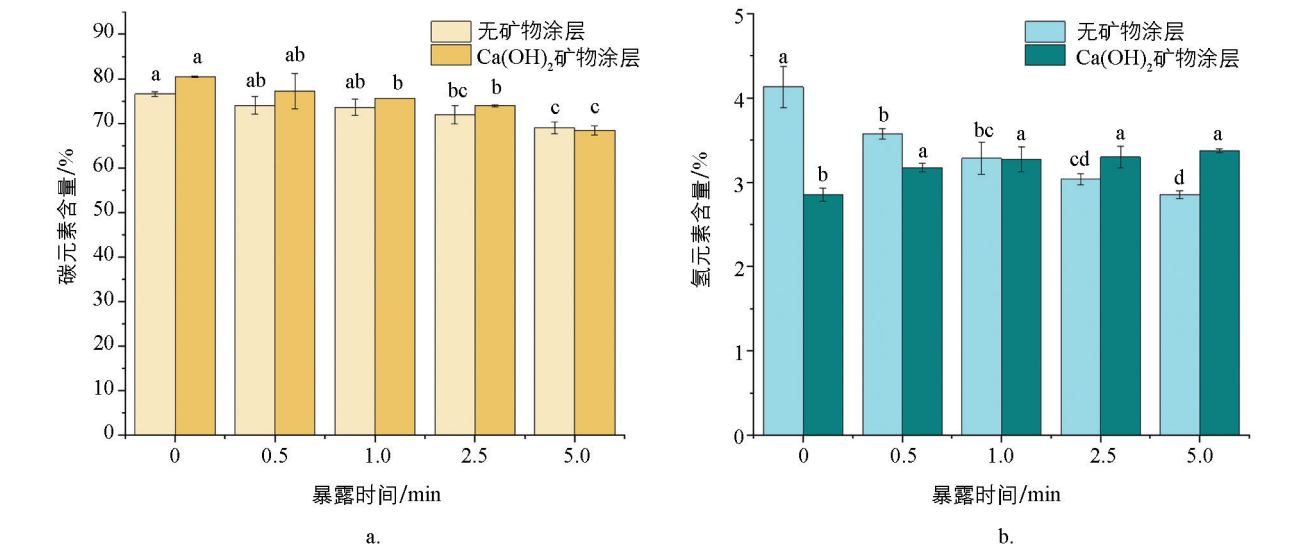
2 结果与分析

2.1 暴露时间和饱和石灰水涂层对玉米芯炭性质的影响

2.1.1 元素含量

玉米芯炭元素组成及含量的分析结果表明(图 1), 随暴露时间延长, 无饱和石灰水涂层玉米芯炭的 C, H 含量均呈现出逐渐降低的规律。原因在于火墨长时间暴露在空气中, 其所含的 C, H 会逐渐被高温氧化, 以水汽或碳氧化物的形式消耗。饱和石灰水涂层下, C 含量随暴露时间的延长而降低。相反地, H

含量随暴露时间的延长而增加. 究其原因可能为: 涂层提供了限氧环境, 使得玉米芯内的 H 和 O 在长时间的包覆壳限氧过程(类似于限氧成炭过程中保留时间的延长)中生成了较多的一COOH 和 phenolic—OH 含氧官能团.



图中不同小写字母表示不同处理间差异有统计学意义($p < 0.05$), 下同。
图 1 暴露时间和饱和石灰水涂层影响下玉米芯炭元素组成变化特征

2.1.2 碳转化率

“水-火联动”曝氧炭化下碳转化率的分析结果表明(图 2), 随暴露时间延长, 无和有饱和石灰水涂层下玉米芯的碳转化率均呈现出逐渐降低的规律, 以 0, 0.5 min 玉米芯的碳转化率较高; 进一步研究发现, 饱和石灰水涂层可显著提高玉米芯的碳转化率, 较无饱和石灰水涂层处理, 0, 0.5 min 玉米芯的碳转化率分别提高了 51.22%, 48.79%。究其原因可能为: 火墨在成炭前处暴露自燃状态, 其所含的碳会与空气中的氧结合, 以 CO_x (CO 和 CO_2) 的形式损失掉, 暴露时间越长, 碳损失量也就越大. 饱和石灰水涂层下, 涂层包覆壳充当了“限氧炉”的“炉壁”, 可通过物理阻隔的方式减小火墨中的碳与空气中氧的接触面. 另外, 溶液中的 Ca^{2+} 也可能通过多种形式阻止 $\text{C}=\text{O}$ 键断裂生成气体 CO_x , 进行碳截留.

