文章编号:1674-2869(2024)02-0130-07

热解工艺条件对生物炭活化过硫酸盐性能的影响

肖 妮,朱小涵,王小凤,陈金毅*
武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以农业废弃物小麦秸秆为原材料,采用限氧热解炭化法制备了不同温度和含氧量条件下的生物炭,通过扫描电镜(SEM)和傅里叶红外光谱(FT-IR)测试研究其微观结构,酸碱滴定法测定生物炭表面的含氧官能团含量,并以盐酸四环素溶液为模拟废水,研究不同热解工艺条件(温度、含氧量)对生物炭吸附及活化过一硫酸盐(PMS)降解盐酸四环素性能的影响。结果表明:在热解温度500 ℃、高氧条件下制备的生物炭对盐酸四环素的去除性能最佳。热解工艺条件对生物炭表面含氧基团、吸附性能及活化PMS性能都有显著影响。研究结果为生物炭的制备及应用提供了有价值的探索与尝试。

关键词:生物炭;过硫酸盐;盐酸四环素;热解条件
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202312001

Influence of pyrolysis process on persulfate activation with biochar

XIAO Ni, *ZHU Xiaohan*, *WANG Xiaofeng*, *CHEN Jinyi**
School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Using agricultural waste wheat straw as raw material, biochar was prepared by an oxygen-limited pyrolysis carbonization method under different temperature and oxygen content conditions. The microstructure of the biochar was studied through Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), while acid-base titration was used to determine the oxygen functional group content on the surface of the biochar. Tetracycline hydrochlorde acid solution was used as a simulated wastewater to investigate the effects of different pyrolysis conditions (temperature, oxygen content) on the adsorption and persulfate (PMS) activation performance of biochar in degrading tetracycline hydrochloride. Results showed that biochar prepared under pyrolysis temperature of 500 ℃ and high oxygen conditions exhibited the best removal performance for tetracycline hydrochloride. The pyrolysis process conditions have significant effects on the oxygen-containing groups on the surface of the biochar, as well as its adsorption and PMS activation performance. The research findings offer a reference to the preparation and utilization of biochar.

Keywords: biochar ; persulfate; tetracycline hydrochloride ; pyrolysis conditions

因过硫酸盐高级氧化技术具有强氧化性、高氧化还原电势和较广的pH适用范围等特点,从而引起了广泛关注[1-2]。过硫酸盐一般采用热、光、超声、金属等活化方式提高其性能,但能耗和成本高,金属活化易造成二次污染,在实际应用中受到较大限制[3],因此高效、绿色环保的活化方法研究

收稿日期:2023-12-04
基金项目:国家自然科学基金(51374157);磷化工行业污染控制工程技术创新平台建设项目(2019ZYYD057);武汉市卫生健康科研基金(WY22A03);湖北省教育厅科学技术研究项目(B2021081)
作者简介:肖 妮,硕士研究生。 Email: xndawn@163.com
***通信作者**:陈金毅,博士,教授。 Email: jychwit@163.com
引文格式:肖妮,朱小涵,王小凤,等. 热解工艺条件对生物炭活化过硫酸盐性能的影响[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(2):130-136.

一直是过硫酸盐高级氧化技术关注的重点。研究表明，生物炭表面具有丰富的官能团，在热解过程中会产生持久性自由基，可用于活化过硫酸盐[4-6]。而生物炭表面官能团和自由基的产生与热解炭化条件密切相关[7-8]。生物质热解炭化是指由生物质（如秸秆、木材或树叶等）在较高温度（通常300~700 ℃）和限氧（无氧或少氧）条件下热解产生的富含碳的固态物质[9]。限氧热解炭化法制备的生物炭具有含碳量高、吸附效果好、制备简单等优点，是最常用的制备方法。因此，研究限氧热解工艺对生物炭活化过硫酸盐性能的影响，对生物炭作为过硫酸盐活化剂的应用研究具有重要意义。

以盐酸四环素（tetracycline hydrochloride，TCH）等为代表的抗生素被广泛应用于人类和动物治疗，由于被大量使用且难生物降解，对人体健康及水环境生态系统造成极大的破坏[10-12]，被列入生态环境部《重点管控新污染物清单（2023年版）》的重点污染物。本文以TCH为目标污染物，采用限氧热解炭化法制备了不同温度和氧含量的生物炭，并将其用于活化过一硫酸盐（peroxy-monosulfate，PMS）去除TCH研究，考察了热解工艺对生物炭降解TCH和活化PMS降解TCH的影响，为生物炭在高级氧化技术中的应用研究提供参考和借鉴。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

