

不同温度制备生物炭的热解产物特征

韦思业^{1,2}, 宋建中^{1*}, 彭平安¹, 于赤灵¹, 李开明²

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 生态环境部 华南环境科学研究所 广东省水与大气污染防治重点实验室, 广东 广州 510655)

摘要: 本论文主要利用热解-气相色谱/质谱联用仪(Py-GC/MS)对不同温度制备生物炭的化学特征进行了研究,并探讨了制备温度对生物炭热解产物的影响。结果显示,不同温度制备的稻秆(RS)、玉米秆(CS)和松木(PW)生物炭的热解产物组成具有一定类似性。这些化合物均以芳烃和苯酚类化合物为主(55%~100%),另外还包含有呋喃类化合物(NA~31%)以及少量含氮化合物(NA~1.7%)等杂原子化合物,表明不同类型的生物炭具有较为类似的化学结构,均以芳香性结构组分以及连接在芳香结构上的烷基或含氧、氮等杂原子基团组成。然而不同温度制备生物炭的热解产物,其相对含量具有明显的差异。低温制备(≤ 350 °C)的生物炭热解产物中检出较高含量的酚类化合物、呋喃类化合物和含氮化合物等,意味着生物炭中还保留了部分半纤维素、纤维素和木质素组织。随着制备温度的升高,热解产物中含氧、氮等杂原子的不稳定结构逐渐减少,相反,芳烃化合物的相对含量逐渐增加,表明生物炭逐步向缩合程度高的芳香化结构转变。此外,在相同制备温度条件下,3类生物炭的热解产物中可鉴定化合物的数量大小顺序为:RS>PW>CS。脂肪烃类化合物仅在RS中检出,而含硫化合物仅在PW中检出。这些结果表明,制备温度和原料均对生物炭的化学特征具有明显的影响,这对于生物炭的制备和应用等具有参考意义。

关键词: 生物质; 生物炭; 热解-气相色谱/质谱; 制备温度; 酚类化合物

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)05-0511-10

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.05.008

Characterization of pyrolysis products in biochar prepared at different temperatures

WEI Si-ye^{1,2}, SONG Jian-zhong^{1*}, PENG Ping-an¹, YU Chi-ling¹ and LI Kai-ming²

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Water and Air Pollution Control of Guangdong Province, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China

Abstract: In this study, three types of biochar that had been produced at different temperatures were characterized by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) to investigate the influence of production temperature on their pyrolysis products. Results showed that pyrolysis products that were derived from biochar at different temperatures had some similarities. The product compounds were dominated by aromatic and phenolic moieties (55%–100%) with some other compounds, such as furans (NA–31%) and N-containing compounds (NA–1.7%), indicating the presence of aromatic components, linear or branched aliphatic chains, and/or oxygen-, nitrogen-containing units. The results also showed differences in product characteristics with different production temperatures. A certain amount of phenolic compounds, furans, and N-containing compounds were detected in the pyrolysis products of biochar that were prepared at low temperatures (≤ 350 °C), indicating that some hemicellulose, cellulose, and lignin tissues were retained in the biochar. With an increase in pyrolysis temperature, these labile O- and N-containing structures were gradually removed, while aromatic structures gradually increased.

收稿日期(Received): 2019-03-26; 改回日期(Revised): 2019-07-16; 接受日期(Accepted): 2019-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(41673117); 中国博士后科学基金(2018M633070); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(PM-zx703-201803-083)

作者简介: 韦思业(1987–), 男, 博士后, 环境科学专业。E-mail: wsyzy@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): SONG Jian-zhong, E-mail: songjzh@gig.ac.cn; Tel: + 86-20-85291312

These changes indicated that aromatic structures of biochar reach a higher degree of condensation with increase in production temperature. Besides, the type of feedstock affected the pyrolysate composition of biochar as well. The number of identifiable pyrolysates in rice straw (RS) biochar was higher than in the other two types of biochar, ranging in the order of RS > pinewood (PW) > CS(corn straw). It was noted that the aliphatic hydrocarbons were present only in RS biochar and sulfur compounds were observed only in PW biochar. These results indicate that the production temperature and raw materials both have obvious effects on the chemical characteristics of biochar, which is of reference for its preparation and application.

Key words: biomass; biochar; Py-GC/MS; produced temperature; phenolic compound

0 引言

生物炭是生物质材料(如秸秆、木材等)在无氧或限氧条件下热解产生的高含碳量固体物质^[1]。近年来,生物炭因其在农业、环境管理和碳封存等方面的应用而受到越来越多的关注^[2]。许多研究表明,在土壤中施用生物炭可以保持养分和水分,提高土壤肥力和作物生产力^[3],减少污染物质的迁移^[4]。此外,生物炭的高稳定性使其能够在土壤中长期封存,从而减少温室气体排放^[2]。然而,生物炭在土壤环境中的行为很大程度上依赖于生物炭本身固有的特性和土壤环境条件等因素。因此对生物炭的使用需要对其化学特性进行充分研究,以评估其环境行为和稳定性。

随着人们对生物炭关注的增加,越来越多的分析手段被应用于研究其化学结构特征,常用的方法包括元素分析、扫描电镜、红外光谱和核磁共振等。这些方法多是从元素组成、形貌、化学官能团和结构方面来表征生物炭,在分子层面对生物炭的研究相对较少。热解-气相色谱/质谱联用仪(Py-GC/MS)^[5-7]结合快速热解和色谱-质谱分析,实现了对热解产物的快速实时分析^[2],是获取复杂有机质分子结构信息的有效手段之一^[1,3,8]。对热解产物进行分离和鉴定,不仅能够获取生物炭组分结构的信息,而且有助于解释生物炭组分的热解行为和热转化程度。为此,该技术已经广泛用于不同类型生物炭的组成结构研究^[1,3,5-8]。例如, *Kaal et al.*^[1]研究证实了苯、甲苯、苯甲腈、苯并呋喃和萘通常可以作为碳化强度的标志。此外,呋喃类化合物,如苯并呋喃、呋喃甲醇等是多糖组分的特征指示物,酚类化合物则是木质素的特征指示物^[3]。然而这些研究大多是针对某种类型生物炭的热解特征进行,对于不同类型秸秆和薪柴,特别是中国地区秸秆和薪柴来源生物炭的研究较少,认识不深。

