

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.12.037

柳桉快速热裂解炭改性制取多级孔道活性炭的研究

殷实 朱玲君 刘银聪 王小柳 王树荣

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:以柳桉快速热裂解制取生物油的固体副产物为原料,通过物理化学活化法,采用微波预处理和传统焙烧加热相结合的方式对其进行活化,改善其结构和表面性质。采用氮气物理吸附、扫描电镜、X射线衍射、热重分析和红外光谱等多种表征技术对活化后的生物炭进行表征。结果表明,活化后的生物炭具有丰富的微孔和介孔,形成了多级孔道结构,其中微孔比表面积占36%~48%。微波预处理结合N₂气氛焙烧活化的生物炭具有更高的比表面积,其值为1 224 m²/g,这归因于微波均匀加热产生微孔和气氛焙烧进一步形成介孔的高效协同作用。此外,不同活化方式对生物炭的红外特性有着显著影响,经过活化后的生物炭表面含氧基团大量减少。活化后的生物炭热稳定性显著提高,有利于生物炭作为催化剂载体进行高值化利用。

关键词:柳桉;生物炭;多级孔;热裂解;活化;微波辅助

中图分类号:TK6 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1298(2017)12-0306-05

Upgrading of Char from Luan Pyrolysis for Production of Activated Char with Multilevel Pore Structure

YIN Shi ZHU Lingjun LIU Yincong WANG Xiaoliu WANG Shurong

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Char from luan pyrolysis was used as feedstock, and its structure and surface properties were improved through physical and chemical activation way with microwave-assisted method and the traditional calcination method. After being activated, the biochar was characterized by various characterization techniques, including nitrogen adsorption, scanning electron microscope, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that the activated biochar had abundant micropores and mesopores which formed a multilevel pore structure, and the surface area of the micropores accounted for 36%~48%. In addition, the biochar activated through microwave pretreatment and N₂ atmosphere calcination had a high surface area of 1 224 m²/g. The uniform microwave heating produced micropores and the mesopores were further formed through calcination. The efficient synergistic effect of both the two thermal treatments led to the high surface area and multilevel pore structure. The activated biochar yield of 42% was obtained under the condition of microwave pretreatment and N₂ calcination. Besides, different activation methods had a significant effect on the infrared properties of biochar, and the oxygen-containing groups on the surface of activated biochar were greatly reduced. The thermal stability of biochar after activation was significantly improved and there were no apparent weight loss peaks, which was beneficial for the utilization of biochar as catalyst support.

Key words: luan; biochar; multilevel pore; pyrolysis; activation; microwave-assisted

引言

生物质快速热裂解是以生物油为目标产物的生

物质热化学转化技术^[1]。通常热裂解过程中会产生10%~22%的固体副产物即生物质热裂解炭^[2]。

原始热裂解炭的特性与快速热裂解过程的具体参数

收稿日期:2017-03-29 修回日期:2017-05-04

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2015BAD15B06)和国家自然科学基金项目(51476142)

作者简介:殷实(1990—),男,博士生,主要从事能源化学和催化合成研究,E-mail:11327022@zju.edu.cn

通信作者:朱玲君(1977—),女,副研究员,主要从事能源化学和催化合成研究,E-mail:lingjun_zhu@zju.edu.cn

密切相关,生物质种类、原料产地、热裂解温度和停留时间等条件都会造成生物炭性质的明显差异^[3-6]。原始的生物质热裂解炭具有羟基和羧基等官能团结构^[7],这些结构对热裂解炭后续改性利用具有良好的结构基础。但是原始热裂解炭孔隙结构极不发达,比表面积一般为 $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$,极大限制了其高值化利用^[8]。原始的生物质热裂解炭通常只能作为燃料直接燃烧,改良后的生物炭具有丰富的孔结构,可作为土壤改性剂、水污染处理剂、催化剂或催化剂载体等应用,其中催化领域的应用包括焦油去除、C1 合成烃类燃料、重整制氢、生物柴油、光化学催化和电化学催化等^[9-11]。所以对生物炭进行高效利用的重要基础就是对原始生物炭进行一些增扩孔的处理。已有研究表明,催化剂的多级孔道结构有利于解决微孔中物质传递扩散受限等问题^[12]。

