

DOI:10.11918/201901100

热解条件对秸秆热解特性及生物炭产率的影响

陈莉^{1,2}, 温康鑫¹, 杜智¹, 鲁金凤^{1,3,4}, 张爱平⁵, 任泽群¹, 侯之琳¹

(1. 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 运城学院 生命科学系, 山西 运城 044000;

3. 环境污染过程与基准教育部重点实验室(南开大学), 天津 300071; 4. 天津市跨介质复合污染环境治理技术重点实验室, 天津 300071; 5. 中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘要: 为明确秸秆废弃物生物炭制备过程中的热解特性及其与生物炭产率之间的关联, 探寻秸秆废弃物制备生物炭的最佳热解条件, 以4种不同类型的秸秆废弃物为研究对象, 通过热重模拟结合秸秆废弃物的组分特征, 考察秸秆废弃物种类、热解终温、升温速率对秸秆废弃物热解特性及生物炭产率的影响。结果表明, 4种秸秆废弃物在热解过程中其最大失重量和最大失重速率均出现在热解阶段, 最大失重速率排序为: 小麦秸秆 > 玉米秸秆 > 水稻秸秆 > 芦苇秸秆, 与秸秆自身的纤维素含量相关。统计分析表明, 秸秆废弃物种类、升温速率、热解终温、终温保持时间对生物炭产率均有显著影响。热解终温越高、升温速率越大、保留时间越长, 生物炭产率越低。热解终温、升温速率对秸秆生物炭产率的影响规律均与热重模拟实验结果相吻合。综合热解特性、生物炭产率统计分析结果及能耗, 选定生物炭的最佳制备条件为以 10 °C/min 的升温速率升至 500 °C, 保持 30 min。

关键词: 秸秆废弃物; 生物炭产率; 失重速率; 热解终温; 升温速率

中图分类号: X712

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)11-0026-07

Effects of pyrolysis conditions on pyrolysis characteristics and biochar yield of straw

CHEN Li^{1,2}, WEN Kangxin¹, DU Zhi¹, LU Jinfeng^{1,3,4}, ZHANG Aiping⁵, REN Zequn¹, HOU Zhilin¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Life Science College, Yuncheng University, Yuncheng 044000, Shanxi, China; 3. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria (Nankai University), Ministry of Education, Tianjin 300071, China; 4. Tianjin Key Laboratory of Environmental Technology for Complex Trans-Media Pollution, Tianjin 300071, China; 5. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: To clarify the pyrolysis characteristics of straw waste and the correlation with biochar yield in the preparation of biochar, and meanwhile explore the optimal condition for biochar preparation from straw waste, four different types of straw waste were selected to investigate the effects of straw waste type, final pyrolysis temperature, and heating rate on the pyrolysis characteristics and biochar yield of straw waste by thermogravimetric simulation combined with the component characteristics analysis of straw waste. Results show that the maximum weight loss and maximum weight loss rate both appeared at pyrolysis stage, and the order of maximum weight loss rate was: wheat straw > corn straw > rice straw > reed straw, relating to the cellulose content of the four types of straw. Statistical analysis shows that straw waste type, final pyrolysis temperature, heating rate, and retention time all had significant effects on biochar yield of straw waste. The higher the final pyrolysis temperature was, the faster the heating rate and the longer the retention time were, and the lower the biochar yield was. The effects of final pyrolysis temperature and heating rate on the biochar yield of straw were consistent with the thermogravimetric simulation results. According to the pyrolysis characteristics and statistical analysis of biochar yield and energy consumption, the optimal condition of biochar preparation was: heating to 500 °C at a rate of 10 °C/min and keeping for 30 min.

Keywords: straw waste; biochar yield; weight loss rate; final pyrolysis temperature; heating rate

中国作为秸秆产量大国, 秸秆废弃物的处理与合理处置一直存在很大压力, 尤其是不允许焚烧秸

秆废弃物还田后, 秸秆废弃物的处置及出路问题倍受关注。秸秆生物炭是一种由秸秆废弃物经热解制成的碳质材料, 具有丰富的含氧官能团, 孔隙发达, 比表面积大^[1], 在改良土壤、减缓温室气体排放、固碳、吸附、土壤修复等方面均表现出良好的应用前景。应用中, 常通过慢速热解的方式将秸秆生物质转

收稿日期: 2019-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(51878357, 31601834);

天津市应用基础及前沿技术研究计划(18JCYBJC23200)

