

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019050401

赵越, 赵保卫, 刘辉, 等. 热解温度对生物炭理化性质和吸湿性的影响[J]. 环境化学, 2020, 39(7): 2005-2012.

ZHAO Yue, ZHAO Baowei, LIU Hui, et al. Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties and hygroscopicity of biochar[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(7): 2005-2012.

热解温度对生物炭理化性质和吸湿性的影响*

赵 越 赵保卫** 刘 辉 李刘军 张 鑫

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州, 730000)

摘 要 土壤水分是动植物生长发育的基础,而在土壤中添加生物炭可以提高土壤的持水性能.生物炭影响土壤水分的机制除了通过影响土壤结构外,还与生物炭自身的结构和性质有关.本研究分别选取小麦、玉米和水稻秸秆,在 300 ℃、500 ℃ 和 700 ℃ 条件下限氧热解制得生物炭.通过对生物炭元素组成、比表面和红外光谱分析测定,对其表面结构、孔径和表面官能团等理化性质进行了表征,同时用重量法对生物炭的吸湿性进行测定.通过对生物炭理化性质的分析,初步探讨了热解温度对生物炭吸湿性的影响.结果表明,随着热解温度的上升,3 种秸秆类生物炭都逐渐向芳构化趋势发展,极性、亲水性逐渐减弱.相同热解温度下玉米秆炭的 BET 比表面积最大,而微孔体积和平均孔径的大小为稻秆炭>玉米秆炭>麦秆炭.当热解温度升高时,BET 比表面积和微孔体积迅速上升,平均孔径则逐渐减小.FTIR 图谱表征表明,不同原料制得的生物炭在相同热解温度下的表面官能团种类相近.原料和热解温度对生物炭的吸湿性影响显著,相同热解温度下玉米秆炭的吸湿效果最好,300 ℃ 的玉米秆炭可达到的最大吸湿量为 5.68%.300 ℃ 和 700 ℃ 的热解温度更有利于生物炭吸收水分.不同的湿度会影响生物炭的吸湿量,300 ℃ 的玉米秆炭在 70%湿度下的吸湿量要比 50%时高 2.18%.

关键词 生物炭, 热解温度, 理化性质, 吸湿性.

Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties and hygroscopicity of biochar

ZHAO Yue ZHAO Baowei** LIU Hui LI Liujun ZHANG Xin

(Faculty of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730000, China)

Abstract: Soil moisture is crucial for the growth and development of plants and animals. The addition of biochar to soil has potential to improve soil water retention. The influence mechanisms of biochar to soil water retention is confirmed by the unique characteristics and structures of biochar, besides biochar affected the soil structure. Herein, wheat, corn, and rice straw were used to produce biochars at pyrolysis temperatures of 300 ℃, 500 ℃, and 700 ℃, respectively. Through element composition analysis, specific surface measurement, and infrared spectroscopy, the physicochemical properties of biochars such as surface structure, pore size and surface functional groups were characterized. Meanwhile, the hygroscopicity of biochars were determined by weight method. The effect of pyrolysis temperature on the hygroscopicity of biochar was studied by analyzing the physicochemical properties of biochar. The results showed that the three kinds of straw biochars underwent aromatization process, and the polarity and hydrophilicity gradually decreased with the

2019 年 5 月 4 日收稿 (Received: May 4, 2019).

* 国家自然科学基金 (51766008, 21467013, 21167007) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51766008, 21467013, 21167007).

** 通讯联系人, Tel: 13993163262, E-mail: baoweizhao@mail.Lzjtu.cn

Corresponding author, Tel: 13993163262, E-mail: baoweizhao@mail.Lzjtu.cn

increasing pyrolysis temperature. The BET specific surface area of corn straw biochar was the largest, while the micropore volume and average pore size were in order of rice straw biochar > corn straw biochar > wheat straw biochar under the same pyrolysis temperature. When the pyrolysis temperature rose, the BET specific surface area and the micropore volume started to rise rapidly, and the average pore size gradually decreased. The FTIR characterization showed that the surface functional groups of biochars prepared from the different biomasses at the same pyrolysis temperature were similar. Biomass and pyrolysis temperature had a significant influence on the hygroscopicity of biochars. The water absorption effect of corn straw biochar was the best at the same pyrolysis temperature and the maximum water absorption of corn straw biochar at 300 °C was 5.68%. 300 °C and 700 °C pyrolysis temperature were more favorable for biochars to absorb water. Different humidities affected the moisture absorption of biochars and the moisture absorption of corn straw biochar at 300 °C at 70% humidity was 2.18% higher than that at 50%.

Keywords: biochar, pyrolysis temperature, physicochemical properties, hygroscopicity.