2.1.3 灰分含量和 pH 值

暴露时间和饱和石灰水涂层影响下玉米芯炭的灰分含量和 pH 值数据结果显示(表 1), 无和有饱和石灰水涂层下生成的玉米芯炭的灰分含量均呈现出随暴露时间延长而逐渐升高的规律, 但水淬灭玉米芯炭的灰分含量间无明显差异, 饱和石灰水涂层下淬灭生成的玉米芯炭在 0~0.5 min 与 1~5 min 暴露时间下灰分含量变化差异明显. 对于 pH 值, Biochar 的 pH 值随暴露时间延长而增加, 以 0~0.5 min 与 1~5 min 暴露时段差异明显; 相反地, Ca -Biochar 的 pH 值随暴露时间延长而降低, 大致以 0~0.5 min 与 1~5 min 暴露时段差异较明显. 一般而言, 碳转化率与灰分含量呈相反趋势. 同时, 灰分含量越高, 炭品的 pH 值也就越大. 而 Ca -Biochar 的 pH 值呈现出与灰分含量相反的规律, 其原因可能与饱和石灰水涂层和 Ca^{2+} 影响下主要官能团(—COOH 和 phenolic—OH)量的变化有关.

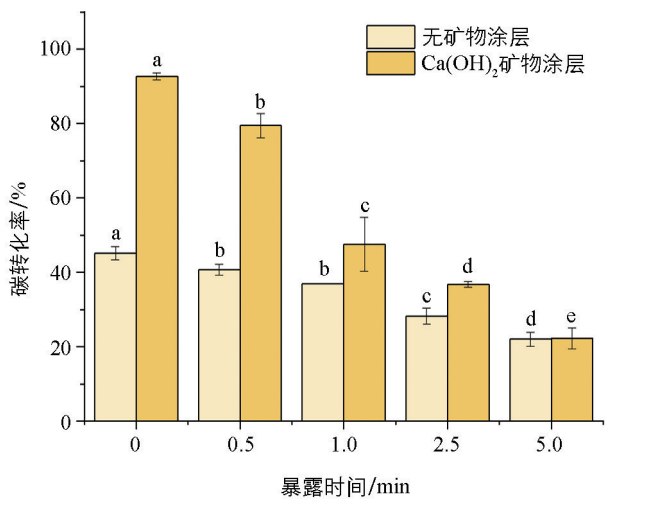


图 2 暴露时间和饱和石灰水涂层影响下玉米芯炭碳转化率变化特征

表 1 暴露时间和饱和石灰水涂层影响下玉米芯炭灰分含量和 pH 值变化特征

分析指标	试验处理	暴露时间/min				
		0	0.5	1	2.5	5
灰分含量/%	无饱和石灰水涂层	8.75±2.52a	9.94±2.78a	10.31±2.18a	10.62±1.43a	13.99±2.03a
	饱和石灰水涂层	6.62±1.33c	10.67±0.55bc	12.52±2.33ab	13.25±3.95ab	16.82±1.39a
pH 值	无饱和石灰水涂层	9.48±0.13b	9.46±0.08b	9.94±0.04a	10.14±0.16a	10.21±0.25a
	饱和石灰水涂层	10.25±0.04a	10.10±0.01ab	9.59±0.27bc	9.53±0.37c	9.32±0.11c

注：表中不同小写字母表示不同处理间差异有统计学意义($p<0.05$)。

2.1.4 比表面积

曝氧炭化所得炭品的比表面积与暴露时间和饱和石灰水涂层的数据结果表明(图 3)，随暴露时间延长，无和有饱和石灰水涂层下玉米芯炭的比表面积均呈现出逐渐降低的规律，且不同暴露时间下生成的玉米芯炭的比表面积差异有统计学意义。同时，饱和石灰水涂层可进一步提高玉米芯炭的比表面积，较无涂层处理，0,0.5,1,2.5,5 min 玉米芯的比表面积分别提高了 9%，6%，21%，19%，18%。通常随着火墨暴露在空中持续燃烧，会伴随有碳骨架发生崩塌，炭孔隙被填充，比表面积逐渐降低^[24]。当火墨完全燃烧殆尽形成灰分时，其比表面积就会降到最低^[19]。饱和石灰水涂层下炭的比表面积增大，可能是由于浸入在玉米芯中的 Ca^{2+} 在炭化过程中优化了碳骨架结构，引起比表面积的增加。

