

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2025.06.004

# 不同干燥预处理下大麦草和马尾松针 生物炭的理化性质研究

郑 楮<sup>1,2</sup>, 徐 娜<sup>1,2</sup>, 董海燕<sup>1,2</sup>, 林宇霞<sup>1,2</sup>, 史宸菲<sup>1,2</sup>, 王国祥<sup>1,2</sup>

(1.南京师范大学环境学院,江苏 南京 210023)

(2.江苏省环境演变与生态建设重点实验室,江苏 南京 210023)

[摘要] 本文以大麦草(barley grass, BG)和马尾松针(pine needle, PN)为原料,分别采用真空冷冻和鼓风干燥预处理后热解制备生物炭,研究不同原料及制备条件下生物炭理化性质及稳定性的差异.结果表明,随着热解温度由 400 °C 升高到 700 °C, BG 和 PN 生物炭的产率下降 8.39~9.30%,可溶性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)含量降低 0.43~1.84 mg/g,表面官能团减少,灰分、C 含量、pH 值、典型金属(Na、Ca、K 和 Mg)含量增加,化学稳定性和热稳定性增强.与同温度下制备的 BG 生物炭相比,PN 生物炭的产率、C 含量及化学稳定性较高,灰分、N 含量、pH 值和 DOC 含量较低.干燥方式对生物炭表面官能团种类及内部晶体结构的影响不大.与鼓风干燥法相比,冷冻干燥制得的生物炭的产率降低 0.55~2.06%、DOC 含量减少,同时总金属含量更高,化学稳定性更强.本研究将为生物炭的制备尤其是前处理方法的选择提供参考和技术支撑.

[关键词] 生物炭,干燥方式,理化性质,稳定性

[中图分类号] X712 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2025)06-0028-08

## Study on the Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Barley Grass and Pine Needle Under Different Drying Pretreatment Methods

Zheng Chu<sup>1,2</sup>, Xu Na<sup>1,2</sup>, Dong Haiyan<sup>1,2</sup>, Lin Yuxia<sup>1,2</sup>, Shi Chenfei<sup>1,2</sup>, Wang Guoxiang<sup>1,2</sup>

(1.School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2.Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** In this paper, barley grass (BG) and pine needle (PN) were used as raw materials for the preparation of biochar through pyrolysis after pretreatment with vacuum freezing and blast drying, respectively. This study aimed to investigate the differences in the physicochemical properties and stability of biochar under different raw materials and preparation conditions. The results showed that an increase in pyrolysis temperature from 400 °C to 700 °C led to a reduction in BG and PN biochar yields by 8.39~9.30%. This was accompanied by a decrease in surface functional groups and a reduction (0.43~1.84 mg/g) in dissolved organic carbon (DOC) concentration. Conversely, the ash content, carbon content, pH, and levels of typical metals such as sodium (Na), calcium (Ca), potassium (K), and magnesium (Mg) increased, resulting in improved chemical and thermal stability. When compared to BG biochar produced at the same temperature, PN biochar exhibited a higher yield, greater carbon content, and higher chemical stability, albeit with lower ash, nitrogen content, pH and DOC levels. The drying method exerted minimal influence on the types of surface functional groups and the internal crystalline structure of the biochar. Specifically, freeze-drying resulted in a decrease (0.55~2.06%) in biochar yield and a reduction in DOC content compared to blast-drying, yet it yielded a higher total metal content and enhanced chemical stability. This study provides valuable reference and technical support for the preparation of biochar, particularly in the selection of pretreatment methods.

**Key words:** biochar, drying method, physicochemical properties, stability

收稿日期:2025-02-18.

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(21)3165).