生物炭是生物质(如秸秆、木屑、污泥等)在限氧条件下,经高温热解后所得的固态颗粒,它作为一种含碳量高、吸附能力强、多孔性的碳材料^[1-3],在降低土壤酸度和容重,改良土壤特性等方面得到了广泛应用^[4-5].我国作为一个农业大国,有着丰富的秸秆资源,而秸秆的最终处理一直是环境难题.据统计显示,我国每年秸秆的焚烧量约 1.4×10^8 t^[6],对大气环境造成了严重污染.为了实现秸秆的资源化和减量化,将秸秆制成生物炭成为一种经济可行的方式.

土壤水分是植物生长发育的基础,水分含量的多少将直接影响农作物的产量^[7].Glaser 等^[8]经田间试验发现,通过添加生物炭,可以使土壤的持水性能至少增加 18%.Jeffery 等^[9]报道了在降雨时,生物炭可以保留土壤中更多的水分,改善土壤持水能力.Chan 等^[10]研究了当生物炭的施用量分别为 $50 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ 和 $100 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ 时,土壤的田间持水量相比于对照土壤明显增加.生物炭影响土壤水分含量的机制除了通过影响土壤结构外,还与生物炭自身的结构和性质有关.生物炭的吸湿性反映了生物炭从气态环境中吸收水分的能力,它对保持土壤水分和养分有着重要作用.同时,吸湿性的降低可以有效地延长生物炭在土壤中的留存时间,从而提高碳的固存能力^[11].生物质的原料和热解温度会影响生物炭的理化性质^[12-14],而丰富的多孔结构和含氧官能团等理化性质可以显著地提高生物炭的吸湿性^[15].现阶段,生物炭的研究主要集中在固碳减排、土壤改良和对污染土壤的修复上,而对生物炭的吸湿性研究较少.

本文选择 3 种秸秆类生物质,在 300、500、700 °C 温度条件下限氧制得生物炭.通过元素分析、比表面积测定和傅立叶红外光谱分析(FTIR)等技术,探究了不同热解温度下所制备生物炭的理化性质和吸湿性,分析了生物炭自身结构和性质对吸湿性的影响,为提高生物炭在土壤中的应用价值提供重要的参考依据.

1 材料和方法(Materials and methods)

1.1 试验材料

本试验选择 3 种秸秆类生物质(甘肃省天水市的小麦秸秆,甘肃省陇南市的玉米秸秆,老挝的水稻秸秆)制备生物炭.秸秆经自来水冲洗 3 遍,风干 2 d 后,在 70—80 °C 的烘箱中隔夜干燥,粉碎,过 40 目筛待用.

生物炭的制备:取一定量过筛后的秸秆生物质放入坩埚中压实,在 300、500、700 °C 温度条件下的马弗炉中高温热解 6 h,待样品冷却后取出^[16].去除上层白灰后捣碎,装入棕色瓶中,贴标签后待用.在 300 °C、500 °C、700 °C 热解温度下,小麦、玉米和水稻秸秆制成的生物炭分别记为 XM300、XM500、XM700、YM300、YM500、YM700、SD300、SD500 和 SD700.

1.2 生物炭理化性质的测定

采用灼烧法测定生物炭的灰分^[16].用 Vario EL 元素分析仪测定生物炭中 C、H、N 的含量,O 含量在

扣除灰分后得到^[17].样品的芳香性和极性通过计算 H/C、O/C 和 (N+O)/C 的比值来表征.生物炭的 t-plot 微孔体积、平均孔径和比表面积由 ASAP 2020 物理吸附仪来进行测定(N₂-BET 方法).将样品用 KBr 压片,放入 NEXUS 型号的傅立叶红外光谱分析仪中进行红外分析.

1.3 生物炭吸湿性的测定

采用重量法在恒温箱(WPL-230BE 型)中对生物炭的吸湿性进行测定.相对湿度控制在 30%,50% 和 70%,保持 25 ℃ 恒温条件.将 1 g 左右的生物炭均匀地放入直径 90 mm 的培养皿中,先将样品在 105 ℃ 的烘箱中烘干,并分别记录样品冷却到室温后的重量 M_0 ,称量时需盖上皿盖.然后将培养皿放置在对应的湿度下,根据 t 时刻测量的重量计算样品在 t 时刻的含水量(MC)^[18],MC 如下公式(1)计算:

$$MC(\%) = (M_t - M_0) / M_0 \times 100\%$$

(1)

式中, M_t 为 t 时刻样品的重量, M_0 为样品干燥后的初始重量.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 生物炭的理化性质

2.1.1 元素分析

不同原料和热解温度的生物炭其元素组成和原子比如表 1 所示.3 种秸秆类生物炭的 C、H、O、N 含量在相同热解温度下各不相同,但所有生物炭的元素含量大小均为 C>O>H>N.在相同热解温度下,玉米秆炭和水稻秆炭的灰分含量均高于麦秆炭,其原因归结于两种秸秆本身所含的无机矿物组分相对较高^[19].随着热解温度的升高,灰分和 C 含量开始增加,相反,O、H 含量逐渐减少.结果和 Sharma 等^[20]的一致,这是由于生物质在热分解加剧的过程中有机组分被破坏,挥发分大量析出导致的^[21-22].