目前发展炭材料的孔结构最常用的方法就是物理活化法、化学活化法和物理化学活化法^[13-14]。其中加热方式有直接加热焙烧以及微波加热等方式。罗亚楠等^[15]采用秸秆作为原料,通过磷酸活化和微波加热结合的方法制备活性炭,得到比表面积达到 $598 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭。YANG 等^[16]以椰子壳为原料,用物理活化和微波加热结合的方法制备活性炭,其比表面积达到 $2\ 000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。但其微孔仍占绝对优势,且微波功率达到 $3\ 000 \text{ W}$,耗能较大。WILLIAMS 等^[17]采用物理法和化学法分别对以亚麻纤维为主要成分的生物质废弃物进行活化,物理法活化后的活性炭比表面积达到 $840 \text{ m}^2/\text{g}$,孔道为介孔结构,采用化学法活化后的比表面积高达 $2\ 400 \text{ m}^2/\text{g}$,但孔尺寸主要为微孔。因此,本文以柳桉热裂解炭为原料,以 KOH 为活化剂,采用不同的加热方式和不同的焙烧气氛,在较低能耗下制备具有多级孔结构以及热稳定性良好的生物炭,为后续生物炭的高值化利用提供基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

研究所用的柳桉热裂解炭是柳桉在 500°C 下快速热裂解制油的固体副产物。热裂解实验在自行建造的给料量为 5 kg/h 的流化床生物质快速热裂解实验台上完成。将干燥后的生物质进行筛选,得到粒径为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ 的物料,物料通过给料机在氮气吹送下进入流化床中进行快速热裂解反应,离开流化床的产物经过旋风分离器和冷凝器后得到生物油、生物质气和生物炭。

1.2 生物炭活化

为了研究微波和不同气氛焙烧对生物炭结构的影响,在碱处理的基础上,采取了不同活化方式对生物炭进行活化处理,将原始生物炭称为 A_0 。采用微波预加热并结合 CO_2 或 N_2 气氛焙烧法得到的活化生物炭分别称为 $A_{M+\text{CO}_2}$ 或 $A_{M+\text{N}_2}$ 。具体操作步骤如下:首先采用 KOH 处理原始生物炭,将 20 g 原始生物炭样品浸渍于 100 mL 浓度 5 mol/L 的 KOH 水溶液中,在室温 (20°C) 下搅拌 4 h 确保 KOH 与生物炭充分接触,然后在 110°C 下干燥 12 h 。之后取 10 g KOH 生物炭混合物倒进三口烧瓶中,将三口烧瓶放进微波炉中,微波炉设定输出功率为 300 W ,微波加热时间 10 min ,微波反应在氮气气氛保护下进行。微波反应后将样品放置于马弗炉中,在 CO_2 气氛下以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升高至 700°C 活化 2 h ,活化后用去离子水洗涤,然后用浓度 0.1 mol/L 的 HCl 溶液浸渍 3 h 。之后用去离子水洗涤至中性,在 110°C 下干燥得到的活化样品称为 $A_{M+\text{CO}_2}$ 。其他条件不变,马弗炉焙烧气氛换为 N_2 活化得到的样品称为 $A_{M+\text{N}_2}$ 。

不经过微波加热,直接将 KOH/生物炭混合物放置于马弗炉中焙烧,在 CO_2 气氛下焙烧活化得到的样品称之为 A_{CO_2} ,在 N_2 气氛下焙烧活化得到的样品称之为 A_{N_2} 。直接经过微波处理得到的样品称之为 A_M 。

1.3 生物炭结构表征

生物炭的表面形貌采用 FEI 公司生产的 SIRION-100 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行检测,加速电压为 10 kV 。取少量样品固定在导电胶上,进行喷金,增强其导电性,而后送入电镜样品室。在 Tristar 3000 型比表面积分析仪上测试样品的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积 S_{BET} 和其他物理参数。在测试之前样品首先经过 300°C 脱气 3 h ,在温度为 -196°C 下记录氮气吸附脱附曲线。X 射线衍射 (XRD) 用于分析催化剂的物相、晶粒大小及结晶参数,测试在具有 Cu 极 $\text{K}\alpha$ 射线辐射源的 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行,操作条件为:功率 $40 \text{ kV} \times 30 \text{ mA}$ 。晶粒大小由 Scherrer 公式计算得到。TGA8000 型热失重分析仪用于分析生物炭的结构与热稳定性。在 105°C 预处理 10 min ,去除水分,然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 600°C ,观测生物炭的失重率。FTIR (Fourier transform infrared) 检测在 Nexus670 型傅里叶红外光谱仪上进行,分辨率为 4 cm^{-1} ,检测范围为 $500 \sim 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 BET 分析