2.1.5 官能团含量

水淬灭成炭所得玉米芯炭的—COOH 和 phenolic—OH 含量分析结果表明(图 4a,4c)，随暴露时间延长，玉米芯炭的—COOH 和 phenolic—OH 含量均呈现出逐渐降低的规律，且不同处理间差异有统计学意义。整体上以 0 min 暴露时间玉米芯炭的—COOH 和 phenolic—OH 含量最高，其—COOH 含量为 0.49 mol/kg，phenolic—OH 含量为 0.37 mol/kg。玉米芯经曝氧高温热裂解过程形成的—COOH 和 phenolic—OH 官能团会因火墨长时间暴露在空气中而逐渐被氧化消耗，是随暴露时间延长炭品所含官能团逐渐降低的原因之一。相反地(图 4b,4d)，饱和石灰水涂层后玉米芯炭的—COOH 和 phenolic—OH 含量均呈现逐渐增加的规律，且各处理间差异有统计学意义。这一变化趋势可能源于：① 饱和石灰水涂层提供了限氧环境，使得玉米芯中的 H 和 O 在较长的包覆壳限氧过程(可类比于限氧成炭过程中保留时间的延长)中形成了较多的含氧官能团。② 0 min 和 0.5 min 暴露时间下生成—COOH 和 phenolic—OH 官能团在较高的成炭温度下(通常暴露时间越短，成炭温度越高)容易与 Ca^{2+} 结合，在截留碳的同时消耗了大量含氧官能团。

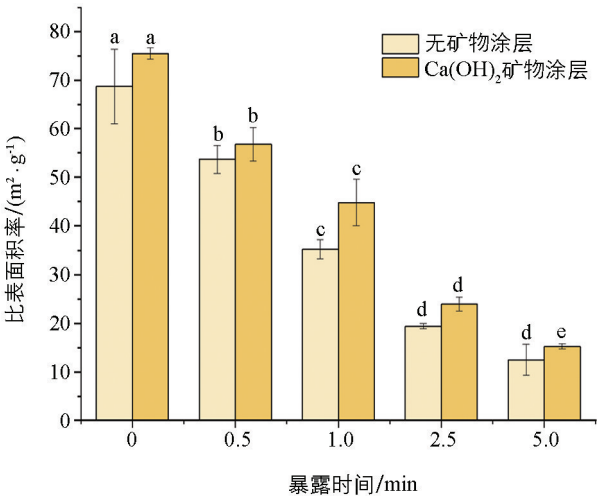


图 3 暴露时间和饱和石灰水涂层影响下玉米芯炭比表面积变化特征

2.2 暴露时间和饱和石灰水涂层影响下碳固存成因分析

2.2.1 Biochar 和 Ca-Biochar 指标值相关性分析

无和有饱和石灰水涂层成炭下炭品系列指标值的相关性分析结果表明(图 5)，Biochar 的碳转化率与比表面积和官能团含量呈正相关，与灰分含量及 pH 值呈负相关。表明较高的碳截留量有助于生成高比表面积和高官能团含量的炭品，同时降低炭品的灰分含量和 pH 值。关于 Ca-Biochar，① 其碳转化率与比表面积呈正相关，即较高的碳截留量有助于生成高比表面积的炭；② 相反地，其碳转化率与官能团含量负相关，这可能与碳截留过程中需要消耗一部分官能团有关；③ 其官能团含量与 pH 值负相关，—COOH 和