通讯作者:史宸菲,博士,副教授,研究方向:碳基环境功能材料的研发及应用. E-mail:schenfei@njnu.edu.cn

生物炭(Biochar, BC)是生物质热解产生的一类含碳量丰富的固体产物,具有较大的比表面积、发达的孔隙结构和丰富的表面官能团,在土壤改良、固氮减排等领域发挥着重要作用<sup>[1-2]</sup>。大量研究表明,生物质种类及热解条件会引起生物炭理化性质的变化,进而影响其环境效应<sup>[3]</sup>。生物炭原料来源广泛,木屑、青草、畜禽粪便等都可加工制得生物炭<sup>[4]</sup>。原料的元素组成、含水率及成分(木质素、纤维素、半纤维素等)含量存在差异,热解后制的生物炭的理化性质就会不同<sup>[5-6]</sup>。一般情况下,有机碳含量较高、灰分含量较低的生物质原料易制备出孔隙结构较为发达的生物炭<sup>[7]</sup>。木质素含量较高的原料,所得生物炭中芳烃碳的含量会比较高<sup>[8]</sup>。除原料之外,热解条件(温度、时间等)也是影响生物炭理化性质的重要因素<sup>[9]</sup>。研究表明,在一定范围内,随着热解温度的升高,生物质中的组分不断分解和释放,生物炭中的碳含量、pH值、灰分和芳香性往往呈现增加的趋势<sup>[9]</sup>。此外增加热解时间会使生物质的分解更加充分,其物化性质也会随之发生变化<sup>[10]</sup>。

许多生物质原料含水率比较高,为减小原料体积和便于粉碎,碳化前大都需要进行干燥预处理。鼓风加热和真空冷冻是两种较为常用的干燥方式<sup>[11]</sup>。鼓风加热干燥技术是采用热空气对流循环方式与物料进行湿热交换,通过水分的汽化实现物料的干燥<sup>[11-12]</sup>。研究表明,加热干燥后易导致生物质的孔隙结构坍塌<sup>[13]</sup>。真空冷冻干燥属于一种新兴的干燥技术,该技术将物料置于低温低压的真空环境中,通过水分的升华实现物料的脱水干燥。真空冷冻干燥往往不会对物料的微观结构造成损害,利于热解过程中挥发分的析出<sup>[11,14]</sup>。因此,干燥预处理方式的选择可能会对生物质的表现形貌和组成产生影响,进而导致生物炭理化性质的差异。但是目前相关的研究非常少。

基于此,本研究选取新鲜大麦草和马尾松针为原料,分别采用鼓风加热和真空冷冻两种方式对其进行干燥处理,然后在不同温度下热解制备生物炭。通过仪器表征和实验相结合,分析不同原料及制备条件下生物炭理化性质及稳定性的差异。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

大麦草(BG)和马尾松针(PN)分别来自江苏省南京市和浙江省金华市。98%浓硫酸( $H_2SO_4$ )、重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )和浓硝酸( $HNO_3$ )购自国药集团化学试剂有限公司。所用试剂均为分析纯。

### 1.2 大麦草和松针的干燥预处理

剔除BG和PN中的杂质,用去离子水洗净。沥干后皆平均分成两份,一份放入105℃的鼓风干燥箱(DHG-9070A,中国常州普天仪器制造有限公司)中干燥24h,另一份放入冰箱中冷冻24h(温度-20℃),然后放入冷冻干燥机(Biosafer-10A,赛飞(中国)有限公司)中进行真空冷冻干燥(冷阱温度-50℃,真空度50Pa)。BG和PN的冷冻干燥时间分别为144h和72h。结束后,采用小型粉碎机将生物质破碎成小颗粒。

### 1.3 生物炭制备

定量称取破碎后的生物质放入管式炉(GSL-1400X,中国合肥科晶材料技术有限公司)中,在氮气气氛下(流量约为200 mL/min)热解2h(升温速率5℃/min,热解温度为400℃和700℃),冷却至室温后,称量并计算产率。将所得生物炭研磨后过80目尼龙网筛。鼓风加热干燥预处理后得到的样品标记为GBG-400、GBG-700、GPN-400和GPN-700,真空冷冻干燥预处理后得到的样品标记为FBG-400、FBG-700、FPN-400和FPN-700。

### 1.4 生物炭理化性质表征

称取一定质量的生物炭放入马弗炉(KSL-1100X-S,中国合肥科晶材料技术有限公司)中,750℃下灼烧4h,通过灼烧前后的质量差计算灰分含量<sup>[15]</sup>。

按照生物炭:水=1:20( $w/v$ )的比例向离心管中依次加入生物炭和去离子水,以120 r/min的转速恒温振荡24h。将悬浮液经0.45 μm的PES膜过滤,使用pH计(PB-10,南京安秀仪器设备有限公司)测定滤液的pH值。并采用总有机碳/总氮分析仪(Multi N/C 2100S,德国耶拿分析仪器股份公司)测定滤液中的DOC含量。

称取0.2 g的生物炭放入马弗炉中,700℃下热解4h。取出固体残渣,加入1 mL的浓硝酸溶解酸化并

定容至 10 mL. 用 0.45  $\mu\text{m}$  的 PES 膜将其过滤,通过电感耦合等离子光谱仪(ICP, Prodigy, 北京利曼科技有限公司)测定金属含量<sup>[16]</sup>.