活化前后生物炭氮气物理吸附结果如表 1 所示,微孔比表面积和微孔孔容由 t-Plot 方法得到。从中可以看出,经过活化处理后生物炭的孔结构得到明显改善, S_{BET} 由活化之前的无孔结构增大至 $613 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,其中经过微波预处理结合 N_2 焙烧活化的生物炭比表面积最大,其值为 $1\,224 \text{ m}^2/\text{g}$,经过微波预处理和 CO_2 焙烧活化的生物炭比表面积为 $1\,042 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而没有经过微波预处理的生物炭,在经 N_2 和 CO_2 焙烧后,比表面积分别为 $908 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $818 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以上结果表明, N_2 作为焙烧气氛能更好地增大生物炭比表面积。此外,经过微波预处理并结合焙烧活化的生物炭具有更佳的微孔和介孔比例,形成较好的多级孔道结构。比如 $A_{\text{M}+\text{N}_2}$ 样品的比表面积为 $1\,224 \text{ m}^2/\text{g}$,而其微孔比表面积只有 $439 \text{ m}^2/\text{g}$,微孔比表面积占比 36%, $A_{\text{M}+\text{CO}_2}$ 样品的微孔比表面积占比也只有 48%。而 A_{N_2} 样品的比表面积为 $908 \text{ m}^2/\text{g}$,其微孔比表面积却达到了 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而且经过微波预处理的 $A_{\text{M}+\text{CO}_2}$ 和 $A_{\text{M}+\text{N}_2}$ 样品的孔容和孔径要明显大于 A_{CO_2} 和 A_{N_2} 样品。但是从 A_{M} 样品的数据可以看出,只经过微波加热处理的生物炭,其微孔比表面积占了 BET 比表面积的 94%。这说明单独微波或者单独焙烧的方式都不能产生更多的中孔,而这主要是因为微波和传统加热方式的供热原理不同,微波的能量转移不是通过常规加热中的

传导和对流,而是通过颗粒内部的偶极旋转和离子传导,直接作用于炭,产生孔结构。微波能量转移更加快速,分布均匀和可控^[18]。经过预处理后,再通过传统方式焙烧,在原有孔结构的基础上进一步地扩大孔结构。因此只有将微波加热与气氛焙烧相结合才能进一步增大生物炭的比表面积和改善生物炭的孔径分布。

表 1 柳桉生物炭活化前后孔特性对比

Tab.1 Comparison of pore properties of lauan biochar before and after activation

样品	BET 比 表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	微孔比 表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
A_0	0	0	0	0	0
$A_{\text{M}+\text{CO}_2}$	1 042	0.756	2.9	505	0.250
$A_{\text{M}+\text{N}_2}$	1 224	0.777	2.5	439	0.209
A_{CO_2}	818	0.503	2.4	724	0.355
A_{N_2}	908	0.557	2.4	800	0.392
A_{M}	613	0.297	1.9	581	0.292

2.2 SEM 分析

图 1 为生物炭活化前后的 SEM 结构形貌图。图 1a 为原始生物炭的形貌图,可以看出未活化的生物炭呈现较为光滑的植物纤维状。图 1b~1f 为经过微波加热和气氛焙烧处理的生物炭,具有丰富的孔道结构,且呈蜂窝状排列。与单一气氛焙烧处理或微波加热处理获得的生物炭相比,采用微波预处理与气氛焙烧相结合活化的生物炭具有更丰富的三维网状孔道结构,而单一气氛活化的生物炭孔道更