H/C 多用来反映生物炭芳香性的大小,比值越小,芳香性越强.O/C 和 N+O/C 是反映亲水性和极性的指标,原子比越大,亲水性和极性越强^[21,23].在相同热解温度下,3 种原料生物炭的 H/C 比值接近,说明秸秆类生物炭的芳香性差别较小.而稻秆炭的 O/C 和 N+O/C 大小均高于麦秆炭和玉米秆炭,表明了相同热解温度下稻秆炭的极性和亲水性更强.当热解温度上升时,3 种生物炭的 H/C、O/C 和 N+O/C 都呈下降趋势,主要是因为高温使得纤维素、半纤维素等物质发生了脱甲基化反应,羧基、羰基、羟基等含氧官能团大量脱离^[24].上述结果表明,3 种生物质所制备的生物炭的升温热解都是一个极性、亲水性减弱,芳香性增强的过程,进一步的升温会使得生物炭的芳构化程度加强,结构更加稳定^[25-26].

表 1 生物炭的元素组成及原子比

Table 1 Elemental composition and atomic ratios of biochars

样品 Samples	灰分 Ash	元素含量 Element content				原子比 Atomic ratio		
		C	H	O	N	H/C	O/C	N+O/C
XM300	5.49	63.10	3.91	27.04	0.46	0.06	0.43	0.44
XM500	7.62	71.41	2.83	17.56	0.58	0.04	0.25	0.25
XM700	9.46	83.60	1.86	4.47	0.61	0.02	0.09	0.06
YM300	9.30	63.95	3.86	22.25	0.64	0.06	0.35	0.36
YM500	11.79	73.89	2.38	11.51	0.43	0.03	0.16	0.16
YM700	15.41	76.70	1.07	6.20	0.62	0.01	0.08	0.09
SD300	9.77	55.56	3.14	30.17	1.36	0.06	0.54	0.57
SD500	12.28	60.04	1.89	24.95	0.84	0.03	0.42	0.43
SD700	16.32	63.32	1.34	18.36	0.66	0.02	0.29	0.30

2.1.2 结构分析

生物炭的吸湿性能与其孔隙结构和比表面积有关^[27].生物炭比表面积的大小主要由孔隙度决定,而热解温度又会影响生物炭的孔隙结构^[26].如表 2 所示,不同原料和热解温度制得的生物炭对 BET 比表面积、微孔体积和平均孔径的大小影响显著.在相同热解温度下比表面积的大小为玉米秆炭>稻秆炭>麦秆炭,微孔体积和平均孔径的大小为稻秆炭>玉米秆炭>麦秆炭.这些差异性主要与秸秆中的挥发分含

量有关,挥发分的析出量越多越有利于多孔结构的形成^[28].当热解温度升高时,3 种原料生物炭的 BET 比表面积和微孔体积迅速上升,如麦秆炭的 BET 比表面积从 300 ℃ 的 0.43 m²·g⁻¹增加到 700 ℃ 的 311.51 m²·g⁻¹,微孔体积从 300 ℃ 的 0.0002 cm³·g⁻¹增加到 700 ℃ 的 0.1121 cm³·g⁻¹.这些变化主要是因为生物质在热解的过程中,有机物等易挥发物质发生氧化反应,最终产生大量气体导致微孔产生,比表面积随之增加^[29].微孔的产生主要是由热解过程中 C 损失以及 C 骨架断裂收缩形成的,所以微孔变多是比表面积增加的主要原因^[30].随着热解温度的升高,3 种秸秆类生物炭的平均孔径都逐渐减小,说明生物炭的多孔结构逐渐向小孔隙发展,而在较低热解温度下制得生物炭的平均孔径较大可能是由于生物质分解不完全造成的^[27].

表 2 生物炭的比表面积、微孔体积和平均孔径
Table 2 Specific surface area, micropore volume and mean pore size of biochars

样品 Samples	BET 比表面积 Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔体积 Micropore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Mean pore size/nm
XM300	0.43	0.0002	3.14
XM500	23.12	0.0040	2.33
XM700	311.51	0.1121	2.00
YM300	1.28	0.0007	4.56
YM500	60.87	0.01	2.40
YM700	378.19	0.123	2.09
SD300	0.97	0.026	12.23
SD500	53.58	0.135	9.37
SD700	273.48	0.214	5.06

