

牛粪热解挥发分催化重整提质过程中氨气协同去除效果研究

田思聪 桑文琦 徐惟馨 贺新荣 韩鲁佳

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 针对牛粪在单级热转化过程中热解气品质不佳及氨气(NH₃)释放问题,本文研究了二氧化碳(CO₂)吸收强化热解衔接挥发分催化重整的两级热转化工艺对牛粪热解气提质协同NH₃去除效果。实验结果表明:牛粪热解时NH₃的释放温度区间为275~450℃,加入氧化钙吸收剂可提高热解挥发分产量,H₂产量由2.4 mmol/g增至4.1 mmol/g,CO产量由0.8 mmol/g显著增至5.3 mmol/g,NH₃释放强度同步增强,在750℃时达到0.086 6 mmol/g。在650℃下,当CaO与牛粪的添加比例从0增至3:1时,H₂产量由1.7 mmol/g增至4.0 mmol/g,成为热解气中最主要组分,CO产量由1.5 mmol/g增至2.7 mmol/g,但同时使得NH₃释放强度从0.031 4 mmol/g最高增至0.122 9 mmol/g。进一步经六方氮化硼负载的金属镍催化剂(Ni/h-BN)在700℃下对热解挥发分重整后,热解气总产量从7.5 mmol/g增加至10.0 mmol/g,H₂与CO总浓度达到70%,同时NH₃分解率可达14.7%,实现了催化重整过程中对NH₃的协同去除。本文为牛粪高效清洁热转化过程中NH₃的协同控制提供了研究基础。

关键词: 牛粪; 热解; 氨气; CaO原位吸收; Ni/h-BN催化剂

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2026)21-0078-06

OSID:



Catalytic Reforming of Volatiles from Sorption-enhanced Pyrolysis of Cattle Manure for Synergistic Gas Upgrading and Ammonia Removal

Tian Sicong Sang Wenqi Xu Weixin He Xinrong Han Lujia

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming to address the issues of inferior gas quality and ammonia (NH₃) emission during the conventional pyrolysis of cattle manure, the effect of a two-stage thermochemical conversion process was investigated, integrating CO₂ sorption-enhanced pyrolysis with subsequent catalytic reforming of the derived volatiles, on the upgrading of cattle manure pyrolysis gas with a simultaneous NH₃ removal. The results showed that NH₃ was mainly released in a temperature range of 275 ~ 450℃. CaO addition significantly improved the yield of pyrolysis volatiles, but simultaneously promoted the emission intensity of NH₃ from 0.031 4 mmol/g for the pure manure to the highest value of 0.122 9 mmol/g depending on the CaO dosage. Elevating the pyrolysis temperature from 550℃ to 750℃ markedly increased H₂ and CO yields, while simultaneously enhancing NH₃ emission. At 650℃, raising the CaO-to-manure ratio from 0 to 3:1 boosted H₂ to 4.0 mmol/g and CO to 2.7 mmol/g, but at the cost of nearly a 4-fold increase in NH₃ emission intensity. After the catalytic reforming of pyrolysis volatiles over the metallic nickel catalyst supported by hexagonal boron nitride (Ni/h-BN) at 700℃, the yield of the upgraded pyrolysis gas was increased from 7.5 mmol/g to 10.0 mmol/g, with the total concentration of H₂ and CO reaching 70%. Meanwhile, the NH₃ decomposition rate reached the highest value of 14.7%, demonstrating a synergistic effect on pyrolysis gas upgrading and NH₃ removal. The research result can lay a research foundation for the control of NH₃ emission for the clean thermochemical conversion of cattle manure.

Key words: cattle manure; pyrolysis; ammonia; CaO in-situ absorption; Ni/h-BN catalyst

收稿日期: 2026-03-25 修回日期: 2026-03-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(52206188)

作者简介: 田思聪(1987—),男,教授,博士,主要从事生物质废弃物资源化研究,E-mail: sicong.tian@cau.edu.cn

通信作者: 韩鲁佳(1964—),女,教授,博士,主要从事农业生物质资源化利用技术及装备研究,E-mail: hanlj@cau.edu.cn

0 引言

随着我国养殖业的快速发展,全国畜禽粪污年产生量已超过 38 亿吨,其中牛粪约占 37%^[1]。因此,实现牛粪的高效清洁转化已成为农业绿色发展的迫切需求。在众多资源化利用技术中,热解技术具有处理速度快、效率高和设备占地面积小等优点,同时热解产物中包含甲烷(CH₄)、氢气(H₂)和一氧化碳(CO)等高热值气体,被认为是一种高效的生物质能利用途径^[2]。然而,生物质热解气中通常含有较高浓度的 CO₂。有研究表明通过加入氧化钙(CaO)可以在热解过程中有效吸收 CO₂,同时提高牛粪热解气中合成气组分(H₂与 CO)的产量,改善热解气品质^[3]。然而,CaO 存在会同时促进牛粪热解过程中 NH₃的释放,NH₃不仅会导致设备腐蚀,而且是恶臭气体的主要成分之一,在热解气后续燃烧利用过程中会转化为 NO_x,造成大气污染^[4-5]。因此,NH₃的有效去除对于牛粪等高含氮有机固废的高效清洁热转化是十分必要的。