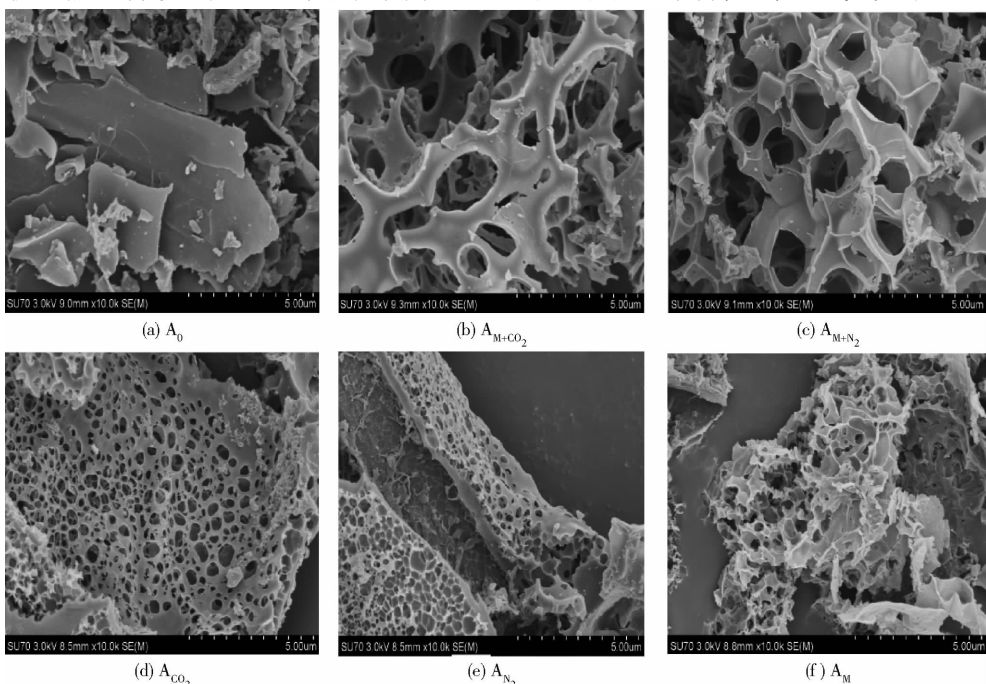


图 1 生物炭活化前后的 SEM 图

Fig.1 SEM images of biochar before and after activation

多地形成于生物炭的表面。多孔结构的产生一方面是热裂解炭与 KOH 反应引起,导致碳的消耗和孔的产生^[19];另一方面是微波作为一种高效、独特的加热方式在预处理中有效地在生物炭体相形成丰富的孔道结构,从而导致下一步焙烧活化可以进一步发展形成三维网状多级孔道结构^[20]。

2.3 TG 分析

活化前后生物炭的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示,从图 2b 看出原始生物炭初始分解温度为 289℃,最大失重峰在 365℃,最大失重速率为 5.96%/min。说明原始生物炭中存在较多的挥发分。经过 CO₂ 焙烧活化的生物炭初始分解温度为 330℃,最大失重峰在 552℃,最大失重速率为 2.17%/min。这说明经过 CO₂ 焙烧活化后,生物炭中的挥发分大大减少,最大失重峰往高温区移动,失

重速率也远小于原始生物炭。经过 N₂ 焙烧活化的生物炭初始分解温度为 325℃,最大失重峰在 592℃,最大失重速率为 0.64%/min。结合上述 BET 的分析结果,可以说明 N₂ 比 CO₂ 更适合作为焙烧气氛,活化后的生物炭热稳定性有了进一步的提高。经过微波处理的生物炭初始分解温度为 265℃,失重速率比较均匀,不存在明显的失重峰。说明微波能够有效地分解生物炭中的易挥发组分,在热稳定上的效果甚至可以取代传统的 N₂ 焙烧效果。其余的 2 个样品为经过微波处理和气氛焙烧活化得到的生物炭。经过微波处理与 N₂ 焙烧和 CO₂ 焙烧活化的样品初始分解温度分别为 348℃ 和 321℃。其失重速率均匀,不存在最大失重峰。并且从图 2a 可以看出 N₂ 处理的生物炭的热稳定性依然要优于 CO₂ 处理的生物炭的热稳定性。

