

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018062202

石林, 陈静文, 李浩, 等. 滇池沉积物生物炭的热稳定性及化学稳定性特征[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2515-2521.

SHI Lin, CHEN Jingwen, LI Hao, et al. Thermal and chemical stability of biochars derived from sediment in Dianchi Lake[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2515-2521.

滇池沉积物生物炭的热稳定性及化学稳定性特征*

石 林¹ 陈静文¹ 李 浩¹ 王 朋¹ 张 迪^{1,2**}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明, 650500)

摘 要 在 200 和 500 °C 制备滇池沉积物(泥炭土和草海底泥)生物炭,采用热重分析法和氧化剂氧化法,分别研究其热稳定性和化学稳定性,为判断沉积物生物炭的寿命、指导其应用提供数据和理论基础.研究显示,泥炭土和草海底泥中有机组分的损失主要发生在 500 °C 烧制过程(分别为 40% 和 30%);泥炭土和草海底泥热解后灰分含量分别从 44.35%、58.25% 升高到 58.78%、70.05% (500 °C),且脂肪性减弱而芳香性增强.随烧制温度提高,碳结构更加致密,沉积物生物炭热稳定性显著提高.不同温度生物炭的化学稳定性未表现出明显差异,是因为大量的灰分对有机组分提供了较强的保护作用,致使原料和低温生物炭也具有较强的化学稳定性.草海底泥及其生物炭因为灰分含量较高、芳香性较强,热稳定性高于泥炭土.本研究指出,沉积物生物炭稳定性规律不同于传统生物质生物炭,灰分可以明显提高生物炭抵抗环境老化的能力.

关键词 沉积物, 生物炭, 灰分, 热稳定性, 化学稳定性.

Thermal and chemical stability of biochars derived from sediment in Dianchi Lake

SHI Lin¹ CHEN Jingwen¹ LI Hao¹ WANG Peng¹ ZHANG Di^{1,2**}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming, 650500, China;

2. Yunnan Key Laboratory of Carbon Sequestration and Pollution Controlling, Kunming, 650500, China)

Abstract: Biochars were prepared at 200 and 500 °C from two types of Dianchi Lake sediments (peat soil and Caohai sediment). Thermal and chemical stability of the biochars were tested by thermogravimetric analysis and oxidation method, respectively, so as to understand their persistence and guide practical applications of sediment biochars. The main organic matter loss of peat soil and Caohai sediment (40% and 30%, respectively) occurred at 500 °C. Their ash contents increased from 44.35% and 58.25% to 58.78% and 70.05%, respectively, with enhanced aliphaticity but weakened aromaticity. After sintering, thermal stability of the sediment biochars improved significantly due to the condensed carbon structure. The series sintering temperatures did not affect the chemical stability of biochars, because a lot of ash provided a strong protection for organic carbon. Owing to high content of ash and high aromaticity, the thermal stability of Caohai sediment biochars was higher than that of the peat sediment. This study indicated that the stability of sediment biochars is different from that of traditional biomass biochars due to the high ash content of the

2018 年 6 月 22 日收稿 (Received: June 22, 2018).

* 国家自然科学基金(41663014), 云南省中青年学术和技术带头人项目(2018HB008)和中国博士后科学基金(2017M610615)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41663014), Yunnan Youth Academic and Technical Leader project (2018HB008) and China Postdoctoral Scientific Foundation (2017M610615).

** 通讯联系人, Tel: 15887215550, E-mail: zhangdi2002113@sina.com

Corresponding author, Tel: 15887215550, E-mail: zhangdi2002113@sina.com

sediment biochars.

Keywords: sediment, biochar, ash, thermal stability, chemical stability.

疏浚沉积物传统处理方式有陆地填埋、海洋抛泥、烧制建材等^[1-2].对于富营养化湖泊沉积物,其中有机碳含量高达 20%^[3],具备制备生物炭的潜力.以沉积物制备生物炭,既避免了上述处理方式对如此高含量的有机质的浪费,又可应用于污染和贫营养土壤的治理^[4-5],达到水体和土壤修复的双重目的.