然而,目前关于牛粪热解的研究主要集中在热解参数对主要产物分布特性的影响规律^[6-8]、生物炭的改性与应用^[9]以及催化剂对热解气品质的提升^[10-12]等,针对牛粪热解气中 NH₃的释放规律及其去除的研究鲜见报道。已有研究表明,镍(Ni)基催化剂对 NH₃分解反应具有良好的催化活性^[13-14],并且六方氮化硼(h-BN)因其高比表面积和优异的热稳定性,可作为理想的催化剂载体^[15-16]。因此,本文在已有研究基础上,运用两阶段热转化工艺,即第 1 段利用 CaO 原位吸收牛粪热解释放的 CO₂,同时强化挥发分产生;第 2 段则利用 Ni/h-BN 催化剂对热解挥发分进行催化重整提质,同时促进 NH₃分解,以期牛粪高效清洁热转化技术提供研究基础。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料选用收集自北京市金银岛牧场的奶牛粪便,取回粪便样品后在 105℃的烘箱中干燥 24 h,测得其原始含水率为 86.65%,干燥原料经粉碎后过 80 目筛。为充分了解原料性质,对烘干后原料进行了工业分析、元素分析以及灰分成分分析,测得牛粪含氮量高达 2.48%,具体结果如表 1、2 所示。

1.2 实验装置

本研究所用的实验装置结构如图 1 所示。该系统主要由氮气瓶、两段式固定床反应器、冷凝器洗气瓶(用于 NH₃收集)、干燥器及气袋组成。牛粪热解

表 1 牛粪的工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of cattle manure sample

工业分析		元素分析	
成分	质量分数	元素	质量分数
水分	2.25	C	43.08
挥发分	67.23	H	5.69
灰分	17.25	N	2.48
固定碳	13.27	S	0.41
		O	48.34

注：O 元素质量分数通过差减法计算得到。

表 2 牛粪的灰分成分分析

Tab.2 Ash composition analysis of cattle manure sample

成分		成分	
质量分数		质量分数	
氧化钠	4.40	三氧化硫	3.58
氧化镁	17.41	五氧化二磷	12.94
氧化铝	1.17	氯	6.67
氧化钙	25.41	氧化硅	11.51
氧化钾	15.00	其他	1.91

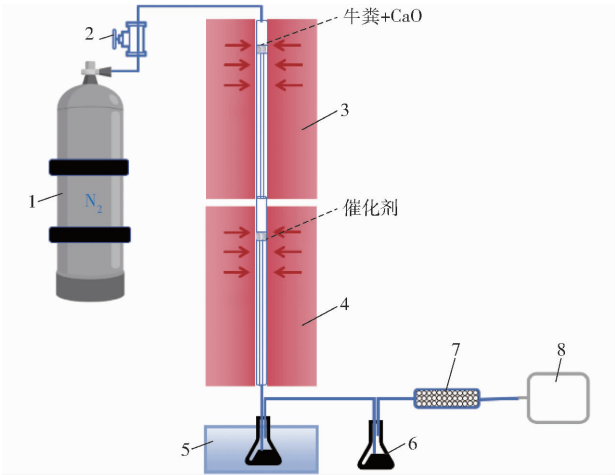


图 1 实验装置结构图

Fig.1 Experimental setup

1. 氮气瓶 2. 流量控制计 3. 热解炉 4. 催化重整炉 5. 冷凝装置 6. 洗气瓶 7. 干燥器 8. 气袋

与挥发分催化重整分别在两段独立控温的固定床反应器中进行,上段为热解炉,下段为催化重整炉。反应器主体为石英管(内径 30 mm,总长 1 100 mm),热解段与重整段均设有石英砂芯承托层,分别用于放置生物质和催化剂。冷凝装置使用 -20℃的乙醇浴,回收焦油和水。洗气瓶内装 100 mL 0.03 mol/L 的盐酸溶液用于 NH₃吸收,经干燥器净化后的气体由气袋收集后进行分析。

1.3 实验方法

采用热重-质谱联用(TG-MS)分析牛粪热解过程中气体释放特征。称取约 10 mg 牛粪样品置于氧化铝坩埚中,在 50 mL/min 的氮气气氛下进行热

解实验。以升温速率 10℃/min 由室温升至 900℃, 实时记录 TG 曲线,同时采用质谱在线监测尾气组分的强度变化。

为探究热解温度及 CaO 添加比例对热解气组分及 NH₃ 释放的影响,在固定床反应系统中开展热解实验。称取 2 g 牛粪与 2 g CaO 充分混合后置于反应管内,经 N₂ 吹扫排空空气后,将 N₂ 流量稳定在 20 mL/min,并以升温速率 10℃/min 加热至设定温度,维持温度 30 min 至热解完全。挥发分经冷凝单元回收后,使用洗气瓶吸收 NH₃ 后的尾气经过干燥后用气袋收集。气体组分采用气相色谱仪测定, NH₃ 浓度采用纳氏试剂分光光度法测定^[17]。为探究 CaO 添加比例的影响,设置热解温度为 650℃,参考文献[3]并根据牛粪中 C 含量(表 1)计算 CO₂ 理论生成量,分别配制 CaO 与牛粪添加比例为 0、1:2、1:1、2:1、3:1 的混合样品,按上述相同步骤进行热解实验。

