

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.12.033

# 秸秆水热炭与热裂解炭结构表征及铅吸附机制研究

刘冬冬<sup>1,2</sup> 李金铭<sup>2</sup> 赵博骏<sup>3</sup> 朱俊昊<sup>2</sup> 陈光<sup>1</sup> 董良杰<sup>2</sup>

(1. 吉林农业大学秸秆生物学与利用教育部重点实验室, 长春 130118; 2. 吉林农业大学工程技术学院, 长春 130118;  
3. 西安大略大学化学与生化工程系, 伦敦 N6A5B7)

**摘要:** 以玉米秸秆为原料, 在不同温度下(280℃和320℃), 分别采用水热炭化法和热裂解炭化法制备秸秆水热炭和热裂解炭, 对比分析了两种生物质炭的结构差异, 并结合等温吸附模型和吸附动力学模型研究了秸秆水热炭和热裂解炭对铅离子的吸附机制。结果表明: 随着反应温度的升高, 水热炭的脱氢效果更显著, 形成了无序的晶体结构及丰富的表面含氧官能团; 热裂解炭的脱氧效果更显著, 其表面含氧官能团较少, 且形成了有序的晶体结构。水热炭的孔隙率先增大、后减小, 呈现致密、平滑的表面形貌; 热裂解炭的孔隙率持续增加, 具有显著的中孔结构特征, 呈现粗糙多孔的表面形貌。秸秆水热炭和热裂解炭分别在4h和10h达到吸附平衡, 理论平衡吸附量分别可达214.16 mg/g和133.99 mg/g。秸秆热裂解炭对铅离子吸附符合准一级动力学模型和Freundlich等温吸附模型, 表明其吸附反应为多分子层吸附过程; 而秸秆水热炭对铅离子吸附符合准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型, 表明其吸附反应为单分子层吸附过程。结合两种生物质炭的结构特征可知, 热裂解炭主要依靠铅离子在其孔隙内的扩散运动进行物理吸附, 其中大尺寸中孔的存在更有利于铅离子克服空间障碍进入孔隙, 但吸附能力相对较弱, 且容易脱附。络合反应是水热炭脱除水中铅离子主要机制, 即含氧官能团与铅离子结合形成络合物的化学吸附, 其吸附能力较强, 且不容易脱附。

**关键词:** 秸秆; 水热炭; 热裂解炭; 结构表征; 铅吸附

中图分类号: S216 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)12-0304-11

OSID:



## Pb<sup>2+</sup> Absorption Mechanism and Structure Characterization of Hydrochar and Pyrochar from Straw

LIU Dongdong<sup>1,2</sup> LI Jinming<sup>2</sup> ZHAO Bojun<sup>3</sup> ZHU Junhao<sup>2</sup> CHEN Guang<sup>1</sup> DONG Liangjie<sup>2</sup>

(1. Key laboratory of Straw Biology and Utilization, Ministry of Education, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

2. College of Engineering and Technology, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

3. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University, London N6A5B7, Canada)

**Abstract:** Heavy metal pollution of soil and water has seriously threatened human life and health, and Pb<sup>2+</sup> is one of the most difficult heavy metals to deal with because of its strong toxicity, difficult degradation and easy enrichment. Corn straw was used as raw material to prepare hydrochar and pyrochar at different temperatures (280℃ and 320℃), respectively. The structural differences of the two kinds of biochar were compared and analyzed, and based on this, Pb<sup>2+</sup> adsorption mechanism of hydrochar and pyrochar from straw was studied by combining isothermal adsorption model and adsorption kinetic model. The results showed that the dehydrogenation effect of hydrochar was more significant, forming rich surface oxygen functional groups and disordered crystal structure with the increase of hydrothermal temperature. The porosity of hydrochar was firstly increased and then decreased, finally presenting a regular and dense appearance; however, the deoxidization effect of pyrochar was more remarkable, it had fewer surface oxygen functional groups, forming a more ordered crystal structure. The porosity of pyrochar continued to increase, showing a rough porous surface morphology. Adsorption equilibrium of straw hydrochar and

收稿日期: 2020-03-20 修回日期: 2020-05-08

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(51806080)、2020年度吉林省博士后科研人员择优项目和吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20200325KJ)

**作者简介:** 刘冬冬(1984—),男,讲师,博士,主要从事生物质/煤基多孔碳材料制备及应用研究,E-mail: liudongdong@jlau.edu.cn

**通信作者:** 董良杰(1964—),男,教授,博士,主要从事农业废弃生物质的资源化利用技术研究,E-mail: jlaudonglj@163.com

pyrochar was reached at 4 h and 10 h respectively, and the theoretical equilibrium adsorption capacity was 214.16 mg/g and 133.99 mg/g;  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption of straw pyrochar was in accordance with pseudo first-order kinetic model and Freundlich isotherm adsorption model, indicating that the adsorption reaction was a multi molecular layer adsorption process; however,  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption of straw hydrochar conformed to the pseudo second-order kinetic model and Langmuir isotherm adsorption model, indicating that the adsorption reaction was a single molecular layer adsorption process. Combined with the structural characteristics of the two kinds of biochar, it was found that straw pyrochar mainly relied on the diffusion movement of  $\text{Pb}^{2+}$  within its pores to remove  $\text{Pb}^{2+}$  from water, and the existence of large-scale mesopores was more conducive to  $\text{Pb}^{2+}$  to overcome the space barrier and enter the pores, however, the physical adsorption capacity was relatively weak and easy to desorb; in addition, complexation reaction was the main  $\text{Pb}^{2+}$  removal mechanism of straw hydrochar, in other words, the oxygen-containing functional groups exchanged with  $\text{Pb}^{2+}$  to form complexes, and chemical adsorption capacity was strong and not easy to desorb.

**Key words:** straw; hydrochar; pyrochar; structure characterization;  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption

## 0 引言

水体重金属污染已严重威胁人类健康,其中铅(Pb)具有强毒性、难降解和易富集等特点,是最难处理的重金属之一<sup>[1]</sup>。吸附法具有工艺简单、效率高、成本低等优点,传统吸附剂常采用活性炭、氧化铝和二氧化硅等,其生产工艺复杂、成本高,制约了该技术的推广应用<sup>[2]</sup>。生物炭是在限氧或无氧条件下对生物质进行热化学转化而得到的一种含碳多孔材料,其比表面积大、表面官能团含量高,对重金属离子有很强的吸附能力<sup>[3]</sup>。原料种类和制备方法是影响生物炭理化性质及吸附性能的两个重要因素。秸秆是我国主要农业废弃物之一,年产量高达  $9 \times 10^8$  t,其中约  $1.44 \times 10^8$  t 秸秆被当作废料丢弃,造成了资源浪费和环境污染<sup>[4]</sup>。以秸秆为原料制备生物炭,用作重金属吸附剂,对秸秆资源化利用及环境保护均具有重要意义。

目前,主要采用热裂解和水热炭化方法将生物质转化为稳定无毒、易于处理和储存的生物炭。热裂解法是在  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  的惰性氮气下,通过慢速升温 and 较长停留时间获得更多生物炭<sup>[5]</sup>。水热炭化方法是在  $2 \sim 10$  MPa 亚临界水 and 无氧反应环境下获得生物炭和液体油,其工艺简单、能耗低<sup>[6]</sup>。许多研究者通过调整水热或热裂解的反应温度、作用时间、酸/碱改性、负载催化剂等手段获得高质量生物炭<sup>[7-11]</sup>,或通过改变吸附剂添加量、吸附时间、浓度及 pH 值等参数强化铅离子吸附效果<sup>[12-16]</sup>。目前对水热炭与热裂解炭理化结构的本质差异认识及其对铅离子吸附机制的相关研究报道较少。