值得注意的是,即使生物炭结构较为致密,自然界老化过程仍可以造成其成分和性质的改变,进而可能对其应用和环境效应带来影响^[6-8].对生物炭氧化稳定性的探讨,一方面有助于理解生物炭与污染物迁移的关联性,从而更准确地判断污染物的环境风险^[9];另一方面有助于评估生物炭类土壤修复剂的寿命,指导生物炭的定时补充,以保持其生态性能.从以往研究来看,研究者重点关注了原料来源、烧制温度、矿物成分等对植物残体和动物粪便生物炭稳定性的影响^[10-12],然而,对高灰分含量沉积物类生物炭稳定性的研究鲜有报道.土壤中的黏土矿物、金属氧化物等可以提高有机质抗氧化性^[13-14],由此可以推测,含有较多灰分的沉积物生物炭的稳定性可能高于生物质生物炭,两者可能具有明显不同的稳定性特征和机制.

本实验利用两种滇池疏浚沉积物泥炭土(peat soil, PS)和草海底泥(Caohai sediment, CS)在 200 ℃、500 ℃下制备生物炭,对沉积物和相应生物炭进行元素分析、灰分测定、红外光谱和 pH 值测定,并对两类沉积物灰分进行了 X 射线衍射表征;采取热重和差热分析法,测定热解过程中的质量变化和吸放热情况,分析其热稳定性;利用高锰酸钾、过氧化氢和次氯酸钠对其进行氧化,观测有机碳含量的损失,分析其化学稳定性.最终建立高灰分沉积物生物炭稳定性与来源、烧制温度和灰分含量间的关联,为预测生物炭在实际应用中的稳定性提供理论和数据支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 生物炭的制备与表征

采集滇池周边泥炭土和草海(滇池北部水域)底泥,挑除肉眼可见的动植物残体后风干 7 d、-20 ℃冷冻 24 h 后置于冷冻干燥机中干燥 1 周,作为泥炭土(PS)和草海底泥(CS)的原料.上述原料称重后置于预排氧 20 min 的马弗炉中,在 200 ℃和 500 ℃灼烧 4 h,称重后将所得生物炭研磨、过 60 目筛.泥炭土和草海底泥生物炭分别标记为 PS 200、PS 500 和 CS 200、CS 500.

样品称重后置于马弗炉中,800 ℃空气气氛中灼烧 4 h,冷却至室温后称重,计算残余灰分的质量分数.将所得灰分在步长为 0.02°,扫描速度为 2° min⁻¹,电压为 30—40 kV、电流为 30—40 mA 条件下测定 X-射线衍射光谱(D/Max 2000).使用元素分析仪(vario MICRO cube)测定样品中碳、氢、氮、硫和氧元素的质量含量,折合为原子数后计算 H/C、O/C 和 (O+N)/C.样品和溴化钾按质量比为 1:700 混合,采用溴化钾压片法测定原样及生物炭 400—4000 cm⁻¹波数范围的红外光谱(Varian 640-IR).

1.2 热重和化学氧化实验

将 2—3 g 样品置于坩埚中,采用热重分析仪(TGMSDTA 851)在空气气氛中以 10 ℃·min⁻¹的升温速率从 20 ℃升至 1300 ℃.绘制各样品的热重(TGA)和差热(DTA)曲线.比较各样品在灼烧过程中的质量损失和能量释放,评价其热稳定性.

称取含有 250 mg C 的样品于 40 mL 玻璃瓶中,分别加入 6%(质量分数)的次氯酸钠、30%(质量分数)的过氧化氢和 5 g L⁻¹的高锰酸钾溶液各 3 mL^[15-16],在 25 ℃的恒温振荡器中以 120 r·min⁻¹转速震荡 7 d,2500 r·min⁻¹离心 15 min 后取出全部上清液.残余固体经去离子水清洗两次后冷干称重并通过元素分析仪测定碳元素质量分数,计算氧化后碳损失率.相同步骤测定氧化时间为 14、21、28 d 样品的剩余质量及碳含量,其中每 7 d 将上清液替换为初始浓度氧化剂.通过比较 28 d 氧化过程中的碳损失率,评价样品化学稳定性.将 CS 200 经 15%(质量分数)的氢氟酸清洗两次后,重复化学氧化实验,比较灰分去除前后碳损失率,评判灰分对样品化学稳定性的影响.