采用湿浸渍法制备 Ni/h-BN 催化剂。称取一定量 h-BN(纯度不小于 99.9%,阿拉丁)和 Ni(NO₃)₂·6H₂O(纯度不小于 99.9%,阿拉丁)粉末,保证 Ni 负载量为 15%,混合后加入到 100 mL 去离子水中,在 80℃ 下连续搅拌加热去除水分。随后,将得到的固体在 650℃ 下煅烧 2 h,然后继续在 10% H₂/N₂ 气氛中还原 2 h,待材料降至室温后取

出,以备后续催化重整实验使用。

2 结果与分析

2.1 牛粪热解的 TG-MS 结果分析

图 2 为纯牛粪及牛粪与 CaO 混合物(质量比 1:1)的 TG-MS 结果。纯牛粪在 200~350℃ 范围内快速失重,350℃ 后失重逐渐减缓,最终剩余物所占质量分数约 35%。添加 CaO 后,前期失重速率降低,在 600℃ 后出现二次失重现象,最终残余物质量分数约 25%,这证明了 CaO 吸收 CO₂ 实现了对牛粪热转化过程的促进^[18]。在添加 CaO 后,CO₂ 的主要释放温度区间从 250~350℃ 提高至 650~750℃, CO 的主要释放温度区间则从 200~350℃ 改变至 650~750℃。这说明 CaO 可将牛粪热解过程中低温下释放的 CO₂ 吸收固定,并在 650℃ 以上的高温下经碳酸钙煅烧分解反应释放。而伴随其释放的 CO 则由于 CO₂ 与生物炭之间的布多尔(Boudouard)反应所致。此外,NH₃ 的释放温度区间从纯牛粪热解时的 275~450℃ 扩大为 250~500℃,这说明 CaO 同时还增强了牛粪中含氮组分的进一步分解,提高了 NH₃ 的释放强度^[19]。不过由于 NH₃ 和 H₂O 的质荷比接近,电流信号会受到一定的干扰,因此需要在 TG-MS 结果的基础上,通过后续实验对热解气组分及 NH₃ 释放强度进行定量分析。