2.1.3 生物炭红外光谱分析

图 1(a—c) 为 3 种秸秆类生物炭的 FTIR 图.从图 1 可知,3421.4 cm⁻¹ 处的吸收峰为—OH 的振动^[31-32],且升温到 700 ℃ 时峰值明显减弱.2915 cm⁻¹ 处的吸收峰为脂肪性烷基链—CH₂ 的伸缩振动,随着热解温度的升高峰值有所减小,表明生物炭烷基基团逐渐消失,芳香化程度增加,这与前面元素分析中 H/C 比值随热解温度升高而下降的结果一致^[33].1602 cm⁻¹ 处为 C=C 所对应的吸收峰,1683 cm⁻¹ 处只有麦秆和玉米秆生物炭存在 C=O 双键的伸缩振动.当热解温度达 500 ℃ 以上时,吸收峰逐渐变弱,可能是因为 C=O 键较易断裂,析出了 CO 和 CO₂ 导致的^[28,34].1113 cm⁻¹ 处为 C—O—C 所对应的纤维素中芳环的振动.当热解温度升高时峰值减弱,说明纤维素等物质在高温时发生了分解^[35].796.4 cm⁻¹ 处的吸收峰为芳香碳上 C—H 的振动^[19].低温生物炭具有较多的吸水官能团如—OH,而高温生物炭中的官能团主要是疏水官能团^[15].经红外谱图对比可知,3 种原料的生物炭在一定热解温度下的分子结构基本相同且吸收峰随着热解温度的上升逐渐减弱甚至消失.但稻秆生物炭的区别在于,467 cm⁻¹ 和 998 cm⁻¹ 处存在 Si—O 振动吸收峰并且随热解温度的升高逐渐增强,这是因为高温有利于 SiO₂ 含量的升高^[36].以上结果表明,生物炭虽然在不同热解温度下的吸收峰强度不同,但随着热解温度的升高都逐渐向越稳定的碳质化方向发展,结果与 Hossain 等^[37] 一致.

2.2 生物炭的吸湿性

2.2.1 原料和热解温度对生物炭吸湿效果的影响

生物炭的吸湿性能与其原料和理化性质有关.氢键作用是影响生物炭吸湿性能的重要因素之一,所以含氧官能团的多少在很大程度上会影响吸湿过程的进行.另外,较大的比表面积和发达的孔隙结构会为水分子提供更多的吸附位点从而有利于生物炭对水分的吸收^[12].3 种原料的生物炭在 25 ℃、50% 湿度下的吸湿过程趋势大致相同.从图 2(a—b) 中可以看出,在相同热解温度下,玉米秆炭的吸湿效果最好,麦秆和稻秆炭的吸湿效果接近,如 YM300 在第 24 h 时的吸水量达到 5.68%,而 XM300 和 SD300 分别为 4.33% 和 4.25%.从前文结果可知,稻秆炭的极性和亲水性虽然比玉米秆炭强,但玉米秆炭的比表面积相对较大,这说明生物炭吸湿性的大小受到自身比表面积的影响更大,较高的比表面积有利于生物炭

吸收空气中的水分.随着热解温度的升高,生物炭的吸湿能力先降低后上升,700 ℃ 的生物炭吸湿效果最好,300 ℃ 的生物炭次之,如 YM700 在第 24 h 时达到了 11.17%.500 ℃ 的生物炭吸湿效果相对较差,在第 24 h 时的 YM500 仅有 4.02%.这主要是因为 300 ℃ 制得的生物炭含有丰富的含氧官能团,且 O/C 和 (N+O)/C 比值较大,所以极性和亲水性更强^[38].另外,低温下的生物炭平均孔径较大,更有利于生物炭的吸水.虽然高温下的生物炭疏水官能团较多^[15],但 700 ℃ 制得的生物炭比表面积相对较大,孔隙结构丰富,更有利于生物炭吸湿性能的增加.Briggs 等^[39]也发现较高温制得的生物炭具有更高的总孔隙度,特别是更多的微孔隙度,因此它们会比低温炭吸附更多的水.