作者简介: 陈莉(1980—), 女, 博士研究生

通信作者: 鲁金凤, lujinfeng@nankai.edu.cn

化成生物炭,在此过程中,热解条件(如热解终温^[2]、升温速率^[3]、终温保持时间^[4]等)是影响秸秆废弃物热解过程及生物炭产率的重要因素.宋艳艳等^[5]采用限氧升温慢速热解法在 200~600℃条件下,利用祖卡木颗粒药渣制备生物炭.结果表明,随着热解终温的升高,生物炭产率降低,灰分含量升高,pH 增加,但微孔结构发育趋于完善.黄兆琴等^[6]分别在 350 和 550℃条件下制备了稻壳生物炭,发现 550℃稻壳生物炭具有更高的灰分,但氢、氧、氮等元素的含量较低,表明较高的热解温度下生物炭碳化更完全.Zhao 等^[7]探究了热解温度、升温速率和保持时间对油菜秸秆生物炭的影响,热解温度对生物炭的比表面积、pH、表面官能团等性质均有影响,而终温保持时间也会影响生物炭的形貌和比表面积,但很多研究往往忽略了终温保持时间的影响.了解热解条件对热解过程的影响,对有针对性地改良秸秆生物炭的制备条件和提高秸秆废弃物的利用率具有重要意义.

同时,秸秆废弃物种类丰富,不同类型秸秆废弃物,其生物质总含量、组成成分等性质各异,会影响秸秆废弃物的热解特性及其制备生物炭的产率和性质^[8-9];现有关于生物质热解特性及其影响因素的报道中,相对缺乏剖析不同热解条件对一些典型秸秆生物质热解特性和生物炭产率表现之间的对比与关联研究.本研究以 4 种秸秆废弃物为对象,通过热重实验模拟秸秆废弃物的热解过程,并与相同条件下马弗炉限氧热解制备的生物炭产率对照.结合 4 种秸秆废弃物的组分特征,探究了不同类型秸秆废弃物、热解终温、升温速率及终温保持时间对秸秆废弃物的热解特性及生物炭产率的影响,进而为宏观表现出来的生物炭产率不同提供相应的依据,为后续有针对性地优化秸秆废弃物生物炭的制备方法、高效利用秸秆废弃物提供理论依据和技术支撑.

1 实 验

1.1 实验用秸秆材料及其生物质组成

实验所用水稻秸秆、芦苇秸秆、小麦秸秆和玉米秸秆(分别用符号表示为 D、L、M、Y)均采自华北地区.将秸秆废弃物样品去穗、洗净、风干后剪成 4 cm 左右大小,在 70~80℃下干燥后粉碎过 40 目筛,随后在 105℃下干燥至恒重,冷却后保存于干燥器中备用.有研究表明^[10],当粒径不大于 0.5 mm 时,粒径对热解产生的影响可以忽略.对秸秆废弃物样品进行组分分析,如表 1 所示.

表 1 4 种秸秆废弃物的组分特征(质量分数) %				
Tab. 1 Component characteristics of four types of straw waste				
材料	纤维素	半纤维素	木质素	合计
水稻秸秆	31.5	18.9	21.7	72.5
芦苇秸秆	29.1	29.1	22.1	69.4
小麦秸秆	42.6	26.4	22.7	91.7
玉米秸秆	35.2	22.3	15.3	72.9

1.2 实验设计

以上述预处理好的 4 种秸秆废弃物(水稻秸秆、芦苇秸秆、小麦秸秆和玉米秸秆)为对象,分别进行不同升温速率(5,10 和 30℃/min)、不同热解终温(300,500,600℃)条件下的秸秆废弃物热重热解模拟实验,并同步对照相同条件下马弗炉限氧热解制备生物炭的产率,以及马弗炉不同终温保持时间下(30,60,120 min)对 4 种秸秆废弃物生物炭产率的影响研究.每个条件的实验均重复 3 次,所用结果为 3 次重复实验所得平均值.

1.3 热重热解分析方法

采用瑞士梅特勒-托利多公司的 TGA/DSC STARE 型同步热重分析仪(Thermograviment Analyzer)模拟生物炭制备条件,分别对 4 种秸秆进行热解模拟实验,测定 TG-DTG 曲线.采用流量为 20 mL/min 的氮气作保护气,分别以 5,10 和 30℃/min 的速率将温度从 40℃升至 1 000℃.不同热解终温影响的热重模拟实验则为以 10℃/min 的速率将温度从 40℃升分别升至 300,500,600℃.

1.4 生物炭制备及产率数据分析

与热重模拟对应,同步进行相同条件下弗炉制备的生物炭产率对照,生物炭的制备采用限氧升温碳化法^[11].将前处理后的秸秆废弃物密封压实后置于马弗炉中程序升温热解制备生物炭;分别考察升温速率、热解终温和终温保持时间下的生物炭产率,每个处理条件重复 3 次.

生物炭产率按下式计算:

生物炭产率 = 生物炭干质量 / 生物质干质量 × 100% .

生物炭产率均采用 3 次重复实验的“平均值 ± 标准差”的形式作图,并进一步采用 SPSS 22.0 软件进行最小显著差异法(LSD)多重比较($P < 0.05$)统计分析.

