

生物质炭的制备及其在能源与环境领域中的应用

李保强^{1,2}, 刘钧¹, 李瑞阳¹, 李文东¹, 冯玉杰², 宫金鑫¹

(1. 哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所, 黑龙江哈尔滨150001; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江哈尔滨150001)

摘要: 本文综述了热分解法、微波炭化法以及水热炭化法制备生物质炭材料的研究现状及其存在的问题; 并概括了生物质炭在碳燃料电池、生物质炭燃料、污水处理和土壤处理等能源与环境领域应用的研究进展, 最后展望了生物质炭的发展前景。

人类的大量开采导致煤、石油焦等传统活性炭原料储量锐减, 世界面临能源与环境危机。因此必须寻求一种绿色环保、低成本高功效和可持续发展的新能源来满足对能源日益增长的巨大需求。由于以生物质为原料制备的生物质炭无污染、高储量、可再生等特点, 已成为最具发展潜力的新材料和新能源之一。

生物质资源虽然丰富, 但由于保存和转化的技术落后导致生物质资源浪费严重, 如秸秆等农业废弃物在田间焚烧, 林业产品加工产生的木屑、锯末等被直接丢弃, 食品加工的壳、皮等被当作垃圾填埋, 这不仅污染了环境, 还造成了生物质资源的巨大浪费。因此, 将生物质原料转化为生物质炭不仅实现了废弃资源的高附加值再利用, 还满足了对活性炭的巨大需求。生物质炭具有发达的孔隙结构, 高的比表面积和丰富的表面官能团, 这使生物质炭在能源与环境领域中有广泛的应用前景。

1 生物质炭的制备

生物质炭的制备主要分为炭化与活化两个过程且二者可分步或同步进行。生物质的预处理可降低活化温度, 缩短活化时间或提高活性炭产率。预处理主要包括脱灰, 预氧化或浸渍等。根据加热方式的不同生物质炭的制备可分为热分解法、微波炭化法及水热炭化法。

1.1 热分解法

热分解是指在隔绝空气条件下生物质的高温裂解反应。热分解的影响因素主要包括炭化与活化温度、炭化与活化时间、活化剂种类、活化剂浓度与用量。

Aworn等以玉米芯为原料, CO_2 为活化剂, 在 N_2 环境下, 活化温度为800, 活化时间60min工艺下制得的生物质炭比表面积为 $986\text{m}^2/\text{g}$, 产率为24%。李勤等以玉米芯为原料, 水蒸气为活化剂, 在活化温度800, 活化时间90min, 水蒸气流量为 $15\text{mL}/\text{h}$ 工艺下制得的生物质炭比表面积为 $924.5\text{m}^2/\text{g}$, 产率为26.2%。物理活化法生产工艺简单, 对设备腐蚀和环境污染小, 但物理活化法生物质消耗大, 活化温度较高且获得的活性炭比表面积较低。

Wang等以竹屑为原料, KOH 为活化剂, 在浸渍比1:1, 活化温度800和活化时间120min工艺下制得的生物质炭比表面积为 $2996\text{m}^2/\text{g}$ 。Chen等以山竹壳为原料, K_2CO_3 为活化剂, 在质量比1:1, 活化温度900和活化时间120min工艺下制得的生物质炭比表面积为 $1123\text{m}^2/\text{g}$ 。与传统的物理活化法相比, 化学活化法显著提高了生物质炭比表面积和生物质炭的产率, 但化学活化法对设备腐蚀和环境污染较大, 且制备后残留物较多。

为了克服热分解法存在加热速率缓慢, 反应时间长, 反应耗能大, 传热效率低和反应原料加热不均匀等缺点, 近年来提出了反应时间短的微波炭化法和低温热分解的水热炭化法。

1.2 微波炭化法

微波加热是通过被加热体内部偶极分子的高频往复运动, 使分子间相互碰撞产生大量摩擦热量, 继而使物料内外部

同时快速均匀升温。微波加热具有操作简单、升温速率快、反应效率高、可选择性均匀加热等优点。微波炭化法的影响因素有微波功率、活化剂种类、活化剂浓度、浸泡时间和加热时间。