针对上述问题,本研究首先利用我国农村地区常见的稻秆(RS)、玉米秆(CS)和松木(PW)生物质在不同温度条件下制备生物炭样品,然后利用 Py-GC/MS 对生物炭样品进行快速热解实验,对其热解产物实施在线检测。根据 Py-GC/MS 结果,在分子水平上获取生物炭的组成和结构信息,探讨制备温度对生物炭化学特征的影响,为研究其在自然环境中的作用和意义提供支持。

1 材料和方法

1.1 生物炭样品的制备

本文以 RS、CS 和 PW 3 种生物质作为制备生物炭的原料。RS 采自广东省正果镇,CS 采自河南省信阳市周边农村,PW 采自河南省驻马店市确山县。首先将各生物质用蒸馏水冲洗干净,自然风干后于 70 °C 下烘干,用碎样机粉碎,过 50 目(0.33 mm)筛后装密封袋备用。

采用限氧升温炭化法^[9]制备生物炭样品。具体步骤为:称取 20 g 备用生物质于陶瓷坩埚,压实盖上盖,并用锡箔纸包裹后在马弗炉中热解炭化。最高制备温度分别为 250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 和 500 °C,升温速率为 5 °C/min,保留时间为 4 h。自然冷却至室温后,将生物炭样品取出、研磨,过 100 目(0.15 mm)筛后分别密封保存。RS、CS 和 PW 生物炭样品分别标记为 RS_X、CS_X 和 PW_X(其中 X 代表炭化温度 250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 和 500 °C)。

1.2 Py-GC/MS

生物炭的 Py-GC/MS 实验在安装有裂解器(Py: Frontier Lab Py 2020 ID)的气相色谱质谱仪(GC/MS: Thermo Trace-DSQ II)上进行^[10]。具体为:称取 2 mg 生物炭样品于不锈钢裂解小坩埚中并导入裂解器。裂解(Py)条件:裂解温度为 750 °C,升温速率为 10 °C/ms,裂解时间为 10 s,裂解器和色谱接口温度

为 300 °C。气相色谱(GC)条件: 色谱柱为非极性柱 HP-5MS(5%苯基, 95%二甲基聚硅氧烷, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 涂层厚度 0.25 μm), 进样口温度设定为 300 °C, 载气为氦气(1 mL/min), 分流比 20 : 1。GC 升温程序: 初始温度为 45 °C, 保持 2 min, 以 3 °C/min 速率升至 300 °C 后, 保持 20 min。质谱(MS)条件: 电子轰击离子源(EI), 温度为 230 °C, 四级杆温度为 150 °C, 电子能量为 70 eV。全扫描模式, 质荷比(m/z)范围为 45~550。根据裂解产物在 GC 上保留时间、NIST08 标准谱库检索以及相关文献报道进行鉴定分析。根据裂解产物峰面积占总可鉴定化合物峰总面积(设为 100%)的相对贡献数进行半定量分析^[1,9]。

2 结果与讨论

2.1 热解产物特征

不同制备温度生物炭样品的 Py-GC/MS 总离子色谱图(以 RS 为例)如图 1 所示。生物炭样品在 750 °C 下热解产生了一系列反映样品组成和结构的有机化合物, 共鉴定出 93 种化学组分(除了脂肪烃以外), 这些化合物名称和相对分子质量见表 1。因鉴定出的化合物很多, 在色谱图中仅标注一些主要和重要的化合物。这些热解产物根据其可能的来源或者原始结构可以分为 6 类, 包括芳烃化合物、呋喃类化合物、酚类化合物、含氮化合物、脂肪烃化合物和含硫化合物。总体上看, 低温制备(≤ 350 °C)生物炭的热解产物中可鉴定化合物种类较为丰富, 高温制备(≥ 400 °C)生物炭的热解产物较少。值得注意的是, 本研究中, 3 类生物炭的热解产物均以芳烃类和酚类化合物为主, 两者占总可鉴定化合物的 55%~100%。来源于其他组分的化合物, 例如呋喃类和含氮类化合物等相对含量较低, 分别为 NA~31% 和 NA~1.7%, 表明不同类型的生物炭具有较为类似的化学结构特征, 均是以芳香性结构组分以及连接在芳香结构上的烷基或含氧、氮等杂原子基团组成, 并且这些组分随着制备温度的变化而呈现不同的变化趋势, 这与前人的研究结果相类似^[1,8,11]。

2.1.1 芳烃化合物

芳烃化合物是有机质热解产物中最为常见的化合物之一^[1,8,10]。在本研究中, 所有生物炭热解产物中均检出芳烃化合物, 这些化合物包括单环苯系化合物、多环芳烃(PAHs)及其衍生物。单环苯系化合