2 结果讨论(Results and discussion)

2.1 沉积物和生物炭理化性质

通过生物炭的元素组成,可以获取生物炭芳香性、极性等信息,有助于从化学结构上理解其稳定性.随热解温度升高,两种沉积物制备的生物炭产率均降低(表 1),说明热解过程中发生了有机质的损失.从有机碳的产率看,200 ℃烧制的生物炭基本未发生有机碳的损失,而 500 ℃烧制过程中泥炭土和底泥中的有机碳分别损失了约 40 %和 30%.这些现象与文献报道的低温热解过程水分、含氧官能团和微量烃烧失,高温热解过程脂肪链和碳水化合物裂解、碳浓缩的现象是一致的^[17].相比于生物质烧制的生物炭^[18],沉积物生物炭的产率较高,这主要是因为其中含有较多无法烧失的灰分,最终残余固体较多.从元素分析来看,两种沉积物在烧制过程中,随热解温度升高,C 元素含量呈现先升高后降低的趋势,O 元素含量则表现为降低的趋势,且在 500 ℃下降低尤为明显,说明低温阶段主要是水分子等不含 C 的物质烧失;高温阶段碳链裂解为芳香烃和不饱和烃,表现出有机碳的烧失^[19].200 ℃生物炭的碳产率接近 100%,500 ℃生物炭的 C 损失率在 30%—40%,同样证实了上述结论.500 ℃下制备的生物炭的 H/C 值明显低于 200 ℃下制备的生物炭的 H/C 值,说明高温热解过程增加了生物炭的芳香性,碳结构更趋于紧凑^[17, 20].同样的,(N+O)/C 值也表现出类似的现象,说明高温热解过程极性官能团逐渐烧失,生物炭疏水性增加,表现出石墨化增强的趋势^[21-22].比较两类生物炭可以发现,CS 的灰分含量更高,有机碳和氧的含量较低,H/C 和(N+O)/C 值也较低,说明 CS 生物炭的芳香性、憎水性均较高,碳结构相对致密,加之较多矿物(灰分)的保护,可能具有较高的稳定性.

表 1 沉积物和生物炭的产率和元素分析
Table 1 Yield rate and elemental composition of sediments and biochars

样品 Sample	产率 Yield rate/%		元素含量 Component/%						原子比 Atomic ratio		
	总 Total	碳 C fixed	灰分 Ash	C	H	N	S	O	H/C	O/C	(N+O)/C
PS	—	—	44.35	26.73	2.09	1.69	1.07	24.08	0.94	0.68	0.73
PS 200	87.18	97.87	42.37	30.01	3.24	2.23	1.25	20.91	1.30	0.52	0.59
PS 500	63.74	60.00	58.78	25.16	1.79	1.51	0.84	11.92	0.85	0.36	0.41
CS	—	—	58.25	19.81	2.27	1.23	0.55	17.89	1.38	0.68	0.73
CS 200	89.86	100.06	58.85	22.06	2.16	1.46	0.46	15.32	1.17	0.52	0.57
CS 500	75.53	70.38	70.05	18.46	1.19	0.83	0.47	8.05	0.77	0.33	0.36

利用 FT-IR 光谱对沉积物和生物炭的各类官能团表征(图 1)可以发现,在低温热解阶段,两种生物炭的水(3400 cm⁻¹,H₂O 伸缩振动)、烷烃(2950—2850 cm⁻¹,sp³ C—H 伸缩振动)、含氧官能团(1050、1150 cm⁻¹,C—O—C 伸缩振动;1720 cm⁻¹,C=O 伸缩振动)强度减弱明显,说明低温热解过程中主要是水分、氧元素和少量烷烃的烧失^[23],与元素分析结果一致(表 1).历经高温热解后,不饱和碳骨架(1450、1600、1700 cm⁻¹,C=C 伸缩振动)相对得到保留,而酯羰基、酯醚基等氧官能团含量继续减少,说明脂肪族组分烧失或转变为不饱和的芳香族物质,反映了生物炭热解时由松散“软质碳”向致密“硬质碳”转变的过程^[24].值得注意的是,与生物质生物炭不同,沉积物及其生物炭中含有大量矿物成分,表现为红外图谱中硅氧基(460、690、780 cm⁻¹,Si—O—Si 伸缩振动)红外吸收峰尖锐,且在热解过程中未发生明显变化,说明硅氧化物和硅酸盐可能是主要的矿物成分.进一步地利用 XRD 对沉积物灰分表征可以发现,灰分中主要成分是结晶度较高的二氧化硅(图 2).