实验室用小麦秸秆购自武汉郊区某农场；累托石购自湖北钟祥；TCH购自Biosharp-塞国生物科技公司，分析纯；过氧单磺酸钾购于上海阿拉丁公司，分析纯；无水乙醇购于湖北费顿生化科技有限公司，分析纯。

仪器：马弗炉（ZSX-1200）；紫外可见分光光度仪（UV-2700）；电热鼓风干燥箱（DHG-9145A）；pH计（PHS-3C）；傅里叶红外光谱仪（Nicolet 6700）；电子扫描显微镜（JSM-5510LV）。

1.2　材料制备

取适量小麦秸秆粉末在60 ℃的鼓风干燥箱中干燥去除水分，通过孔径为0.150 mm筛，再置于马弗炉中，分别在含氧为无氧（0 MPa）、中氧（0.03 MPa）、高氧（0.065 MPa），温度为400、500、600、700 ℃，升温速率5 ℃/min下热解并保温2 h。再水洗3次，醇洗到中性后在60 ℃下干燥，可得到在不同温度和氧含量下热解炭化的生物炭。

1.3　方　法

1.3.1　吸附实验　取100 mL质量浓度为20 mg/L的TCH溶液于250 mL的锥形瓶中，原液pH=4.55，材料投加量为0.5 g/L，在恒温（25 ℃）水浴振荡器中振荡（200 r/min），间隔时间点取样，用0.22 μm的水系滤头过滤，得到清液，在357 nm波长下测量清液的吸光度。

1.3.2　活化PMS实验　移取100 mL质量浓度为20 mg/L的TCH溶液于250 mL的锥形瓶中，不调节pH（原液pH=4.55），材料投加量为0.5 g/L，PMS投加量为0.025 mmol/L，在恒温（25 ℃）水浴振荡器中振荡（200 r/min），间隔时间点样取样，用0.22 μm的水系滤头过滤，得到清液，在357 nm波长下测量清液的吸光度。

2　结果与讨论

2.1　微观形貌表征

2.1.1　SEM表征　由图1可知，在含氧量条件不变的情况下，随着热解温度增加，生物炭从比较平整逐渐产生孔隙并最终形成发达的孔隙结构，但在温度进一步增加到700 ℃时，微孔、中孔发生融合产生孔结构变大的现象。这是因为高温促进热解导致挥发分的析出使炭表面孔隙更易被观察到，在升高至较高温度时，会出现大孔增多、比表面积变小的现象[13]。

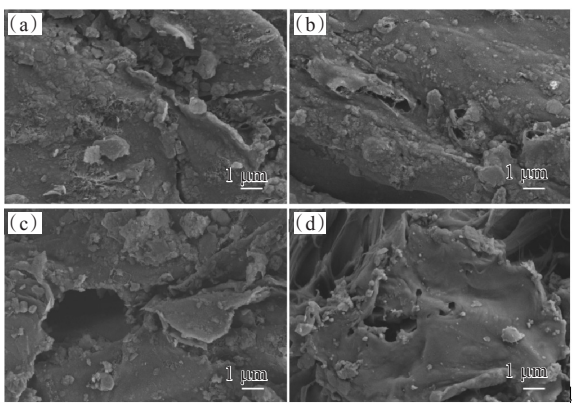

图1　在高氧下热解的生物炭的SEM图：
（a）400 ℃，（b）500 ℃，（c）600 ℃，（d）700 ℃

Fig. 1　SEM images of biochar pyrolyzed under high oxygen conditions: (a) 400 ℃, (b) 500 ℃, (c) 600 ℃, (d) 700 ℃

从图2可知，在热解温度不变的情况下，随着含氧量增加，生物炭表面结构的孔径逐渐增大，这是由于氧对挥发分的生成起到促进作用，而大量挥发分的析出导致孔结构变得更加发达，同时氧气在内部孔隙扩散不断冲击内部结构，导致产生