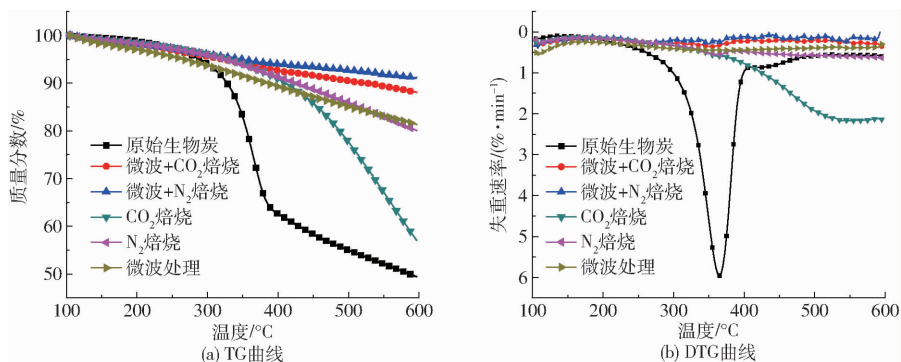


图 2 生物炭活化前后的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of biochar before and after activation

2.4 XRD 分析

图 3 为活化前后柳桉生物炭的 XRD 衍射图。在 $2\theta = 15^\circ$ (2θ 为衍射角) 附近出现的峰归结于生物质中残留的未热裂解完全的纤维素晶体,经过高温活化后该峰明显减弱。在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 处出现的衍射峰,归属于石墨化结构,该峰在未活化的生物炭中十分尖锐,而在活化的生物炭中则大幅减弱。这说明生物炭活化后石墨化结构有一定破坏,表现为晶粒尺寸较小的石墨结构或为无定型碳结构。

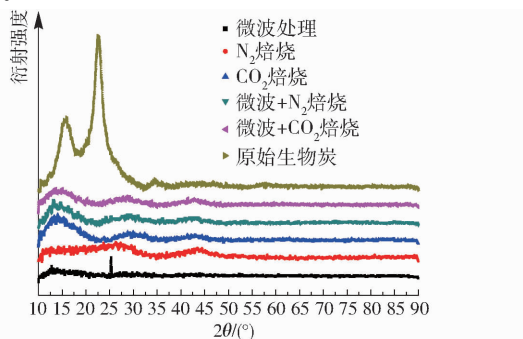


图 3 生物炭活化前后的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of biochar before and after activation

2.5 FTIR 分析

活化前后的生物炭 FTIR 谱图如图 4 所示。主要的吸收特征峰有: 3 739、3 419、2 926、1 706、1 450 ~ 1 610 cm^{-1} 、1 102 ~ 1 252 cm^{-1} 、500 ~ 792 cm^{-1} 。其中 3 739 cm^{-1} 是由外羟吸收引起的, 3 419 cm^{-1} 处的吸收峰主要是由于分子间的—OH 伸缩振动引起。2 926 cm^{-1} 处的吸收峰为—CH₃ 和—CH₂ 的对称与非对称伸缩振动引起,不同活化样品的吸收强度不同。1 706 cm^{-1} 处一般被认为是

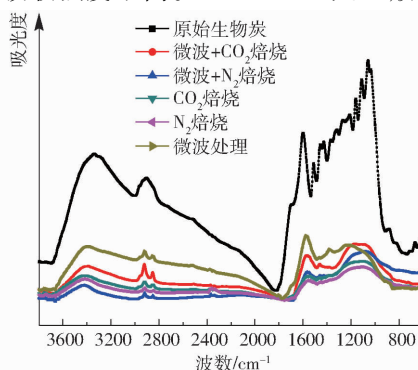


图 4 生物炭活化前后的 FTIR 光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of biochar before and after activation

羧基中的 C=O 伸缩振动,在活化前的生物炭上可以观察到较大的吸收峰^[21]。经过 N₂ 焙烧活化后吸收峰强度明显减弱。1 450 ~ 1 610 cm⁻¹ 处的峰归属为苯环或芳香族的特征峰。1 102 ~ 1 252 cm⁻¹ 波数范围内一般认为是 C=O 伸缩振动及 -OH 面外弯曲振动吸收峰。793 cm⁻¹ 处为芳香族化合物 C-H 变形振动吸收峰^[22-23]。这些高强度的吸收峰说明生物炭上还存在着一些有机质特征,存在较多的羟基、芳香基和一些含氧基团。经活化后,随着挥发分的脱除,这些吸收峰变弱,表明生物炭表面的含氧有机官能团减少。