2.2 滇池沉积物生物炭热稳定性

通过 TGA 和 DTA 分析探究材料热稳定性的方法已较为成熟,升温过程中整体损失可以直观反映生物炭对高温的抵抗能力^[25].其中,TGA 曲线(图 3 实线)代表升温过程中质量剩余率,DTA 曲线(图 3 虚线)代表升温过程中吸放热情况.

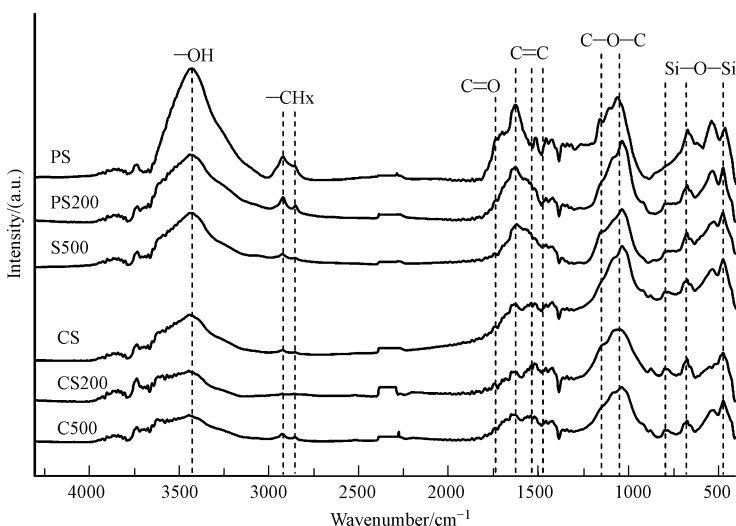


图 1 沉积物和生物炭傅里叶红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of sediments and biochars

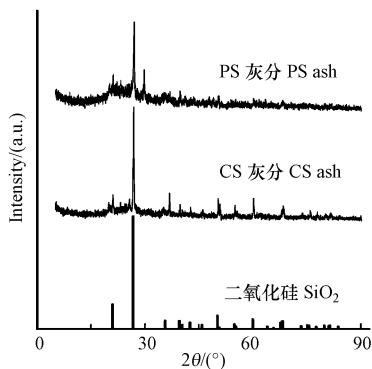


图 2 泥炭土和草海沉积物灰分 XRD 光谱图
Fig.2 XRD spectra of sediments ash

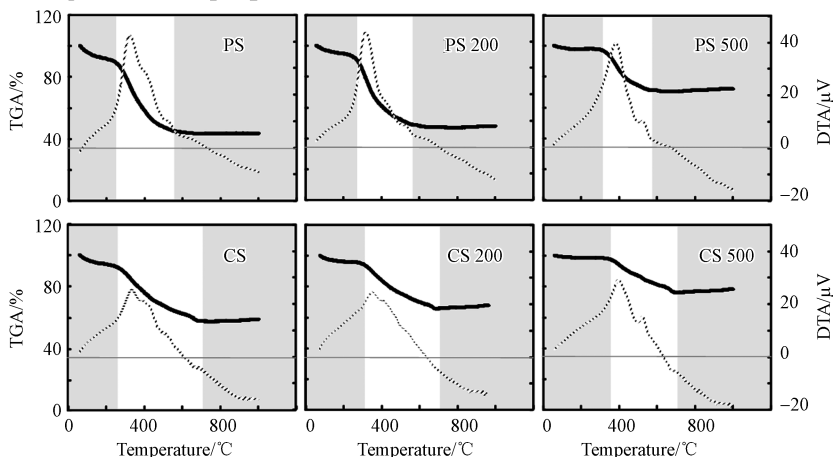


图 3 沉积物和生物炭的 TGA(实线)、DTA(虚线)曲线
Fig.3 TGA/DTA on sediments and biochars

从整体上看,两种沉积物及其生物炭的热重曲线可以分为 3 个阶段:1) 较低温度下(左侧灰色范围),质量损失较缓慢,此阶段主要是水分蒸发和少量小分子烃的烧失;水分子蒸发吸热,小分子有机质燃烧放热但含量少,因此整体上释放的热量较少;2) 中温条件下(中间白色范围),质量迅速损失,此阶