2 结果与讨论

生物炭制备是一个热解失重并碳化的过程,热解条件对生物炭特性及产率有很大影响^[12],本研究结合热重结果及不同热解条件对应的生物炭产率,

解析了热解参数对不同类型秸秆废弃物的热解特征及生物炭产率的影响。

2.1 秸秆废弃物种类对热解过程及生物炭产率影响

生物质热解过程大致可分成干燥脱水、过渡、热解和碳化 4 个阶段^[13]。4 种秸秆废弃物在各热解阶

表 2 4 种秸秆废弃物各热解阶段对应的温度范围及失重率

Tab. 2 Temperature range and weight loss rate of four types of straw waste at different pyrolysis stages

生物质	干燥脱水阶段		过渡阶段		热解阶段		碳化阶段	
	失重率/%	温度/℃	失重率/%	温度/℃	失重率/%	温度/℃	失重率/%	温度/℃
水稻秸秆	3.51	35 ~ 96	3.23	96 ~ 230	61.08	230 ~ 376	17.01	376 ~ 1 000
芦苇秸秆	2.71	35 ~ 88	1.07	88 ~ 198	62.20	198 ~ 379	15.41	379 ~ 1 000
小麦秸秆	3.47	35 ~ 98	0.96	98 ~ 199	52.42	199 ~ 357	23.98	357 ~ 1 000
玉米秸秆	3.94	35 ~ 110	0.04	110 ~ 179	51.93	179 ~ 352	24.73	352 ~ 1 000

由图 1 可知,4 种秸秆废弃物的失重趋势基本一致,最大的失重率均出现在热解阶段,在干燥脱水阶段和过渡阶段失重率变化很小,水稻秸秆和芦苇秸秆在碳化阶段的失重率显著高于小麦秸秆和玉米秸秆。4 种秸秆废弃物在干燥阶段、过渡阶段以及碳化阶段的失重速率基本相同,在干燥阶段 4 种秸秆废弃物的失重速率随温度的升高均呈现先增加后减小的趋势,DTG 曲线出现一个不明显的峰,此阶段主要是部分小分子量挥发性物质和生物质中水分的损失^[14]。4 种秸秆废弃物热解过程的不同主要表现在热解阶段,小麦秸秆和玉米秸秆的最大失重速率明显高于水稻秸秆和芦苇秸秆;且芦苇秸秆出现了两个波峰,而其他 3 种都只有唯一的波峰,该结果与秸秆废弃物的纤维素含量相关。

热解阶段主要是纤维素的分解,因此,DTG 曲线出现较大失重峰是由于纤维素热解^[15],而本研究 中 4 种不同秸秆废弃物在热解阶段的失重速率与其纤维素的含量(小麦>玉米>芦苇>水稻)有关。相关研究^[16]表明,210 ~ 300 ℃ 的肩峰是由于半纤维素热解产生的,半纤维素含量越高,肩峰越明显,与纤维素热解出现显著的分离^[17],出现双峰的现象;前面的元素分析也证明芦苇中半纤维素的相对含量是 4 种秸秆废弃物中最多的,这可能是芦苇秸秆产生热解双峰的原因。而其他 3 种秸秆废弃物由于半纤维素含量相对较低,半纤维素 DTG 峰与纤维素的峰发生了重叠,只出现了一个峰。

由于秸秆中纤维素在热解阶段已经基本分解完全,碳化阶段主要是进行木质素分解和碳网络收缩以及结构重排,形成碳骨架^[18];木质素热解后主要生成焦炭,对生物炭产率的贡献比较大。如图 2 所示,在 4 种秸秆废弃物中,小麦秸秆的生物炭产率最高,水稻秸秆次之,但二者的生物炭产率差异并不显

段对应的温度范围及失重率又略有不同。

如表 2 所示,在过渡阶段,玉米秸秆的失重率接近零,而水稻秸秆的失重率为 3.23%。碳化阶段小麦秸秆的失重率明显高于水稻秸秆和芦苇秸秆,可能是小麦秸秆中木质素含量较高的缘故。

