



热解温度对米糠与麦麸生物炭理化性质及 硒等温吸附的影响

李玉奇,李 磊,朱 艳,冯 冰,薛思寒,占 丹

(湖北文理学院 化学工程与食品科学学院,湖北 襄阳 441053)

摘要:生物炭在修复污染土壤、持留土壤养分和促进农作物增产等方面的应用日益得到重视,被认为是未来的一种新型的环境和农业功能材料。本试验以米糠和麦麸为原料,研究了不同热解温度下(300~700 ℃)制备的生物炭理化性质的变化及对硒等温吸附的影响。结果表明:米糠与麦麸的炭化率随着温度的升高而降低;在 300~550 ℃,pH 随着温度的升高先升高,进一步增加温度变化不显著;电导值(EC)随着温度的升高先升高而后下降;生物炭比表面积(BET)随着温度的升高呈增加的趋势。SEM 图谱显示炭化米糠及麦麸是成碎片化的状态。红外测定图谱(FTIR)显示随着热解温度的升高,米糠及麦麸的官能团逐渐减少。热重分析(TG-DTG)图显示米糠及麦麸的热解温度主要集中在 300 ℃左右。炭化米糠和麦麸在低硒浓度下(0~50 mg·L⁻¹)对硒的吸附量随着溶液中硒浓度的升高逐渐增大,当浓度进一步增大时(50~300 mg·L⁻¹),生物炭吸附硒的吸附量趋于平衡。通过 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合比较发现米糠和麦麸生物炭的硒吸附近似单分子层吸附,并且对硒均具有有效的吸附能力,炭化米糠和炭化麦麸均在 700 ℃具有最大吸附量,分别为 49.2 和 54.7 mg·g⁻¹。表明炭化麦麸对硒的吸附效果整体优于炭化米糠对硒的吸附效果。

关键词:热解温度;米糠;麦麸;生物炭;硒;吸附

硒是人体必需的微量元素之一,缺硒或硒过量对人体都会产生危害^[1]。富硒作物是人体摄取微量元素硒的重要来源,改变土壤中硒的存在形态对于调控作物对硒的吸收具有重要意义^[2]。土壤中硒的存在形态可划分为可溶态、可交换态及碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物-硫化物结合态及元素态和残渣态,其中交换态的硒对植物具有更高的有效性^[3]。生物炭是生物残体在厌氧或者限氧条件下热解得到的一类环境稳定性强、高度芳香化、富含碳素的固态产物。因其空隙结构发达、比表面积大和离子交换量高等独特的物理化学性质,生物炭在固碳、修复污染土壤、持留土壤养分和促进农作物增产等方面的应用日益得到重视,被认为是未来的一种新型的环境和农业功能材料^[4-6]。此外,生物炭也是工业制取生物油和生物气的副产物,开发利用生物炭对生物质能的推广、废弃生物质的资源化利用具有重大意

义^[7]。目前,有研究表明生物炭能够提高作物对硒的吸收^[8],但是关于生物炭对硒吸附机理方面的研究还鲜见报道。因此,探讨生物炭对硒的吸附机理对于调控作物对硒的吸收具有重要意义。

在小麦及大米加工过程中产生的大量米糠和麦麸,仓储不当会发生霉变,通常的处理方法是闲置或者焚烧,这样的做法既浪费资源又污染环境。生物炭技术的兴起为其资源化利用提供了新的解决思路。本研究以米糠和麦麸为原料,于 300~700 ℃制备生物炭,研究热解温度对生物炭性质的影响,结合多种表征手段,探究不同生物炭的表面特性及对硒的吸附机理,以期为米糠和麦麸的资源化利用及制备的生物炭在我国富硒区中的应用提供重要的理论数据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试米糠(RB)与麦麸(WB)采集于湖北省襄阳市东津粮油加工厂。

1.2 方法

1.2.1 生物炭的制备 生物炭的制备采用慢速隔绝空气加热法^[9]。米糠与麦麸风干、粉碎、过 100 目筛后,分别在真空管式炉(型号 KTL1700,南京大学仪器厂)中 300、350、400、450、500、550、600、650、700 ℃热解 4 h,升温速率为 5 ℃·min⁻¹,