本文以玉米秸秆为原料,在不同温度( $280^\circ\text{C}$  和  $320^\circ\text{C}$ )下分别采用热裂解和水热炭化方法制备秸秆热裂解炭和水热炭,通过元素分析仪、傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微

镜(SEM)和比表面吸附仪等表征手段,详细对比分析两种生物炭材料的理化结构差异;然后通过铅离子吸附实验以及等温吸附模型和吸附动力学模型的拟合,深入探究两种生物炭对水溶液中铅离子的吸附机制,以期对秸秆资源利用、生物炭的微纳结构调控及其对重金属的高效吸附提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料及制备方法

本实验以长春市周边农村的玉米秸秆为原料,经过清洗和自然风干后,将玉米秸秆粉碎并筛分至  $60 \sim 80$  目后装袋备用,并命名为 JG。JG 的含水率用空气干燥基计算为 26.47%,其挥发分、固定碳和灰分质量分数用干基计算分别为 61.18%、28.24% 和 10.58%,C、H、N、S 质量分数用干燥无灰基计算分别为 38.40%、23.8%、1.46% 和 1.25%,O 质量分数用差值法测得为 35.09%。

使用 OTF-1200X-III-S 型管式电炉制备秸秆热裂解炭。先将盛有 20 g 秸秆的石英舟放入管式炉内,并用  $400 \text{ mL/min}$  的氮气吹扫 30 min 以排尽炉内空气。然后在氮气保护下,以  $5^\circ\text{C/min}$  的升温速率将秸秆加热至不同反应终温( $280^\circ\text{C}$  和  $320^\circ\text{C}$ )并恒温 120 min 后停止加热。待管式炉自然冷却至室温( $20^\circ\text{C}$ )后,收集所制备的秸秆热裂解炭,根据热裂解终温分别命名为 T280 和 T320。

采用 YZPR-100(M)型高温高压水热反应釜制备秸秆水热炭。将 5 g 秸秆与 50 mL 超纯水充分混合后移入反应釜,密封后以  $5^\circ\text{C/min}$  的升温速率升至不同反应终温( $280^\circ\text{C}$  和  $320^\circ\text{C}$ )并恒温 60 min 后停止加热。待反应釜自然冷却至室温后取出反应物,依次经过抽滤、超纯水冲洗和  $105^\circ\text{C}$  干燥后,得到秸秆水热炭,根据水热温度分别命名为 H280 和 H320。

## 1.2 测试仪器及分析方法

按照 GB 28731—2012 测定样品的含水率以及灰分、挥发分和固定碳含量。采用 Vario MACRO cube 型元素分析仪测定样品的碳、氢、氮等元素含量,氧元素含量通过差值法确定。为了排除样品中灰分对理化结构测试结果的影响,测试前,用 0.2 mol/L HCl 溶液对待测样品进行脱灰处理,然后用蒸馏水反复冲洗至中性。采用 D/max-rb 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品晶体结构,扫描速度为 3 (°)/min,扫描范围为 15° ~ 60°。使用 MDI jade5.0 软件对所得 XRD 图谱进行平滑和分峰拟合处理,微晶片层间距  $d_{002}$ 、片层堆积厚度  $L_c$ 、片层长度  $L_a$  和平均片层数  $N$  计算公式分别为<sup>[17]</sup>

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3)$$

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (4)$$

式中  $\lambda$ ——X 射线波长,取 1.54 Å

$\theta$ ——峰位置,(°)

$\beta$ ——衍射线的分散度,即衍射峰半峰宽,rad

采用 Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)获得样品的表面化学结构信息,光谱扫描范围为 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描分辨率为 0.1  $\text{cm}^{-1}$ 。采用 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)获得样品的表面形貌信息。采用 ASAP2020 型比表面积仪测定样品的孔隙结构,使用 BET 模型、 $t$ -plot 法、HK 方程和 DR 方程计算出详细的孔径参数。最后,使用 AA-6300C 型火焰原子吸收分光光度计测定溶液中铅离子质量浓度。

## 1.3 吸附实验及分析模型

在常温常压条件下,使用 150 mL 锥形瓶进行批量铅离子吸附实验,每个吸附实验设置 3 个平行和空白对照,以减小实验误差和其它因素的影响。实验所用试剂  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NaNO}_3$  均为分析纯,铅离子标准溶液(1 000 mg/L)由国家标准物质中心提供,使用去离子水稀释到各实验所需质量浓度。所有实验组数据处理均独立重复 3 次,以其平均值作为测定结果。分别使用 WPS 2019 和 OriginPro 9.1 对数据进行计算和拟合制图,使用 DPS V7.05 分析相关性及其显著性。

### 1.3.1 铅离子脱除率实验

实验步骤:将铅离子标准溶液质量浓度稀释至

50 mg/L,加入 0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$  溶液作为背景电解质,使用 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH}$  溶液调节溶液 pH 值为  $5.5 \pm 0.05$ 。称取 0.05 g 生物炭样品放入 150 mL 锥形瓶中,并加入 50 mL 上述已配好的铅离子溶液。然后将锥形瓶放入恒温振荡箱中,在常温( $25 \pm 0.5$ )°C)下,以 120 r/min 分别振荡 3 h 和 24 h。随后以 3 000 r/min 离心 10 min,取上清液,使用一次性注射器式微孔膜过滤装置(混合纤维膜材,孔径为 0.45  $\mu\text{m}$ )分离出清液,使用原子吸收分光光度计测定滤液中铅离子质量浓度。不同吸附时间下生物炭样品对铅离子脱除率计算公式为

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中  $\eta$ —— $t$  时刻生物质炭对铅离子的脱除率,%

$C_0$ ——铅离子初始质量浓度,mg/L

$C_t$ —— $t$  时刻溶液中铅离子剩余质量浓度,mg/L

### 1.3.2 吸附动力学实验及分析模型

实验步骤:将铅离子标准溶液质量浓度稀释至 600 mg/L,加入 0.01 mol/L  $\text{NaNO}_3$  溶液作为背景电解质,使用 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  或  $\text{NaOH}$  溶液调节溶液 pH 值为  $5.5 \pm 0.05$ 。称取 0.05 g 生物炭样品放入 150 mL 锥形瓶中,并加入 50 mL 上述已配好的铅离子溶液。然后将锥形瓶放入恒温振荡箱中,在常温下,以 120 r/min 振荡 0.083、0.16、0.5、1、2、3、6、12、24、36 h。随后以 3 000 r/min 离心 10 min,取上清液,使用一次性注射器式微孔膜过滤装置分离出清液,使用原子吸收分光光度计测定滤液中铅离子质量浓度。不同吸附时间下生物炭样品对铅离子的吸附量计算公式为

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (6)$$

式中  $q_t$ —— $t$  时刻生物质炭对铅离子吸附量,mg/g

$m$ ——生物炭用量,g

$V$ ——溶液总体积,L

吸附动力学准一级动力学方程和准二级动力学方程为

$$\text{d}q_t/\text{d}t = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

$$\text{d}q_t/\text{d}t = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

式中  $k_1$ ——准一级动力学模型速率常数, $\text{h}^{-1}$

$k_2$ ——准二级动力学模型速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$

$q_e$ ——理论吸附平衡时铅离子吸附量,mg/g

### 1.3.3 等温吸附实验及分析模型

实验步骤:将铅离子标准溶液质量浓度分别稀释至 50 ~ 800 mg/L,每个吸附曲线包括 6 个质量浓度(50、100、200、400、600、800 mg/L),加入