了更多的微孔和中孔[7]。

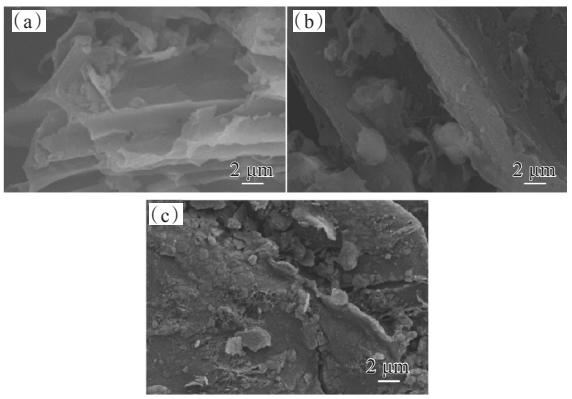

图2 在500 ℃下热解的生物炭SEM图：(a)无氧，(b)中氧，(c)高氧

Fig. 2 SEM images of biochar pyrolyzed at 500 ℃: (a) anaerobic, (b) medium oxygen, (c) hyperoxia

2.1.2 FT-IR表征 采用FT-IR研究不同热解工艺下生物炭表面基团，结果如图(3-4)所示。在3 422 cm^{-1}附近的吸收峰为羟基(—OH)；1 602 cm^{-1}附近出现峰的为共轭C=C键和醌类官能团C=O；1 098 cm^{-1}附近的吸收峰为C—O；782 cm^{-1}附近的吸收峰为C—H[14-16]。

由图3可知，在氧含量不变的条件下，随着热解温度的升高，3 422 cm^{-1}处吸收宽峰逐渐减弱，即温度升高，羟基数量减少，是由于随着温度升高，结合水脱离与氢键结合羟基断裂；1 602 cm^{-1}附近的吸收峰的强度逐渐减弱，即温度升高，C=C、C=O和C—O数量先增加后减少，说明木质素分解，芳环结构中的键逐渐断裂；785 cm^{-1}附近的吸收峰表明形成了芳香环。

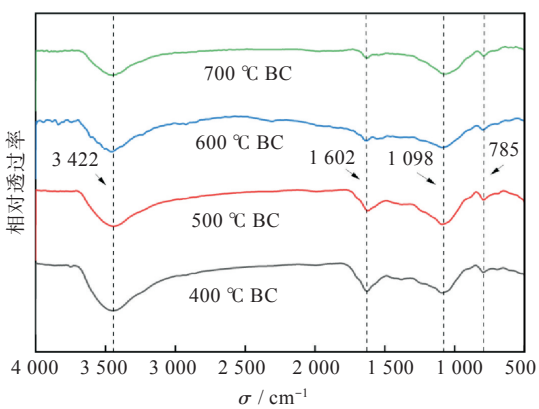

图3 高氧下400~500 ℃生物炭的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectroscopy of biochar at 400~500 ℃ under hyperoxia

由图4可知，当热解温度为500 ℃时，随着含氧量升高，1 602 cm^{-1}处吸收峰逐渐增强，即含氧量升高，芳环C=C和C=O数量增加；1 098 cm^{-1}之间的吸收峰随着含氧量的升高而增强，说明含氧量升高对芳环断裂生成醇、醚、酯类此过程有加速促进作用。

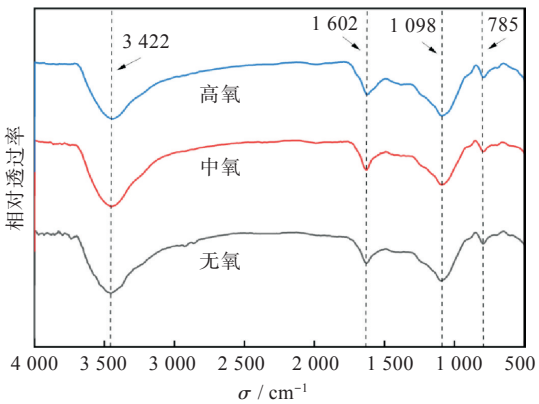

图4 500 ℃下三个氧含量下生物炭的傅里叶红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectroscopy of biochar at three oxygen concentrations at 500 ℃

2.2 热解条件对生物炭官能团的影响

2.2.1 温度的影响 采用酸碱滴定法(Boehm滴定法)测定生物炭表面的含氧官能团浓度[17]。由于400 ℃生物炭溶液颜色为黑棕色，酸碱滴定法无法确定显色剂滴定终点，故只记录500~700 ℃生物炭表面官能团浓度。