段主要是腐殖酸中脂肪族组分(330—360 ℃)、芳香族组分(440 ℃及更高温度)的裂解^[26-27];腐殖酸组分的烧失释放大量的热,DTA 曲线均在 375 ℃左右出现峰值.500 ℃下制备的生物炭热重损失较 200 ℃下制备的生物炭少的多,说明高温制备的生物炭的热稳定性较高.值得注意的是,500 ℃烧制的两种生物炭在 525 ℃时出现一高能峰,可能是高温热解情况下形成的高度芳香化组分烧失引起的;3)较高温度下(右侧灰色范围),质量损失再次减缓,此阶段主要是沉积物中木质素的缓慢热解;热解是吸热反应,因此 DTA 值均为负值.

对比两种生物炭可以发现,CS 各失重平台的起始温度均高于 PS,即 CS 及其生物炭在较高温度下才发生烧失(制备温度由低到高,CS:260 ℃、300 ℃、350 ℃;PS:250 ℃、275 ℃、300 ℃),说明 CS 燃烧所需能量较高,其稳定性强于 PS.CS 的总质量损失率也远远低于 PS.一方面,底泥相对泥炭土所处的环境更加厌氧,腐殖化程度更高^[28],底泥及其生物炭中相对稳定的芳香族组分含量较多,碳结构更加致密(图 1);另一方面,底泥中含量较多的灰分(表 1),抑制了有机组分燃烧过程,增强了其热稳定性^[29].

2.3 滇池沉积物生物炭化学稳定性

用氧化剂氧化含同样质量碳的沉积物和生物炭,通过 28 d 内碳损失率大小反映其化学稳定性.氧化结果显示(图 4),所有样品中碳损失均达到平衡,说明氧化过程进行完全.对于过氧化氢和高锰酸钾氧化体系,CS 均表现出较高的抗氧化性.对于次氯酸钠氧化体系,两者没有明显差别.对于过氧化氢氧化体系来说,由于 CS 中含有较多的灰分,这些灰分会消耗过氧化氢^[30],从而起到保护生物炭的作用.与次氯酸钠和过氧化氢体系不同,在高锰酸钾体系中,还原产生的 Mn^{4+} 在中性条件下生成 MnO_2 沉淀^[31],附着在生物炭表面,宏观上表现为样品总质量的增加和碳因沉淀覆盖而受到保护的现象.PS 200 体系的 pH 较低,形成的 MnO_2 沉淀量可能较少,总质量在氧化后未增多(表 2),导致最终仍有较多的碳未被覆盖而氧化.