物的相对含量较高, 主要包括苯(3)及其取代物如甲苯(5)、苯乙烯(14)、C₂-苯(12)、C₃-苯(18)、茚(26)、C₁-茚(35)、1-丙烯基苯(25)、C₂-苯乙烯(34)、联苯(57)和 2, 5-二甲氧基甲苯(64)等化合物, 是生物炭热解产物的重要组成部分^[1,12]。PAHs 则包括 2 环的萘(38)及其萘的取代物(51, 62, 69, 76)、芴(71)及其取代物(75)等; 3 环的蒽(78)、菲(77)及其取代物甲基菲(79, 84); 4 环的荧蒽(85)、芘(86)及其取代物(91)、11H-苯并[a]芴(89)、11H-苯并[b]芴(90)、苯并[a]蒽(92)和蒽(93)等。由于生物炭的原料种类和制备温度不同, 各生物炭热解产物中芳烃化合物的相对含量差异较大, 相对含量在 8.9%~100%之间。总体上看, 制备温度越高, 芳烃化合物的相对含量越高。尤其是 ≥ 350 °C 时, RS、CS 和 PW 中芳烃化合物的相对含量分别从 40%、35%和 22%急剧升至 500 °C 的 100%、92%和 99%。

进一步对比不同环数芳烃化合物的分布特征(图 2), 可以看出 3 种生物炭热解产物芳烃化合物的分布特征均为: 1~2 环>3 环>4 环, 即均以低环化合物(≤ 2)为主, 比例分别为 85%~96%(RS), 91%~100%(CS)和 66%~92%(PW), 其可能原因是在高温热解(750 °C)时, 生物炭样品内部大分子结构的裂解为主要反应^[13-14], 热解产物主要为低环化合物, 中高环(3~4 环)化合物相对较少。在生物炭的制备过程中, 生物质中的 3~4 环芳香结构可以缩合为更高环数的芳烃, 这也可能是导致其含量降低、检测量降低的另一原因。此外, 随着热解温度的增加, PW 生物炭的热解产物 3~4 环芳烃的相对含量有所增加, 可能来源于低环化合物的聚合。这些芳烃化合物的特征及来源很复杂, 但至少表明芳香性结构是构建生物炭结构的重要组成部分。

2.1.2 呋喃类化合物

呋喃及其衍生化合物常常在黑碳等有机质样品热解产物中检出^[8,10], 是植物多糖类组分降解的特征标志物之一^[3]。本研究中, 3 种生物炭样品热解产物中呋喃类化合物主要包括苯并呋喃(23)、C₁-苯并呋喃(31)、2-乙基苯并呋喃(4)、2, 2-双环呋喃(45)、二苯并呋喃(67)及其取代物(73)和 3-苯基呋喃(68)等。研究表明, 多糖类组分的裂解还可产生环戊烯酮(24)等酮类化合物^[15]。这些酮类化合物可能由生物质部分炭化残留的生物聚合物热解产生^[16]。这些来源于多糖类组分的化合物主要在 250~400 °C 制备的生物炭中检出, 分别占总可鉴定化合物相对含量的