收稿日期:2018-05-15

基金项目:湖北省自然科学基金面上资助项目(2017CFB608);中央引导地方科技发展专项资助项目(鄂财教发[2016]109号);襄阳市科技研究与开发一般资助项目(襄科计[2017]10号)。

第一作者简介:李玉奇(1975-),男,博士,副教授,从事园艺植物生理生态及农田环境生态研究。E-mail: yuqi. li@hotmail.com。

冷却后取出,储存储备用,3次重复。上述温度制备的米糠生物炭分别用 RB300、RB350、RB400、RB450、RB500、RB550、RB600、RB650、RB700 表示,麦麸生物炭分别用 WB300、WB350、WB400、WB450、WB500、WB550、WB600、WB650、WB700 表示。

生物炭产率(P)通过测定制备后生物炭的质量(W_1)和制备前干重(W_2),按(1)公式计算:

$$P(\%) = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \quad (1)$$

1.2.2 测定项目及方法 生物炭 pH 和 EC 值分别用 pH 计(型号 pHTestr20,赛默飞世尔科技有限公司)和 EC 计(型号 ECTestr11,赛默飞世尔科技有限公司)测定。具体方法为,分别称取 0.50 g 生物炭样品于 50 mL 磨口锥形瓶中,加入 12.5 mL 去离子水,充分混合后,在 25 °C 的恒温振荡筛(120 r·min⁻¹)中振荡 24 h 后取出,过滤,测定 pH 和 EC 值。生物炭比表面积(BET)采用全自动多站比表面积和空隙分析仪(型号 BELSORP-mini II,日本岛津)测定。

生物炭红外光谱(FTIR)采用傅里叶变换红外光谱仪(型号 8400S,日本岛津)测定分析。测试条件:生物炭样品与纯 KBr 充分研磨混合并压片制样,波长范围 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4.0 cm⁻¹。热重分析(TG-DTG)采用同步热分析仪(法国塞塔拉姆仪器公司)分析生物质材料随着升温的热重变化。生物炭形貌特征采用日本日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)进行扫描。

1.2.3 吸附试验 称取 20 mg 生物炭,加入 50 mL 磨口锥形瓶中,再加入 20 mL 的硒(亚硒酸钠)溶液,调节硒质量浓度(4.0、8.0、20.0、40.0、80.0、200.0 mg·L⁻¹),恒温振荡 4 h(120 r·min⁻¹),测定 25 °C 下生物炭对硒的等温吸附。硒浓度使用 UV-2550 型紫外-可见光谱仪(日本岛津)测定^[10-11],根据硒初始浓度和平衡浓度计算生物炭对硒的吸附量,以上试验均重复 3 次。

分别用 Langmuir 模型(2)和 Freundlich 模型(3)拟合 300、500、700 °C 制备的生物炭在 25 °C 下对硒的吸附等温线,公式(4)来判断吸附剂是否能有效吸附吸附质^[12-13],其公式如下:

$$Q_e = \frac{b \times Q_m \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2)$$

$$Q_e = K_f \times C_e^N \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \quad (4)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液中硒的浓度(mg·L⁻¹); Q_m 为最大吸附量(mg·g⁻¹); b 是表征吸附剂与吸附质之间亲和力的一个参数(L·mg⁻¹); K_f 为 Freundlich 吸附容量的参数(mg^{1-N}·g⁻¹·L^{-N}), N 为 Freundlich 常数。 R_L 值受吸附质起始浓度的影响,当 $R_L > 1$ 时,吸附过程为不利吸附; $R_L = 1$ 时,吸附过程为线性吸附; $0 < R_L < 1$ 时,吸附过程为有利吸附; $R_L = 0$ 时,吸附过程为不可逆吸附。