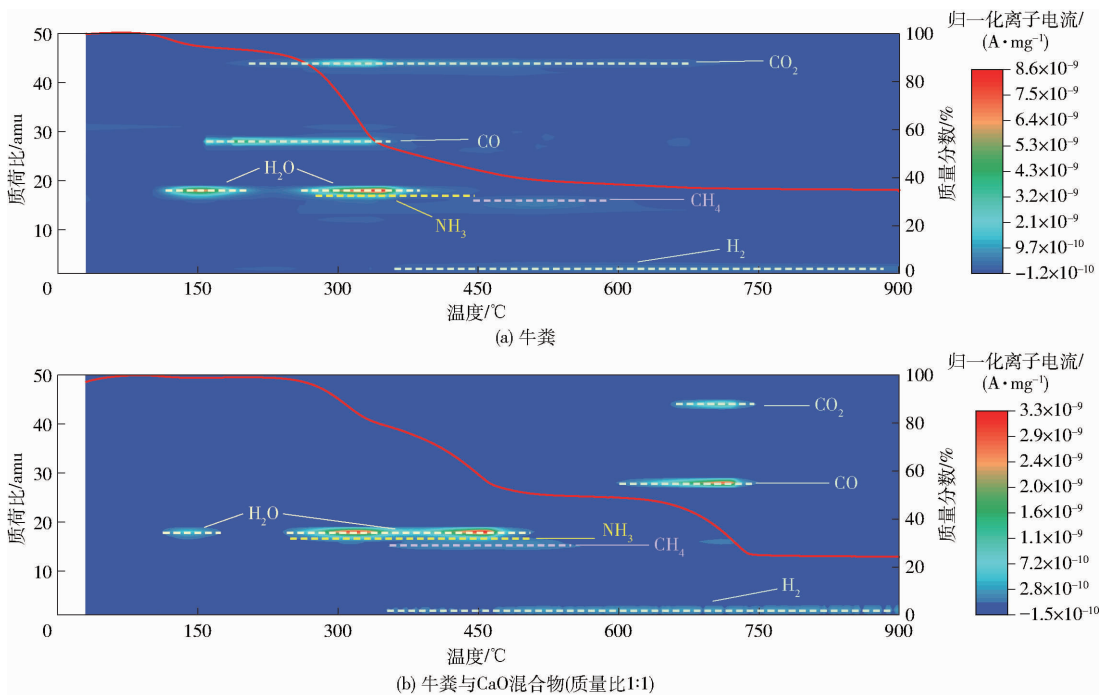


图 2 牛粪及牛粪与 CaO 混合物 TG-MS 结果

Fig. 2 TG-MS results of cattle manure and its mixture with CaO

2.2 温度对牛粪与 CaO 混合物的热解气体产生及 NH₃ 释放强度的影响

图 3a 展示了不同温度下牛粪与 CaO 混合物热

解尾气中主要组分的产量。随着温度的升高,总产气量不断增加,其中 H₂ 从 550℃ 的 2.4 mmol/g 增加到 750℃ 的 4.1 mmol/g;在 550℃ 时 CO 的产量不

高,仅为 0.8 mmol/g,后续随温度升高则显著增加,750℃时达到 5.3 mmol/g,成为该温度下热解气中的主要成分,这进一步证明被吸收的 CO₂经高温释放后可气化反应体系中的焦炭为 CO^[19-20]。CH₄与其他低级烃的产量随温度变化不大,而由于 CaO 的吸收作用,CO₂在各个温度下的产生量都不高,随着温度升高到 650℃才开始有一定释放。

由图 3b 可得,NH₃释放强度随着热解温度的升高逐渐增强,750℃时 NH₃释放强度达到 0.086 6 mmol/g,这说明随着温度的升高牛粪热解得更加彻底,原本储藏在焦炭和焦油中的氮进一步以 NH₃的形式释放出来。尽管热解温度的升高有利于 H₂和 CO 的产生,但会面临 CaO 吸收的 CO₂被逐渐释放,以及 NH₃释放强度的提高,这些都对所得热解气的品质带来不利影响。综合考虑,第 1 阶段 CO₂的吸收强化牛粪热解,反应温度设置为 650℃较为理想。

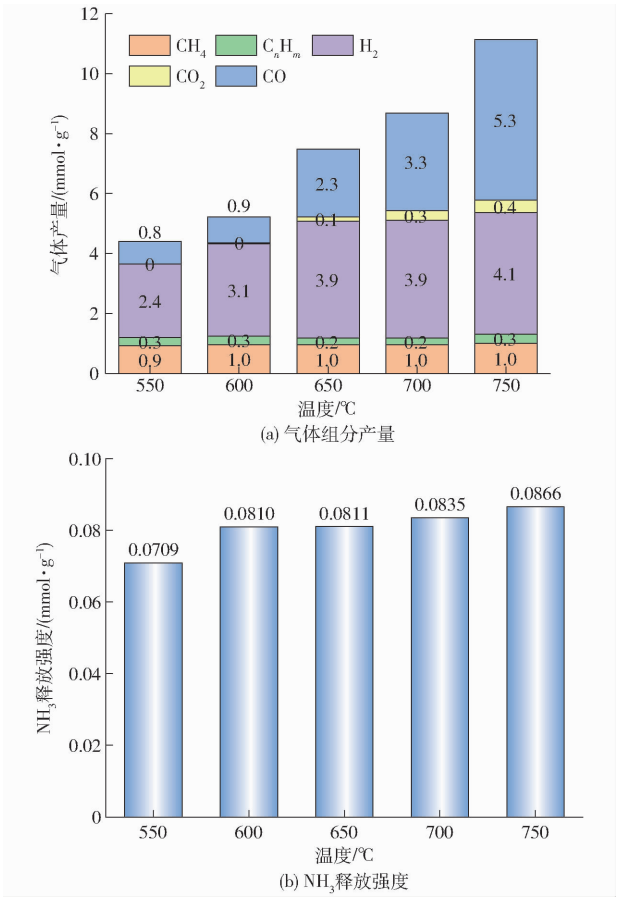


图 3 反应温度对牛粪-氧化钙混合物热解的气体组分产量与 NH₃释放强度的影响

Fig. 3 Influence of temperature on yield of gas components and release of NH₃ during pyrolysis of manure-CaO mixture