著($P>0.05$),小麦秸秆、水稻秸秆的生物炭产率与芦苇秸秆的生物炭产率差异性均较显著($P<0.05$)。

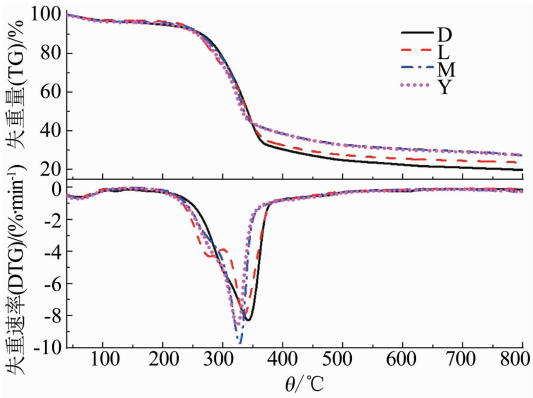
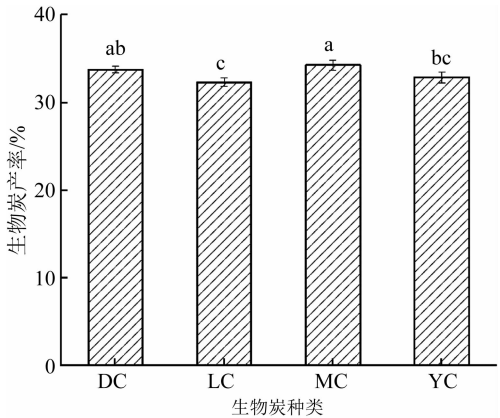


图 1 4 种秸秆废弃物的热解 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of four types of straw waste



注:不同的字母表示秸秆废弃物的生物炭产率差异显著

图 2 500 ℃热解终温下 4 种秸秆废弃物的生物炭产率

Fig. 2 Biochar yield of four types of straw waste at final pyrolysis temperature of 500 ℃

2.2 热解终温对秸秆废弃物热解特性及生物炭产率的影响

热解终温是影响秸秆废弃物热解特性和生物炭产率的重要因素,本研究对比了热解终温对不同类

型秸秆废弃物的热解特性及其产率的影响(图 3, 4). 结果表明,4 种秸秆废弃物在 300 ℃ 时失重量和失重速率仍有明显增加的趋势,因为 300 ℃ 时秸秆中的生物质未能热解完全;500 ℃ 时,失重速率近乎为零,失重量的变化也趋于平缓,说明纤维素和大部分木质素已经被分解,秸秆中的生物质基本被碳化;600 ℃ 时,失重量变化更小,TG 曲线接近平滑. 由 TG-DTG 曲线可知,热解终温从 500 ℃ 升至 600 ℃,失重量变化微小.

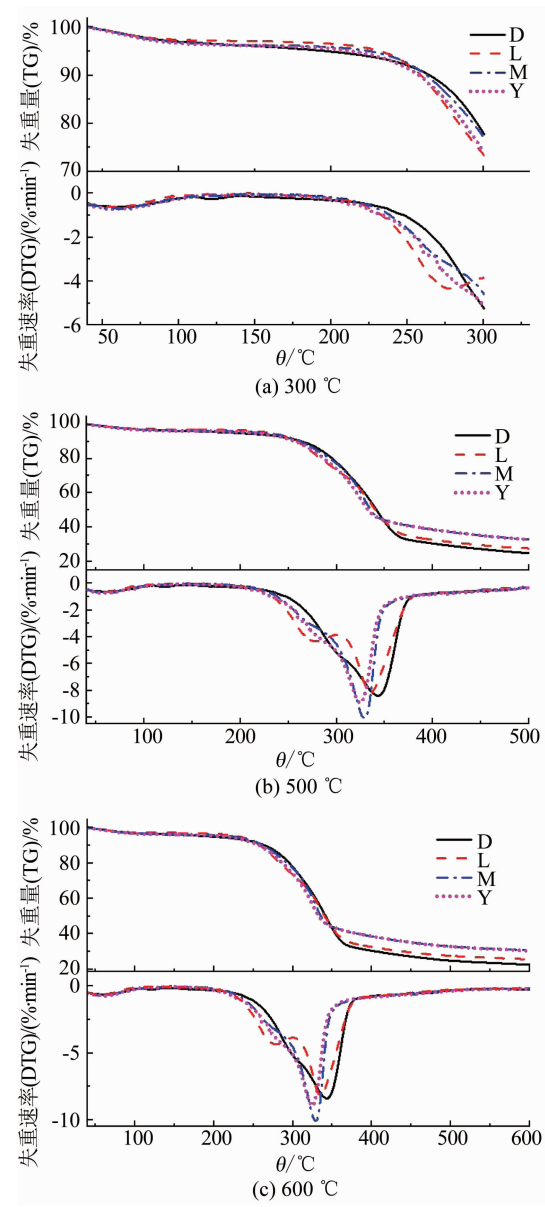
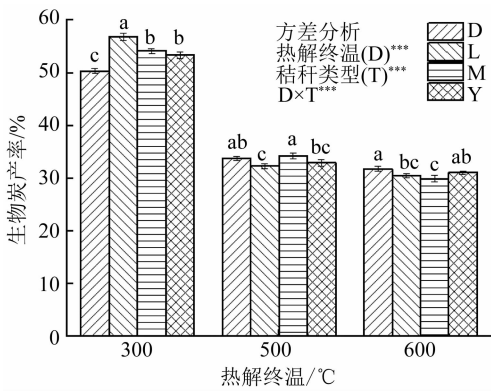


图 3 不同热解终温下 4 种秸秆废弃物的热解 TG-DTG 曲线
Fig. 3 TG-DTG curves of four types of straw waste at different final pyrolysis temperatures

热解终温对秸秆生物炭产率的影响规律与热重模拟实验结果相吻合,热解终温从 300 ℃ 升高到 500 ℃,生物炭产率快速降低了 32.9% ~ 43.1%,继续升高温度到 600 ℃,生物炭产率略有降低(图 4).