1.2.4 数据分析 生物炭产率、pH、EC 及比表面积(BET)用 SAS 9.4 软件进行方差分析,并在 0.05 水平上进行邓肯氏多重比较。

2 结果与分析

2.1 生物炭理化性质

不同热解温度下制备的米糠与麦麸生物炭产率、pH、EC 及 BET 值均存在显著差异(表 1)。在 300~500 °C,米糠与麦麸生物炭产率随着温度的升高显著降低;在 500~700 °C,随着温度的升高,生物炭产率尽管有降低趋势,但是变化不明显。总体上,米糠生物炭产率高于麦麸生物炭产率。米糠生物炭 pH 在 300~600 °C 随着温度的增加呈增加趋势,而麦麸生物炭 pH 在 300~550 °C 随着温度的增加呈增加趋势;高于 600 °C 时,两者 pH 变化不显著,米糠与麦麸生物炭均呈弱碱性。在 300~500 °C 制备的米糠生物炭 EC 值变化不明显,高于 500 °C 制备的米糠生物炭 EC 值则随温度的升高呈降低趋势;麦麸生物炭 EC 值则随热解温度的升高呈先增加后降低的趋势。米糠生物炭($R^2 = 0.99$)与麦麸生物炭($R^2 = 0.98$)的 BET 均与热解温度呈显著的正相关关系,这表明较高的热解温度有利于生物炭中微孔结构的形成^[17]。总体上,在每个热解温度下制备的生物炭,麦麸的 pH、EC 值及 BET 值均大于米糠。

2.2 生物炭的 FTIR 定性分析

红外光谱可以定性分析生物炭材料的有机官能团^[14]。不管是米糠生物炭还是麦麸生物炭,随着热解温度的增加,生物炭的有机官能团均发生了明显的变化(图 1)。羟基(-OH)的伸缩振动区域被认为在 3 400~3 200 cm⁻¹^[14-15],由图 1 可以看出,随着热解温度的增加,其峰值逐渐减弱,这

表明随着热解温度的逐渐升高,羟基官能团逐渐消失。脂肪族 C-H 的伸缩振动区域被认为在 2 950~2 850 cm⁻¹, 1 110~1 030 cm⁻¹ 是 C-O-C 伸缩振动的区域^[14-15]。在 300~350 ℃ 时,脂肪族 C-H 的伸缩振动和 C-O-C 的伸缩振动强度均明显减弱,表明这个阶段主要以脱氢和脱氧为主;

表 1 热解温度对米糠和麦麸生物炭产率、pH、EC 及比表面积(BET)的影响

Table 1 Effect of pyrolysis temperature on yield, pH, EC and BET of rice bran and wheat bran biochars

热解温度/℃ Pyrolysis temperature	生物炭产率/% Biochar yield		pH		EC/(mS·cm ⁻¹)		BET/(m ² ·g ⁻¹)	
	米糠 Rice bran	麦麸 Wheat bran	米糠 Rice bran	麦麸 Wheat bran	米糠 Rice bran	麦麸 Wheat bran	米糠 Rice bran	麦麸 Wheat bran
300	45.4 aA	43.4 aA	6.84 fB	7.07 fA	0.22 aB	0.38 cA	35.2 gB	50.4 hA
350	42.8 abA	36.5 bB	6.94 eB	7.29 eA	0.22 aB	0.47 bA	67.4 fB	89.3 gA
400	39.9 bA	32.3 cB	6.98 eB	7.40 bcA	0.19 abB	0.51 aA	78.2 fB	109.7 fA
450	38.1 bcA	30.4 cB	7.12 dB	7.53 abA	0.22 aB	0.52 aA	90.5 eB	135.3 eA
500	36.9 cdA	29.5 cdB	7.24 cB	7.57 aA	0.24 aB	0.47 bA	113.3 dB	154.6 dA
550	36.3 cdA	28.8 dB	7.39 bB	7.61 aA	0.18 abB	0.40 cA	150.7 cB	187.9 cA
600	36.0 dA	28.2 dB	7.55 aA	7.53 abA	0.14 bcB	0.39 cA	184.1 cB	232.5 bA
650	35.3 dA	27.4 dB	7.50 aA	7.43 bcA	0.12 cB	0.34 dA	213.5 bB	254.7 abA
700	35.2 dA	26.8 dB	7.44 abA	7.38 cA	0.10 cB	0.29 eA	240.2 aA	263.4 aA

同列不同大小写字母分别代表 0.01 和 0.05 水平差异显著。
Different capital and lowercase letters indicate significant difference at 0.01 and 0.05 level.