Yang等以椰子壳为原料，先在1000℃下炭化120 min后，分别以CO₂气体、水蒸气为活化剂，在微波加热至900℃下活化制备了生物质炭。在CO₂流量600cm³/min，活化时间210min工艺下制得的生物质炭比表面积288m²/g，产率为37.5%

；水蒸气流量1.35g/min，活化时间75min工艺下制得的生物质炭比表面积2079m²/g，产率为42.2%。

除微波物理活化法外，微波化学活化法也得到了广泛地运用。Liu等以竹子为原料，H₃PO₄为活化剂，磷

酸与原料的质量比为1:1，微波功率350W，活化时间20min工艺下制得的生物质炭比表面积1432m²/g，产率为48%。

化学活化剂包括ZnCl₂、H₃PO₄和KOH等，其中KOH活化

可制得高比表面积活性炭。这主要是因为KOH与C反应生成了K₂CO₃，同时K₂CO₃分解产生K₂O和CO₂

，这些物质均有利于炭表面孔隙结构的发展；此外K₂CO₃、K₂O和C反应生成金属钾，当活化温度超过金属钾沸点时，钾蒸气也会影响孔结构。张利波等以烟秆的炭化物为原料，KOH为

活化剂，在碱

炭质量比为4:1，微波功率700W，加热时间30min工艺下制得的生物质炭比表面积3406m²/g，比表面积较高。

生物质资源不但包括植物性生物质，而且还包括动物性生物质。因此生物质炭还可从动物性原料中获得。壳聚糖是虾壳、蟹壳等海洋动物废弃物的主要衍生产物。

以壳聚糖为原料，ZnCl₂为活化剂，在ZnCl₂浓度0.20

g/mL，微波功率650

W，炭化时间10min工艺下制得的壳聚糖

生物质炭，其比表面积为700~1100m²

/g，且可通过调节活化剂浓度对壳聚糖生物质炭比表面积与孔径进行控制。壳聚糖的微波炭化为生物质炭的制备提供了新选择，为动物类生物质炭转化提供了一种新方法，为有效地利用动物物质资源奠定了基础。微波炭化的不足在于物料的反应温度不能精确控制，且过量的微波辐射将损害健康。

1.3 水热炭化法

水热炭化法是在一定温度和压强下将水热反应釜内的生物质（碳水化合物、有机分子和废弃生物质等）、催化剂和水进行加热，实现对生物质炭化的过程。水热炭化可加速生物质与溶剂之间的物理化学作用，促进离子与酸/碱的反应，分解生物质中的碳水化合物结构，最终形成生物质炭材料并析出。

低温水热炭化（180~300℃）因其反应条件较温和，可通过水热炭化中生物质的脱水与聚合作用获得功能炭化材料，得到了更为广泛地应用。生物质原料的种类、组成与结构，反应催化剂的选择，反应温度、压强以及反应时间等都会影响水热炭化过程和最终炭化产物的结构与性质。

而催化剂（金属离子等）的使用，将加快水热炭化过程，缩短炭化时间，改善生物质炭的结构与性质。Cui等将5g淀粉溶于40mL水，以[Fe(NH₄)₂(SO₄)₂

]（5mmol）为活化剂，在pH

值为4和200℃条件下炭化12h，制得了比表面积为113.8

m²/g的炭球；同样以1g淀粉为原料，改用35mgFe₂O₃

为活化剂，在200 °C条件下加热48h，制得的炭球比表面积为402.0 m²/g，与Fe²⁺活化相比炭球比表面积有显著提高，但反应时间过长。

刘守新等采用水热炭化方法将商品活性炭和30 mL 0.1 ~ 1.0 mol/L的葡萄糖溶液混合，在180 °C高压釜中反应5h，制得了比表面积为441.0 m²/g的炭材料，所制材料对Cr(VI)的饱和吸附量为0.48 mmol/g，较改性前商品活性炭的吸附量提高了4倍。