2.6 生物炭的活化产率

生物炭的活化产率为活化后剩余炭的总质量占原始反应物质量的百分比。只经过微波处理的生物炭产率最高为 65%。只经过 N₂ 或 CO₂ 气氛焙烧的生物炭活化产率分别为 50% 和 46%,产率相比微波处理有所下降。经过微波和 N₂ 或 CO₂ 气氛焙烧结合的方式活化的生物炭得率进一步降低,分别为

42% 和 38%。产率降低的原因是活化过程中原料在高温下停留时间较长,生物炭本身存在的一些未完全热裂解的有机物质进一步挥发逸出,而且炭也与 KOH 进行反应促进孔结构的发展,导致产率降低。

3 结论

(1) 采用了多种活化方式对柳桉热裂解制取生物油的副产物生物炭进行活化处理,研究发现,采用 KOH 活化、微波预处理加氮气焙烧法制备的生物炭具有较好的多级孔道结构,比表面积达 1 224 m²/g,其中微孔比表面积占 36%。两种加热手段的协同作用可有效促进生物炭多级孔道结构的形成,并具有较高的比表面积。

(2) 不同活化方式对于生物炭的红外特性有着显著影响,经过活化后的生物炭表面含氧基团大量减少。

(3) 采用微波和 N₂ 焙烧法制备的活化生物炭,其热稳定性非常好,无明显失重峰,有利于后续开发作为催化剂载体。

参 考 文 献

- 1 王树荣, 骆仲决, 谭洪, 等. 生物质热裂解生物油特性的分析研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(6): 1049-1052. WANG Shurong, LUO Zhongyang, TAN Hong, et al. The analyses of characteristics of bio-oil produced from biomass by flash pyrolysis[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(6): 1049-1052. (in Chinese)
- 2 TRUBETSKAYA A, JENSEN P A, JENSEN A D, et al. Influence of fast pyrolysis conditions on yield and structural transformation of biomass chars[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 140: 205-214.
- 3 WANG S R, LIU Q, LIAO Y, et al. A study on the mechanism research on cellulose pyrolysis under catalysis of metallic salts[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(2): 336-340.
- 4 LIU Q, WANG S R, WANG K G, et al. Mechanism of formation and consequent evolution of active cellulose during cellulose pyrolysis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(11): 1957-1963.
- 5 WANG S R, LIN H, RU B, et al. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG-FTIR analysis[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2014, 108(7): 78-85.
- 6 CAZORLA-AMOROS D, ALCANIZ-MONGE J, LINARES-SOLANO A. Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption[J]. Langmuir, 1996, 12(11): 2820-2824.
- 7 SIENGCHUM T, ISENBERG M, CHUANG S S C. Fast pyrolysis of coconut biomass—an FTIR study[J]. Fuel, 2013, 105(2): 559-565.
- 8 QIAN K Z, KUMAR A, PATIL K, et al. Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the physiochemical properties of char[J]. Energies, 2013, 6(8): 3972-3986.
- 9 LIANG B, LEHMANN J, SOHI S P, et al. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(2): 206-213.
- 10 郑利剑, 马娟娟, 郭飞, 等. 基于水稳定同位素技术的生物炭对土壤持水性影响分析[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(6): 193-198. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160625&flag=1&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.06.025. ZHENG Lijian, MA Juanjuan, GUO Fei, et al. Impact of biochar addition on soil water retention based on water stable isotopes[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(6): 193-198. (in Chinese)
- 11 赵世翔, 姬强, 李忠徽, 等. 热解温度对生物质炭性质及其在土壤中矿化的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(6): 183-192. http://www.j-csam.org/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=2015_0626&flag=1&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.06.026. ZHAO Shixiang, JI Qiang, LI Zhonghui, et al. Characteristics and mineralization in soil of apple-derived biochar produced at different temperatures[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(6): 183-192. (in Chinese)
- 12 ROEFFAERS M B, AMELOOT R, BONNS A J, et al. Relating pore structure to activity at the subcrystal level for ZSM-5: an electron backscattering diffraction and fluorescence microscopy study. [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(41): 13516.