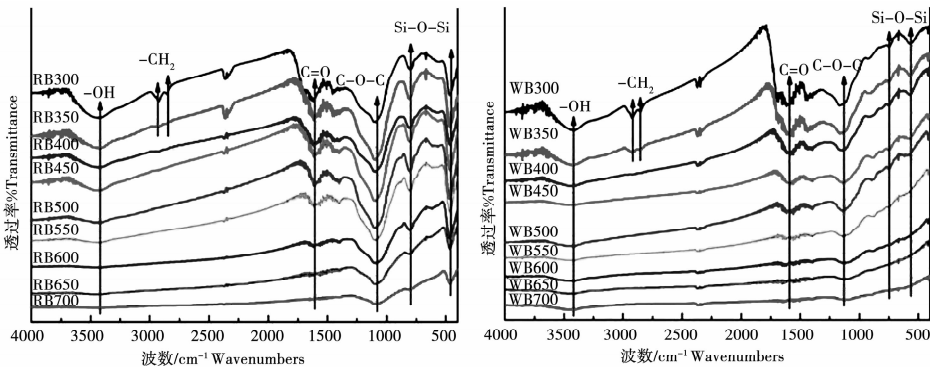


图 1 不同热解温度下米糠(RB)与麦麸(WB)生物炭的红外光谱图

Fig. 1 FTIR of rice bran (RB) and wheat bran (WB) biochars at different pyrolysis temperatures

两种生物炭红外光谱对比发现,米糠生物炭明显区别于麦麸生物炭的是,其在 1 044 cm⁻¹ 处的 C-O-C 官能团或 Si-O 官能团的伸缩振动仍明显存在,这是由于米糠中 Si 含量较高,因而仍然保持明显的 Si-O 吸收峰^[18]。

2.3 生物炭热重分析

图 2 显示了在升温速率为 5 ℃·min⁻¹ 下两种

400 ℃ 以后,脂肪族 C-H 伸缩振动基本消失。1 613 cm⁻¹ 为芳环结构 C=O 的伸缩振动峰^[15], 由图 1 可以看出,随着热解温度升高,官能团吸收峰均逐渐消失。热解温度达到 700 ℃ 时,生物炭的所有含碳官能团的吸收峰均消失。研究结果与前人的研究相似^[15-17]。

生物质热重分析的 TG-DTG 曲线。米糠和麦麸的 DTG 曲线均在 60 ℃ 附近出现第一个峰,这主要是由于样品中自由水的蒸发。米糠和麦麸的重量损失在 100~200 ℃ 都保持平缓,这可能是结晶水和一些大分子基团的脱水反应导致^[15]。当热解温度超过 200 ℃ 时,生物质开始热解,其质量损失变得迅速,从而在 DTG 曲线上依次出现不同

程度的热解峰^[19-21]。当温度超过400 ℃时,生物质开始炭化,样品重量继续减少,热解速率进一步降低。600 ℃后,样品失重不明显。两种生物质热解的 TG 曲线变化相似,但是 DTG 曲线却有明

显的差异,这可能与米糠和麦麸的化学组成有关^[14]。生物质热解的最终产率为米糠>麦麸,这与在真空管式炉中制备的生物炭的产率一致。

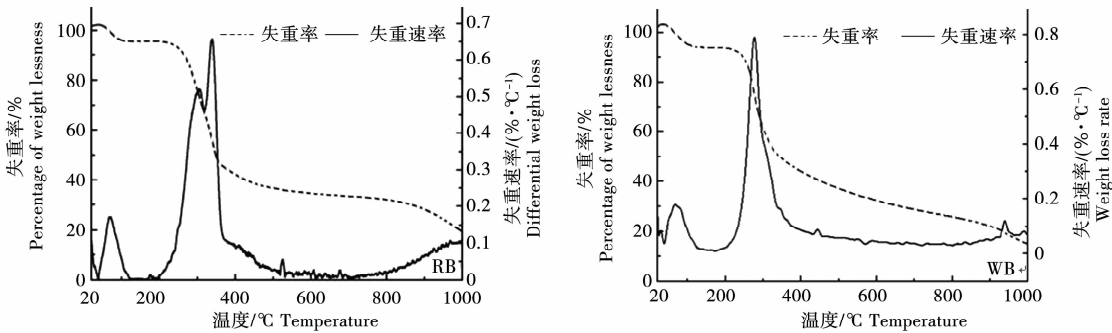


图 2 N₂氛围下米糠(RB)和麦麸(WB)生物质热重分析
Fig. 2 Thermo gravimetric analysis (TG-DTG) of rice bran and wheat bran biomass under N₂ atmosphere