这与文献报道的生物炭产率会随热解终温的升高而降低的结果一致^[19-21],可能是因为较高的热解温度会导致更多的纤维素和木质素挥发分物质析出^[22]. 300 ~ 500 ℃ 是热解的主要阶段,纤维素、木质素均在 330 ℃ 以上才能热解完全,500 ℃ 时基本热解完全. 而从 500 ℃ 升至 600 ℃ 的过程中生物炭产率降低的幅度很小,这与热重实验中秸秆废弃物在 300 ~ 500 ℃ 剧烈失重,500 ℃ 后热解趋于稳定的结果一致.



注:不同字母表示相同热解温度下秸秆废弃物对应的生物炭产率差异显著,* $P < 0.05$,** $P < 0.01$,*** $P < 0.001$

图 4 热解终温对 4 种秸秆废弃物的生物炭产率的影响

Fig. 4 Effects of final pyrolysis temperature on biochar yield of four types of straw waste

双因素方差统计分析结果表明,热解终温、秸秆废弃物类型以及两者的交互作用均对生物炭产率有显著影响($P < 0.001$),如图 4 中的 LSD 结果所示. 图 4 中,同种类型秸秆在不同热解终温下表现出的生物炭产率高低顺序的不同,也体现了热解终温对生物炭产率的显著性影响.

出于对生物炭制备碳化需求和节约能源的考虑,同时结合秸秆废弃物的热重结果和生物炭产率,认为秸秆废弃物制备生物炭的最佳终温为 500 ℃.

2.3 升温速率对秸秆废弃物热解特征及生物炭产率的影响

实验中升温速率越高,反应时间越短,越有利于热解,但可能会导致热滞后现象加重^[22];降低升温速率能够提高反应的分辨率,但会降低实验效率,因此,升温速率是影响热重实验和生物炭生产的一个重要因素.

考察了不同升温速率(5,10 和 30 ℃/min)下不同秸秆废弃物中生物质的热重变化和对应的生物炭产率(图 5,6). 由图 5 可知,4 种秸秆生物质在热解阶段的失重速率均随着升温速率的升高而不断增大,且失重速率的波峰右移,表明升温速率越大,达到最大失重速率对应的温度区间也越高.