0.01 mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液作为背景电解质, 用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 或 NaOH 溶液调节溶液 pH 值为 5.5 ± 0.05。称取 0.05 g 生物炭样品放入 150 mL 锥形瓶中, 并加入 50 mL 上述已配置好的不同浓度铅离子溶液, 将锥形瓶放入恒温振荡箱中, 在常温下, 以 120 r/min 恒温振荡 36 h, 随后以 3 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 使用一次性注射器式微孔膜过滤装置分离出清液, 用原子吸收分光光度计测定滤液中铅离子质量浓度。不同初始质量浓度下生物炭对铅离子平衡吸附量计算公式为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (9)$$

式中  $C_e$ ——吸附平衡时溶液中铅离子剩余质量浓度, mg/L

采用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程等温吸附模型对实验数据进行拟合, 具体公式为

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (10)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max} C_e} \quad (11)$$

式中  $K_F$ ——Freundlich 吸附常数,  $\text{mg}^{1-n}/(\text{g} \cdot \text{L}^n)$

$n$ ——与吸附强度有关的常数

$Q_{\max}$ ——吸附平衡时的理论最大吸附量, mg/g

$K_L$ ——Langmuir 吸附常数, L/mg

通过 Langmuir 方程拟合计算时, 方程的无因次分离因子  $R_L$  是判断吸附反应是否有利的依据<sup>[2]</sup>, 其计算公式为

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

表 1 秸秆水热炭和热裂解炭的固体产率、元素分析和工业分析结果

Tab. 1 Solid yield, ultimate and proximate analysis of hydrochar and pyrochar from straw

%

样品	固体产率	工业分析(质量分数)			元素分析(质量分数)				
		挥发分	固定碳	灰分	C	H	O	N	S
H280	55.4	54.56	36.71	8.73	50.54	17.95	29.38	1.15	0.98
H320	41.9	43.71	49.10	7.19	68.81	9.76	20.48	0.54	0.41
T280	67.8	56.33	32.55	11.12	48.58	20.97	27.76	1.45	1.24
T320	58.3	45.55	42.31	12.14	65.91	15.84	15.56	1.45	1.24

注:挥发分、固定碳、灰分质量分数用干基计算, C、H、N、S 质量分数用干燥无灰基计算, O 质量分数用差值法测得。

### 2.1.2 SEM 结果分析

秸秆、水热炭和热裂解炭的 SEM 结果如图 1 所示。由图 1a 可以看出, 原料秸秆的表面柔软、疏松、形状不规则, 颗粒轮廓也不明显, 具有类似胶质的结构。由图 1b 可以看出, H280 表面粗糙且存在一些孔隙, 颗粒特性明显, 这与在脱水、脱气过程中秸秆发生软化及孔隙收缩有关。在水热温度升高至 320℃ 过程中, 秸秆中大量焦油组分会被水解析出,

## 2 实验结果与分析

### 2.1 水热炭与热裂解炭结构表征

#### 2.1.1 元素及固体产率分析

秸秆水热炭和热裂解炭的固体产率、元素分析和工业分析结果如表 1 所示。随着反应温度的升高, 水热炭和热裂解炭的固体产率和挥发分含量均逐渐减小, 而固定碳含量逐渐增加, 说明这两种热处理方式都促进了秸秆大分子结构的解聚与重组。但在水热处理过程中, 秸秆中大量可溶有机组分会被高温高压水降解析出<sup>[6]</sup>。因此, 在相同反应温度下, 水热炭具有更低的固体产率、挥发分含量以及更高的固定碳含量。随着反应温度的升高, 水热炭的灰分含量逐渐减小, 热裂解炭灰分含量逐渐增加。这是由于秸秆中无机物在亚临界水中会被大量溶解<sup>[18]</sup>, 而在热裂解环境下秸秆中无机物更容易发生聚集和析出<sup>[19]</sup>。根据水热炭和热裂解炭的元素分析数据可知, 随着反应温度的升高, 水热炭和热裂解炭均呈现 O 元素和 H 元素含量逐渐降低, 而 C 元素含量逐渐升高的趋势。但在相同温度下, 水热炭的脱氢效果更显著, 这是由水解作用促进秸秆内轻烃发生芳构化反应所致<sup>[20]</sup>; 而热裂解炭的脱氧效果更为显著, 这是由于热裂解具有更强烈的脱水和脱羧作用。水热炭的高 C 元素含量说明水热处理对秸秆提质效果显著。随着反应温度的升高, 在热裂解炭中 N 元素和 S 元素含量几乎没有变化, 而在水热炭中两者含量均显著降低, 这是由于亚临界水极性减弱, 从而提高了对含硫和含氮等有机物的溶解度<sup>[21]</sup>。

其中一部分以乙酸、醇、呋喃等形式溶解于水中, 另一部分则在颗粒表面重新聚集、沉淀和不断扩散<sup>[22]</sup>, 导致 H320 颗粒孔隙被填充, 形成了规整、平滑、致密的表面形貌, 如图 1c 所示。与此相比, 在高温热裂解过程也存在烷基桥键、侧链断裂及脱水、脱羧等反应, 但由于热裂解反应条件更为剧烈, 且处于一个相对开放的反应环境中, 导致其所形成的大量小分子化合物均以气态(如 CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>等)从颗

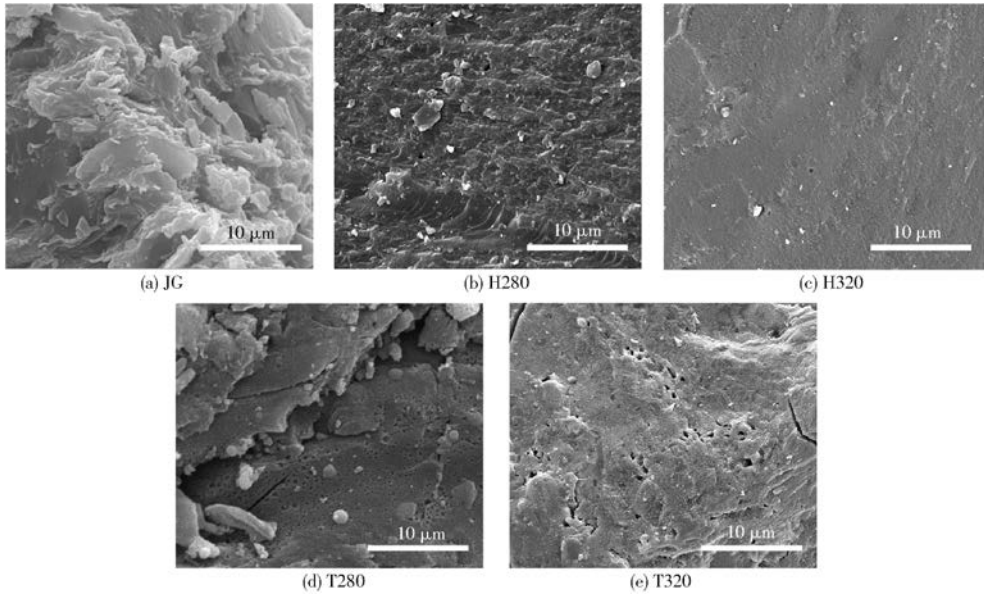


图1 秸秆、水热炭和热裂解炭的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of straw, hydrochar and pyrochar

粒内部快速释放<sup>[23]</sup>,因此,T280和T320均呈现粗糙多孔的表面形貌,且随着热裂解温度的升高,T280和T320的表面粗糙度增大,并有裂缝和大量孔隙生成,如图1d、1e所示。