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet IS50, 美国赛默飞世尔科技公司) 对生物炭表面官能团进行表征; 利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max 2500/PC, 日本理学公司) 对生物炭晶体结构特征进行分析; 通过元素分析仪 (EA, vario EL III, 德国艾力蒙塔贸易有限公司) 对生物炭中的 C、H、N 等元素含量进行测定.

### 1.5 生物炭稳定性分析

#### 1.5.1 生物炭抗氧化性能测定

利用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <sup>[17-18]</sup> 氧化法测定: 称取 0.1 g 生物炭粉末置于 25 mL 比色管中, 加入 40 mL 含 0.1 mol/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合溶液, 在 55  $^\circ\text{C}$  下水浴加热 60 h. 生物炭的抗氧化能力用氧化前后碳损失率表示.

#### 1.5.2 生物炭热稳定性分析

采用热重分析仪 (TGA, Pyris 1 TGA, 美国珀金埃尔默股份有限公司) 对生物炭的热稳定性进行分析测定得到热重 (TG) 及微商热重 (DTG) 曲线. 测试温度: 25~990  $^\circ\text{C}$ , 载气为空气.

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的产率

如图 1 所示, 当热解温度从 400  $^\circ\text{C}$  升至 700  $^\circ\text{C}$  时, GBG 的产率从 36.96% 降至 27.66%, FBG、GPN 和 FPN 的产率分别从 34.90%、38.73% 和 38.18% 降至 26.12%、30.34% 和 28.99%. 这与生物质中组分 (纤维素、半纤维素和木质素等) 在不同温度下的热解有关<sup>[19]</sup>. 随着热解温度的升高, 生物质本身降解的越多, 产率就越低. 同一热解温度下制备的 PN 生物炭的产率高于 BG 生物炭的产率, 这是因为 PN 含有更多的木质素<sup>[20]</sup>. 此外, 在相同的热解温度下, 鼓风加热干燥预处理后制得的生物炭产率高于冷冻干燥法. 这可能是由于冷冻干燥预处理易使生物质形成孔隙结构, 有助于挥发性成分的释放<sup>[11]</sup>.

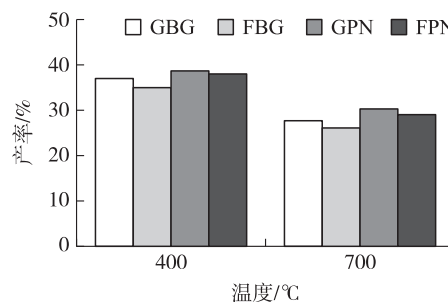


图 1 不同热解温度下生物炭的产率  
Fig. 1 Biochar yields under different pyrolysis temperatures

### 2.2 生物炭表面官能团分析

不同生物炭样品的 FTIR 图谱如图 2 所示. 3 420  $\text{cm}^{-1}$ 、3 400  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰与 O—H 的伸缩振动有关; 2 921  $\text{cm}^{-1}$ 、2 852  $\text{cm}^{-1}$ 、1 437  $\text{cm}^{-1}$ 、1 401  $\text{cm}^{-1}$ 、1 376  $\text{cm}^{-1}$ 、1 318  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰与 C—H 的伸缩振动有关; 1 600  $\text{cm}^{-1}$ 、1 565  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰与 C=C 的伸缩振动有关; 1 400  $\text{cm}^{-1}$ 、1 380  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸

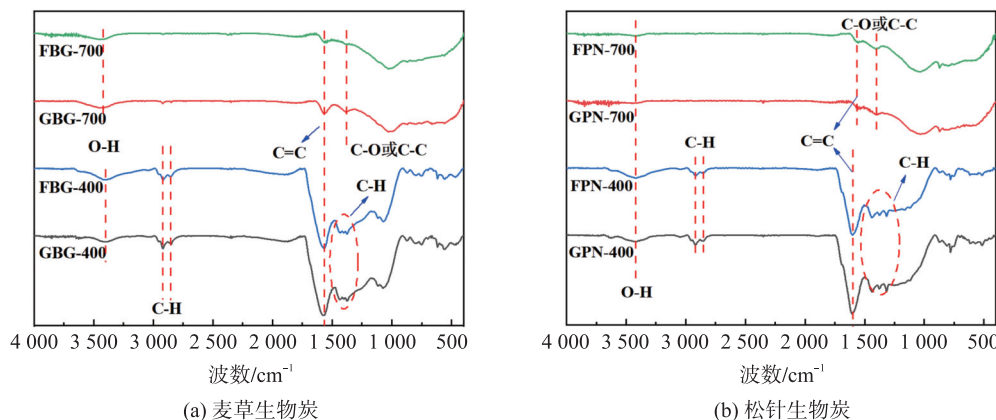


图 2 麦草生物炭和松针生物炭的 FTIR 光谱谱图

Fig. 2 FTIR spectral spectra of barley grass biochar and pine needle biochar

收峰与 C—O 或 C—C 的伸缩振动有关<sup>[21-23]</sup>。结果表明,干燥方式对生物炭表面官能团的种类影响不大。在 400 °C 热解温度下,冷冻干燥预处理制备的 BG 和 PN 生物炭的 O—H 特征峰强度略高于其他样品,这一现象表明,在 400 °C 热解条件下,冷冻干燥工艺更有利于含氧官能团(特别是羟基)的保留。对比 FPN-400 和 GPN-400 的红外光谱分析显示,鼓风干燥预处理制备的生物炭在 C=C 和 C—H 特征峰强度上略占优势。当热解温度升至 700 °C 时,不同干燥方式制备的生物炭表面官能团特征峰强度差异不明显,但热解温度对官能团种类和含量影响显著。随着热解温度的升高,C—H 伸缩振动峰消失,在 1 400 cm<sup>-1</sup>、1 380 cm<sup>-1</sup>附近出现 C—O 或 C—C 吸收峰,C=C 和 O—H 峰强度减弱。这说明随着热解温度的升高,生物炭中产生了更多的芳香族物质,生物炭的稳定性可能随之增强<sup>[24]</sup>。

### 2.3 XRD 分析

如图 3(a)所示,对于 400 °C 和 700 °C 热解制备的 4 种麦草生物炭,其谱图中均出现了 KCl 的特征峰(28.3°、40.5°、50.2°、66.4°和 73.7°),这与大麦草本身所含 KCl 有关<sup>[17]</sup>。另外,干燥方式对 BG 生物炭的晶体结构影响不大。从图 3(b)可看出,与 400 °C 热解获得的松针生物炭相比,700 °C 热解得到的样品谱图中具有明显的 CaCO<sub>3</sub> 特征峰(29.4°、35.9°、39.4°、43.2°、47.5°和 48.5°)。说明热解温度对 PN 生物炭内部晶体组成有显著影响,而干燥方式的影响不明显。