除单独使用水热炭化法制备生物质炭外，水热炭化法还可与其他方法联用。Guiotoku等以松木屑和β-纤维素为原料，采用微波炭化/水热炭化联用制备了生物质炭。生物质在微波炭化以及柠檬酸(1.5 mol/L)催化下，在200 °C的弱酸性水介质中参与炭化反应。反应过程中微波起到了加热与辅助催化的作用。

由于水热炭化反应在水溶液环境下进行，省去了原有预干燥过程，而且在反应脱水过程中，生物质将释放出自身1/3的燃烧能，因此水热炭化具有高效的特点；水热炭化的水介质气氛有助于炭化过程中材料表面含氧官能团的形成，因此炭化产物一般含有丰富的表面官能团。此外水热炭化的设备简单，操作简便且生物质炭的产率较高。

2 生物质炭在能源与环境领域的应用

生物质炭除了具有炭材料的吸附能力强、化学性质稳定和再生能力强等优点外，它还具有发达的孔隙结构、高的比表面积、稳定的芳香族结构和丰富的表面官能团，这些特征使生物质炭在能源与环境领域具有广泛的应用前景。

2.1 在能源领域的应用

2.1.1 在碳燃料电池中的应用 直接碳燃料电池可以将燃料炭的化学能直接转化为电能，具有污染物排放少、碳燃料能量密度高和原料来源广的优点。生物质炭较高的比表面积、丰富的含氧官能团能促进电池的阳极反应，而良好地导电性能以及较低的灰度则能降低欧姆极化，延长电池使用寿命，因此生物质炭是直接碳燃料电池理想的阳极材料。张居兵等以竹片为原料，K₂CO₃为活化剂，在900 °C、碱炭比1:1、活化时间120 min的工艺下，制备了比表面积为1264.4 m²/g，体积电阻率为1568.7 μΩ·m，灰分为7.1%的生物质炭。研究发现在流化床电极直接碳燃料电池阳极半电池中，所制备的竹质生物质炭比活性炭纤维与石墨炭材料具有更优的极化性能。此外，张居兵等还发现HNO₃浸渍可以增加生物质炭表面含氧官能团的种类和含量，也能较大程度地降低生物质炭的灰分，而通过乙酸镍进行Ni负载后活性炭的体积电阻率降低。

2.1.2 在生物质炭能源中的应用 生物质本身虽然可作为一种直接燃料使用，但其具有较高的含水量、较低的能量密度以及庞大的体积，这些缺点都限制了生物质燃料的直接应用。而首先将生物质原料转化为生物质炭，再将生物质炭作为燃料使用，既能避免生物质燃料的弊端，还充分利用了生物质资源，并有望借此解决全球能源危机。朱金陵等以玉米秸秆颗粒为原料，在300 °C温度下制备了挥发分为35.8%，热值为21.3 MJ/kg的生物质炭，且研究发现秸秆炭的产率及热值随炭化温度升高而下降。此外，吴琪琳等以板栗壳为原料，在550 ~ 750 °C温度范围内制备了固定碳含量为83% ~ 91%，每kg生物质炭的热值为30 ~ 35 MJ，达到了GB/T 17608 - 2006中一级精煤的标准。Abdullah等以小桉树木材为原料，在300 ~ 500 °C温度范围内制备了生物质炭，其热值(28 MJ/kg)与生物质(10 MJ/kg)相比提高了1.8倍，可与煤基燃料(26 MJ/kg)媲美。庄晓伟等从挥发分、灰分、固定碳含量、燃烧值等方面比较了7种生物质炭的性能优劣，发现竹炭和木炭最适合作为生物质炭燃料，其燃烧值分别为29 MJ/kg与31 MJ/kg。但是，生物质炭粉末不易储藏与运输，在作为燃料使用时浪费严重。