2.4 生物炭形貌特征

由图 3 可知,随着热解温度的增加,生物炭的结构形貌有很大的浓缩。米糠和麦麸在同一热解温度下制备的生物炭其表面形态特征差异不大。

在 300~500 ℃下有大量的片状结构物,而 700 ℃制得的生物炭中片、层结构碎片化程度增加。这些表面特征的差异性可能是导致它们比表面积差异的主要原因^[7]。

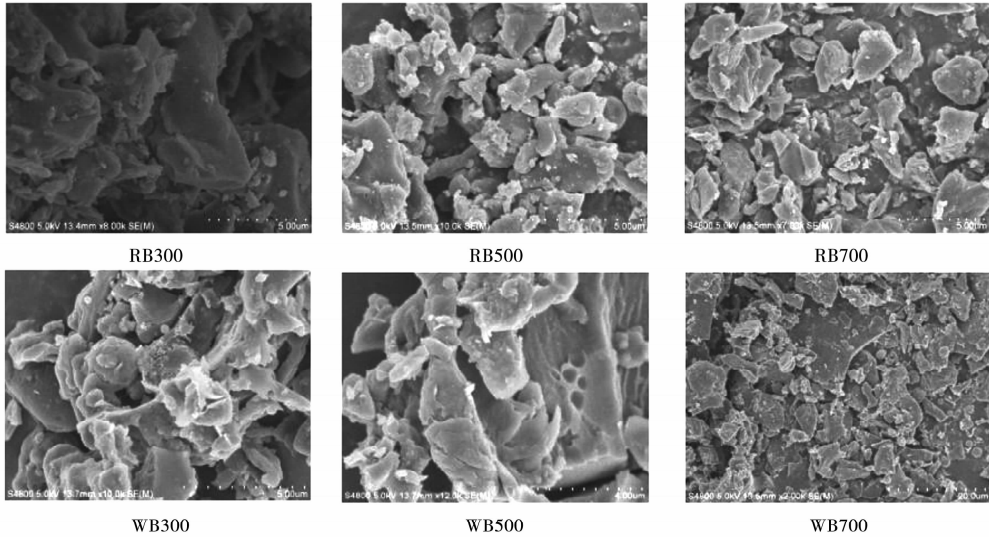


图 3 不同热解温度下米糠(RB)和麦麸(WB)生物炭形貌特征

Fig. 3 Morphology features of rice bran (RB) and wheat bran (WB) biochars under different pyrolysis temperature

2.5 生物炭对硒的等温吸附

由图 4 可知,在低浓度下(0~50 mg·L⁻¹),硒的吸附量随着溶液中硒浓度的升高逐渐增大,当浓度进一步增大时(50~300 mg·L⁻¹),生物炭吸附硒的吸附量趋于平衡。等温吸附曲线用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合,相关的拟合参数详见表 2。由表 2 可知,硒在 300、500、700 ℃下制备的米糠生物炭上的吸附量分别是 28.8、20.6

和 49.2 mg·g⁻¹,在 300、500、700 ℃下制备的麦麸生物炭上的吸附量分别是 26.7、45.7 和 54.7 mg·g⁻¹。比较两种模型拟合的线性相关系数 R² 可知,Langmuir 模型能更好地描述生物炭对硒的吸附行为,表明吸附近似单分子层吸附^[6]。在本研究的初始浓度范围内,不同热解温度制备的生物炭的 R_L 值范围均在 0~1,这表明都对硒具有有效的吸附能力^[12-13]。