表1及图5数据表明，生物炭的含氧官能团总量与制备温度成反比，其中酸性官能团的数量随温度的升高而减少。

表1 全部酸性官能团物质的量含量 mmol/g

温度条件 / ℃	无氧	中氧	高氧
500	0.222	0.258	0.362
600	0.070	0.119	0.075
700	0.070	0.110	0.080

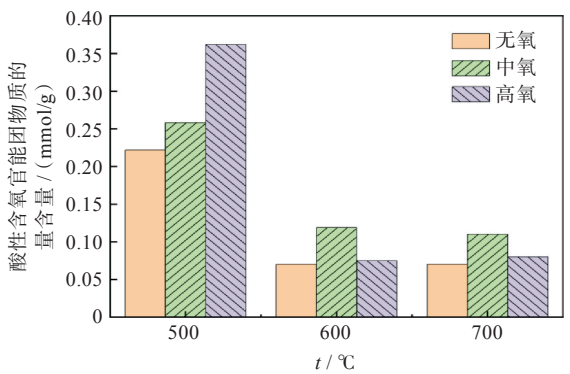

图5 500~700 ℃全部酸性官能团物质的量含量

Fig. 5 The content of all acidic functional groups at 500~700 ℃

2.2.2 含氧量的影响 含氧量的改变对生物炭含

氧官能团影响如图6所示。由图6(a)可知，热解温度为500 ℃时，随着含氧量增加，表面酸性官能团浓度分别为0.222 3、0.257 9、0.362 0 mmol/g，其浓度逐渐增加，羧基、内酯基和酚羟基浓度均升高，主要为内酯基含量的增加；由图6(b-c)可知，热解温度为600和700 ℃时，含氧浓度增加，热解速度随之提升，加快甲氧基和芳香环的断裂，体现为含氧官能团先上升后下降的趋势，主要是羧基的含量变化。

2.3　热解条件对生物炭吸附性能的影响

2.3.1　温度的影响　由图7可知，不同氧含量的生物炭随着热解温度的变化对TCH吸附性能也有差异，均随着热解温度上升去除率略有增加，500 ℃、高氧条件下的生物炭去除率最高，为15.68%。随着热解温度的升高，生物炭会有更发达的空隙结构，比表面积更大[19]，生物炭去除TCH的效果逐渐增加，而在高氧、500 ℃热解的生物炭效果最好，可能是由含氧量和压力共同作用造成的。

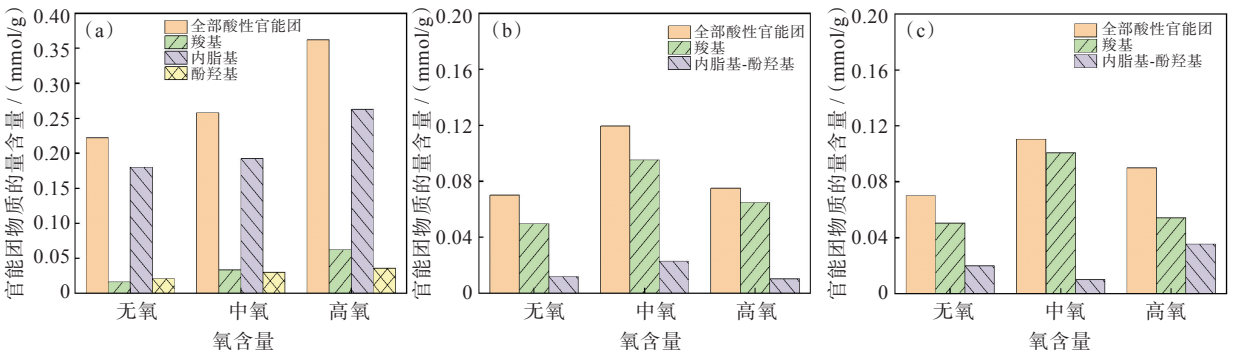

图6　不同氧含量条件下热解的生物炭表面官能团含量：(a)500 ℃，(b)600 ℃，(c)700 ℃

Fig. 6　The content of surface functional groups of biochar pyrolyzed at different oxygen contents : (a)500 ℃, (b)600 ℃, (c)700 ℃