### 2.1.3 XRD 结果分析

采用X射线衍射法(XRD)研究了秸秆、水热炭和热裂解炭的晶体结构变化,所得的XRD图谱如图2所示。由图2可以看出,所有样品XRD图谱对应于石墨衍射峰附近均出现了2个弥散的衍射峰,即002峰( $2\theta$ 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ )和100峰( $2\theta$ 为 $35^\circ \sim 55^\circ$ ),说明在不同热处理条件下,水热炭和热裂解炭中都形成了芳香结构。文献[24]研究表明,在水热反应过程中,生物质首先被水合氢离子催化水解为大量酸、醛和酚类等物质;然后通过分子间脱水或醛醇缩合反应进一步诱发聚合或缩聚反应从而生成各种芳香结构。文献[25]研究表明,在热裂解过程中,生物质大分子结构中不同键能的化学键依次断裂,生成大量的自由基,其中小自由基(如 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\cdot\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 等)之间相互结合生成热解气和焦油;而小自由基与大自由基或大自由基之间的相互结合会形成各种芳香结构。对于XRD图谱中002峰和100峰来说,002峰能反映芳香片层的堆砌厚度,而100峰相当于石墨100峰与101峰峰带的重叠峰,反映了芳香片层的缩合程度,即层片大小<sup>[17]</sup>。由图2可以看出,T320的002峰和100峰均高且窄,说明其芳香片层较长且定向程度好,而H320的002峰和100峰的峰形恰好与之相反。为进一步研究不同水热炭和热裂解炭的晶体结构变化,使用MDI jade 5.0软件对所有XRD图谱的002

峰和100峰进行拟合处理,并由式(1)~(4)计算出具体参数,结果如表2所示。

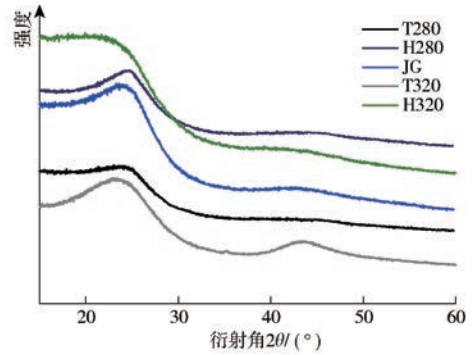


图2 秸秆、水热炭和热裂解炭的 XRD 图

Fig. 2 XRD profiles of straw, hydrochar and pyrochar

表2 秸秆、水热炭和热裂解炭的 XRD 参数

Tab. 2 XRD data of straw, hydrochar and pyrochar

样品	$L_a/\text{Å}$	$L_c/\text{Å}$	$d_{002}/\text{Å}$	$N$
JG	18.06	14.23	4.45	3.20
H280	17.85	13.87	4.40	3.15
H320	16.96	13.03	4.53	2.88
T280	17.32	13.68	4.48	3.05
T320	18.93	15.02	4.18	3.59

与秸秆(JG)相比,随着水热温度的升高,水热炭(H280和H320)的 $L_a$ 、 $L_c$ 和 $N$ 持续减小,而 $d_{002}$ 则先减小后增大。在水热温度由室温升至 $280^\circ\text{C}$ 过程中,高温高压环境破坏了秸秆分子结构的稳定性,使其分子结构发生解聚,在这个过程中,位于片层间的小分子化合物被亚临界水逐渐溶出,促使片层在纵向上发生聚集<sup>[26]</sup>,因此,H280的 $L_a$ 、 $L_c$ 、 $N$ 和 $d_{002}$ 减小。当水热温度继续升高至 $320^\circ\text{C}$ 过程中,强烈的水解反应促进了芳香结构的进一步解聚,并转化为

非晶态结构(即无定形碳),导致 H320 的芳香结构发生重排(即  $L_a$ 、 $L_c$ 、 $N$  减小和  $d_{002}$  增大),其中大量无定形碳的生成有利于层间距的增加<sup>[27]</sup>。对于热裂解炭(T280 和 T320),当热裂解温度由室温升至 280℃ 过程中,秸秆大分子结构发生剧烈的解聚反应,使其空间结构产生显著变化,因此,T280 的  $L_a$ 、 $L_c$  和  $N$  快速减小以及  $d_{002}$  增大。当热裂解温度继续升高至 320℃ 过程中,芳香烃间可通过交联反应及脱氢缩合反应生成许多高稳定性的芳香结构单元<sup>[28]</sup>,因此,T320 的  $L_a$ 、 $L_c$ 、 $N$  显著增加,而  $d_{002}$  快速减小。

#### 2.1.4 FTIR 结果分析

秸秆、水热炭和热裂解炭的 FTIR 图谱如图 3 所示。文献[29-32]表明,3 600~3 200  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是由醇、酚、羧酸等聚合物的羟基(—OH)拉伸振动引起;2 920  $\text{cm}^{-1}$  和 2 830  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是由脂肪族 C—H 键(如烷基中— $\text{CH}_3$ 、— $\text{CH}_2$ )拉伸振动引起;1 730  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是由羰基、酮基、酯基和羧基的 C=O 伸缩振动引起;1 600  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是由芳香族结构中 C=C 键拉伸振动引起;1 500~1 000  $\text{cm}^{-1}$  处多个吸收峰是由羟基、羧基、酯、酚或醚键和甲氧基的 C—O 键拉伸振动引起;810~750  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰归因于芳香 C—H 键弯曲振动。

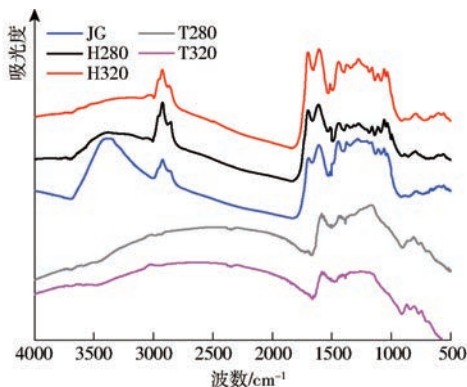


图 3 秸秆、水热炭和热裂解炭的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectrum of straw, hydrochar and pyrochar

首先,JG 在 3 600~3 200  $\text{cm}^{-1}$  存在较宽的吸收峰,表示其含有大量羟基官能团,这与文献[33]的研究结果一致;JG 在 730  $\text{cm}^{-1}$  和 1 500~1 000  $\text{cm}^{-1}$  处存在明显吸收峰,表明含有 C=O 和 C—O 键含氧官能团;JG 在 810~750  $\text{cm}^{-1}$ 、1 600  $\text{cm}^{-1}$ 、2 920  $\text{cm}^{-1}$  和 2 830  $\text{cm}^{-1}$  处均出现吸收峰,这些特征峰的出现说明 JG 是一个由芳香环、脂肪族侧链和桥键组成的三维大分子结构<sup>[34]</sup>。其次,当水热温度由室温升至 320℃ 过程中,水热炭在 810~750  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰均逐渐减弱,而在 1 730  $\text{cm}^{-1}$ 、1 500~1 000  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰显著增强。在水热环境下,水

电离所产生的大量水合氢离子能有效催化秸秆水解生成各种低聚合物。而大量低聚合物会进一步分解生成酸、醛和酚类物质,在炭材料表面形成了丰富的含氧官能团<sup>[24]</sup>。水热炭在 3 600~3 200  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰均逐渐减弱,是由水热过程结合水的脱离以及氢键结合的羟基逐渐断裂造成的<sup>[35]</sup>,而在 2 920  $\text{cm}^{-1}$  和 2 830  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰逐渐增强,表明在水热过程伴随着脱水、脱羧反应,碳骨架结构发生裂解,生成了大量烷烃类基团。但水热炭在 1 600  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰几乎没有变化,说明在水热过程中稳定的 C=C 键不易被破坏<sup>[36]</sup>。最后,当热裂解温度由室温升至 320℃ 过程中,热裂解炭在 3 600~3 200  $\text{cm}^{-1}$  和 2 920  $\text{cm}^{-1}$ 、2 830  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰已经消失,说明在热裂解过程中脱水、脱羧反应更为剧烈,且大量烷烃基官能团发生断裂;在 1 730  $\text{cm}^{-1}$  和 1 500~1 000  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度明显减弱,说明高温热裂解加速了脱羧、脱甲氧基等反应,脱除了大量具有不同热稳定性的含氧结构。热裂解炭在 1 600  $\text{cm}^{-1}$  和 810~750  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰明显增强,说明有大量芳香结构生成,这是由高温热裂解促进了交联、缩聚等反应所致<sup>[37]</sup>。