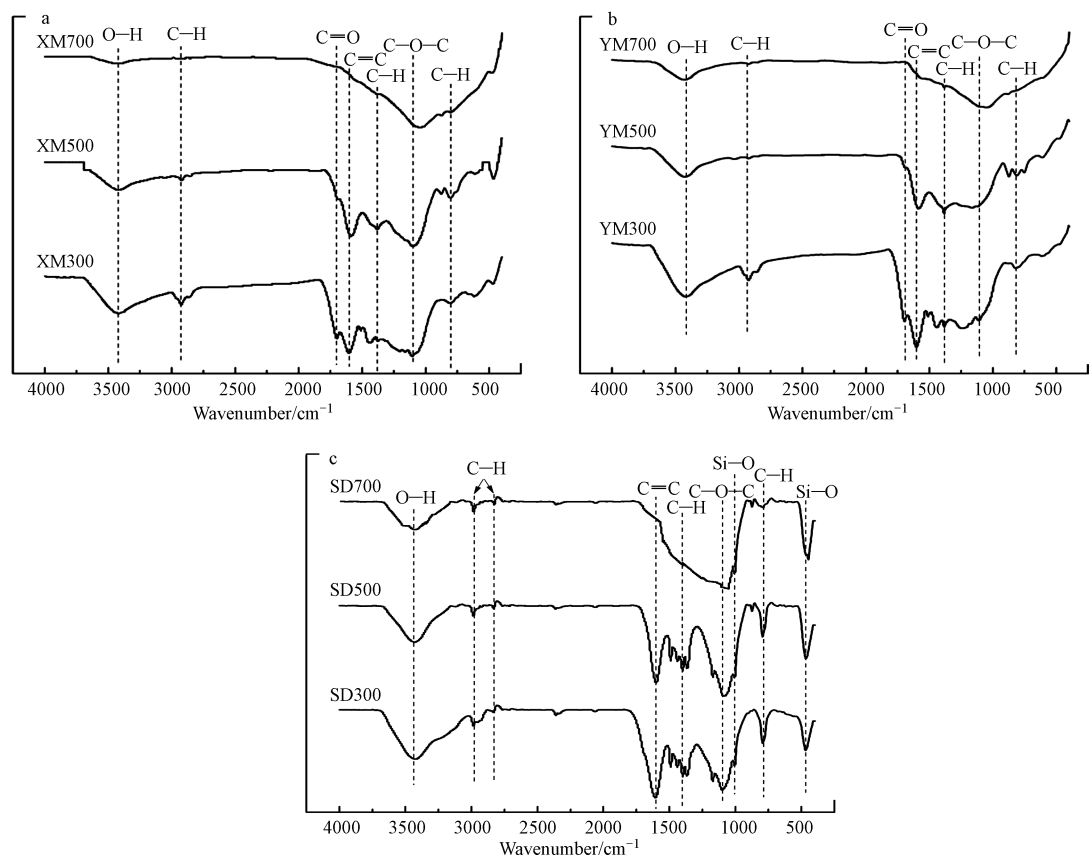


图 1 不同热解温度下麦秆炭(a)、玉米秆炭(b)和稻秆炭(c)的 FTIR 图
Fig.1 Infrared spectra of wheat straw biochar (a), corn straw biochar (b) and rice straw biochar (c) at different pyrolysis temperatures

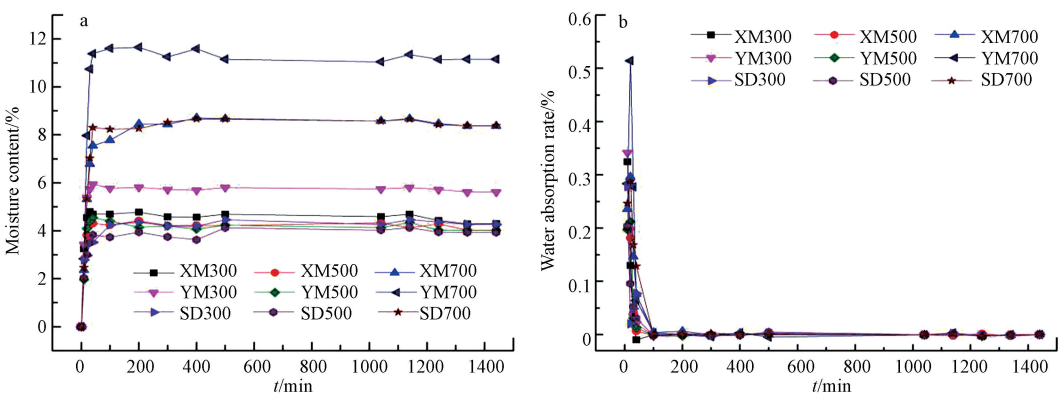


图 2 3 种原料的生物炭在 25 ℃、50%湿度下的吸湿过程(a)和吸湿速率图(b)
Fig.2 Moisture absorption process (a) and water absorption rate diagram (b) of biochar at 25 ℃ and 50% humidity

图 2(b)为生物炭的吸湿速率曲线.可以看出当吸湿时间超过 100 min 后,3 种原料的生物炭在对应的热解温度下已经基本达到饱和,试验 24 h 的时间足以满足需要.随着吸湿时间的增加,吸湿速率在前 50 min 内迅速下降,生物炭的吸湿量很快接近饱和,50—100 min 之间的生物炭吸湿速率逐渐变缓,100 min后吸湿速率已经接近于 0,吸湿量已达到稳定状态.