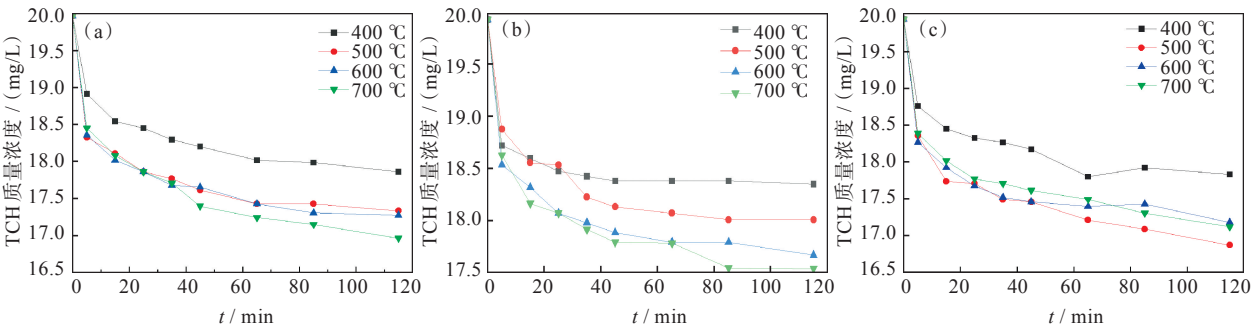

图7　热解温度对生物炭吸附TCH性能的影响：(a)无氧，(b)中氧，(c)高氧

Fig. 7　The effect of pyrolysis temperature on the adsorption of TCH by biochar: (a) anaerobic, (b) medium oxygen, (c) hyperoxia

2.3.2　氧含量的影响　由图8可以看出，在不同温度下制备的生物炭随着热解温度的变化对TCH吸附性能也有差异，均随着热解温度上升去除率先减少后增加，500 ℃高氧条件下制备的生物炭去除率最高，为15.68%。这是由于氧含量的增加加速了小麦秸秆的热解过程，小麦秸秆中纤维素和木质素快速分解，出现大量吸附位点，使生物质炭的孔隙变得更发达，比表面积上升。

2.4　热解条件对生物炭活化PMS降解盐酸四环素的影响

2.4.1　温度的影响　由图9可以看出，在不同含氧量下热解产生的生物炭，随着热解温度的升高，TCH的去除效果先增大后减小，在500 ℃高氧时达到最大值，为83.58%。生物炭可通过自由基活化PMS，产生硫酸根自由基、羟基自由基和超氧阴离子自由基，这些活性物质进而氧化降解TCH。随着热解温度的升高，在小麦秸秆生成生物炭的过程中，产生的自由基减少，但又由于随着热解温度越高，生物炭吸附TCH的效果越好，因此在热解温度为500 ℃时，生物炭活化PMS降解TCH的效果最好。