#### 2.1.5 氮气吸附结果分析

秸秆、水热炭和热裂解炭的孔结构参数和孔径分布结果如表 3 和图 4 所示,秸秆(JG)的比表面积(19.4  $\text{m}^2/\text{g}$ )和总孔容(0.03  $\text{cm}^3/\text{g}$ )相对较低,孔径分布较宽(2~100 nm)。当水热温度由室温升至 280℃ 过程中,水热炭(H280)的比表面积和总孔容显著增加,分别达到 43.5  $\text{m}^2/\text{g}$  和 0.06  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,其孔径分布在 15 nm 附近出现明显峰值,说明 H280 具有相对发达的中孔结构。当水热温度继续升至 320℃ 过程中,水热炭(H320)的比表面积和总孔容快速减小,分别达到 10.5  $\text{m}^2/\text{g}$  和 0.02  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,其孔径分布也变窄,且孔径分布曲线扁平无峰值。分析认为,在水热环境下,秸秆原有水分受到挤压并从其内部脱除,其引起的射流压力将会打开一些盲孔或者封闭孔。随着反应釜内温度和压力的升高,秸秆内部大量焦油类物质被析出,焦油的亲水性较差,使其在颗粒表面聚集并覆盖已生成的孔隙,导致水热炭的孔隙率快速减小<sup>[38]</sup>。当热裂解温度由室温升至 320℃ 过程中,热裂解炭(T280 和 T320)的比表面积和总孔容均持续增加,且 T320 的比表面积和总孔容已分别达到 75.5  $\text{m}^2/\text{g}$  和 0.13  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。热裂解炭的孔径分布始终较宽(2~100 nm)且无峰值出现,但中孔的扩孔效果逐渐增强。分析认为,在热裂解低温段(室温至 280℃),秸秆分子结构裂解生成的小分子物质均以气态形

式脱离反应体系,促进了孔隙发育,但在低温段气体生成量及释放速度有限,对生物质孔结构影响相对有限。但在热裂解高温段(280~320℃),产生的大量焦油组分都能够以气态形式从内部集中释放而不聚集在颗粒表面,使热裂解炭孔隙得到了进一步发展且扩孔作用显著<sup>[39]</sup>。

表3 秸秆、水热炭和热裂解炭的孔结构参数

Tab.3 Pore structures parameters of straw, hydrochar and pyrochar

参数	JG	H280	H320	T280	T320
比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	19.4	43.5	10.5	51.1	75.5
总孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.03	0.06	0.02	0.07	0.13

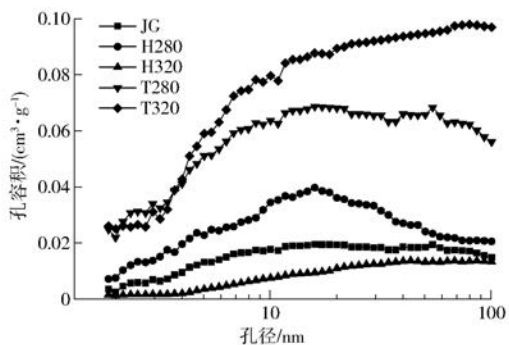


图4 秸秆、水热炭和热裂解炭的孔径分布

Fig.4 Pore diameter distribution of straw, hydrochar and pyrochar

## 2.2 秸秆水热炭与热裂解炭对铅离子吸附机制

### 2.2.1 秸秆水热炭和热裂解炭对铅离子的脱除效率

秸秆水热炭和热裂解炭对铅离子的脱除效率如表4所示。对于秸秆热裂解炭来说,在相同吸附时间条件下,T320的铅离子脱除率始终大于T280。文献[40]研究发现,当吸附实验条件pH值小于6时,铅离子在水溶液中主要以 $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 形式存在,六配位水合铅离子与单一铅离子直径分别为0.264 nm和0.802 nm。而吸附材料利用率最高的孔径尺寸应为吸附质分子直径1.7~3.0倍<sup>[41]</sup>,因此,小于4 nm的中孔是吸附材料进行铅离子吸附的主要场所。由理化结构表征可知,随着热裂解温度的升高,秸秆热裂解炭中孔结构更发达,其表面含氧官能团快速减少。因此,初步推测热裂解炭可能主要依靠其孔隙对铅离子进行物理吸附。进一步分析发现,T280和T320在4 nm内的孔径分布相似,但T320在4~100 nm范围具有更发达的中孔结构。文献[42]发现,离子直径越大,其扩散过程的空间障碍更明显。因此,T320中许多大尺寸中孔的存在可能更有利于较大尺寸铅离子克服空间障碍进入其孔隙内进行吸附,导致在相同吸附时间下,T320表现出更显著的铅离子脱除效率。

表4 秸秆水热炭和热裂解炭对铅离子脱除率

Tab.4  $\text{Pb}^{2+}$  removal rate of hydrochar and pyrochar

	from straw			%
吸附时间/h	H280	H320	T280	T320
3	65.5	77.2	54.3	67.0
24	80.3	88.8	68.4	71.1

对于秸秆水热炭,在相同吸附时间条件下,H320的铅离子脱除率始终大于H280。由理化结构表征可知,随着水热温度的升高,秸秆水热炭的表面含氧官能团数量逐渐增多,但其孔隙率却显著降低,H320的表面结构已十分致密。文献[43]研究发现,生物炭中丰富的表面含氧官能团(如羟基、羧基和酚基等)能够与铅、镍、铜和镉等重金属离子形成羧基或酚基金属络合物(即络合反应),从而有效地结合和附着污染水环境中的重金属离子。文献[44]也发现,随着生物炭中含氧官能团的增多,水溶液中配体与金属的相互作用得到强化,从而有效脱除了水中的重金属离子。由于水热炭含有大量的表面含氧官能团,在与铅离子发生络合配位反应时具有显著优势,故推测表面络合配位是水热炭吸附铅离子的主要机制。

### 2.2.2 秸秆水热炭和热裂解炭对铅离子的吸附动力学过程

为了进一步探究秸秆水热炭和热裂解炭对铅离子的吸附机制,根据2.2.1节结果,选取H320和T320作为典型样品,首先开展其对铅离子吸附动力学实验及模型拟合,结果如图5所示。由图可知,H320和T320对铅离子吸附过程都经历了快速吸附和慢速平衡吸附两个阶段。但两种生物炭在每个阶段的吸附时间和吸附量上存在明显差异。H320吸附速率较快,在30 min时吸附量达到饱和吸附量的77.39%,在2 h时可达到饱和吸附量的92.68%,最终在4 h时达到吸附平衡。T320吸附速率较慢,在

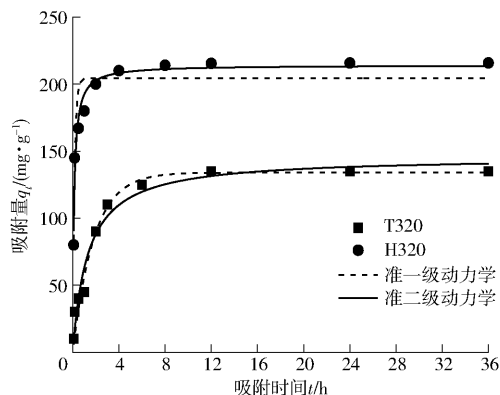


图5 典型样品对铅离子吸附动力学模型拟合曲线

Fig.5 Adsorption kinetics model fitting curves of typical samples for  $\text{Pb}^{2+}$