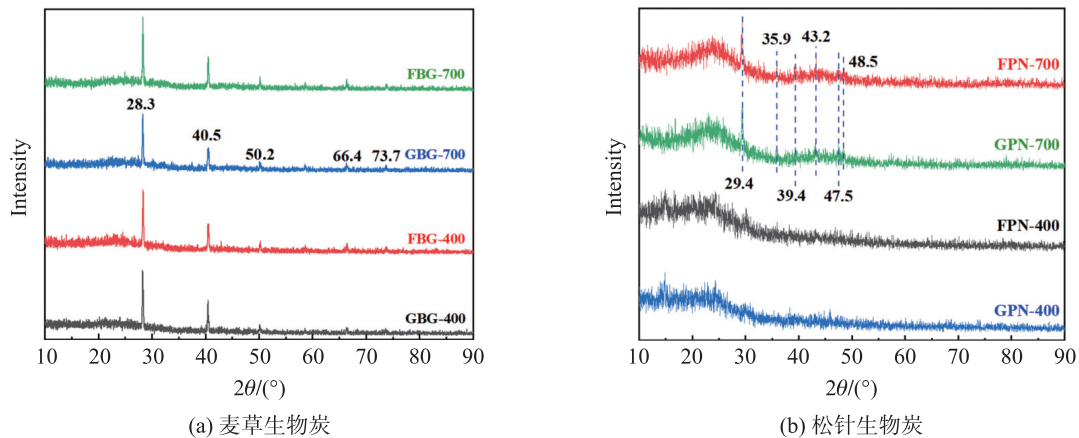


图 3 麦草生物炭和松针生物炭的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of barley grass biochar and pine needle biochar

### 2.4 生物炭灰分与元素分析

元素分析(表 1)显示,随着热解温度的升高,8 种生物炭的 C 含量增加,而 N 和 H 的含量则有所减少,BG 和 PN 生物炭的 H/C 比分别下降 0.03 和 0.04,这可能是由于生物质组分中的不饱和碳转化为芳香性和稳定性较高的碳<sup>[24]</sup>。FTIR 光谱(图 2)也显示了随着热解过程的进行,生物质内部发生了脱水、脱羧和脱羟基反应。这与上述分析一致。同温度制备的 PN 生物炭的 C 含量高于 BG 生物炭,而 N 含量则相反。干燥方式对生物炭的元素组成的影响不明显。

表 1 生物炭的元素分析

Table 1 Elemental analysis of biochar

样品名称	C(w,%)	H(w,%)	N(w,%)	H/C	灰分(w,%)
GBG-400	63.60	3.79	4.69	0.06	11.31
GBG-700	66.89	1.85	0.14	0.03	19.68
FBG-400	63.42	3.79	4.95	0.06	10.74
FBG-700	65.07	1.85	0.15	0.03	21.21
GPN-400	70.32	3.95	0.43	0.06	6.10
GPN-700	81.05	1.58	0.17	0.02	8.20
FPN-400	71.07	4.01	2.40	0.06	7.20
FPN-700	80.94	1.82	0.09	0.02	7.60

如表 1 所示,生物炭的灰分含量随着热解温度的升高而增加. 当热解温度从 400 °C 升至 700 °C,GBG、GPN、FBG 和 FPN 的灰分含量分别增加 8.38%、2.10%、10.47%和 0.40%. 这种增长趋势可能是由于随着温度的升高,生物炭中的水分和挥发性物质减少,从而导致灰分含量的增加<sup>[25]</sup>. 在相同热解温度下,BG 生物炭的灰分含量高于 PN 生物炭. 这是因为木质素原料制备的生物炭的灰分含量通常较低<sup>[26]</sup>. 干燥方式对灰分含量也有显著影响. 对于 400 °C 制备的 PN 生物炭和 700 °C 制备的 BG 生物炭,冷冻干燥预处理得到的生物炭灰分含量高于鼓风干燥;而对于 400 °C 制备的 BG 生物炭和 700 °C 制备的 PN 生物炭,冷冻干燥预处理得到的生物炭灰分含量则低于鼓风干燥,这可能与麦草和松针的成分(K、Na、Ca、Mg 和碳酸盐等)差异有关<sup>[27]</sup>.

### 2.5 生物炭 pH 值和 DOC 含量

生物炭的 pH 值结果如图 4(a)所示. 结果表明,生物炭的 pH 值均为碱性且随着热解温度的升高而增加. 这可能是由于生物质中的酸性官能团(如羧酸和酚基)随着热解温度的升高不断分解,产生了灰分和矿物盐<sup>[28-29]</sup>. 同温度制备的 PN 生物炭的 pH 值低于 BG 生物炭,这可能是由于前者残留的碱性成分(如无机矿物、硫酸钙等)含量更少. 对于 PN 热解制备的生物炭,冷冻干燥处理的生物炭 pH 更高.