2.4.2　氧含量的影响　由图10可知，在500 ℃高氧条件下热解的生物炭活化PMS去除TCH的效果最好，去除率达到83.58%，与生物炭表面官能团

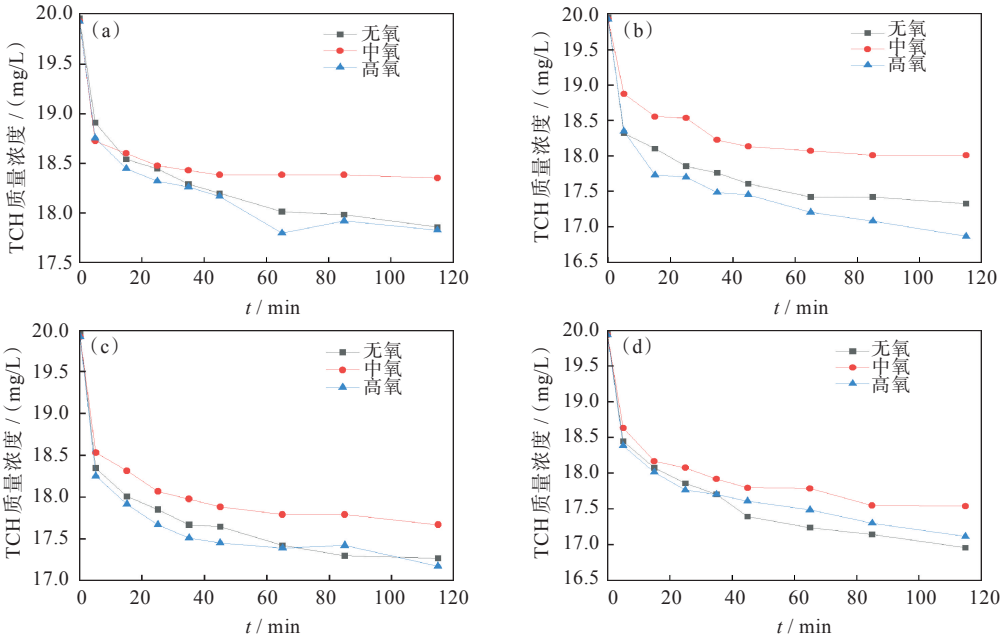

图8 氧含量对生物炭吸附TCH性能的影响:(a)400 ℃,(b)500 ℃,(c)600 ℃,(d)700 ℃

Fig. 8 The effect of oxygen content on the adsorption of TCH by biochar : (a)400 ℃, (b)500 ℃, (c)600 ℃, (d)700 ℃

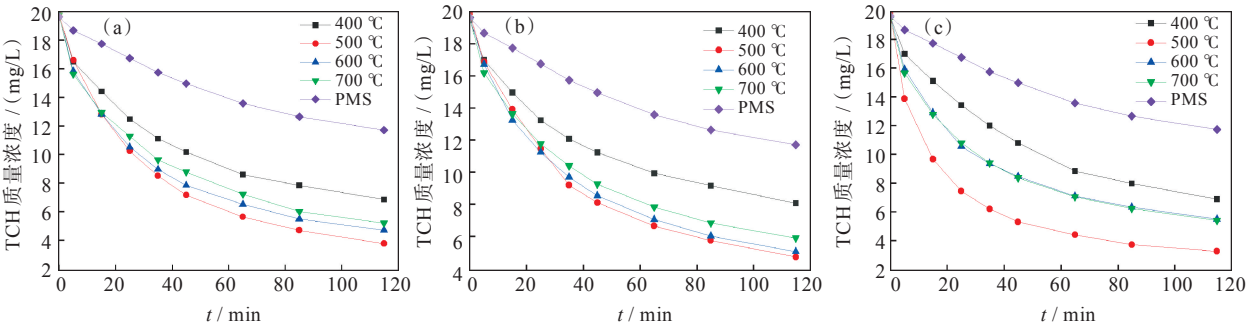

图9 热解温度对生物炭活化PMS降解TCH性能的影响:(a)无氧,(b)中氧,(c)高氧

Fig. 9 The effect of pyrolysis temperature on the degradation of TCH by biochar activated PMS: (a) anaerobic, (b) medium oxygen, (c) hyperoxia