30 min 时吸附量仅为饱和吸附量的 29.63%, 最终在 10 h 时达到吸附平衡。分析认为, 在反应初期, 溶液中铅离子浓度最大, 在固、液间浓度梯度推动下, 铅离子迅速扩散到生物炭表面的吸附位点上(如官能团和碳缺陷等)<sup>[45]</sup>, 故 H320 和 T320 的吸附量均有明显增幅。随着反应的进行, 一方面由于溶液中铅离子浓度迅速下降, 使固、液间传质速率变缓。另一方面, 随着生物炭表面吸附位点被大量占据, 其表面正电荷增多, 增强了生物炭对溶液中剩余铅离子的排斥力<sup>[37]</sup>, 导致 H320 和 T320 的吸附速率减小。当生物炭表面吸附位点逐渐趋于饱和, 且吸附和脱附速率相等时, 吸附达到了平衡。

典型样品对铅离子吸附动力学模型拟合所得参数如表 5 所示, 其中准二级动力学模型对 H320 吸附铅离子过程的决定系数  $R^2$  达到 0.951, 且拟合得

到的理论平衡吸附量  $q_{e,cal}$  为 214.16 mg/g, 与实际平衡吸附量  $q_{e,exp}$  (215.80 mg/g) 十分接近。因此, 使用准二级动力学模型可以准确地描述水热炭吸附铅离子过程, 这也说明水热炭吸附铅离子反应是物理扩散与化学吸附共存的复杂吸附过程, 但主要以化学吸附为主<sup>[1]</sup>。另外, 准一级动力学模型对 T320 吸附铅离子过程的决定系数  $R^2$  达到 0.970, 且拟合得到的平衡吸附量  $q_{e,cal}$  为 133.99 mg/g, 与实际平衡吸附量  $q_{e,exp}$  的 135.14 mg/g 更接近。因此, 使用准一级动力学模型可以准确地描述热裂解炭吸附铅离子过程。而准一级反应动力学模型认为吸附过程是可逆反应, 在吸附基质较单一、干扰元素少、吸附位点势能均匀的条件下, 其吸附过程主要受限于颗粒孔隙扩散<sup>[34]</sup>, 这也说明热裂解炭对铅离子的吸附主要由扩散过程控制。

表 5 典型样品对铅离子吸附动力学拟合参数

Tab. 5 Adsorption kinetic fitting parameters of typical samples for Pb<sup>2+</sup>

样品	$C_0 /$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$q_{e,exp} /$ (mg·g <sup>-1</sup> )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			$q_{e,cal} /$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_1 /$ h <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_{e,cal} /$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$k_2 /$ (g·(mg·h) <sup>-1</sup> )	$R^2$
T320	600	135.14	133.99	0.549	0.970***	145.77	0.005	0.894**
H320	600	215.80	204.44	6.367	0.860**	214.16	0.041	0.951***

注: \*\*\*表示  $P < 0.001$ , \*\*表示  $P < 0.01$ 。下同。

### 2.2.3 秸秆水热炭和热裂解炭对铅离子的等温吸附过程

使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对典型样品(H320 和 T320)吸附铅离子进行等温拟合, 结果如图 6 所示, 等温线拟合参数如表 6 所示。由图 6 可知, 在吸附平衡质量浓度 5 ~ 200 mg/L 范围内, H320 和 T320 对溶液中铅离子的吸附量都随着浓度的增大而增加, 而 H320 的吸附量增幅显著, 呈现出典型的化学吸附特点<sup>[46]</sup>。在吸附平衡质量浓度 200 ~ 500 mg/L 范围内, 随着浓度的增大, H320 和 T320 的吸附量增幅变得缓慢, 最终达到平衡。分析认为, 在铅离子浓度刚开始升高时, 溶液中单位体积内铅离子的数量增加, 在单位时间内与生物质炭表面吸附位点的接触几率增大, 导致两种生物质对铅离子吸附量迅速增加; 当铅离子达到一定的平衡浓度时, 较多铅离子吸附到生物炭表面导致生物炭活性下降, 吸附速率降低, 吸附逐渐趋于饱和<sup>[2]</sup>。

由表 6 可知, 首先, H320 对铅离子的吸附过程更适合用 Langmuir 等温模型描述, 拟合校正决定系数  $R^2$  达到了 0.975 6, 表明水热炭吸附铅离子过程以单分子层吸附为主, 即炭表面均匀分布着吸附能力相同的吸附位点, 每个位点只吸附一个分子且被吸附分子间无相互作用力, 进一步证明了水热炭中含有大量的官能团, 并参与了吸附反应且起到了关

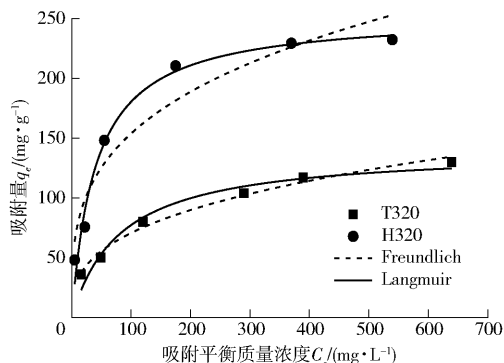


图 6 典型样品对铅离子等温吸附曲线

Fig. 6 Isotherm adsorption of typical samples for Pb<sup>2+</sup>

键作用。其次, 典型样品采用 Langmuir 方程拟合计算时, 方程的无量纲分离因子  $R_L$  是判断吸附反应是否有利的依据, 计算结果如表 7 所示。当  $R_L > 1$  时, 表明吸附过程为不利吸附;  $R_L = 1$  表明该吸附过程为线性吸附;  $0 < R_L < 1$  表明该吸附过程为有利吸附<sup>[2]</sup>。在常温(298K)条件下, T320 的  $R_L$  为 0.05 ~ 0.47, H320 的  $R_L$  为 0.09 ~ 0.65, 说明两种生物质炭对铅离子均为有利吸附。然而, T320 对铅离子的吸附过程更适合用 Freundlich 等温模型描述, 拟合校正决定参数为 0.984 3。Freundlich 模型一般适用于非均匀表面吸附体系的多层吸附, 表明热裂解炭对溶液中铅离子的吸附过程由多层吸附主导, 进一步证明了热裂解炭含有的发达孔隙结构有利于铅离子在其



表6 典型样品对铅离子等温吸附拟合参数

Tab. 6 Isothermal adsorption fitting parameters of typical samples for Pb<sup>2+</sup>

样品	Langmuir 等温模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-n})$	$1/n$	$R^2$
T320	140.704	0.012 1	0.955 6 <sup>***</sup>	14.329	0.346 5	0.984 3 <sup>***</sup>
H320	253.722	0.024 6	0.975 6 <sup>***</sup>	39.591	0.294 8	0.907 2 <sup>***</sup>

表7 典型样品的 Langmuir 吸附等温线分离系数

Tab. 7 Separation coefficient of Langmuir adsorption isotherm of typical samples

铅离子实际初始质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		$R_L$	
H320	T320	H320	T320
44.56	46.74	0.65	0.47
103.78	98.36	0.44	0.29
195.28	203.74	0.30	0.17
408.69	405.31	0.17	0.09
585.64	607.86	0.12	0.06
790.24	804.97	0.09	0.05