phenolic—OH 官能团呈酸性, 因而其含量越高, 炭品的 pH 值也就越低。

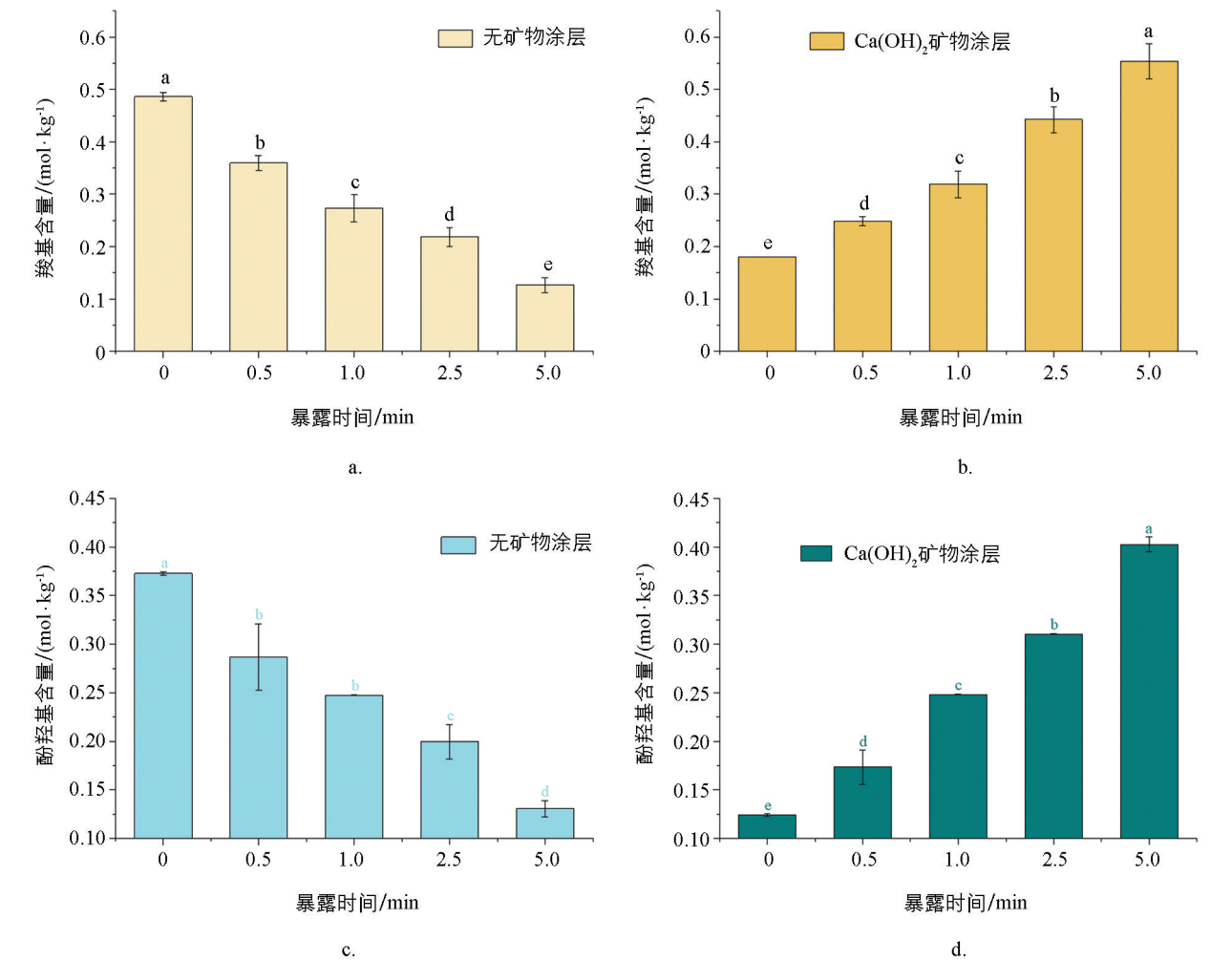


图 4 暴露时间和饱和石灰水涂层影响下玉米芯炭官能团含量变化特征

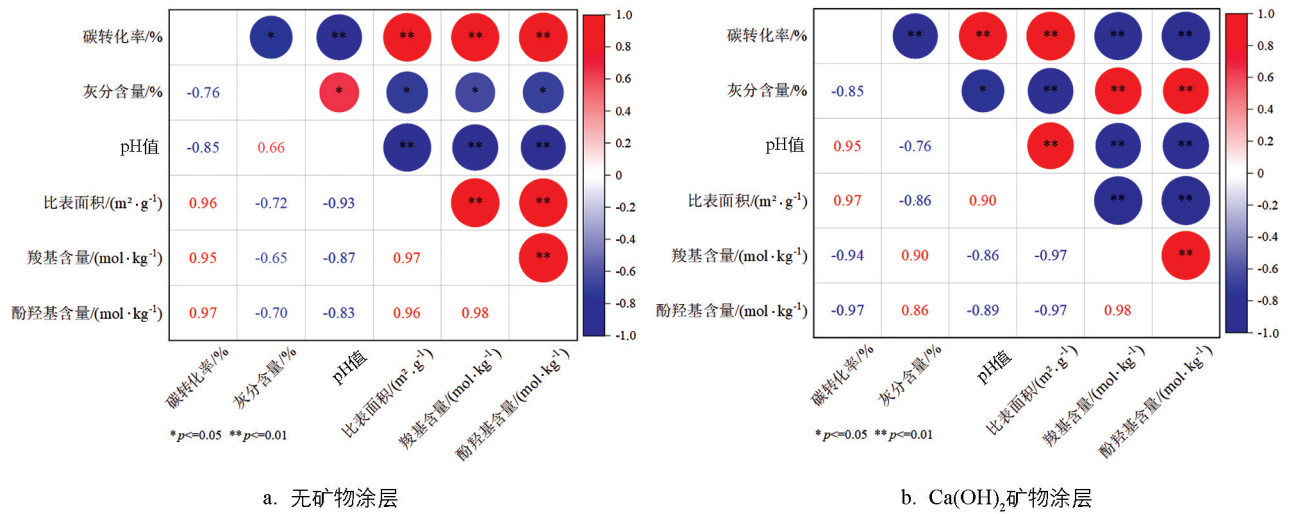


图 5 无和有饱和石灰水涂层玉米芯炭系列指标相关分析

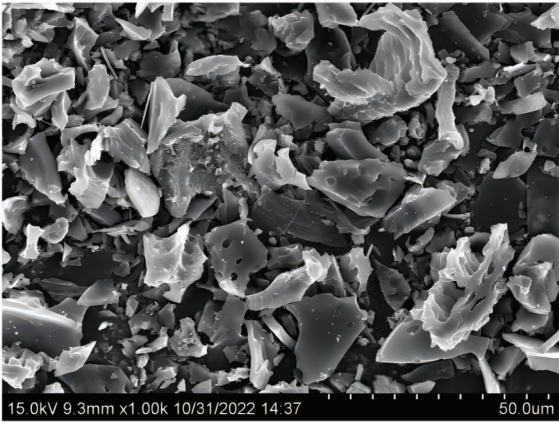
2.2.2 无和有饱和石灰水涂层 FTIR 图谱的变化情况

选取 0 min 暴露时间的水淬灭和饱和石灰水淬灭的玉米芯炭样品, 通过傅立叶变换红外吸收光谱定性了其官能团变化特征。红外光谱结果表明(图 6), ① 饱和石灰水涂层下—COOH, phenolic—OH