2.3 CaO 添加比例对牛粪热解气体产生及 NH₃释放强度的影响

图 4 展示了 650℃下 CaO 添加比例对牛粪热解

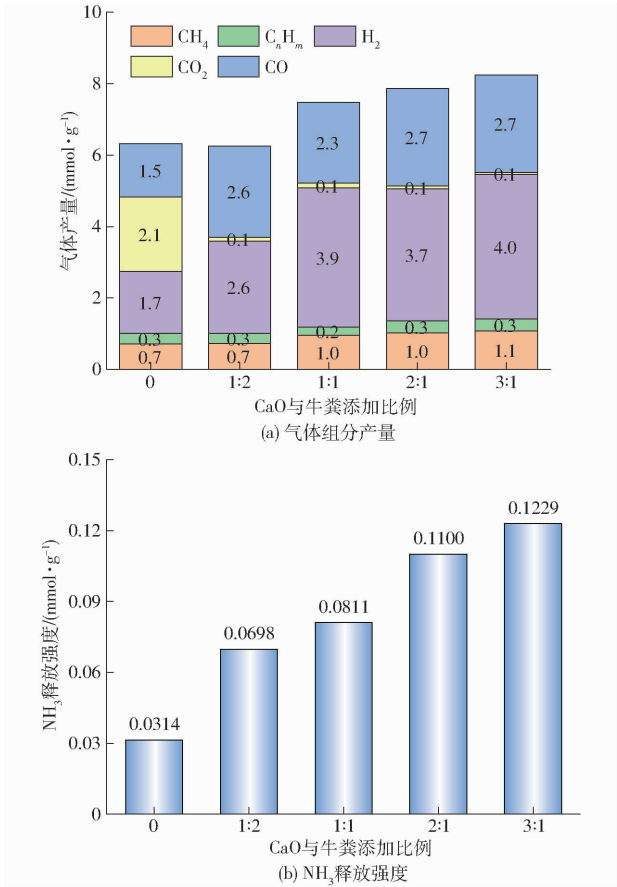


图 4 CaO 添加比例对气体组分产量和 NH₃释放强度的影响

Fig. 4 Influence of CaO addition on yield of different pyrolysis gas components and release of NH₃

气中主要组分产量及 NH₃释放强度的影响。由图 4a 可知,未添加 CaO 时,热解气中 CO₂产生量为 2.1 mmol/g,高于其他所有气体组分。添加 CaO 后,由于 CaO 对 CO₂的吸收作用,CO₂产生量明显降低,同时 H₂与 CO 的产量显著提升。随着 CaO 添加比例的增加,H₂产量由 1.7 mmol/g 持续提升至 4.0 mmol/g,成为热解气中最主要的组分;CO 产量同样由 1.5 mmol/g 显著提升至 2.7 mmol/g。CH₄和其他低级烃的产量则受 CaO 比例增加影响不大,分别维持在 0.7 ~ 1.1 mmol/g 和 0.3 mmol/g 左右。上述结果表明添加 CaO 可显著优化 650℃下牛粪的热解气体品质,有效抑制 CO₂产生并提升 H₂及 CO 的产量,从而提升热解气的后续可利用性^[21-22]。由图 4b 可知,在不添加 CaO 时,NH₃释放强度为 0.031 4 mmol/g;随着 CaO 添加比例增加,NH₃释放强度持续上升,当 CaO 与牛粪比例为 3:1 时达到 0.122 9 mmol/g,增长近 4 倍,这表明 CaO 的加入显著增强了牛粪热解过程中氮元素向 NH₃的转化。可见,CaO 在提升牛粪热解气品质的同时也带来更加严重的 NH₃释放问题。因此,本文利用所开发的 Ni/h-BN 催化剂对热解挥发分进一步重整提质,探

究其对热解气组分的调控及 NH_3 的协同去除作用。

2.4 Ni/h-BN 材料的表征及温度对其催化重整效果的影响

采用透射电子显微成像 (TEM) 技术对所制备的 Ni/h-BN 催化剂进行微观结构表征。由图 5a 可知,金属 Ni 颗粒均匀分布在片状 h-BN 载体表面,未见明显团聚现象,呈现出良好的分散性。基于 TEM 图像对 Ni 颗粒粒径进行统计分析,其粒径分布相对集中,平均粒径约为 $(17.26 \pm 7.79) \text{ nm}$,颗粒尺寸较小,有利于提供充足的催化活性位点。图 5b 的能量色散型 X 射线光谱 (EDXS) 图表明 Ni

元素进一步证实了纳米金属镍颗粒均匀分布于 h-BN 载体表面。图 5c 展示了高分辨透射电子显微成像 (HRTEM) 图,Ni 富集区的晶面间距测量结果为 0.206 nm ,与金属 Ni 的 (111) 晶面理论间距吻合,证明催化剂中 Ni 以活性金属形式存在。h-BN 晶面间距的测试结果为 0.338 nm ,也与六方氮化硼的 (002) 特征晶面数据吻合。上述表征结果表明,所制备的 Ni/h-BN 催化剂具有金属活性组分分散均匀、晶相结构完整的特点,为催化牛粪热解挥发分的重整及氨气分解提供了良好的反应界面环境。