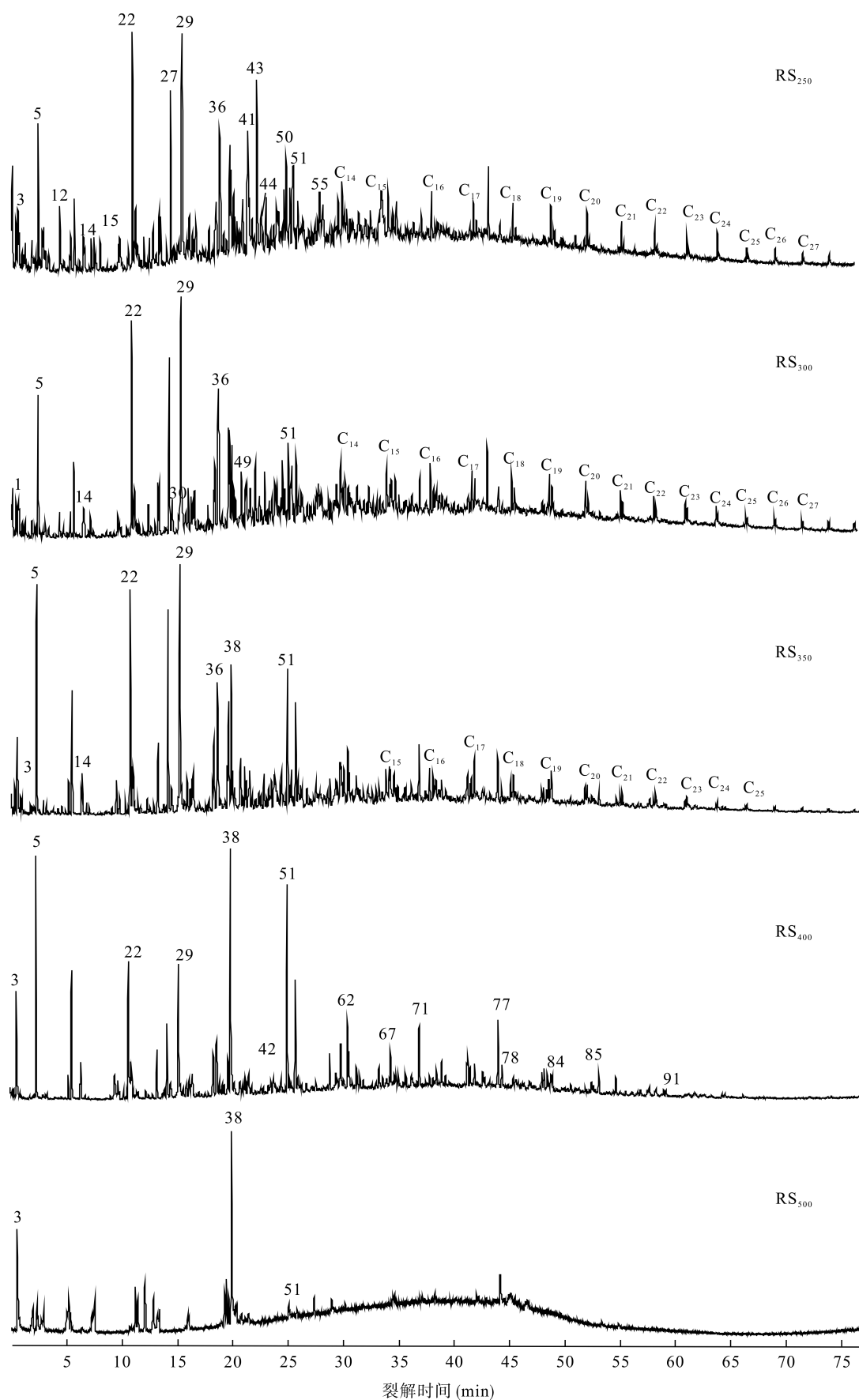


图 1 不同温度条件下稻秆生物炭裂解产物的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms from Py-GC/MS of rice straw derived biochar at different temperatures

表 1 生物炭的主要热解产物
Table 1 Main pyrolysis products of biochar samples

序号	化合物名称	相对分子质量	序号	化合物名称	相对分子质量
1	吡啶	79	48	2-羟基-甲苯	124
2	2H-呋喃	70	49	1-茛酮	132
3	苯	104	50	1,4-苯二醇	110
4	2-乙烯基呋喃	94	51	C ₁ -萘	142
5	甲苯	92	52	C ₁ -茛醇	148
6	C ₃ -呋喃	110	53	5-羟基-C ₁ -苯并呋喃	148
7	环戊酮	108	54	2-羟基-苯甲醛	122
8	C ₁ -呋喃	82	55	C ₁ -苯二醇	124
9	C ₁ -吡咯	81	56	C ₂ -氢醌	138
10	2-呋喃甲醇	98	57	联苯	154
11	乙苯	106	58	1,2,3-苯三酚	126
12	C ₂ -苯	106	59	4-乙基-邻苯二酚	138
13	C ₂ -吡咯啉	96	60	香草醛	152
14	苯乙烯	104	61	C ₁ -肉桂醛	146
15	糠醛	96	62	C ₂ -萘	156
16	2(3H)-呋喃酮	84	63	2-羟基-C ₁ -苯甲醛	136
17	1,2-环戊酮	98	64	2,5-二甲氧基甲苯	152
18	C ₃ -苯	120	65	C ₃ -苯酚	136
19	C ₂ -呋喃	96	66	C ₄ -苯甲醛	162
20	C ₁ -4(1H)-嘧啶酮	110	67	二苯并呋喃	168
21	苯甲腈	103	68	3-苯基呋喃	144
22	苯酚	94	69	C ₃ -萘	170
23	苯并呋喃	118	70	2-甲氧基酚	150
24	环戊烯酮	112	71	茛	166
25	1-丙烯基苯	118	72	C ₁ -萘酚	158
26	茛	116	73	C ₁ -二苯并呋喃	182
27	邻甲苯酚	108	74	4-乙基邻甲氧基酚	152
28	C ₁ -邻苯二酚	124	75	C ₁ -茛	180
29	间甲苯酚	108	76	C ₄ -萘	184
30	邻甲氧基酚	124	77	菲	178
31	C ₁ -苯并呋喃	132	78	蒽	178
32	1H-茛酚	132	79	C ₁ -菲	192
33	4-氨基基嘧啶	114	80	C ₁ -二苯并噻吩	198
34	C ₂ -苯乙烯	132	81	2-苯基萘	204
35	C ₁ -茛	130	82	乙基二苯并噻吩	212
36	C ₂ -苯酚	122	83	C ₂ -二苯并噻吩	212
37	5-羟基-2-甲基苯甲醛	136	84	C ₂ -菲	206
38	萘	128	85	荧蒽	202
39	3-乙基-5-甲基苯酚	136	86	蒾	202
40	4-乙氧基环己酮	142	87	C ₃ -二苯并噻吩	226
41	1,2-苯二酚	110	88	C ₁ -苯基萘	218
42	C ₂ -苯并呋喃	146	89	11H-苯并[a]茛	216
43	2H-苯并呋喃	120	90	11H-苯并[b]茛	216
44	C ₃ -苯酚	136	91	C ₁ -蒾	216
45	2,2-双环呋喃	134	92	苯并[a]蒽	228
46	4-乙烯基邻甲氧基酚	150	93	蒽	228
47	2H-C ₁ -萘	144			