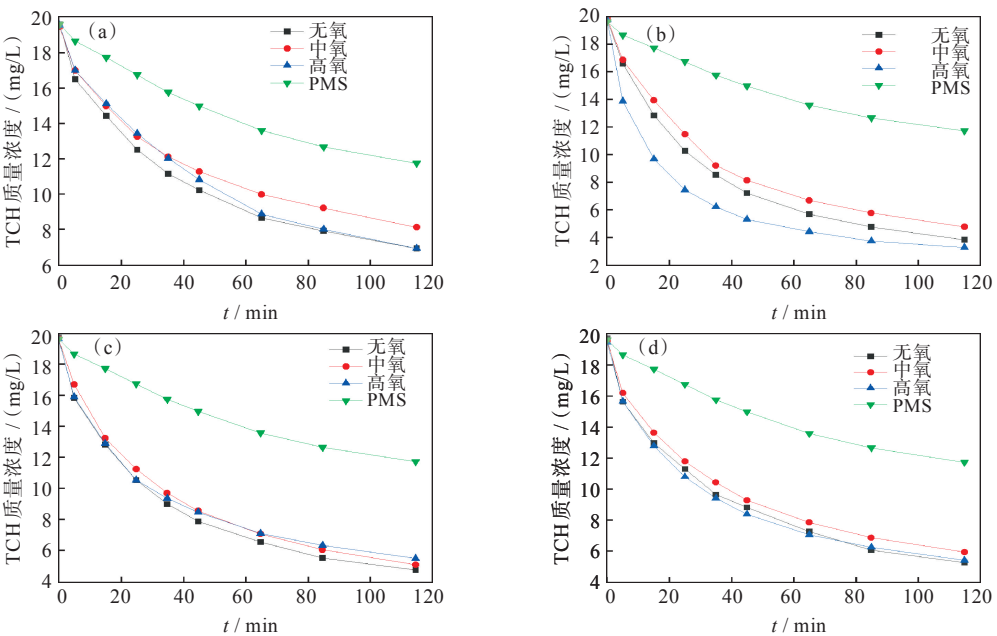

图10 氧含量对生物炭活化PMS降解TCH性能的影响:(a)400 ℃,(b)500 ℃,(c)600 ℃,(d)700 ℃

Fig. 10 The effect of oxygen content on the degradation of TCH by biochar activated PMS: (a)400 ℃, (b)500 ℃, (c)600 ℃, (d)700 ℃

测定结果一致。

2.5　材料重复使用性能

取500 ℃高氧下热解的生物炭进行循环实验，1次循环时间为120 min，间隔时间取样，取上清液于357 nm测得吸光度，计算TCH去除率，1次循环结束后，于锥形瓶中继续投加相同浓度的TCH和PMS，反应120 min间隔取样，测吸光度，循环3次以上操作，得到的结果如图11所示。

由图11可得，1 g/L生物炭4次循环对TCH的去除率分别为78.62%、60.79%、52.81%、50.37%。实验结果显示，500 ℃、高氧下的生物炭有较好的可重复利用性。

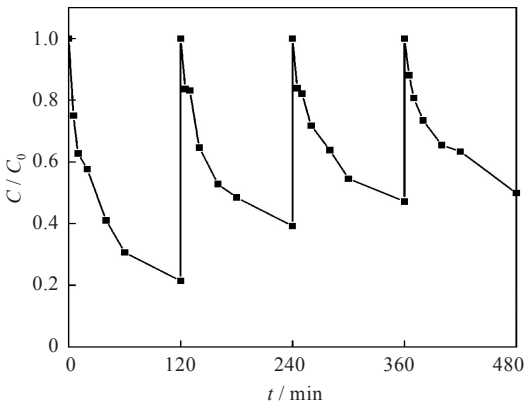

图11　生物炭的重复使用对TCH降解的影响

Fig. 11　Effects of biochar reuse on TCH degradation

3　结　论

（1）成功制备了不同热解温度、含氧量的生物炭，通过SEM、FT-IR测试研究其微观结构和孔径分布，结合对生物炭官能团的测定可知，随着热解温度升高，生物炭表面孔结构更丰富，孔隙数量增多，但表面含氧官能团总量逐渐降低；在相同热解温度条件下，氧浓度增加，生物炭的孔隙变得更发达，且中氧条件表面酸性官能团含量最高。

（2）在吸附温度为25 ℃、TCH初始质量浓度20 mg/L、投加量0.5 g/L的条件下，探究不同温度和含氧量生物炭对TCH的吸附影响，结果发现，在相同含氧量下，随着热解温度的升高，生物炭对TCH的吸附值呈逐渐增加趋势；在相同的温度下，生物炭对TCH的吸附在高氧条件下效果最好。

（3）在温度为25 ℃、TCH初始质量浓度20 mg/L、材料投加量0.5 g/L、PMS为0.025 mmol/L的条件下，探究不同温度和含氧量生物炭对活化PMS降解TCH的影响，结果发现随着热解温度的升高，降解效果先增大再减小，在热解为500 ℃达到最大值。在温度为500 ℃、高氧下热解的生物炭活化PMS降解TCH的效果最好，且在循环3次后能达到50.37%的降解效果。

参考文献

[1] MOHAMMED A A, NEIL R T. Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron[J].Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013,52(38):13564-13571.

[2] JAFARI A J, KAKAVANDI B, JAAFARZADEH N, et al. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@Fe_3O_4 as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 45: 323-333.

[3] ZHANG B T, ZHANG Y, TENG Y G, et al. Sulfate radical and its application in decontamination technologies [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(16):1756-1800.

[4] 唐正，赵松，钱雅洁，等.生物炭持久性自由基形成机制及环境应用研究进展[J].化工进展，2020，39(4)：1521-1527.

[5] DUAN X G, SUNH Q, SHAO Z P, et al. Nonradicalreactions in environmental remediation processes: uncertainty and challenges [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2018,224:973-982.

[6] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of p-nitrophenol on biochars: role of persistent free radicals [J].Environmental Science & Technology, 2016, 50 (2): 694-700.