2.2.2 湿度对玉米秆炭吸湿性的影响

由于麦秆炭、玉米秆炭和稻秆炭在室温 25 ℃,对应湿度分别为 30%、50%、70%条件下的吸湿过程曲线和吸湿速率曲线趋势大致相同,所以本文以玉米秆炭为代表进行分析.如图 3,可以看出湿度对 3 个热解温度下玉米秆炭的吸湿效果影响显著.随着环境湿度的上升,水分含量逐渐升高,湿度为 70%时吸湿量达到最高,如 YM300、YM500 和 YM700 在第 24 小时时分别达到了 7.86%、6.56%和 14.47%,表明了较高的环境湿度更有利于生物炭的吸水.3 个湿度下的玉米秆炭其吸湿速率的变化规律基本一致,在前 50 min 内生物炭快速吸水,到 100 min 左右吸湿量即将达到饱和,在第 24 小时时吸湿量已达到稳定.而后期玉米秆炭的吸湿量有轻微下降的趋势,主要是因为试验中生物炭的吸水量在达到饱和后因环境温度变化导致了水分的少量析出.生物炭的吸湿性受到物理吸附和化学吸附的共同影响,在较低湿度下,物理吸附是影响生物炭吸湿性的主要因素之一,而化学吸附的影响随湿度的增加而增大^[18].

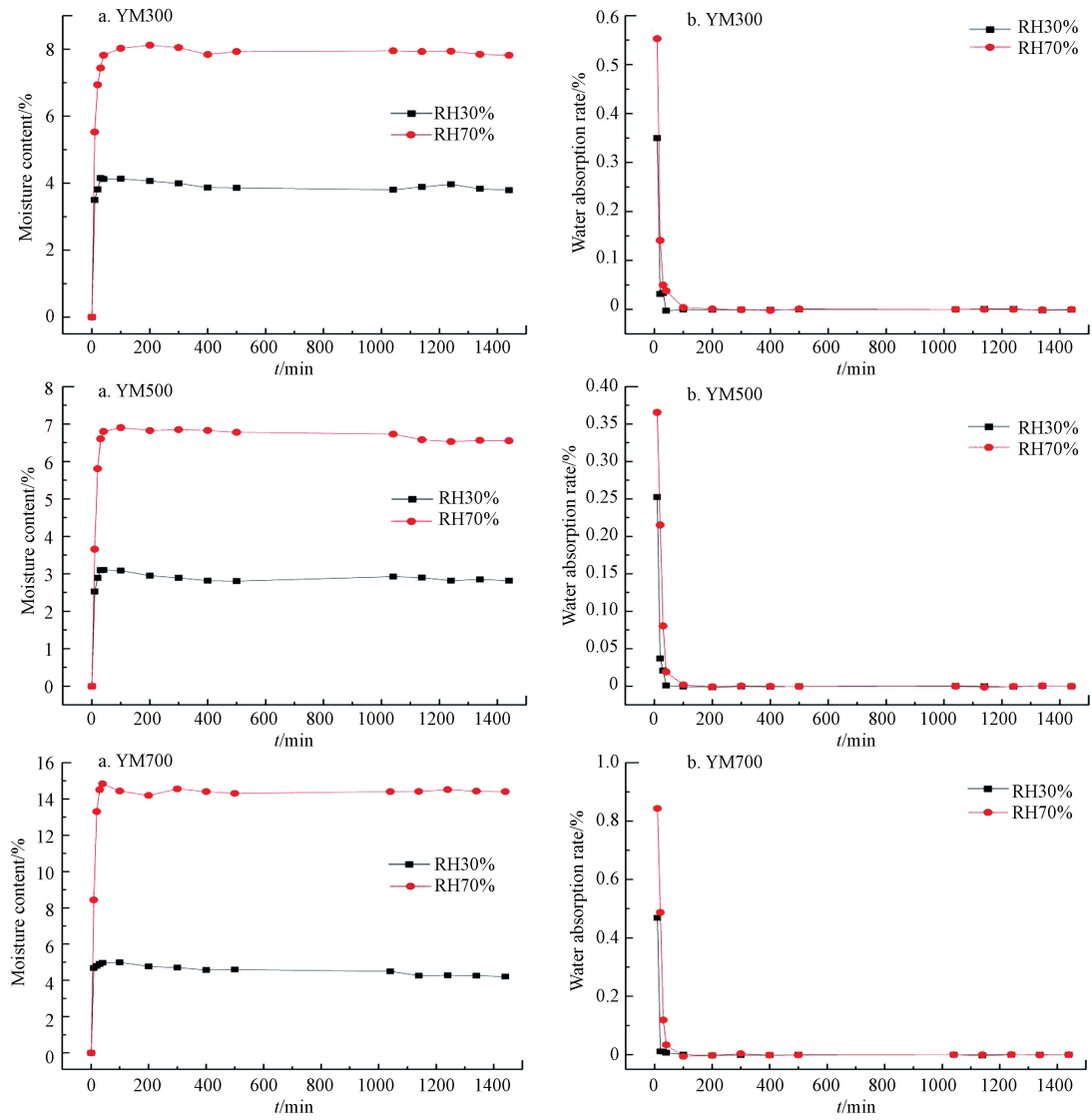


图 3 YM300、YM500、YM700 在不同湿度下的吸湿过程(a)和吸湿速率图(b)
Fig.3 The moisture absorption process (a) and the water absorption rate diagram (b) of YM300, YM500, YM700 at different humidity conditions

3 结论 (Conclusion)

3 种秸秆类生物炭的 H/C, O/C 随热解温度的升高而减小,表明生物炭极性,亲水性逐渐减弱.相同热解温度下,玉米秆炭的比表面积最大,而微孔体积和平均孔径的大小为稻秆炭>玉米秆炭>麦秆炭.当热解温度上升时,3 种原料的生物炭 BET 比表面积和微孔体积升高,而平均孔径则逐渐减小.3 种秸秆类生物炭在一定热解温度下的分子结构基本相同,升温热解过程中脂肪族碳和键能较弱的含氧官能团逐渐被分解,生物炭逐渐芳香化.