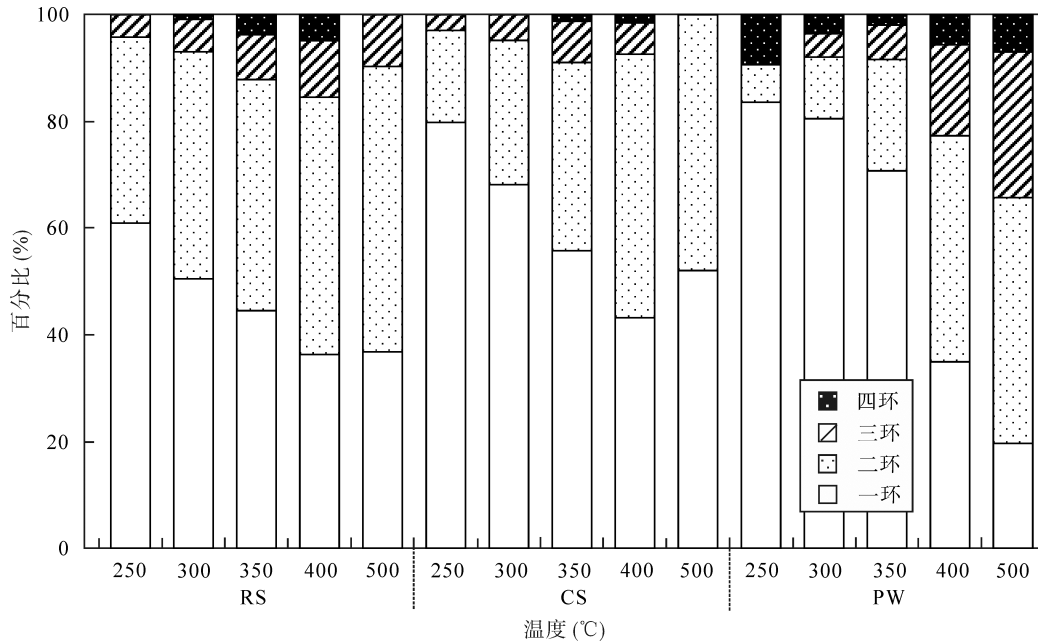


图2 生物炭热解产物中不同环数芳烃化合物的分布特征

Fig.2 Distribution of aromatic compounds with different ring structures in pyrolysates of biochar material

7.5%~25% (RS), 9.6%~29% (CS)和16%~35% (PW)。当制备温度升至 400 °C时, 多糖类结构等分解基本上完全, 这些化合物在热解产物中的比例很小。升至 500 °C时, 只有 PW 中还有少量检出(0.91%)。

2.1.3 苯酚类化合物

苯酚类化合物是生物炭样品热解产物的一个重要组成部分, 主要来源于木质素解聚反应(脱甲基和脱甲氧基)^[17-18], 其中邻甲氧基苯酚等化合物是其特征标志物之一^[19-21]。本研究中, 3类生物炭热解产物中酚类化合物主要有苯酚(22)及其取代化合物, 例如 C₂-苯酚(36)、邻甲苯酚(27)、C₁-邻苯二酚(28)、间甲苯酚(29)、邻甲氧基苯酚(30)、1H-茚酚(32)、3-乙基-5-甲基苯酚(39)、1, 2-苯二酚(41)、C₃-苯酚(65)、1, 2, 3-苯三酚(58)、4-乙基-邻苯二酚(59)、2-甲基苯酚(70)、C₁-萘酚(72)、4-乙基邻甲氧基酚(46)等化合物。总体上看, 与呋喃类化合物类似, 苯酚类化合物主要来自于 250~400 °C制备的生物炭, 但其相对含量要高于呋喃类化合物, 3类生物炭中的相对含量分别为 20%~37% (RS), 7.6%~67% (CS)和 34%~54% (PW)。温度升至 500 °C时, 各类生物炭热解产物中均未检出苯酚类化合物。鉴于能够裂解产生酚类化合物的物质有很多(例如木质素、糖类、蛋白质、单宁和软木酯等), 并且生物炭中芳烃组分的氧化或裂解过程中, 脂肪链二次产物的环化和芳香化反应也可生成酚类化合物^[22], 因此, 要对这些苯酚类化合物的来源进行全面完整地解析非常困难^[1]。

2.1.4 含氮化合物

虽然生物质在炭化制备生物炭过程可能发生中氮元素流失^[23], 但是在慢速裂解条件下, 含氮化合物可以发生脱水反应而附在苯甲酰胺上^[16]而成为生物炭的一部分^[24]。因此在生物炭中还保留着生物质原有的一些性质。本研究中, 3类生物炭样品热解产物中均检测出含氮化合物, 主要是包括吡啶(1)、C₁-吡咯(9)、C₂-吡咯啉(13)、苯甲腈(21)、4-氨基吡啶(33)等化合物。蛋白质、叶绿素等含氮组分均可降解生成含氮化合物^[25]。但吡咯化合物(叶绿素的特征标志物)的降解速率较快, 在古老的木炭样品热解产物中也未检测出吡咯类化合物^[16], 表明吡咯化合物较容易降解^[25]。因此, 生物炭热解产物中含氮化合物很大程度上来源于蛋白质组分的降解^[26]。

2.1.5 脂肪烃化合物

本研究中, 脂肪烃化合物主要在 250~400 °C制备的 RS 生物炭样品热解产物中检出, 相对含量为 1.7%~23%, 最高值对应的样品为 RS₃₀₀。研究结果与前人的研究结果类似^[1]。例如 *Kaal et al.*^[1]对稻草生物炭的热解特征研究发现, 脂肪烃化合物的相对含量由 200 °C时的 0.1%, 升高至 300 °C时的 1.1%, 最后减少至 500 °C时的 0.2%。脂肪烃化合物主要是直链的烷烃和烯烃化合物, 在碳数分布分别为 C₁₁₋₂₈ 和 C₈₋₃₂, 均为单峰分布。制备温度不同, 主峰分布呈现一定的差异。这些脂肪烃具有复杂的来源, 但烷烃/烯烃成对出现(图 1)证实了它们的形成主要

来源于酯键连接的脂肪酸在裂解时会产生少一个碳原子的对应的烷烃/烯烃, 或者酯键产生与原化合物相同碳数的烷烃/烯烃^[27]。这些热解产物的检出表明了RS生物炭存在一定程度的脂肪链结构。