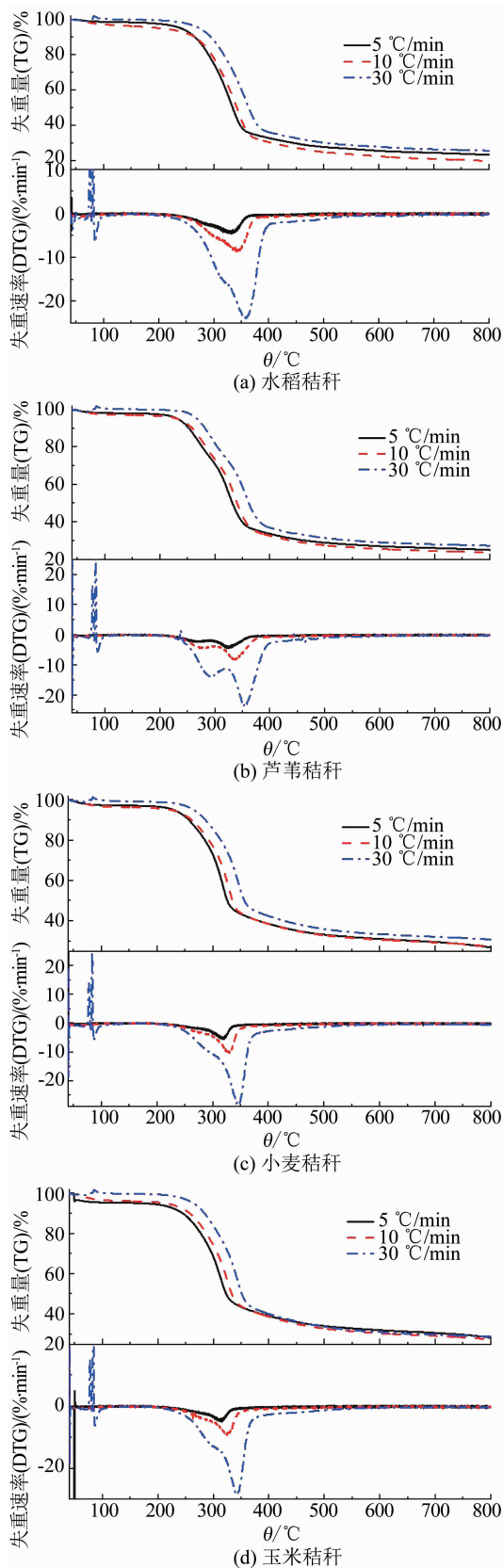


图5 4种秸秆废弃物在不同升温速率下的TG-DTG曲线

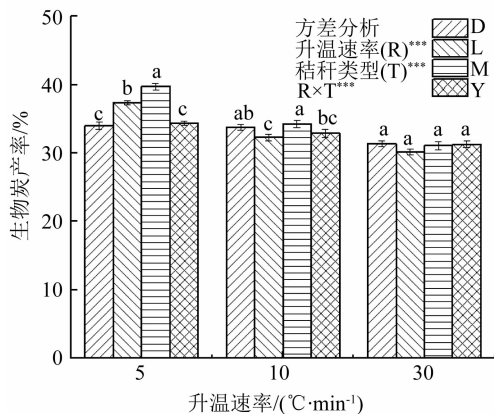
Fig. 5 TG-DTG curves of four types of straw waste at different heating rates

Kumar 等^[23]发现随着升温速率的增大,各热解阶段对应的温度范围也均有提高,这可能是热量传导受到限制所致。虽然升温速率越快,样品颗粒达到

热解温度的时间变短,热解速率加快,但从传热学角度分析,样品颗粒内外的温度梯度会随升温速率的升高而变大,不利于能量的转换,热解气体来不及扩散,产生热滞后现象^[24],导致热解反应向右偏移,反应温度升高^[25]。同时,在快速升温下,自由基生成速度加快,内在氢与自由基的反应速率不能和自由基生成速率相匹配,使自由基间相互结合,生成难挥发的高分子物质^[26],造成热解温度提高。

由热重曲线可知,终温相同、升温速率不同,同一秸秆废弃物的残留率不同。在5,10 °C/min 条件下的残留率均是玉米秸秆>小麦秸秆>芦苇秸秆>水稻秸秆,但30 °C/min 时小麦秸秆的残留率最大,玉米秸秆次之。除玉米秸秆外,其他3种秸秆在230~360 °C,5 °C/min 时的失重量大于10 °C/min 的。

不同升温速率下4种秸秆废弃物的生物炭产率及相关统计分析结果表明,升温速率对生物炭产率有显著影响($P < 0.001$) (图6)。与升温速率对4种秸秆废弃物最大失重速率的影响相对应(图5),随着升温速率的增加,秸秆热重失重速率不断加大(图5),生物炭产率随之降低(图6)。除水稻秸秆外,不同升温速率下秸秆生物炭产率5 °C/min 时>10 °C/min 时>30 °C/min 时。这与 Hanzade 等^[27]的研究结论一致。Hanzade 等研究升温速率对榛子壳热解后所得反应生物炭组织结构的影响时,发现升温速率增加,生物炭产率会降低。这主要是由于较高的升温速率会缩短反应物在低温区的停留时间,导致有机大分子没有充足的时间发生分解再重组,生成的热稳定性固体少,在高温区容易被分解^[28-30],从而降低了生物炭产率。



注:不同字母表示相同升温速率下秸秆废弃物对应的生物炭产率差异显著,* $P < 0.05$,** $P < 0.01$,*** $P < 0.001$

图6 升温速率对4种秸秆废弃物的生物炭产率的影响

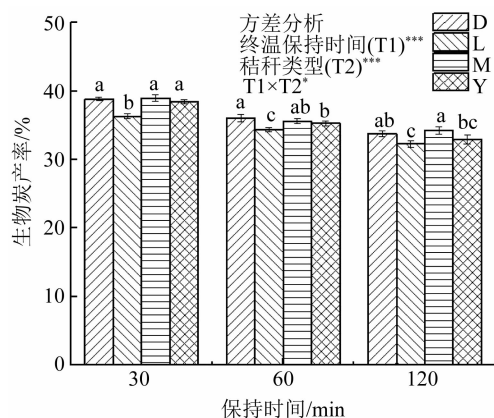
Fig. 6 Effects of heating rate on biochar yield of four types of straw waste