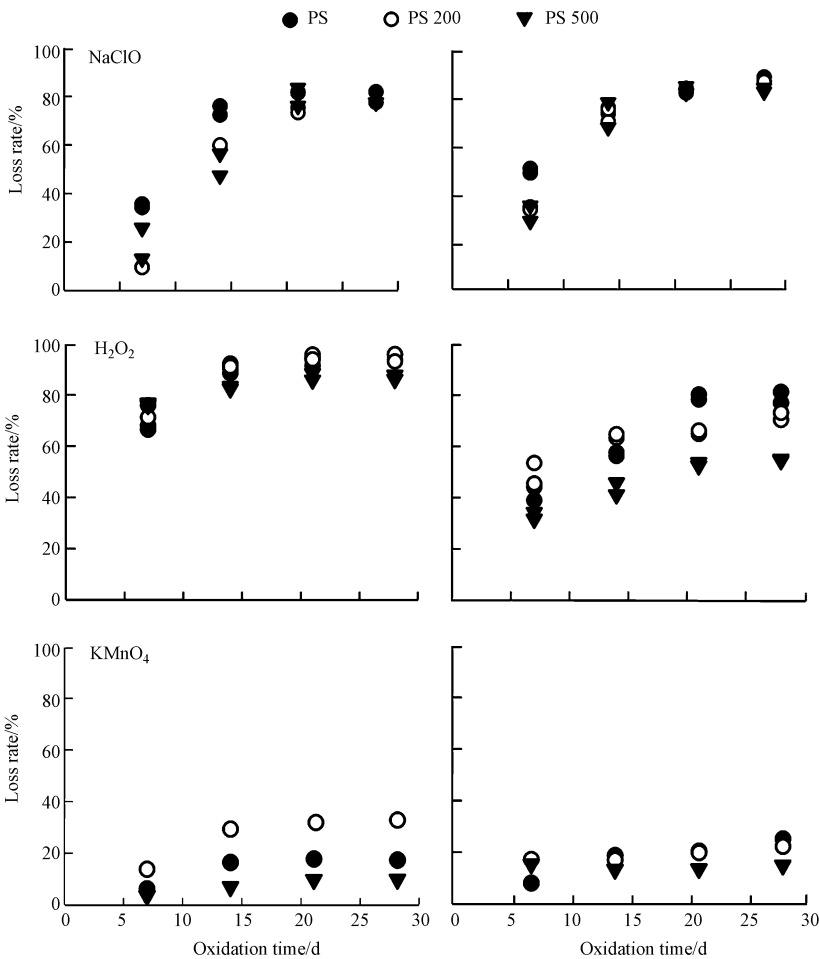


图 4 NaClO、H₂O₂ and KMnO₄ 对两种沉积物和生物炭氧化动力学
Fig.4 Oxidation kinetics of sediments and biochars by NaClO, H₂O₂ and KMnO₄

表 2 两种沉积物及其生物炭 pH、氧化后碳损失率、KMnO₄氧化后总质量变化率

Table 2 pH, C loss rate and total mass change (by KMnO₄ oxidation) of feedstock and biochars

样品 Sample	pH	碳损失率 C loss rate/%			高锰酸钾氧化后总质量变化率 Total mass change after KMnO ₄ oxidation/%
		NaClO	H ₂ O ₂	KMnO ₄	
PS	6.28	81.33	90.73	0.92	-2.20
PS 200	6.21	77.33	94.70	9.51	-0.50
PS 500	6.59	76.00	86.10	29.63	4.90
CS	7.23	87.33	80.13	0.10	-4.00
CS 200	7.12	86.00	72.85	9.74	1.60
CS 500	8.90	83.33	54.30	14.16	6.50

比较不同温度下制备的生物炭可以发现,制备温度对生物炭的稳定性影响不大,这与传统生物质生物炭随热解温度升高稳定性增强的结果并不一致^[11],说明对沉积物生物炭化学稳定性的理解不能简单用生物质生物炭的“碳结构稳定性机制”来理解.沉积物生物炭中含有的大量灰分对有机碳的保护作用可能是其稳定的主要机制.为验证灰分在生物炭稳定性提高中的作用,采用酸洗处理破坏部分矿物,减弱灰分对生物炭的保护作用.氧化结果可以发现,在次氯酸钠体系中,生物炭去矿前后稳定性变化不明显;在过氧化氢和高锰酸钾体系中,去矿后生物炭稳定性有了较明显的降低(图 5).分析其原因,酸洗去除了部分矿物,一方面减少了对过氧化氢的消耗,另一方面暴露了更多的碳.因此,酸洗生物炭抵抗过氧化氢氧化化的能力降低,此外,酸洗降低了生物炭体系的 pH,可能减少了 MnO₂沉淀的生成,使酸洗生物炭因缺少沉淀覆盖而更易被高锰酸钾氧化.