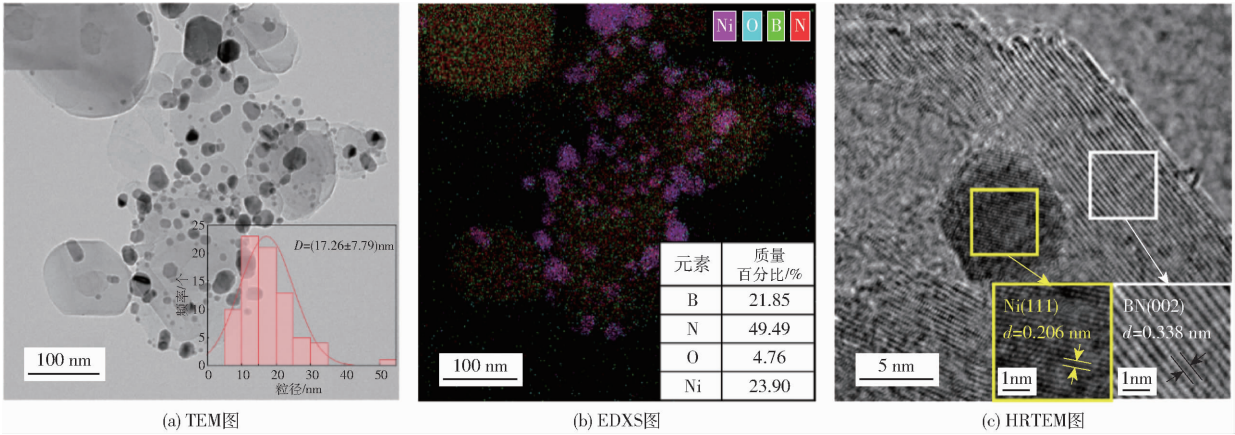


图 5 Ni/h-BN 材料的 TEM 图、EDXS 图及 HRTEM 图
Fig. 5 TEM, EDXS, and HRTEM images of prepared Ni/h-BN catalyst

为明确重整温度对 Ni/h-BN 催化剂协同去除 NH_3 效果的影响,选择第 1 阶段热解条件为 CaO 与牛粪添加比例 1:1、热解温度 650°C ,所得挥发分在不同温度下经催化重整后的尾气组分特征及 NH_3 释放强度如图 6 所示。由图 6a 可知,除 CO_2 外其他气体组分在催化重整后产量均有所上升, H_2 是各温度下挥发分催化重整后热解气中的主要组分^[23]。Ni/h-BN 催化剂对牛粪热解挥发分的催化重整使热解气产量从无催化剂时的 7.5 mmol/g 最高提升

至 10 mmol/g , H_2 与 CO 总浓度达到 70%,总气体产量增加约 34%。这是由于在 Ni/h-BN 催化作用下,挥发分中的焦油组分进一步裂解,从而释放出更多的不凝气组分^[24]。

图 6b 反映了 NH_3 释放强度随重整温度的变化规律。在经 Ni/h-BN 材料催化重整后, NH_3 的释放随温度升高而逐渐减少,到 700°C 已降至 0.0688 mmol/g , NH_3 分解率可达 14.7%,与未添加催化剂的单级热解相比,催化重整阶段的引入有效减少

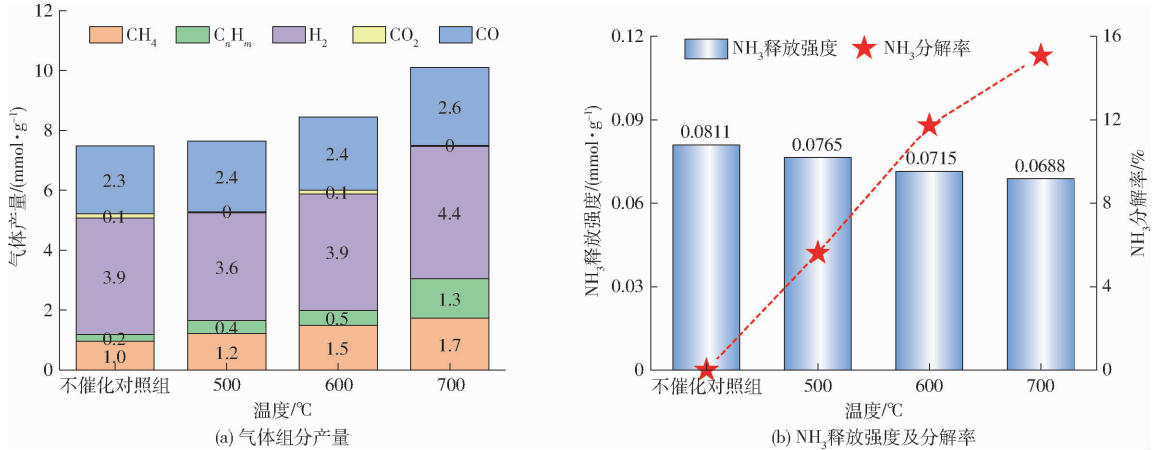


图 6 催化重整温度对气体组分特征和 NH_3 分解效果的影响

Fig. 6 Influence of temperature on pyrolysis gas composition and NH_3 decomposition performance during catalytic reforming of manure pyrolysis volatiles over Ni/h-BN catalyst

了牛粪热解气中的 NH_3 含量,同时说明随着重整温度从 500°C 升至 700°C ,催化剂活性也不断提升。需要指出的是,由于 NH_3 的分解反应为可逆反应,其平衡常数受到产物气体分压的显著影响。热解气中含有较高浓度的 H_2 会抑制氨分解反应平衡的正向移动,因而影响 NH_3 的分解效率。这也是导致任何同类催化剂在真实热解气组成背景下对 NH_3 去除效果并不显著的原因。因此,在富含 H_2 的热解气中实现 NH_3 的高效分解,不仅要求催化剂具备良好的催化活性,还需克服高浓度 H_2 导致的热力学障碍,这也是催化重整工艺设计中后续需要重点关注的问题。