在同一升温速率下,统计结果显示,5,10 °C/min 的升温速率下,不同秸秆类型的生物炭产率存在显著差异,而 30 °C/min 升温速率下,4 种秸秆的生物炭产率没有显著差异。这表明,较缓慢的升温速率可能更能保留不同秸秆类型自身结构组成差异带来的热解差异及生物炭产率、生物炭品质方面的差异。结合生物炭产率、热解能耗和生物炭品质方面的考虑,认为 10 °C/min 的升温速率为宜。

2.4 终温保持时间对生物炭产率的影响

终温保持时间也是影响生物炭产率的一个重要因素,本研究在升温速率为 10 °C/min,热解终温为 500 °C 条件下考察了终温保持时间(30, 60, 120 min)对 4 种秸秆废弃物生物炭产率的影响。

如图 7 所示,当终温保持时间从 30 min 延长到 120 min 后,生物炭的产率降低了 11.0% ~ 14.5%, 差异显著($P < 0.001$)。Chen 等^[31]对废弃物中生物质的几种组分进行热重实验,结果表明,随着停留时间的延长,几种组成的质量损失不断增加,与本实验的结果一致。这种现象可能是因为保留时间的延长有利于生物炭的后续反应,使生物质内的反应更彻底,生成的小分子物质挥发严重,从而导致生物炭产率降低。结合生物炭产率和能耗考虑,选定最佳的终温保持时间为 30 min。



注:不同字母表示相同终温保持时间下秸秆废弃物对应的生物炭产率差异显著,* $P < 0.05$,** $P < 0.01$,*** $P < 0.001$

图 7 终温保持时间对 4 种秸秆废弃物生物炭产率的影响
Fig. 7 Effects of retention time of final pyrolysis temperature on biochar yield of four types of straw waste

3 结 论

1) 热重模拟 TG-DTG 曲线中最大失重速率随不同热解条件的变化规律与相应马弗炉限氧热解制备生物炭的产率规律对应良好,可以通过热重模拟法在制备生物炭之前优化热解条件,并初步预测各类秸秆废弃物生物炭产率。

2) 秸秆废弃物种类对生物炭产率及热解特性

均有显著影响。秸秆废弃物种类造成的热解最大失重速率及生物炭产率的差异与秸秆废弃物自身的纤维素、木质素等组成有关。

3) 热解终温、升温速率和保持时间均对生物炭产率有显著影响;热解终温越高、升温速率越大、保留时间越长,生物炭产率越低。根据 TG-DTG 热解特性曲线规律、结合不同热解条件对生物炭产率显著性差异的单、双因素统计结果及热解能耗方面的考虑,选定最佳的生物炭制备条件为:以 10 °C/min 的升温速率升至 500 °C,保持 30 min。

参考文献

- [1] 马锋锋, 赵保卫, 钟金魁, 等. 牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 1156
MA Fengfeng, ZHAO Baowei, ZHONG Jinkui, et al. Characteristics phosphate adsorption onto biochars derived from dairy manure and its influencing factors [J]. China Environmental Science, 2015, 35(4): 1156
- [2] 杨选民, 王雅君, 邱凌, 等. 温度对生物质三组分热解制备生物炭理化特性的影响[J]. 农业机械学报, 2017, 48(4): 284
YANG Xuanmin, WANG Yajun, QIU Ling, et al. Effect of temperature on physicochemical properties of biochar prepared by pyrolysis of three components of biomass [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(4): 284. DOI: 10.6041/j. issn. 1000-1298. 2017. 04. 037
- [3] 田宜水, 王茹. 基于多升温速率法的典型生物质热动力学分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(3): 234
TIAN Yishui, WANG Ru. Thermokinetics analysis of biomass based on model-free different heating rate method [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(3): 234. DOI: 10.11975/j. issn. 1002-6819. 2016. 03. 034
- [4] 王绍庆, 李志合, 吴厚凯, 等. 生物质热解固体热载体高温烟气加热装置设计与试验[J]. 农业工程学报, 2017, 33(4): 89
WANG Shaoqing, LI Zhihe, WU Houkai, et al. Design and experiment on solid heat carrier heating device heated by high temperature flue gas for pyrolysis of biomass [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(4): 89. DOI: 10.11975/j. issn. 1002-6819. 2017. 04. 013
- [5] 宋艳艳, 庞珊娇, 周晓英. 炭化温度对祖卡木颗粒药渣生物炭特性的影响[J]. 中国中医药信息杂志, 2018, 25(10): 84
SONG Yanyan, PANG Shanjiao, ZHOU Xiaoying. Effects of carbonization temperatures on properties of dregs biochar of Zukamu Granules [J]. Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine, 2018, 25(10): 84. DOI: 10.3969/j. issn. 1005-5304. 2018. 10. 018
- [6] 黄兆琴, 张乃文, 刘霞. 稻壳生物炭的制备及性质表征[J]. 广州化工, 2018, 46(12): 40
HUANG Zhaoqin, ZHANG Naiwen, LIU Xia. Preparation and characterization of physical and chemical structures of rice husk-derived biochar [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(12): 40
- [7] ZHAO Bin, O' CONNOR D, ZHANG Junli, et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. Journal of Cleaner Production, 2018,