2.1.6 含硫化合物

本研究中, 在PW生物炭热解产物中还检测出少量的含硫化合物。这些化合物主要是二苯并噻吩的烷基取代产物, 如C₁-二苯并噻吩(80)、乙基二苯并噻吩(82)、C₂-二苯并噻吩(83)和C₃-二苯并噻吩(87)等。含硫化合物主要是在250~350℃的PW生物炭样品热解产物中检出, 其相对含量为0.90%~1.9%。生物炭中含硫热解产物的存在可能与低温制备生物炭中含有含硫蛋白质来源结构有关^[16]。例如Fabbri *et al.*^[16]研究发现, 松木生物炭热解产物中检测出较高含量的2-甲基噻吩化合物。然而, 本研究中RS和CS生物炭的热解产物中并未检测出含硫化合物, 这种差异可能是不同植物样品中含硫物质不同造成。

综合来看, 不同温度制备生物炭热解产物具有一定类似性, 均以芳香类的芳烃和酚类化合物为主, 还包括呋喃类化合物、含氮化合物等。这些结果表明, 不同温度制备的生物炭样品, 其化学结构主要由芳香碳组成, 脂肪链状结构含量较少, 并连接有含氧、氮和硫等其他杂原子基团。

2.2 裂解产物特征的影响因素

2.2.1 制备温度对生物炭裂解产物特征的影响

随着制备温度的升高, 生物炭热解产物中可鉴定化合物的种类不断减少(图3), 说明温度越高, 生物炭中可热解的组分含量越少, 生物炭的稳定性越强。这与Kaal *et al.*^[11]对木材和稻秆制备生物炭的热解产物特征研究结果相类似。生物炭热解产物中芳烃化合物的相对含量随制备温度的升高而升高, 并且呈正相关关系(图4)。生物炭热解产生芳烃化合物的途径很多, 其中交联芳香族结构桥键(烷基键和含氧酯键)断裂起着重要作用^[21,28]。烷基键断裂可以直接形成烷基取代芳烃化合物, 而含氧酯键断裂可先转化为酚类化合物, 随着温度的升高, 进一步转化为芳烃类化合物^[29-30]。此外, 在制备过程中, 生物质中的低环芳香结构可以缩合为更高环数的芳烃, 从而增加热解产物中的相对含量。升高温度, 一方面促进芳香族碳氢化合物和酚类前体物的生成, 另一方面促进酚类化合物的二次反应, 最终导致芳烃化合物相对丰度持续增加。

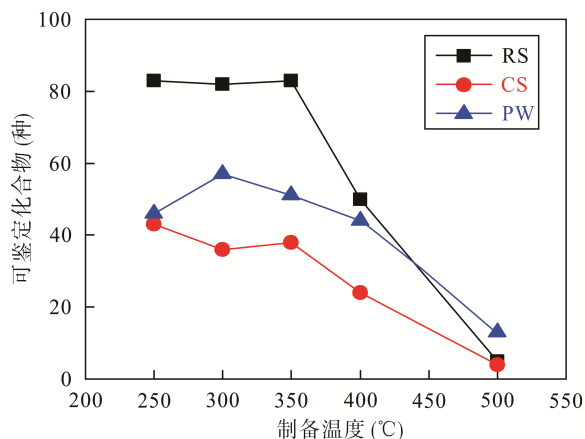


图3 热解产物中可鉴定化合物的种类与制备温度的关系
Fig. 3 Relationship between the number of pyrolysis products and production temperature

随着制备温度的升高, 呋喃类化合物、酚类化合物及含氮化合物等热解产物的相对含量逐渐降低(图4)。当制备温度升高至500℃时, 热解产物中的这些含杂原子基团的化合物基本消失。值得注意的是, 热解产物中呋喃类化合物的相对含量降低速率较快, 尤其是低于350℃阶段, 降低速率要明显高于酚类化合物。其原因可能是呋喃类化合物主要来源于植物半纤维素和纤维素等多糖类组分^[3], 其降解温度较低(230~400℃之间), 而酚类化合物主要来自木质素类组分, 其降解速率较为缓慢, 基本涵盖整个热降解过程(160~900℃)^[1]。这些结果表明, 在低温制备的植物源生物炭中还保留了部分半纤维素、纤维素和木质素等有机组织, 其热解产物中可检测出部分呋喃类和酚类化合物, 而高温制备的生物炭结构稳定, 难以裂解为挥发性化合物, 因而用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)无法检测到^[1,3]。这些现象与本课题组之前对植物源生物炭中元素的原子比(H/C和O/C)分析结果^[9]基本一致。这些结果表明, 随着制备温度的升高, 生物炭中芳香簇结构中烷基交联结构逐渐降解^[12,16], 杂原子基团结构组成逐渐去除, 生物炭内部逐步向缩合程度高的芳香化结构转变。

2.2.2 原料种类对生物炭热解产物特征的影响

生物炭的原料也是影响其理化特性的一个重要因素^[1,9]。首先, 原料不同, 制备生物炭的热解产物中可鉴定化合物的种类不同(图4)。在相同制备温度条件下, 3类生物炭热解产物中可鉴定化合物的种类大小顺序为: RS > PW > CS, 最高值对应的温度依次为350℃、300℃和250℃。其次, 原料不同, 制备生物炭热解产物的相对含量不同。总体上看, 粘