[7] 闫思佳，胡建杭，刘泽伟，等.温度和低氧条件对成型生物质炭孔结构影响的实验研究[J].化工进展，2018，37(8)：3100-3106.

[8] UDDIN M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J].Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 438-462.

[9] MOHAN, D, PITTMAN, CHARLES U, et al. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy & Fuels, 2006,20:848-889.

[10] 田吉宸，曾颖，舒兴权，等.水环境中抗生素污染现状及环境效应研究进展[J].广东化工，2021，48(16)：150-189.

[11] 章强，辛琦，朱静敏，等.中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J].环境化学，2014，33(7)：1075-1083.

[12] LIU X H, ZHANG H, LI L Z, et al. Levels, distributions and sources of veterinary antibiotics in the sediments of the Bohai sea in China and surrounding estuaries [J]. Marine Pollution Bulletin,

2016, 109(1): 507-602.
[13] CHEN T, ZHANG Y X, WANG H T, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2014,164:47-54.
[14] 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.
[15] 鱼银虎,贺永强,贾李娟,等.小麦秸秆生物质炭制备及性质研究[J].环境科学导刊,2022,41(5):8-11.
[16] LEE Y, EUM P R B, RYU C, et al. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae[J].Bioresource Technology,2013,130:345-350.
[17] MUKHERJEE A, ZIMMERMAN A R, HARRIS W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars [J]. Geoderma, 2012, 163(3/4):247-255.
[18] 罗烨.芦竹制备生物炭的特性表征及对土壤N_2O排放的抑制[D].青岛:中国海洋大学,2012.
[19] 张修宇.牛粪生物炭对水中四环素的吸附特性研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2020.

本文编辑:张 瑞

☆

(上接第129页)

[6] IDE M S, HAO B, NEUROCK M, et al. Mechanistic insights on the hydrogenation of α, β -unsaturated ketones and aldehydes to unsaturated alcohols over metal catalysts[J]. ACS Catalysis,2012,2(4):671-683.
[7] FUJITA S-I, AKIHARA S, ARAI M. Recyclability of water-soluble ruthenium-phosphine complex catalysts in multiphase selective hydrogenation of cinnamaldehyde using toluene and pressurized carbon dioxide [J]. Journal of Molecular Catalysis, A. Chemical, 2006, 249(1):223-229.
[8] VU K B, BUKHRYAKOV K V, ANJUM D H , et al. Surface-bound ligands modulate chemoselectivity and activity of a bimetallic nanoparticle catalyst [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(4): 2529-2533.
[9] GONG X, SHI Q Q, ZHANG X Y, et al. Synergistic effects of $PtFe/CeO_2$ catalysts afford high catalytic performance in selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(2):233-239.
[10] TIAN H, ZHAO H B, CAO X J. Catalytic transfer hydrogenation of 7-ketolithocholic acid to ursodeoxycholic acid with raney nickel [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19(2): 606-613.
[11] XUE Y P, WANG Y P, XU Z, et al. Chemoenzymatic synthesis of gabapentin by combining nitrilase-mediated hydrolysis with hydrogenation over raney-nickel [J]. Catalysis Communications, 2015, 66: 121-125.
[12] JOUBERT J, DELBECQ F, COPERET C, et al. Gamma-alumina: an active support to obtain immobilized electron poor Zr complexes [J]. Topics in Catalysis, 2008, 48(1/2/3/4): 114-119.
[13] LIU B L, YANG B, SUN M Y, et al. Preparation of a Pt/active carbon fiber catalyst and its application in the synthesis of p-chloroaniline with catalytic hydrogenation [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnolnology, 2019, 19(7): 3879-3886.
[14] CARTA M, SANNA A L, PORCHEDDU A, et al. Mechanochemical effects underlying the mechanically activated catalytic hydrogenation of carbon monoxide[J].Scientific Reports,2023,13(1): 2470.
[15] BRINKER C J, LU Y F, SELLINGER A, et al. Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy[J]. Advanced Materials, 1999, 11(7): 579-585.
[16] BRINKER C J. Evaporation-induced self-assembly: functional nanostructures made easy [J]. Mrs Bulletin, 2004, 29(9): 631-640.
[17] OGI T, HIDAYAT D, ISKANDAR F, et al. Direct synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide nanoparticles by low pressure spray pyrolysis [J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20(2): 203-209.

本文编辑:张 瑞