- 174; 977. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.11.013
- [8] TAN Xiaofei, LIU Yunguo, ZENG Guangming, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 70. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058
- [9] 周芳磊, 胡雨燕, 陈德珍. 不同种类生物质热解残焦的 CO₂ 气化研究[J]. *太阳能学报*, 2017, 38(5): 1440
ZHOU Fanglei, HU Yuyan, CHEN Dezhen. Production of CO by CO₂ gasification of biomass-derived char[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2017, 38(5): 1440
- [10] 王擎, 侯凤云, 孙东红, 等. 糠醛渣热解特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(2): 230
WANG Qing, HOU Fengyun, SUN Donghong, et al. Study on the pyrolysis properties of furfural residues [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(2): 230
- [11] CHENG Chinhsin, LEHMANN J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.045
- [12] BREWER C E, SCHMIDT-ROHR K, SATRIO J A, et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems [J]. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2009, 28(3): 386
- [13] 傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. *农业工程报*, 2009, 25(1): 199
FU Xufeng, ZHONG Zhaoping, XIAO Gang, et al. Comparative study on pyrolysis characteristics and dynamics of grass biomass [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(1): 199
- [14] S-ENSÖZ S, CAN M. Pyrolysis of pine (*Pinus Brutia* Ten.) chips; 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product yields[J]. *Energy Sources*, 2002, 24(4): 347
- [15] ULLOA C A, GORDON A L, CARCÍA X A. Thermogravimetric study of interactions in the pyrolysis of blends of coal with radiata pine sawdust[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(4): 583. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.12.015
- [16] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S. Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86: 373
- [17] 秦岭. 生物质热解动力学及反应机理的研究[D]. 北京: 清华大学, 2012
QIN Ling. Study on biomass pyrolysis kinetics and mechanisms [D]. Beijing: Tsinghua University, 2012
- [18] 徐力刚, 何跃, 祁琳琳. 生物炭材料的制备及其应用效果研究[J]. *江西科学*, 2015(6): 873
XU Ligang, HE Yue, QI Linlin. Preparation and application characterization of biochars derived from wheat and paddy [J]. *Jiangxi Science*, 2015(6): 873. DOI: 10.13990/j.issn1001-3679.2015.06.020
- [19] 尹云锋, 张鹏, 雷海迪, 等. 不同热解温度对生物质炭化学性质的影响[J]. *热带作物学报*, 2014, 35(8): 1496
YIN Yunfeng, ZHANG Peng, LEI Haidi, et al. Influence of different pyrolysis temperature on chemical properties of biochar [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2014, 35(8): 1496. DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2014.08.008
- [20] KIM K H, KIM J A. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 158. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.094
- [21] 郝礼阳, 邓金环, 唐国强, 等. 不同温度桉树叶生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1001
GAO Liyang, DENG Jinhuan, TANG Guoqiang, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Cd²⁺ on biochar with different pyrolysis temperatures produced from eucalyptus leaves [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 1001
- [22] 庞永梅. 生物质热解实验及动力学研究[D]. 保定: 华北电力大学(保定), 2007
PANG Yongmei. Study on pyrolysis experiments and kinetics of biomass [D]. Baoding: North China Electric Power University (Baoding), 2007
- [23] KUMAR A, WANG Lijun, DZENIS Y A, et al. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32: 460
- [24] EI-SAYED S A, KHAIRY M. Effect of heating rate on the chemical kinetics of different biomass pyrolysis materials[J]. *Biofuels*, 2015, 6(3/4): 157. DOI: 10.1080/17597269.2015.1065590
- [25] 刘振海. 分析化学手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
LIU Zhenhai. Handbook of analytical chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000
- [26] AHMADPOUR A, DO D D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation [J]. *Carbon*, 1996, 34(4): 471
- [27] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S. Effect of the heating rate pyrolysis char from hazelnut shell [J]. *International Journal of Green Energy*, 2009(6): 508. DOI: 10.1080/15435070903228167
- [28] RATH J, WOLFINGER M G, STEINER G, et al. Heat of woody pyrolysis[J]. *Fuel*, 2003, 82(1): 81
- [29] BROWN T R, WRIGHT M M, BROWN R C. Estimating profitability of two biochar production scenarios: Slow pyrolysis vs fast pyrolysis[J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2011, 5(1): 54
- [30] PARK W C, ATREYA A, BAUM H R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(3): 481
- [31] CHEN W H, KUO P C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis[J]. *Energy*, 2011, 36(11): 6451. DOI: 10.1016/j.energy.2011.09.022

(编辑 刘 彤)