3 种秸秆类的生物炭在相同热解温度下的吸湿过程相近且玉米秆炭的吸湿性最强.高湿度下的生物炭可以吸收更多的水分.低温热解和高温热解制得的生物炭具有更强的吸湿性,有利于提高土壤的持水性能,保持更多养分,而中温热解的生物炭所具有的低吸湿性将有利于碳的固存.综上,热解温度和原料对生物炭的吸湿性影响显著,在制备生物炭和筛选原料时应该综合考虑.

参考文献 (References)

- [1] MA Q, SONG W, WANG R, et al. Physicochemical properties of biochar derived from anaerobically digested dairy manure [J]. Waste Management, 2018, 79: 729-734.
- [2] MOHAN D, SARSWAT A, OK Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-a critical review [J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 191-202.
- [3] QIAN K, KUMAR A, ZHANG H, et al. Recent advances in utilization of biochar [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 1055-1064.
- [4] GLASER B, HAUMAIER L, GUGGENBERGER G, et al. The 'Terra Preta' phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics [J]. Naturwissenschaften, 2001, 88(1): 37-41.
- [5] HARDIE M, CLOTHIER B, BOUND S, et al. Does biochar influence soil physical properties and soil water availability? [J]. Plant and Soil, 2014, 376(1-2): 347-361.
- [6] 何云勇, 李心清, 杨放, 等. 裂解温度对新疆棉秆生物炭物理化学性质的影响 [J]. 地球与环境, 2016, 44(1): 19-24.
HE Y Y, LI X Q, YANG F, et al. Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties of Xinjiang cotton stalk biochar [J]. Earth and the Environment, 2016, 44(1): 19-24 (in Chinese).
- [7] 王丹丹, 郑纪勇, 颜永毫, 等. 生物炭对宁南山区土壤持水性能影响的定位研究 [J]. 水土保持学报, 2013, 27(2): 101-104, 109.
WANG D D, ZHENG J Y, YAN Y H, et al. Localization study on effect of biochar on soil water holding capacity in southern Ningxia region [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27(2): 101-104, 109 (in Chinese).
- [8] GLASER B, LEHMANN J, ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal-A review [J]. Biology and Fertility of Soils, 2002, 35: 219-230.
- [9] JEFFERY S, VERHEIJEN FG, VAN DER VELDE M, et al. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2011, 144(1): 175-187.
- [10] CHAN K Y, VAN ZWIETEN L, MESZAROS I, et al. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment [J]. Soil Research, 2008, 45(8): 629-634.
- [11] CHEN W H, LIN B J, COLIN B, et al. Hygroscopic transformation of woody biomass torrefaction for carbon storage [J]. Applied Energy, 2018, 231: 768-776.
- [12] 赵力, 陈建, 李浩, 等. 裂解温度和酸处理对生物炭中持久性自由基产生的影响 [J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2472-2478.
ZHAO L, CHEN J, LI H, et al. Effects of pyrolysis temperature and acid treatment on the generation of free radicals in biochars [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(11): 2472-2478 (in Chinese).
- [13] CHENG C H, LEHMANN J, ENGELHARD M H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72: 1598-1610.
- [14] 林翊羽, 童仕唐. 生物炭的制备及其性能研究 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(12): 54-58.
LIN J Y, TONG S T. Preparation and properties of biochar [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(12): 54-58 (in Chinese).
- [15] 吴伟祥, 孙雪, 董达, 等. 生物质炭土壤环境效应 [M]. 北京: 科学出版社, 2015.
WU W X, SUN X, DONG D, et al. Environmental effects of biochar in soil [M]. Beijing: Science Press, 2015 (in Chinese).
- [16] 常西亮, 胡雪菲, 蒋煜峰, 等. 不同温度下小麦秸秆生物炭的制备及表征 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40(4): 24-29.
CHANG X L, HU X F, JIANG Y F, et al. Preparation and characterization of wheat straw biochar at different temperatures [J]. Environmental Science and Technology, 2017, 40(4): 24-29 (in Chinese).
- [17] PETERSON S C, APPELL M, JACKSON M A, et al. Comparing corn stover and switchgrass biochar: Characterization and sorption properties [J]. Journal of Agricultural Science, 2013, 5(1): 1-8.