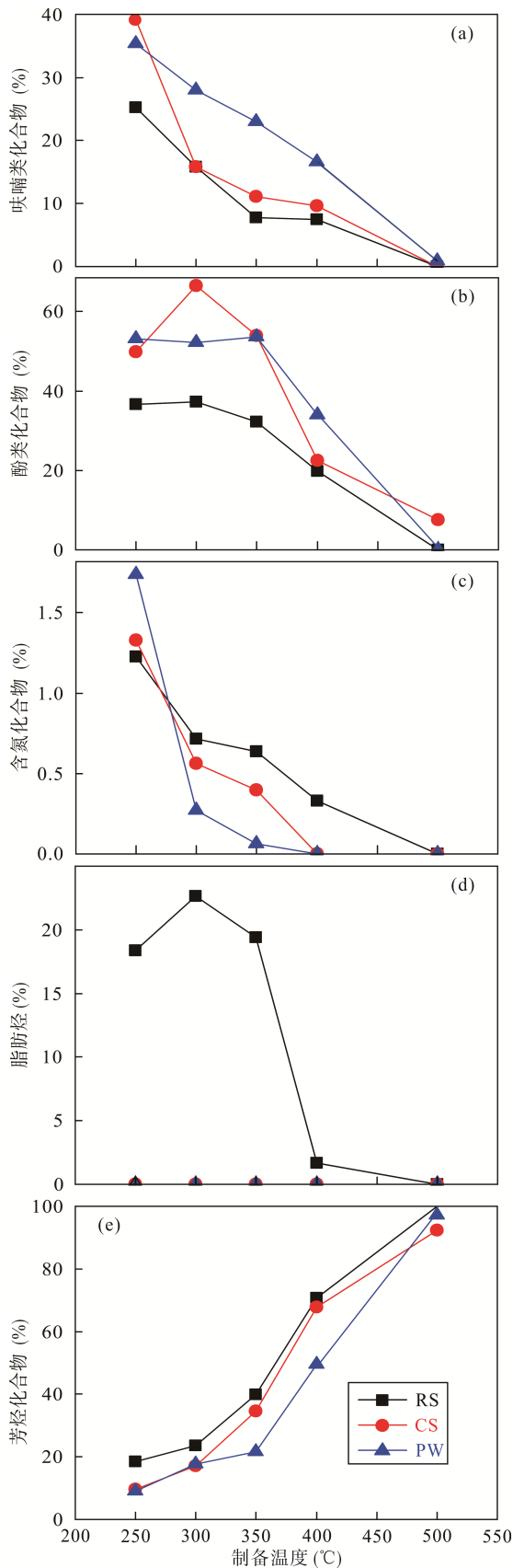


图 4 热解产物中主要组分的相对含量与制备温度之间的关系

Fig. 4 Relative percentages (%) of the major groups of pyrolysis products

秆类生物炭(RS 和 CS)热解产物中芳烃化合物的相对含量差别不大,均略高于 PW(500 °C除外)。RS 生物炭中苯酚类化合物的相对含量要低于 CS 和 PW。3 类生物炭的热解产物中,仅在 RS 生物炭中检出脂肪烃化合物。其中含硫化合物仅在 PW 中检出,其可能的原因是秸秆类生物质(RS 和 CS)中硫含量较低,导致其热解生成的噻吩类化合物的含量低于检出限。

此外,各类生物炭热解产物的相对含量变化趋势不同。例如,随着制备温度的升高,RS 生物炭热解产物中 3~4 环 PAHs 的相对含量先增加后减小(最高为 400 °C),而 PW 则先减小后增加;对于吡喃类化合物来说,RS 和 CS 生物炭中的相对含量不断减小,而 PW 中的比例则先增加后减小(最高为 400 °C);对于含氮化合物来说,PW 生物炭中的相对含量降低速率也大于其他 2 类生物炭。以上结果表明,生物炭的热解产物特征与制备生物炭的原料种类密切相关。

3 结 论

(1) RS、CS 和 PW 制备生物炭的 Py-GC/MS 热解产物均主要由芳烃化合物、酚类化合物、吡喃类化合物和含氮化合物等组成,表明这些生物炭具有部分类似的组成和结构。

(2) 制备温度对生物炭热解产物的相对含量有重要影响。在低温制备(350 °C 以下)生物炭热解产物中检测出较多的吡喃类、苯酚类等化合物,说明低温制备的生物炭中还保留了部分半纤维素、纤维素和木质素的组织。高温制备(400 °C 以上)的生物炭热解产物中主要为芳烃化合物,几乎检测不出含氧、氮等杂原子化合物,表明生物炭逐步向缩合程度高的芳香化结构转变。这意味着根据生物炭用途的差异,可以选择不同的温度来制备生物炭。

(3) 在相同制备温度条件下,3 类生物炭的热解产物中可鉴定化合物的数量大小顺序为: RS > PW > CS。3 类生物炭热解产物中,脂肪烃类化合物仅在 RS 中检出,而含硫化合物仅在 PW 中检出。因此,原料种类对生物炭热解产物的相对含量也有重要影响。

感谢 2 位审稿专家对本文提出的宝贵意见和建议,使论文质量得以明显提升,在此表示衷心感谢。

参考文献(References):