3 结论

(1)牛粪热解过程中 NH_3 的主要释放温度区间为 $275 \sim 450^\circ\text{C}$, CaO 的加入使 NH_3 释放区间拓宽至 $250 \sim 500^\circ\text{C}$,同时将 CO_2 和 CO 的主要释放区间从低温段改变至 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ 。 CaO 促进了 CO_2 的原位吸收与焦炭气化反应,同时还增强了牛粪中含氮组分的进一步分解。

(2)随着温度从 550°C 升高至 750°C ,牛粪与 CaO 混合物的热解总产气量不断增加, H_2 产量由 2.4 mmol/g 增至 4.1 mmol/g , CO 产量由 0.8 mmol/g 显著增至 5.3 mmol/g 。 NH_3 释放强度随温度升高持续增强, 750°C 时达到 0.0866 mmol/g ,表明高温促进了焦炭和焦油中氮向 NH_3 的转化。

(3)在 650°C 下,随着 CaO 与牛粪添加比例从 0 增至 3:1, H_2 产量由 1.7 mmol/g 增至 4.0 mmol/g ,成为热解气中最主要组分, CO 产量由 1.5 mmol/g 增至 2.7 mmol/g ,但同时也使 NH_3 释放强度由 0.0314 mmol/g 增至 0.1229 mmol/g ,增长近 4 倍。表明 CaO 在提升 H_2 与 CO 产量、优化热解气品质的同时,也显著促进了 NH_3 释放。

(4)制备的 Ni/h-BN 催化剂上 Ni 纳米颗粒(平均粒径 $(17.26 \pm 7.79) \text{ nm}$)在 h-BN 载体表面均匀分散,晶相结构完整。在 700°C 重整温度下,热解气总产量从 7.5 mmol/g 增至 10.0 mmol/g , H_2 与 CO 总浓度达到 70%,同时 NH_3 分解率达 14.7%,实现了热解气提质与 NH_3 协同去除的双重目标。

参 考 文 献

[1] 马晨辉,徐亚,郑景华,等.我国畜禽粪污的时空分布特征及趋势分析[J].环境科学研究,2026,39(2):437-448.
Ma Chenhui, Xu Ya, Zheng Jinghua, et al. Analysis of spatiotemporal distribution and trends of livestock and poultry manure in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2026,39(2):437-448. (in Chinese)

[2] Wang S, Dai G, Yang H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science,2017, 62:33-86.

[3] 李斌,韩旭,陈义龙,等.钙基催化吸收剂对玉米秸秆热解气化制氢特性的影响[J].农业机械学报,2016,47(8):216-220.
Li Bin, Han Xu, Chen Yilong, et al. Effects of calcium-based catalyst/absorbent on hydrogen production of corn stalk pyrolysis-gasification[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2016,47(8):216-220. (in Chinese)

[4] Ma Meng, Bai Yonghui, Wang Jiaofei, et al. Thermal conversion behavior and nitrogen-containing gas products evolution during co-pyrolysis of cow manure and coal: a thermal gravimetric analyzer/differential scanning calorimetry-mass spectrometer investigation[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering,2021,16(4):2663.

[5] Ciupek B, Ocloń N M. Reduction of ammonia emissions from industrial furnace process gases using stationary catalytic systems[J]. Energy,2025, 331:137134.

[6] 刘凯.干馏和水蒸气气化 2 种模式下牛粪热解产物特性研究[D].武汉:华中农业大学,2017.
Liu Kai. Study on the characteristics of pyrolysis products of cattle manure under two kinds of dry distillation and gasification [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University,2017. (in Chinese)

[7] 辛娅.牛粪热解特性与水蒸气气化制取富氢气体的研究[D].武汉:华中农业大学,2017.
Xin Ya. Pyrolysis characteristics of cattle manure and hydrogen rich gas production through steam gasification[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University,2017. (in Chinese)

[8] Lane D J, Sippula O, Jokiniemi J, et al. Fates of nutrient elements and heavy metals during thermal conversion of cattle slurry-derived anaerobic digestates[J]. Bioresources and Bioprocessing, 2024, 11(1): 1-13.

[9] 谢嬉,赵元峰,代金龙,等.牛粪生物炭的制备与改性及其应用的研究进展[J].化学试剂,2024,46(9):126-133.
Xie Xi, Zhao Yuanfeng, Dai Jinlong, et al. Research progress on preparation, modification, and application of cow dung biochar[J]. Chemical Reagents,2024,46(9):126-133. (in Chinese)

[10] 曹红亮,辛娅,袁巧霞,等.湿牛粪催化热解制取富氢气体[J].太阳能学报,2017,38(7):1996-2000.
Cao Hongliang, Xin Ya, Yuan Qiaoxia, et al. Catalytic pyrolysis of wet cattle manure for hydrogen-rich gas production[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica ,2017,38(7):1996-2000. (in Chinese)

phosphorus removal from wastewater[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, 188: 107020.