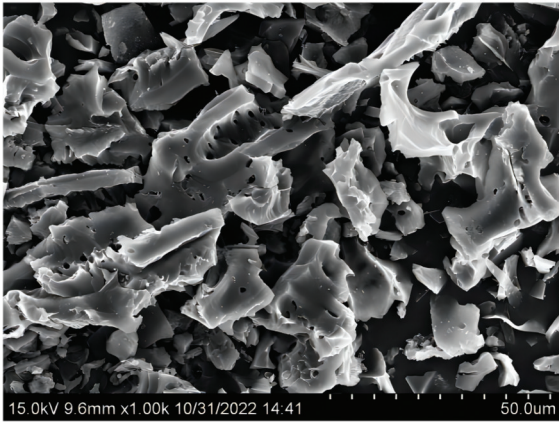
的吸收峰均出现了红移,意味着震动所需的能量变低,基团不稳定,表明上述官能团与溶液体系中的 Ca^{2+} 发生了反应^[22]; ② COO^- 峰消失,可能是由于 Ca^{2+} 与其发生了络合反应^[23]; ③ Aromatic-H 吸收峰发生了红移,可能源于 Ca^{2+} 与 π 电子相互作用^[25]. 以上现象均表明饱和石灰水涂层下 Ca^{2+} 通过多种途径与炭化物中的含氧官能团发生了反应,有效阻止了 $\text{C}=\text{O}$ 键断裂生成气体 CO_x 气体,进而提高了碳截留量.