表面形成多层吸附。文献[47]发现, Freundlich 模型中吸附平衡常数的值一定程度上取决于吸附剂表面覆盖程度( $1/n$ ), 当  $1/n > 1$  说明吸附反应不易发生; 当  $1/n$  在  $0 \sim 1$  之间表明该吸附反应易于发生。由表6可知, 热解炭和水热炭的  $1/n$  分别为 0.346 5 和 0.294 8, 表明两种生物炭对铅离子的吸附过程均易于发生。最后, 由 Langmuir 模型计算的理论最大吸附量  $Q_{\max}$  显示 H320 (253.722 mg/g) 远大于 T320 (140.704 mg/g), 分析认为, 热裂解炭是通过铅离子在其孔隙内的扩散运动进行物理吸附, 这种吸附不会形成化学键, 其吸附能力相对较弱且容易脱附<sup>[45]</sup>。而水热炭是通过表面丰富的含氧官能团与铅离子形成大量络合物进行化学吸附, 这种吸附会形成新的化学键(如 Pb—O/Pb—O—C 等), 其吸附能力较强且不容易脱附<sup>[43]</sup>。

### 3 结论

(1) 在相同反应温度下, 与热裂解炭相比, 水热炭具有更低的固体产率、挥发分、灰分含量和更高的

固定碳含量。随着水热温度的升高, 水热炭的脱氢效果更显著, 形成了无序的晶体结构以及丰富的表面含氧官能团, 这为通过水热炭化方法改变表面官能团的组成提供了可能。水热炭的比表面积和总孔容先增加后减小, H320 分别减小为  $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 其物理结构非常致密, 并呈现规整、平滑的表面形貌; 随着热解温度的升高, 热裂解炭的脱氧效果更显著, 其表面含氧官能团较少, 形成了有序的晶体结构; 热裂解炭的孔隙率持续增加, 具有显著的中孔结构特征; T320 的比表面积和总孔容可达  $75.5 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 呈现粗糙多孔的表面形貌。

(2) H320 和 T320 分别在 4 h 和 10 h 达到吸附平衡, 理论平衡吸附量分别可达 214.16 mg/g 和 133.99 mg/g。T320 对铅离子吸附符合准一级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型, 说明热解炭对铅离子的吸附主要由扩散过程控制; H320 对铅离子吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 说明水热炭吸附铅离子反应是物理扩散与化学吸附共存的复杂吸附过程, 但主要以化学吸附为主。T320 和 H320 的  $1/n$  分别为 0.346 5 和 0.294 8, 且  $R_L$  都在  $0 \sim 1$  之间, 表明两种生物炭对铅离子的吸附过程均易于发生, 且为有利吸附。

(3) 结合两种生物炭的理化结构表征可知, 热裂解炭主要依靠铅离子在其孔隙内的扩散运动进行物理吸附, 其中大尺寸中孔的存在更有利于铅离子克服空间障碍进入孔隙, 但吸附能力相对较弱, 且容易脱附。络合反应是水热炭脱除水中铅离子主要机制, 即含氧官能团与铅离子结合形成络合物的化学吸附, 其吸附能力较强, 且不容易脱附。

### 参 考 文 献

- [1] 代允超, 张育林, 吕家珑. 基于 DGT 技术的土壤铅生物有效性评价研究[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(9): 267–274. DAI Yunchao, ZHANG Yulin, LÜ Jialong. Assessment bioavailability of lead in soils based on diffusive gradient in thin-films technique[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(9): 267–274. [http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20180931&journal\\_id=jcsam](http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20180931&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2018.09.031. (in Chinese)
- [2] 曹瑶瑶, 肖卫华, 沈广辉, 等. 不同理化预处理对麦秸 Pb<sup>2+</sup> 吸附的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2019, 50(12): 341–347. CAO Yaoyao, XIAO Weihua, SHEN Guanghui, et al. Effects of physicochemical pretreatments on Pb<sup>2+</sup> adsorption[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(12): 341–347. [http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20191239&journal\\_id=jcsam](http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20191239&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2019.12.039. (in Chinese)
- [3] 张雯, 耿增超, 何绪生, 等. 生物质炭基氮肥中试制备工艺与特性分析[J/OL]. 农业机械学报, 2014, 45(3): 129–133. ZHANG Wen, GENG Zengchao, HE Xusheng, et al. Pilot preparation technology and properties of new biochar-based nitrogenous fertilizers[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(3): 129–133. [http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20140303&journal\\_id=jcsam](http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20140303&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2014.03.129

- // www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view\_abstract. aspx? flag = 1&file\_no = 20140322&journal\_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2014. 03. 022. (in Chinese)
- [4] 王金峰, 陈博闻, 姜岩, 等. 水稻秸秆全量深埋还田机设计与试验[J/OL]. 农业机械学报, 2020, 51(1): 84-93. WANG Jinfeng, CHEN Bowen, JIANG Yan, et al. Design and experiment on machine for rice straw full quantity deep buried into field[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(1): 84-93. http://www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view\_abstract. aspx? flag = 1&file\_no = 20200109&journal\_id = jcsam. DOI: 10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2020. 01. 009. (in Chinese)
- [5] 王明峰, 陈志文, 蒋恩臣, 等. 桉树热解产物热物性参数演变特性研究[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(3): 317-321. WANG Mingfeng, CHEN Zhiwen, JIANG Enchen, et al. Thermal parameters properties evolution of eucalyptus pyrolysis biochar[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(3): 317-321. http://www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view\_abstract. aspx? flag = 1&file\_no = 20180338&journal\_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2018. 03. 038. (in Chinese)
- [6] 马腾, 郝彦辉, 姚宗路, 等. 秸秆水热生物炭燃烧特性评价[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(12): 340-346. MA Teng, HAO Yanhui, YAO Zonglu, et al. Evaluation on combustion characteristics of straw hydrothermal biochar[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(12): 340-346. http://www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view\_abstract. aspx? flag = 1&file\_no = 20181240&journal\_id = jcsam. DOI: 10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2018. 12. 040. (in Chinese)
- [7] LIU D D, SU R, HAO Z K, et al. Catalytic effect of NaCl on the improvement of the physicochemical structure of coal-based activated carbons for SO<sub>2</sub> adsorption[J]. Processes, 2019, 7(6): 338.
- [8] 张进红, 林启美, 赵小蓉, 等. 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭理化特性分析与评价[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(11): 298-305. ZHANG Jinhong, LIN Qimei, ZHAO Xiaorong, et al. Analysis and evaluation of physicochemical characteristics of cow dung biochar under different carbonization temperature and time [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(11): 298-305. http://www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view\_abstract. aspx? flag = 1&file\_no = 20181135&journal\_id = jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2018. 11. 035. (in Chinese)
- [9] LIU D D, JIA B Y, LIU X J, et al. Effects of oxygen functional groups and FeCl<sub>3</sub> on the evolution of physico-chemical structure in activated carbon obtained from Jixi bituminous coal[J]. RSC advances, 2018, 8(16): 8569-8579.
- [10] ELMOUWAHIDI A, BAILON-GARCIA E, PEREZ-CADENAS A F. Activated carbons from KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2017, 229: 219-228.
- [11] 董向元, 郭淑青, 朱彩霞, 等. 木聚糖对生物质组分水热碳化特性的影响研究[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(11): 338-343, 349. DONG Xiangyuan, GUO Shuqing, ZHU Caixia, et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of xylose and its influence on HTC processing of biomass components[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(11): 338-343, 349. http://www. j-csam. org/jcsam/ch/reader/view\_abstract. aspx? flag = 1&file\_no = 20171141&journal\_id = jcsam. DOI: 10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2017. 11. 041. (in Chinese)
- [12] ZHOU N, CHEN H G, XI J T, et al. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization[J]. Bioresource Technology, 2017, 232: 204-210.
- [13] 张灏. 核桃壳水热活性炭的制备及其吸附性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016. ZHANG Hao. Preparation of hydrothermal activated carbon from walnut shell and its adsorption properties [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016. (in Chinese)
- [14] 黄维, 范同祥. 水热碳化法的研究进展[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2014, 28(1): 131-135.
- [15] 吴艳姣. 生物质水热炭的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016. WU Yanjiao. Study on the preparation and properties of biomass hydrothermal carbon [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016. (in Chinese)
- [16] 陈雅丽. 生物质水热炭材料的制备修饰及环境应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015. CHEN Yali. Study on preparation, modification and environmental application of biomass hydrothermal carbon materials [D]. Hefei: China University of Science and Technology, 2015. (in Chinese)
- [17] 刘冬冬, 高继慧, 吴少华, 等. 热解过程煤焦微观结构变化的 XRD 和 Raman 表征[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(7): 39-45. LIU Dongdong, GAO Jihui, WU Shaohua, et al. XRD and Raman characterization of microstructure changes of char during pyrolysis[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 48(7): 39-45. (in Chinese)
- [18] 吴仁铭. 亚临界水萃取在分析化学中的应用[J]. 化学进展, 2002, 14(1): 32-36. WU Renming. Application of subcritical water extraction in analytical chemistry[J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(1): 32-36. (in Chinese)
- [19] MA Z B, BAI J, LI W, et al. Mineral transformation in char and its effect on coal char gasification reactivity at high temperatures, part 1: mineral transformation in char[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(8): 4545-4554.
- [20] TANG M M, BACON R. Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis[J]. Carbon, 1964, 2(3): 211-220.
- [21] HE C, GIANNIS A, WANG J Y, et al. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior[J]. Applied Energy, 2013, 111: 257-266.
- [22] ZHAI Y B, LIU X M, ZHU Y, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: the effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars[J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 183-188.
- [23] BASSILAKIS R, CARANGELO R M, WOJTOWICA M A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis[J]. Fuel, 2001, 80(12): 1765-1786.
- [24] SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. Carbon, 2009, 47(9): 2281-2289.
- [25] HE X, JIN L, WANG D, et al. Integrated process of coal pyrolysis with CO<sub>2</sub> reforming of methane by dielectric barrier discharge plasma[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(9): 4036-4042.
- [26] WANG B, ZHAI Y B, WANG T F, et al. Fabrication of bean dreg-derived carbon with high adsorption for methylene blue:

- effect of hydrothermal pretreatment and pyrolysis process[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 525–532.
- [27] NOMURA S, THOMAS K M. Fundamental aspects of coal structural changes in the thermoplastic phase[J]. *Fuel*, 1998, 77(8): 829–836.
- [28] 郭淑青, 董向元, 刘开拓. 麦秆湿解固体产物腐殖化与炭化特性分析[J/OL]. *农业机械学报*, 2015, 46(1): 180–184. GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, LIU Kaituo. Analysis on humification and carbonization characteristic of solid products from hydrothermal treated wheat straw[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(3): 180–184. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20150126&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150126&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.01.026. (in Chinese)
- [29] PENG C, ZHAI Y B, ZHU Y, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: char properties, combustion behavior and thermal characteristics[J]. *Fuel*, 2016, 176: 110–118.
- [30] ZHANG J H, LIN Q M, ZHAO X R. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2014, 13(3): 471–482.
- [31] MENG F R, YU J L, TAHNMASEBI A, et al. Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1–2): 275–284.
- [32] IBARRA J, MUNOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coaification process[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(6–7): 725–735.
- [33] 王靖, 张安东, 易维明, 等. 四种生物质热解半焦的 FTIR 红外分析[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 29(1): 1–4. WANG Jing, ZHANG Andong, YI Weiming, et al. FTIR analysis of the char produced by pyrolysis of four kinds of biomass[J]. *Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition)*, 2015, 29(1): 1–4. (in Chinese)
- [34] 张默, 贾明云, 卞永荣, 等. 不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理[J]. *土壤学报*, 2015, 52(5): 1106–1115. ZHANG Mo, JIA Mingyun, BIAN Yongrong, et al. Sorption kinetics and mechanism of naphthalene on corn-stalk derived biochar with different pyrolysis temperature[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(5): 1106–1115. (in Chinese)
- [35] 王贝贝, 马艳飞, 张胜南, 等. 酸改性生物炭对柴油等温吸附的研究[J]. *石油化工*, 2018, 47(10): 1103–1109. WANG Beibei, MA Yanfei, ZHANG Shengnan, et al. Isothermal adsorption of diesel on biochar modified using pickling[J]. *Petrochemical Technology*, 2018, 47(10): 1103–1109. (in Chinese)
- [36] 郭淑青, 董向元, 范晓伟, 等. 玉米秸秆水热炭化产物特性演变分析[J/OL]. *农业机械学报*, 2016, 47(4): 180–185. GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, FAN Xiaowei, et al. Characteristics of products from hydrothermal carbonization of corn stover[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(4): 180–185. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20160424&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160424&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.04.024. (in Chinese)
- [37] 徐义亮. 生物炭的制备热动力学特性及其对镉的吸附性能和机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. XU Yiliang. Thermokinetic characteristics of biochar preparation and its adsorption and mechanism for cadmium [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013. (in Chinese)
- [38] 范方宇. 玉米秸秆水热炭化和热解法制备生物炭研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017. FAN Fangyu. Study on the preparation of biochar from corn straw by hydrothermal carbonization and pyrolysis [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [39] 付鹏, 胡松, 向军, 等. 生物质颗粒孔隙结构在热解过程中的变化[J]. *化工学报*, 2009, 60(7): 1793–1799. FU Peng, HU Song, XIANG Jun, et al. Evolution of pore structure of biomass particles during pyrolysis[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(7): 1793–1799. (in Chinese)
- [40] 范明霞, 童仕唐. 活性炭中孔对吸附去除溶液中铅镉离子的重要性及贡献[J]. *功能材料*, 2018, 49(2): 2093–2096. FAN Mingxia, TONG Shitang. Importance and contribution of activated carbon mesopore to the adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(2): 2093–2096. (in Chinese)
- [41] DEMIRAL H, DEMIRAL I, TUMSEK F, et al. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(2): 188–196.
- [42] 范明霞, 童仕唐. 活性炭孔隙结构对重金属离子吸附性能的影响[J]. *功能材料*, 2016, 47(1): 1012–1016. FAN Mingxia, TONG Shitang. Effect of pore structure of activated carbon on heavy metal ions adsorption performance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(1): 1012–1016. (in Chinese)
- [43] LIU Z G, ZHANG F S, WU J Z. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2010, 89(2): 510–514.
- [44] HARVEY O R, HERBERT B E, RHUE R D, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-adsorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5550–5556.
- [45] KUMAR S, LOGANATHAN V A, GUPTA R B, et al. An assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2504–2512.
- [46] 黄明, 李绍峰, 鲁秀国, 等. 磁性高岭土的制备及对铅离子的吸附[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6439–6445. HUANG Ming, LI Shaofeng, LU Xiuguo, et al. Synthesis of magnetic kaolin and adsorption of lead(II) [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11): 6439–6445. (in Chinese)
- [47] 谢厦, 罗文文, 王农, 等. 蒙脱土-稻壳炭复合材料对 Pb(II) 吸附特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(11): 2578–2585. XIE Sha, LUO Wenwen, WANG Nong, et al. Study of adsorption characteristics of Pb<sup>2+</sup> on montmorillonite-rice husk biochar coal composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2578–2585. (in Chinese)