[33] Yang F, Zhang Q, Jian H, et al. Effect of biochar-derived dissolved organic matter on adsorption of sulfamethoxazole and chloramphenicol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122598.

[34] Zhao Y, Sun J, Cao S, et al. Development of efficient and simple straw biochar; in-depth analysis of its performance and mechanism in eliminating chemical oxygen demand[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2025, 197(8): 921.

[35] Khurshid H, Mustafa M R U, Rashid U, et al. Adsorptive removal of COD from produced water using tea waste biochar[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101563.

[36] Ansari S, Bello-mendoza R, O'sullivan A. Iron-modified barley straw biochar for nitrate and phosphate removal from water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2026,33: 2319 – 2333.

[37] Chang J, Sivasubramanian P, Dong C, et al. Study on adsorption of ammonium and nitrate in wastewater by modified biochar[J]. Bioresource Technology Reports, 2023, 21: 101346.

[38] Shi S, Luo A, Hao J, et al. Three-dimensional mass transfer modeling of hydroquinone adsorption on phragmites australis biochar[J]. Toxics, 2023, 11(7): 639.

[39] Wang H, Dai J, Chen H, et al. Adsorption of phosphate by Mg/Fe-doped wheat straw biochars optimized using response surface methodology: mechanisms and application in domestic sewage[J]. Environmental Engineering Research, 2023, 28(2): 210602.

(上接第 83 页)

[11] Qiu Wen, Liu Ying, Tian Longjin, et al. Cobalt-supported activated biochar in the co-pyrolysis of cattle manure and rice husk[J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers Energy,2023,177(2): 85 – 94.

[12] Cho S H, Lee D J, Kim J Y, et al. Valorization of cattle manure via a thermo-chemical process[J]. Chemical Engineering Journal,2024, 479:147911.

[13] Li Yaguang, Guan Qingqing, Huang Guangyao, et al. Low temperature thermal and solar heating carbon-free hydrogen production from ammonia using nickel single atom catalysts[J]. Advanced Energy Materials,2022,12(45): 2202459.

[14] Tan R, Mu X, Wang X, et al. Breakthrough photothermal ammonia decomposition via low-barrier Ni – CeO_{2-x} interfaces on carbon nanotubes[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 1 – 9.

[15] Lin L, Li Z, Zheng Y. Synthesis and application in the CO₂ oxidation conversion reaction of hexagonal boron nitride with high surface area[J]. Journal of the American Ceramic Society,2009,92(6): 1347 – 1349.

[16] Kostoglou N, Polychronopoulou K, Rebholz C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h – BN) nanoplatelets[J]. Vacuum,2015, 112:42 – 45.

[17] HJ 535—2009 水质 氨氮的检测 纳氏试剂分光光度法[S].

[18] 王彩云,王焦飞,张玉洁,等. CaO/HZSM – 5 复合催化剂调控水稻秸秆和 PVC 共热解产物的协同作用研究[J]. 燃料化学学报(中英文),2025,53(1):82 – 95.

Wang Caiyun, Wang Jiaofei, Zhang Yujie, et al. Synergistic effect of CaO/HZSM – 5 composite catalyst in regulating co-pyrolysis products of rice straw and PVC[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025,53(1):82 – 95. (in Chinese)

[19] Wu H, Hanna A M, Jones D D. Thermogravimetric characterization of dairy manure as pyrolysis and combustion feedstocks[J]. Waste Management & Research,2012,30(10): 1066 – 1071.

[20] Takdir S, Hary S, Wahyudi S B, et al. The effect of temperature and addition of CaO to hydrogen production from pattukku coal char gasification[J]. Jurnal Bahan Alam Terbarukan,2018,6(2): 198 – 204.

[21] Luo Y, Chen J, Wang T. Evaluation of the effect of CaO on hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming[J]. ACS Omega,2024,9(5): 5330 – 5337.

[22] Li B, Yang H P, Liu B, et al. Influence of addition of a high amount of calcium oxide on the yields of pyrolysis products and noncondensable gas evolving during corn stalk pyrolysis[J]. Energy & Fuels,2017,31(12): 13705 – 13712.

[23] 辛娅,曹红亮,王殿龙,等.牛粪不同组分的热解特性研究[J]. 农业机械学报,2015,46(5):190 – 195.

Xin Ya, Cao Hongliang, Wang Dianlong, et al. Pyrolysis characteristics of different components of cattle manures[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2015,46(5):190 – 195. (in Chinese)

[24] Fang Q, Sun Q, Ge J, et al. Multidimensional engineering of nanoconfined catalysis: frontiers in carbon-based energy conversion and utilization[J]. Catalysts,2025,15(5): 477.