[1] Kaal J, Schneider M P W, Schmidt M W I. Rapid molecular

- screening of black carbon (biochar) thermosequences obtained from chestnut wood and rice straw: A pyrolysis-GC/MS study[J]. *Biomass Bioenerg*, 2012, 45: 115–129.
- [2] Leng L J, Huang H J, Li H, Li J, Zhou W G. Biochar stability assessment methods: A review[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 647: 210–222.
- [3] Conti R, Fabbri D, Vassura I, Ferroni L. Comparison of chemical and physical indices of thermal stability of biochars from different biomass by analytical pyrolysis and thermogravimetry[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2016, 122: 160–168.
- [4] Jin J, Sun K, Wang Z Y, Yang Y, Han L F, Xing B S. Characterization and phenanthrene sorption of natural and pyrogenic organic matter fractions[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(5): 2635–2642.
- [5] Kaal J, Rumpel C. Can pyrolysis-GC/MS be used to estimate the degree of thermal alteration of black carbon?[J]. *Org Geochem*, 2009, 40(12): 1179–1187.
- [6] Kaal J, Cortizas A M, Reyes O, Soliño M. Molecular characterization of *Ulex europaeus* biochar obtained from laboratory heat treatment experiments—A pyrolysis-GC/MS study[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2012, 95: 205–212.
- [7] Kaal J, Nierop K G J, Kraal P, Preston C M. A first step towards identification of tannin-derived black carbon: Conventional pyrolysis (Py-GC-MS) and thermally assisted hydrolysis and methylation (THM-GC-MS) of charred condensed tannins[J]. *Org Geochem*, 2012, 47: 99–108.
- [8] Song J Z, Peng P A. Characterisation of black carbon materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2010, 87(1): 129–137.
- [9] Wei S Y, Zhu M B, Song J Z. Comprehensive characterization of biochars produced from three major crop straws of China[J]. *Bioresources*, 2017, 12(2): 3316–3330.
- [10] 韦思业, 宋建中, 彭平安, 于赤灵. 来源于生物质和煤燃烧产生的 soot 和 charcoal 的 Py-GC/MS 研究[J]. *地球化学*, 2017, 46(3): 240–251.
Wei Si-ye, Song Jian-zhong, Peng Ping-an, Yu Chi-ling. Py-GC/MS study on the characteristics of soot and charcoal derived from biomass materials and coal[J]. *Geochimica*, 2017, 46(3): 240–251 (in Chinese with English abstract).
- [11] Conti R, Rombola A G, Modelli A, Torri C, Fabbri D. Evaluation of the thermal and environmental stability of switchgrass biochars by Py-GC-MS[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2014, 110: 239–247.
- [12] Suárez-Abelenda M, Kaal J, Mcbeath A V. Translating analytical pyrolysis fingerprints to Thermal Stability Indices (TSI) to improve biochar characterization by pyrolysis-GC-MS[J]. *Biomass Bioenerg*, 2017, 98: 306–320.
- [13] Emsbo-Mattingly S D, Stout S A. Semivolatile hydrocarbon residues of coal and coal tar[J]. *Coal Peat Fires: A Glob Perspect*, 2011, 1: 173–208.
- [14] Yan L J, Bai Y H, Zhao R F, Fan L, Xie K C. Correlation between coal structure and release of the two organic compounds during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2015, 145: 12–17.
- [15] Wang S R, Ru B, Dai G X, Sun W X, Qiu K Z, Zhou J S. Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples[J]. *Bioresource Technol*, 2015, 190: 211–218.
- [16] Fabbri D, Torri C, Spokas K A. Analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar). Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2012, 93: 77–84.
- [17] Saiz-Jimenez C, Leeuw J W D. Chemical structure of a soil humic acid as revealed by analytical pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 1987, 11: 367–376.
- [18] Collard F X, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin[J]. *Renew Sustain Energ Rev*, 2014, 38: 594–608.
- [19] Simoneit B R T. Biomass burning — A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion[J]. *Appl Geochem*, 2002, 17(3): 129–162.
- [20] Kong J, Zhao R F, Bai Y H, Li G L, Zhang C, Li F. Study on the formation of phenols during coal flash pyrolysis using pyrolysis-GC/MS[J]. *Fuel Process Technol*, 2014, 127: 41–46.
- [21] Jiang Y, Zong P J, Tian B, Xu F F, Tian Y Y, Qiao Y Y, Zhang J H. Pyrolysis behaviors and product distribution of Shenmu coal at high heating rate: A study using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Energ Convers Manag*, 2019, 179: 72–80.
- [22] 赵金平. 广州典型地区大气降尘和 TSP 中高分子有机质的初步研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2008.
Zhao Jin-ping. Characterization of macromolecular organic matter of atmospheric falling dust and TSP in Guangzhou[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008 (in Chinese with English abstract).
- [23] Hansson K M, Samuelsson J, Tullin C, Amand L E. Formation of HNCN, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds[J]. *Combust Flame*, 2004, 137(3): 265–277.
- [24] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, Das K C, Bibens B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use[J]. *Am Soc Agr Biol Eng*, 2008, 51(6): 2061–2069.
- [25] González-Vila F J, Tinoco P, Almendros G, Martín F. Pyrolysis-GC-MS analysis of the formation and degradation stages of charred residues from lignocellulosic biomass[J]. *J Agr Food Chem*, 2001, 49(3): 1128–1131.
- [26] Knicker H, González-Vila F J, Polvillo O, González J A, Almendros G. Fire-induced transformation of C- and N- forms in different organic soil fractions from a dystric cambisol under a Mediterranean pine forest (*Pinus pinaster*)[J]. *Soil Biol Biochem*, 2005, 37(4): 701–718.
- [27] 李美菊, 宋建中, 范行军, 于赤灵, 彭平安. 不同成熟度家用蜂窝煤燃烧排放烟颗粒的 Py-GC/MS 研究[J]. *地球化学*, 2019, 48(2): 184–194.
Li Mei-ju, Song Jian-zhong, Fan Xing-jun, Yu Chi-ling, Peng Ping-an. Characterization of soot particles emitted from the combustion of household honeycomb coal of different

- maturities using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Geochimica*, 2019, 48(2): 184–194 (in Chinese with English abstract)
- [28] Yan L J, Bai Y H, Kong X J, Li F. Effects of alkali and alkaline earth metals on the formation of light aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2016, 122: 169–174.
- [29] Gao M Q, Wang Y L, Dong J, Li F, Xie K C. Release behavior and formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis[J]. *Chemosphere*, 2016, 158: 1–8.
- [30] He Y Y, Zhao R F, Yan L J, Bai Y H, Fan L. The effect of low molecular weight compounds in coal on the formation of light aromatics during coal pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2016, 123: 49–55.