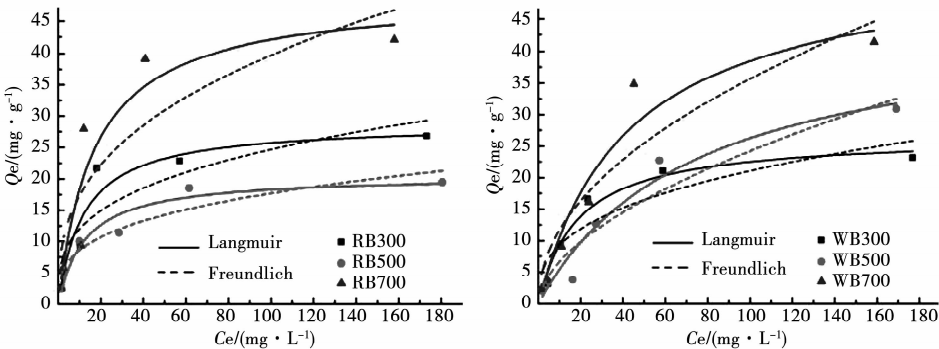


图 4 不同热解温度下制备的米糠(RB)生物炭和麦麸(WB)生物炭对硒等温吸附

Fig. 4 Adsorption isotherm of rice bran (RB) and wheat bran (WB) biochars on selenium under different pyrolysis temperatures

表 2 生物炭等温吸附硒的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models for isothermal adsorption of biochars on selenium

处理 Treatments	Langmuir 方程				Freundlich 方程		
	$Q_m/(mg\cdot g^{-1})$	$b/(L\cdot mg^{-1})$	R^2	R_L	$K_f/(mg^{1-N}\cdot g^{-1}\cdot L^N)$	N	R^2
RB300	28.8	0.083	0.922	0.06~0.75	5.81	0.314	0.783
RB500	20.6	0.080	0.934	0.06~0.76	4.20	0.312	0.880
RB700	49.2	0.059	0.855	0.08~0.81	7.54	0.361	0.715
WB300	26.7	0.054	0.969	0.08~0.82	4.07	0.357	0.814
WB500	45.7	0.034	0.947	0.13~0.88	1.83	0.561	0.905
WB700	54.7	0.024	0.938	0.17~0.91	3.81	0.486	0.855

3 结论

在本研究的温度范围内,米糠与麦麸生物炭的产率随着炭化温度的升高而降低,pH 随着温度的升高先升高而后没有明显变化,EC 值随着温度的升高先升高而后下降,BET 随着温度的升高呈增加的趋势。

SEM 图谱显示米糠及麦麸生物炭呈碎片化的状态,FTIR 图谱显示随着热解温度的升高,米糠及麦麸的官能团逐渐减少,TG-DTG 图显示米糠及麦麸的热解温度主要集中在 300℃左右。

硒吸附近似单分子层吸附,并且对硒均具有有效的吸附能力。低温生物炭主要通过表面含氧官能团与硒发生离子交换和化学络合作用,而高温生物炭吸附硒主要依赖于其中的无机盐类和有机官能团。炭化米糠和炭化麦麸均在 700℃具有最大吸附量,分别为 49.2 和 54.7 mg·g⁻¹。

炭化麦麸对硒的吸附效果整体优于炭化米糠对硒的吸附效果。

参考文献:

[1] 史丽英. 人体必需微量元素——硒[J]. 微量元素与健康研究,2005,22(4): 61-63.

[2] 刘冠男,薛薇,孙春美,等. 亚硒酸盐在不同理化性质土壤中运移规律研究[J]. 农业环境科学学报,2016,35(3): 485-491.

[3] 周越,吴文良,孟凡乔,等. 土壤中硒含量、形态及有效性分析[J]. 农业资源与环境学报,2014,31(6):527-532.

[4] Wang Z,Zheng H,Luo Y,et al. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil[J]. Environmental Pollution,2013,174(5): 289.

[5] Lehmann J. A handful of carbon [J]. Nature, 2007, 447(7141):143-146.

[6] 王震宇,刘国成,Xing M,等. 不同热解温度生物炭对 Cd(Ⅱ)的吸附特性[J]. 环境科学,2014(12):4735-4744.

[7] 戴静,刘阳生. 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),2013, 49(6):1075-1082.

[8] 翁福军,卢树昌. 生物炭在农业领域应用的研究进展与前景[J]. 北方园艺,2015(8):199-203.