2.2.3 无和有饱和石灰水涂层 SEM 图谱变化特征

0 min 暴露时间下无(图 7a)和有饱和石灰水涂层(图 7b)的玉米芯炭样品扫描电镜图谱表明,无饱和石灰水涂层下的 SEM 图谱碳骨架结构无序,碳间隙间存在较多的絮状物质(可能为灰分),而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 矿物涂层处理的玉米芯炭的碳骨架结构较为规整,存在明显孔隙且碳间隙间的絮状物质较少,该结构有利于高比表面积炭品的成型.



a. 无饱和石灰水涂层



b. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 矿物涂层

图 7 0 min 暴露时间下无和有饱和石灰水涂层玉米芯炭表面形貌变化

3 讨论

“水-火联动”曝氧炭化过程中玉米芯会经历如下燃烧过程^[26-27]: ① 引燃初期,玉米芯表面燃烧并炭化,其内芯仍为未燃烧的木质部分; ② 燃烧中期,玉米芯表面逐渐灰化,内芯则处于高温限氧的自燃状态,通体燃烧后结构变化、质量变轻,容易发生上翘、折断,直至跌落形成火墨; ③ 燃烧末期,火墨逐渐灰化,最终成为灰烬. 若在火墨跌落后及时淋水,其温度骤降,淋水充足便会熄灭,生成生物质炭. 为进一步理解其炭化过程,可设想每枝玉米芯为一个微型限氧炉,表面与空气接触部分类似炉壁,内芯相当于炉内薪柴,其炭化过程为物料的表面起限氧作用、内芯进行高温热裂解的过程,即以表面灰化实现内芯炭化的过程,或称生物质在曝氧环境下的“自限氧-水淬灭”高温热裂解过程. 燃烧中期形成火墨后,暴露在空气中的时间越长,所含的碳等元素被空气中 O_2 消耗的量也就越大,碳截留量随之降低(图 2)、同时会伴随碳骨架结构崩塌、H 元素含量降低(图 1)、灰分增加^[28](表 1),进而引起比表面积(图 3)和官能团含量降低(图 4a, 4c)、pH 值(表 1)增加等.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 矿物涂层处理后,一方面,涂层形成的包覆壳可进一步充当“限氧炉”的“新炉壁”. 通过物理

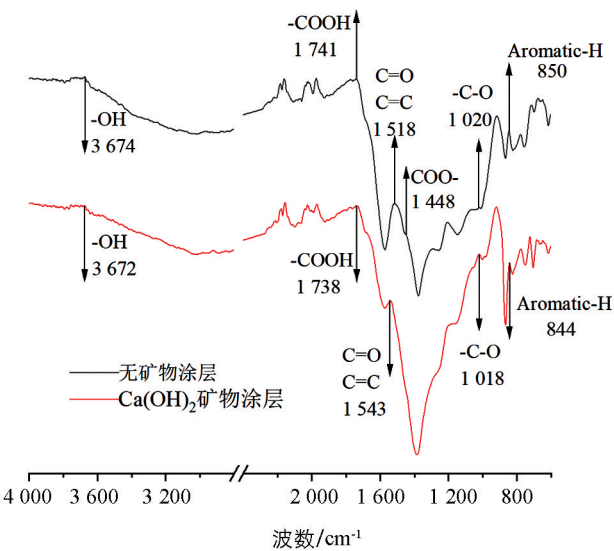


图 6 0 min 暴露时间下无和有饱和石灰水涂层玉米芯炭官能团 FTIR 变化

阻隔作用降低炭化物与 O_2 的接触面,提高碳截留量(图 2),这与 Nan 等^[22]的研究结果类似,其发现掺钙共热解下 $CaCO_3$ 包裹形成保护壳以物理阻隔的方式提高了生物质炭的碳含量;另一方面, Ca^{2+} 可通过阳离子架桥^[22]、络合反应^[25]、 Ca^{2+} 与 π 电子相互作用^[28-29] 等形式与炭化物的含氧官能团发生作用,阻止碳氧键断裂生成碳氧化物并优化碳骨架结构(图 7),进而提高碳截留量(图 2)和提升炭品的比表面积(图 3),图 6 中无和有饱和石灰水涂层条件下相关含氧活性基团的变化较好地证明了上述反应过程的发生^[30]。饱和石灰水涂层后, $-COOH$ 和 phenolic- OH 官能团含量随暴露时间的延长而增加,进而引起 pH 值的降低。一方面,饱和石灰水涂层提供的限氧环境使得玉米芯中的 H 和 O 在较长的包覆壳限氧过程中(可类比于限氧成炭过程中保留时间的延长)形成了较多的含氧官能团^[31-32];另一方面, 0 min 和 0.5 min 暴露时间下生成的一 $COOH$ 和 phenolic- OH 含氧官能团在较高的成炭温度下容易与 Ca^{2+} 结合,在截留碳的同时部分 H 被反应置换^[24,33]。