- [18] CHEN H, LIN G, WANG X, et al. Physicochemical properties and hygroscopicity of tobacco stem biochar pyrolyzed at different temperatures[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2016, 8(1): 013112.
- [19] 韦思业. 不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的影响[D]. 广州: 中国科学院大学, 2017.
WEI S Y. Effects of different biomass raw materials and preparation temperature on physicochemical characteristics of biochar[D]. Guangzhou: University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences), 2017 (in Chinese).
- [20] SHARMA R K, WOOTEN J B, BALIGA V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. *Fuel*, 2004, 83(11-12): 1469-1482.
- [21] 许冬倩. 玉米秸秆生物炭制备及结构特性分析[J]. *广西植物*, 2018, 38(9): 1125-1135.
XU D Q. Preparation and structural characteristics of corn straw biochar[J]. *Guangxi Plants*, 2018, 38(9): 1125-1135 (in Chinese).
- [22] 付鹏. 生物质热解气相产物释放特性和焦结构演化行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
FU P. Study on the release characteristics of gaseous products from biomass pyrolysis and the evolution of coke structure[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010 (in Chinese).
- [23] 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 Z Y, JIANG C C, ZHANG M Y. Characterization of physical and chemical properties and microstructure of biochar after aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2107-2114 (in Chinese).
- [24] DILEK A, SEVGI S. Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties of biochar of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2014, 16(7-8): 684-693.
- [25] MARCO K, PETER S N, MARK G J. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [26] 戴静, 刘阳生. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J]. *土壤通报*, 2013, 44(6): 1520-1525.
DAI J, LIU Y S. Research progress on the properties of biochar and its application in soil environment[J]. *Soil Bulletin*, 2013, 44(6): 1520-1525 (in Chinese).
- [27] SONG X, XUE X, CHEN D, et al. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 213-220.
- [28] 林珈羽, 张越, 刘沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 3200-3206.
LIN J Y, ZHANG Y, LIU W, et al. The structure and properties of biochar prepared at different raw materials and carbonization temperature[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6): 3200-3206 (in Chinese).
- [29] 张向前, 侯国军, 张玉虎, 等. 不同产地水稻秸秆制备生物炭结构特征及其理化性质[J]. *环境工程*, 2017, 35(9): 122-126.
ZHANG X Q, HOU G J, ZHANG Y H, et al. Structural characteristics and physicochemical properties of biochar prepared from rice straw from different habitats[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(9): 122-126 (in Chinese).
- [30] 郑浩. 芦竹生物炭对农业土壤环境的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
ZHENG H. Effect of biochar on agricultural soil environment[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013 (in Chinese).
- [31] 肖欣. 生物炭的多级结构特征、构效关系及其吸附作用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
XIAO X. Study on multistage structure, structure-activity relationship and adsorption of biochar[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018 (in Chinese).
- [32] 余峻峰, 陈培荣, 俞志敏, 等. KOH 活化木屑生物炭制备活性炭及其表征[J]. *应用化学*, 2013, 30(9): 1017-1022.
YU J F, CHEN P R, YU Z M, et al. Preparation and characterization of activated carbon from KOH activated biochar from sawdust[J]. *Applied Chemistry*, 2013, 30(9): 1017-1022 (in Chinese).
- [33] 林肖庆, 吕豪豪, 刘玉学, 等. 生物质原料及炭化温度对生物炭产率与性质的影响[J]. *浙江农业学报*, 2016, 28(7): 1216-1223.
LIN X Q, LV H H, LIU Y X, et al. Effects of biomass raw materials and carbonization temperature on the yield and properties of biochar [J]. *Zhejiang Agricultural Journal*, 2016, 28(7): 1216-1223 (in Chinese).
- [34] STEFANIE K, FRANZ Z, ALEX D, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars; Effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties[J]. *Environ Qual*, 2012, 41(4): 990-1000.
- [35] WANG S, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 257-262.
- [36] 简敏菲, 高凯芳, 余厚平. 不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5): 1757-1765.
JIAN M F, GAO K F, YU H P. Effects of different pyrolysis temperatures on biochar preparation from rice straw [J]. *Journal of Environmental Science*, 2016, 36(5): 1757-1765 (in Chinese).
- [37] HOSSAIN M K, STREZOV V, CHAN K Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(1): 223-228.
- [38] 饶潇潇, 方昭, 王建超, 等. 花生壳生物炭的制备、表征及其吸附性能[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(6): 14-18.
RAO X X, FANG Z, WANG J C, et al. Preparation, characterization and adsorption of peanut shell biochar [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 40(6): 14-18 (in Chinese).
- [39] BRIGGS C, GRAHAM R C, BREINER J M. Physical and chemical properties of *pnus ponderosa* charcoal: Implications for soil modification[J]. *Soil Science*, 2012, 177(4): 263-268.