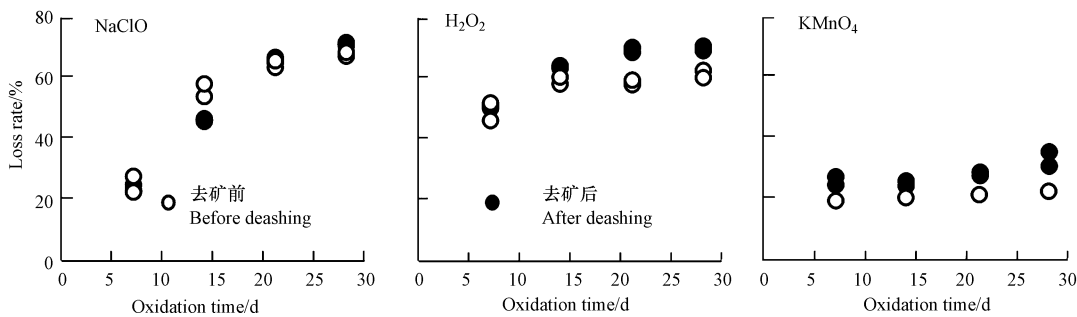


图 5 底泥 200 ℃生物炭去矿前后碳氧化损失率

Fig.5 C loss rate of CS 200 before and after mineral removal

3 结论 (Conclusion)

- (1) 泥炭土和草海底泥生物炭随热解温度升高,产率逐渐降低的同时,水、小分子烃、含氧官能团含量减少,灰分(主要是二氧化硅)相对含量提高,极性减弱而芳香性增强.两种沉积物烧制的生物炭中碳含量占 18%—30%,既可作为优良的吸附剂和土壤改良剂,又可解决疏浚底泥处理问题,具有良好的应用前景.
- (2) 实验条件下,高温和 3 种氧化剂对沉积物生物炭的氧化率分别可达到 50%—80% 和 10%—95%,说明生物炭实际应用中应考虑对其寿命的评估,根据生物炭消耗情况及时对其补充.
- (3) 500 ℃制备的生物炭中致密的芳香组分和具有保护作用的灰分含量高,因此比原样和 200 ℃生物炭具有更强的热稳定性.与传统生物质生物炭不同,沉积物生物炭化学稳定性并未随烧制温度升高而提高,说明大量的灰分对沉积物生物炭稳定性起主要作用.

参考文献 (References)

[1] 唐彤芝, 吴月龙, 丛建, 等. 河湖清淤吹填土固结硬化及生态处治效果[J]. 水利水运工程学报, 2017(2): 1-9.
TANG T Z, WU Y L, CONG J, et al. Hardening of hydraulic fill dredged from rivers & lakes and its ecological treatment effect[J]. Hydro-