我国农林生物质废弃物数量庞大,仅农作物秸秆年产量就高达 10.2 亿 t^[34],这为生物质炭的制备提供了大量的原材料。但目前我国生物质炭的年潜在产量与 0.2 Gt CO_2 封存量目标相差近 100 倍,说明利用现有技术生产生物质炭仍具有一定的局限性,这突出表现在利用现有技术生产生物质炭的产量有限、价格昂贵,因而目前多见于科研和小规模示范用途,少有商业化应用的典型案例。这迫切需要在现有技术的基础上补充、创新和发展新的炭化技术,以实现生物质炭负排放技术助力碳中和目标。饱和石灰水涂层技术匹配“水-火联动”方法的制炭流程操作简单、成本低廉,可有效地提升玉米芯的碳转化率、优化碳骨架结构并提高玉米芯炭的比表面积等,本研究可为生物质炭负排放方案提供理论基础与技术支持。

4 结论

1) “水-火联动”曝氧炭化下其成炭过程为玉米芯在曝氧环境下的“自限氧-水淬灭”高温热裂解过程,其生成的炭品性质主要取决于暴露时间,随暴露时间延长,玉米芯的碳转化率(由 45.17% 逐渐降至 22%)、炭品的一 $COOH$, phenolic- OH 官能团含量、比表面积均呈现出逐渐降低的规律。

2) 饱和石灰水涂层可显著提高玉米芯炭的碳转化率,以 0~0.5 min 暴露时间下的碳转化率较高(92.60%~79.42%)。一方面,涂层形成的包覆壳作用降低了炭化物与 O_2 的接触,提高了碳截留量;另一方面,涂层中的 Ca^{2+} 通过多种方式阻止碳氧键断裂生成碳氧化物,进一步提高了碳截留量并优化了碳骨架结构。

参考文献:

- [1] WOOLF D, AMONETTE J E, STREET-PERROTT F A, et al. Sustainable Biochar to Mitigate Global Climate Change [J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 56.
- [2] HOSSAIN M Z, BAHAR M M, SARKAR B, et al. Biochar and Its Importance on Nutrient Dynamics in Soil and Plant [J]. *Biochar*, 2020, 2(4): 379-420.
- [3] AL-WABEL M I, HUSSAIN Q, USMAN A R A, et al. Impact of Biochar Properties on Soil Conditions and Agricultural Sustainability: A Review [J]. *Land Degradation and Development*, 2018, 29(7): 2124-2161.
- [4] QIU M Q, LIU L J, LING Q, et al. Biochar for the Removal of Contaminants from Soil and Water: A Review [J]. *Biochar*, 2022, 4: 19.
- [5] CHENG N, WANG B, WU P, et al. Adsorption of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Modified Biochar: A Review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116448.
- [6] WANG G H, LIU F, TARIQ M, et al. A Comparative Study on Various Indicators for Evaluating Soil Health of Three Biochar Materials Application [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 343: 131085.
- [7] 王清华,熊海峰,邓朝仁,等. 生物炭对间歇曝气湿地 N_2O 排放途径的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2023, 45(11): 166-175.
- [8] CHAGAS J K M, DE FIGUEIREDO C C, RAMOS M L G. Biochar Increases Soil Carbon Pools: Evidence from a Global Meta-Analysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 305: 114403.
- [9] BRASSARD P, GODBOUT S, RAGHAVAN V. Soil Biochar Amendment as a Climate Change Mitigation Tool: Key Parameters and Mechanisms Involved [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 484-497.
- [10] FAWZY S, OSMAN A I, YANG H P, et al. Industrial Biochar Systems for Atmospheric Carbon Removal: A Review