- drip irrigation[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(2): 161-168. (in Chinese)
- 24 熊静, 陈清, 王敬国, 等. 供液方式对番茄基质栽培盐分累积与养分利用率的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(2): 224-231. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170230&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.02.030.
- XIONG Jing, CHEN Qing, WANG Jingguo, et al. Effect of culture systems on salt accumulation in substrate and nutrient use efficiency of tomato[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(2): 224-231. (in Chinese)
- 25 孟兆江, 段爱旺, 王晓森, 等. 调亏灌溉对棉花根冠生长关系的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(4): 99-104. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160414&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.04.014.
- MENG Zhaojiang, DUAN Aiwang, WANG Xiaosen, et al. Effect of regulated deficit irrigation on growth relation of root and shoot in cotton[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(4): 99-104. (in Chinese)
- 26 蔡华, 杨振超, 王达菲, 等. 光质配比和营养液耦合对番茄生长的影响[J]. 北方园艺, 2016(10): 10-13.
- CAI Hua, YANG Zhenchao, WANG Dafei, et al. Effect of different light quality ratio and nutrient solutions on the growth of tomato[J]. Northern Horticulture, 2016(10): 10-13. (in Chinese)
- 27 LU N, MARUO T, JOHKAN M, et al. Effects of supplemental lighting with light-emitting diodes (LEDs) on tomato yield and quality of single-truss tomato plants grown at high planting density[J]. Environmental Control in Biology, 2012, 50(1): 63-74.
- 28 MOE R, MORGAN L, GRINDAL G. Growth and plant morphology of cucumis sativus and fuchsia x hybrid are influenced by light quality during the photoperiod and by diurnal temperature alternations[J]. Acta Horticulturae, 2002, 580: 229-234.
- 29 高晓旭, 张志刚, 段颖, 等. 高浓度营养液对黄瓜和番茄下胚轴徒长的抑制作用[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(5): 1235-1243.
- GAO Xiaoxu, ZHANG Zhigang, DUAN Ying, et al. Inhibition effect of high strength nutrient solution on hypocotyl stretch of cucumber and tomato seedlings[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2014, 20(5): 1235-1243. (in Chinese)
- 30 申宝营, 丁为民, 惠娜, 等. 夜间补光对黄瓜幼苗形态的调节与补光方式的确定[J/OL]. 农业机械学报, 2014, 45(6): 296-302. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20140645&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.06.045.
- SHEN Baoying, DING Weimin, HUI Na, et al. Regulation of LED night lighting on growth and morphology of cucumber seedlings and process of night lighting[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(6): 296-302. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 310 页)

- 13 DALAI A K, AZARGOHAR R. Production of activated carbon from biochar using chemical and physical activation; mechanism and modeling[J]. ACS Symposium Series, 2007, 954: 463-476.
- 14 ABIOYE A M, ANI F N. The characteristics of oil palm shell biochar and activated carbon produced via microwave heating[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 695(3): 12-15.
- 15 罗亚楠, 于丽颖, 于晓洋. 磷酸-微波活化法制备秸秆基活性炭[J]. 广州化工, 2015(13): 82-84.
- LUO Yan'an, YU Liying, YU Xiaoyang. Preparation of straw active carbon in phosphoric acid-microwave method[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015(13): 82-84. (in Chinese)
- 16 YANG K B, PENG J H, SRINIVASAKANNAN C, et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 6163-6169.
- 17 WILLIAMS P T, REED A R. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste[J]. Biomass & Bioenergy, 2006, 30(2): 144-152.
- 18 JONES D A, LELYVELD T P, MAVROFIDIS S D, et al. Microwave heating applications in environmental engineering—a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 34(2): 75-90.
- 19 MA Y H. Comparison of activated carbons prepared from wheat straw via ZnCl<sub>2</sub> and KOH activation[J]. Waste & Biomass Valorization, 2016. DOI:10.1007/s12649-016-9640-z.
- 20 FOO K Y, HAMEED B H. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation[J]. Biomass & Bioenergy, 2011, 35(7): 3257-3261.
- 21 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.
- ZHENG Qingfu, WANG Yonghe, SUN Yueguang, et al. Study on structural properties of biochar under different materials and carbonized by FTIR[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(4): 962-966. (in Chinese)
- 22 CHIA C H, GONG B, JOSEPH S D, et al. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX[J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62(9): 248-257.
- 23 MIMMO T, PANZACCHI P, BARATIERI M, et al. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*miscanthus* × *giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties[J]. Biomass & Bioenergy, 2014, 62: 149-157.