- Science and Engineering, 2017(2): 1-9(in Chinese).
- [2] WANG L, CHEN L, TSANG D, et al. Green remediation of contaminated sediment by stabilization/solidification with industrial by-products and CO₂ utilization[J]. Science of the Total Environment, 2018, 631: 1321-1327.
- [3] 吴桢芬, 李世平, 李雯, 等. 富营养化湖泊滇池疏浚底泥气态化利用可行性分析[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2016, 41(1): 64-68.
- WU Z F, LI S P, LI W, et al. Feasibility analysis of gasification utilization of eutrophic Lake Dianchi dredged sediment[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2016, 41(1): 64-68(in Chinese).
- [4] AMELOOT N, DE NEVE S, JEGAJEVAGAN K, et al. Short-term CO₂ and N₂O emissions and microbial properties of biochar amended sandy loam soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2013, 57: 401-410.
- [5] 王耀, 梅向阳, 段正洋, 等. 生物炭及其复合材料吸附重金属离子的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(19): 135-143.
- WANG Y, MEI X Y, DUAN Z Y, et al. Advances in adsorption of heavy metals ions by biochar and its composites[J]. Materials Review: A review, 2017, 31(19): 135-143 (in Chinese).
- [6] QIAN L, CHEN M, CHEN B. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(5): 1130-1138.
- [7] 文方园, 陈建, 田路萍, 等. 过氧化氢氧化对生物炭表面性质的改变及其对双酚 A 吸附的影响[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 628-635.
- WEN F Y, CHEN J, TIAN L P, et al. Chemical oxidation of biochars and the impact on bisphenol A sorption[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 628-635(in Chinese).
- [8] 田路萍, 常兆峰, 王朋, 等. 利用苯多酸生物标记物表征生物炭的含量及特性[J]. 环境化学, 2017, 36(4): 738-744.
- TIAN L P, CHANG Z F, WANG P, et al. Characterization of biochars properties with benzene polycarboxylic and biomarker[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4): 738-744(in Chinese).
- [9] LIAN F, XING B. Black carbon (biochar) in water/soil environments: Molecular structure, sorption, stability, and potential risk[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13517-13532.
- [10] SINGH B P, COWIE A L, SMERNIK R J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(21): 11770-11778.
- [11] MCBEATH A V, SMERNIK R J, KRULL E S, et al. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ¹³C NMR study[J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 60: 121-129.
- [12] LUO L, XU C, CHEN Z, et al. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types[J]. Bioresource Technology, 2015, 192: 83-89.
- [13] CHEN K Y, CHEN T Y, CHAN Y T, et al. Stabilization of natural organic matter by short-range-order iron hydroxides[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(23): 12612-12620.
- [14] HAN L, SUN K, JIN J, et al. Some concepts of soil organic carbon characteristics and mineral interaction from a review of literature[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2016, 94: 107-121.
- [15] YANG Y, SUN K, HAN L F, et al. Effect of minerals on the stability of biochar[J]. Chemosphere, 2018, 204: 310-317.
- [16] 陈静文, 张迪, 吴敏, 等. 两类生物炭的抗氧化性比较[J]. 环境化学, 2014, 33(6): 943-948.
- CHEN J W, ZHANG D, WU M, et al. Comparison of oxidation resistance of two biochars[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(6): 943-948(in Chinese).
- [17] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [18] HAN L, RO K S, WANG Y, et al. Oxidation resistance of biochars as a function of feedstock and pyrolysis condition[J]. Science of the Total Environment, 2018, 616-617: 335-344.
- [19] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1663-1669.
- GAO K F, JIAN M F, YU H P, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the biochars and its surface functional groups made from rice straw and rice husk[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1663-1669(in Chinese).
- [20] XIAO X, CHEN Z, CHEN B. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 1-13.
- [21] S K, F Z, A D, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties[J]. Journal of Environmental Quality, 2012, 41(4): 990-1000.
- [22] 林庆毅, 姜存仓, 张梦阳. 生物炭老化后理化性质及微观结构的表征[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2107-2114.
- LIN Q Y, JIANG C C, ZHANG M Y. Characterization of the physical and chemical structures of biochar under simulated aging condition[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10): 2107-2114(in Chinese).
- [23] CANTRELL K B, HUNT P G, UCHIMIYA M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 419-428.
- [24] QIU M, SUN K, JIN J, et al. Metal/metalloid elements and polycyclic aromatic hydrocarbon in various biochars: The effect of feedstock, temperature, minerals, and properties[J]. Environmental Pollution, 2015, 206: 298-305.
- [25] YANG F, ZHAO L, GAO B, et al. The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(5): 2264-2271.
- [26] CROMBIE K, MAŠEK O, SOHI S P, et al. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods[J]. Global Change Biology Bioenergy, 2013, 5(2): 122-131.
- [27] FANG J, GAO B, CHEN J, et al. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 267: 253-259.
- [28] TADINI A M, NICOLODELLI G, SENESI G S, et al. Soil organic matter in podzol horizons of the Amazon region: Humification, recalcitrance, and dating[J]. Science of the Total Environment, 2018, 613-614: 160-167.
- [29] SUN K, KANG M, ZHANG Z, et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11473-11481.
- [30] LUTFALLA S, CHENU C, BARR P. Are chemical oxidation methods relevant to isolate a soil pool of centennial carbon? [J]. Biogeochemistry, 2013, 118(1-3): 135-139.
- [31] 华建良, 赵吉, 杨晶晶, 等. 水合锰氧化物对水中溴酚的去除及脱溴效能[J]. 中国给水排水, 2018, 34(5): 44-46.
- HUA J L, ZHAO J, YANG J J, et al. Removal of bromophenols and debromination by hydrated manganese oxide[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(5): 44-46(in Chinese).