- [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 3023-3055.
- [11] BATISTA R, YOUNG P, LAWRENCE J, et al. Biochar Market Profile Report [J]. Gippsland Climate Change Network, Worcester Polytechnic Institute, 2021, 210: 1-62.
- [12] CAMPBELL R M, ANDERSON N M, DAUGAARD D E, et al. Financial Viability of Biofuel and Biochar Production from Forest Biomass in the Face of Market Price Volatility and Uncertainty [J]. *Applied Energy*, 2018, 230: 330-343.
- [13] DAHLAWI S, NAEEM A, RENGEL Z, et al. Biochar Application for the Remediation of Salt-Affected Soils: Challenges and Opportunities [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 320-335.
- [14] JIAO Y X, LI D Y, WANG M, et al. A Scientometric Review of Biochar Preparation Research from 2006 to 2019 [J]. *Biochar*, 2021, 3(3): 283-298.
- [15] ZHOU Q F, HOUGE B A, TONG Z H, et al. An in-Situ Technique for Producing Low-Cost Agricultural Biochar [J]. *Pedosphere*, 2018, 28(4): 690-695.
- [16] 校亮, 韦婧, 袁国栋, 等. 田间“限氧喷雾”制备生物炭技术与炭质表征 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2019, 41(6): 15-20.
- [17] MARRIS E. Black is the New Green [J]. *Nature*, 2006, 442(7103): 624-626.
- [18] HARDER B. Smoldered-Earth Policy: Created by Ancient Amazonian Natives, Fertile, Dark Soils Retain Abundant Carbon [J]. *Science News*, 2006, 169(9): 133.
- [19] WARDLE D A, NILSSON M C, ZACKRISSON O. Fire-Derived Charcoal Causes Loss of Forest Humus [J]. *Science*, 2008, 320(5876): 629.
- [20] XIAO L, FENG L R, YUAN G D, et al. Low-Cost Field Production of Biochars and Their Properties [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(6): 1569-1578.
- [21] 校亮, 袁国栋, 毕冬雪, 等. 农林废弃物田间曝氧水-火联动制炭设备及技术研究 [J]. *农业工程学报*, 2019, 35(11): 239-244.
- [22] NAN H Y, YIN J X, YANG F, et al. Pyrolysis Temperature-Dependent Carbon Retention and Stability of Biochar with Participation of Calcium: Implications to Carbon Sequestration [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 287: 117566.
- [23] XIAO X, CHEN B L, CHEN Z M, et al. Insight into Multiple and Multilevel Structures of Biochars and Their Potential Environmental Applications: A Critical Review [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(9): 5027-5047.
- [24] XIAO L A, WU J H, LI W H, et al. Mineral Coating Enhances the Carbon Sequestration Capacity of Biochar Derived from Paulownia Biowaste [J]. *Agronomy*, 2023, 13(9): 2361.
- [25] 王润之, 何强, 郭程晨, 等. 稻秆生物炭负载 Fe/Ca 对化粪池中磷的吸附特性 [J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2023(3): 205-214.
- [26] SHAFIZADEH F. Introduction to Pyrolysis of Biomass [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1982, 3(4): 283-305.
- [27] HAMELINCK C N, VAN HOOIJDONK G, FAAIJ A P. Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Techno-Economic Performance in Short-, Middle- and Long-Term [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 28(4): 384-410.
- [28] 张进红, 林启美, 赵小蓉, 等. 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭理化特性分析与评价 [J]. *农业机械学报*, 2018, 49(11): 298-305.
- [29] 张倩茹, 冀琳宇, 高程程, 等. 改性生物炭的制备及其在环境修复中的应用 [J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 913-925.
- [30] 曾凤铃, 邹玉霞, 张卫华, 等. 生物炭用量与粒径对紫色土水分入渗及再分布特征的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2022, 44(12): 136-144.
- [31] 袁帅, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2016, 22(5): 1402-1417.
- [32] 韦思业, 宋建中, 彭平安, 等. 不同温度制备生物炭的热解产物特征 [J]. *地球化学*, 2019, 48(5): 511-520.
- [33] LIU M M, ZHAO Z Y, LU Q X, et al. Release of Dissolved Organic Carbon from Biochar and Formation of Humic-Like Component during Photoreaction: Effects of Ca^{2+} and pH [J]. *Water Research*, 2022, 219: 118616.
- [34] 王亚静, 王飞, 石祖梁, 等. 基于农业供给侧结构性改革背景的秸秆资源与利用研究 [J]. *中国农业资源与区划*, 2017, 38(6): 13-20.