[9] 金梁,魏丹,李玉梅,等. 生物炭制备及其稳定性估测方法研究进展[J]. 农业资源与环境学报,2015,32(5):423-428.

[10] 刘娟,焦华. 分光光度法测定大米中硒含量[J]. 光谱实验

- 室,2012,29(4):438-441.
- [11] 刘有芹,杨庆辉,黄函,等.紫外分光光度法测定枸杞子、陈皮、生姜中硒含量[J].理化检验:化学分册,2010,46(3):329-330.
- [12] Zhao Y,Zhang B,Zhang X,et al.Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions[J].Journal of Hazardous Materials,2010,178(1-3):658.
- [13] 张静,崔向新,岳征文,等.矿区铜污染治理中秸秆生物炭吸附性能影响因子研究[J].北方园艺,2017(19):143-149.
- [14] 王彤彤,王晓琳,任志胜,等.不同原料制备的生物炭形貌及表面特性研究[J].环境科学与技术,2017,40(1):42-48.
- [15] 林肖庆,吕豪豪,刘玉学,等.生物质原料及炭化温度对生物炭产率与性质的影响[J].浙江农业学报,2016,28(7):1216-1223.
- [16] Keiluweit M,Nico P S,Johnson M G,et al.Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J].Environmental Science and Technology,2010,44(4):1247-1253.
- [17] Uchimiya M,Wartelle L H,Klasson K T,et al.Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,2011,59(6):2501-10.
- [18] Wu W,Yang M,Feng Q,et al.Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J].Biomass & Bioenergy,2012,47(4):268-276.
- [19] 廖艳芬,王树荣,骆仲泐,等.纤维素热裂解过程动力学的试验分析研究[J].浙江大学学报(工学版),2002,36(2):172-176.
- [20] 蒋正武.生物质燃料的燃烧过程及其焚烧灰特性研究[J].材料导报,2010,24(4):66-68.
- [21] 廖洲,薛勇,蒋东燕,等.基于热重分析的油菜秸秆热解特性研究[J].安全与环境学报,2014,14(2):195-199.

Effect of Pyrolysis Temperature on Physicochemical Properties of Rice Bran and Wheat Bran Biochars and Its Selenium Isothermal Adsorption

LI Yu-qi, LI Lei, ZHU Yan, FENG Bing, XUE Si-han, ZHAN Dan

(School of Chemical Engineering and Food Science, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

Abstract: The application of biochar in remediation of contaminated soil, retaining soil nutrients and promoting crop yield has been paid more and more attention. Biochar is considered as a new environmental and agricultural functional material in the future. This experiment was to study the physicochemical properties of biochars prepared using rice bran and wheat bran at different temperatures (300-700 °C) and its effects on selenium isothermal adsorption. The results showed that the carbonization ratios of rice bran and wheat bran decreased with increasing temperature, the pH value increased with increases in temperature from 300 to 550 °C, but did not change with further increases in temperature to 700 °C. The EC value increased and then decreased with increasing pyrolysis temperature. The BET of rice bran biochars increased and then decreased with increasing temperature. The BET of wheat bran biochars gradually increased with increase in temperature. The SEM spectra showed that the carbonized rice bran and wheat bran were fragmented. The infrared spectrum indicated that the functional groups of rice bran and wheat bran biochars decreased gradually with the increase in pyrolysis temperature. TG-DTG diagram showed that the pyrolysis temperature of rice bran and wheat bran is mainly around 300 °C. Under low selenium concentration (0-50 mg·L⁻¹), the adsorption of selenium on carbonized rice bran and wheat bran increased gradually with the increase of selenium concentration in the solution. When the concentration increased further (50-300 mg·L⁻¹), the adsorption of selenium on biochar tended to balance. The fitting of Langmuir and Freundlich models showed that the adsorption of rice bran and wheat bran biochars for selenium belongs to monolayer adsorption. In addition, rice bran and wheat bran biochars have an effective adsorption capacity for selenium. Rice bran and wheat bran biochars have 49.2 and 54.7 mg·L⁻¹ of the maximum adsorption capacity at 700 °C, respectively. The adsorption effect of carbonized wheat bran on selenium is better than that of carbonized rice bran.

Keywords: pyrolysis temperature; rice bran; wheat bran; biochar; selenium; adsorption