可将生物质炭粉末经过二次加工制备成型生物质炭燃料，成型燃料与炭粉末相比具有较高的堆密度与强度，无粉尘污染，且在储藏、运输、使用过程中较粉末炭更方便，利用率更高。

2.2 在环境领域的应用

2.2.1 在污水处理中的应用 水资源污染已逐渐成为全球环境问题。水污染物主要包括农药及其它有机溶剂、重金属离子等。生物质炭除具有高比表面积外，表面拥有丰富的官能团、大量的负电荷以及较高的电荷密度，因此对金属

离子及有机化合物具有很高的吸附能力。Arvelakis等以橄榄残渣和麦秆为原料，在氮气保护下采用热分解法制备生物质炭，并将其用于汞离子污染物的捕获。生物质炭对汞离子的吸附能力优于商业煤基活性炭，且原料炭化前氯离子与碱金属离子的浸泡预处理可以提高生物质炭的使用寿命。陈宝梁等以松针为原料，比较了100~700不同炭化温度下所制生物质炭对有机污染物（4-硝基甲苯）的吸附性能。研究发现随炭化温度升高，比表面积增大，对4-硝基甲苯吸附能力增强，其中在700℃所制生物质炭比表面积为490.8m²/g，对4-硝基甲苯饱和吸附量为186.6mg/g。

2.2.2在土壤改良中的应用 生物质炭具有化学和热稳定性，可以长期保存在土壤中而不易矿化。Peng等以稻秸为原料，在250~450℃温度范围内炭化2~8h制备了生物质炭，并发现随着炭化温度的增加生物质的固定碳含量增加。生物质炭施入土壤后会改良土壤酸碱度，提高土壤持水性、养分和阳离子交换能力，从而提高作物产量。Yuan等发现源于稻壳的生物质炭含有一定量的碱性物质和盐基阳离子，能够显著降低土壤酸度，增加土壤交换性盐基数量和盐基饱和度，因此稻壳生物质炭可作酸性土壤改良剂。生物质炭因其发达的孔隙结构，具有较大的比表面积，加入土壤后能减少农林业土壤中CH₄

等温室气体的排放，并增加土壤持水量。研究

者向农田土壤中按9t/hm²加入生物质炭后发现土壤固定CH₄

的能力提高了96%，土壤持水量增长了11%。生物质

炭表面对NH₃

、NO₃⁻、PO₄³⁻等具有较强的吸附能力，加入土壤中可提高大豆等农作物的固氮能力，因此生物质炭能降低农田土壤氮、磷等养分流失，具有保肥和增产性能。花莉等发现添加4%秸秆炭后土壤活性有机质质量分数增加了25%以上，土地黑麦草生物量增加了68%。同时生物质炭还可以吸附农药和一些重金属离子。Jones等发现生物质炭对除草剂（西玛津）的强烈吸附降低了土壤微生物群对除草剂的降解作用和除草剂的流失，从而直接降低农业除草剂的使用量，减少土壤和环境污染以及这些污染物通过食物链对人体造成的危害。因此生物质炭作为土壤改良剂，不仅充分利用了农林废弃生物质资源，实现了自然界中碳的长期固定

，减少CO₂等温室气体的排放，还可改善土壤环境，提高农作物产量。

3生物质炭的发展前景

生物质资源丰富，具有绿色且可持续发展的特点。未来生物质炭的制备重点是发展绿色、反应条件温和的转化方法，以及通过选择活化剂种类与含量、活化方法、催化剂种类与含量实现对生物质炭微孔结构、表面官能团的调控。生物质炭在能源领域的应用研究将有利于实现能源多元化，减少对化石燃料的依赖性；在环境领域的应用研究可有效治理水体或土壤方面的环境污染。生物质炭的应用将注重发展多功能化生物质炭，如改善生物质炭的导电性，赋予生物质炭光敏性或磁场响应性，以满足其在能源领域的要求，而生物质炭的高效吸附能力、可循环与再生、环境敏感性将拓展其在环境领域的应用。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/86536.html>