生物炭的 DOC 含量如图 4(b)所示. 生物炭 DOC 含量随着热解温度的升高而下降. GBG、FBG、GPN 和 FPN 的 DOC 含量分别从 4.18、3.27、2.54、2.59 mg/g 下降到 2.34、2.15、2.11、1.83 mg/g,这与 Lin 等<sup>[30]</sup>的研究一致,即热解温度升高导致 DOC 含量显著降低,这是因为热解温度升高导致生物质不断分解、转化,生物炭的 DOC 组分含量逐渐减少. 此外,干燥方式对生物炭 DOC 的影响较为显著. 除 400 °C 热解的 PN 生物炭外,同等温度下,鼓风干燥的生物炭的 DOC 含量高于冷冻干燥的生物炭.

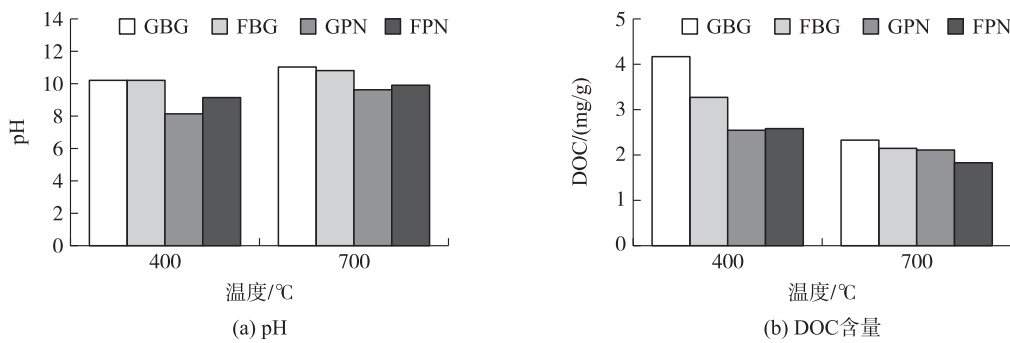


图 4 生物炭的 pH 值和 DOC 含量  
Fig. 4 pH and DOC content of biochar

### 2.6 生物炭中典型金属含量

如图 5 所示,生物炭的金属含量随热解温度的升高而增加. 这是由于在热解过程中,原料中的有机物逐渐分解和挥发,而金属的热稳定性高于有机物,大部分会保留在生物炭中<sup>[31-32]</sup>. BG 生物炭中的 Na 和 K 元素含量明显高于同温度下制备的 PN 生物炭;而 Mn 和 Ca 元素含量则低于后者. XRD 结果表明,400 °C

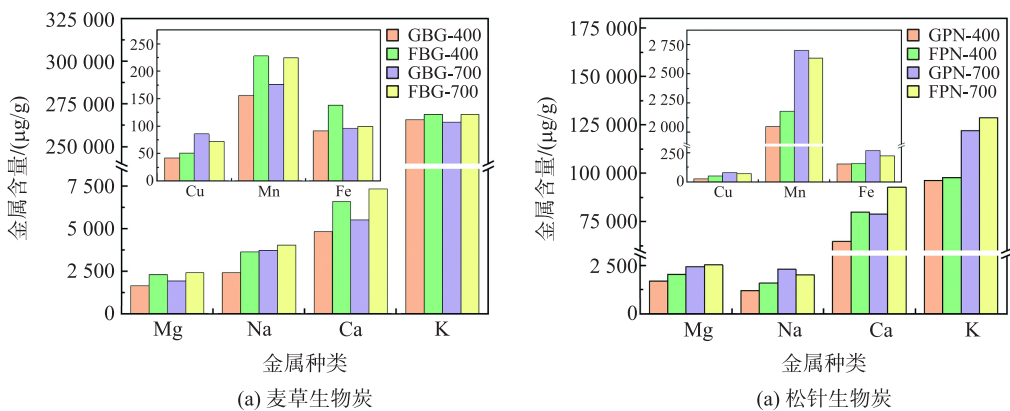


图 5 麦草生物炭和松针生物炭的金属含量

Fig. 5 Metal contents of barley grass biochar and pine needle biochar

和 700 °C 下的 BG 生物炭中皆形成了内源矿物 KCl, 700 °C 的 PN 生物炭中形成了内源矿物 CaCO<sub>3</sub>, 这与上述金属含量分析结果一致. 除 700 °C 的 PN 生物炭中的 Na 元素外, 冷冻干燥的生物炭中的金属含量均高于鼓风干燥法的生物炭样品.

## 2.7 生物炭稳定性分析

### 2.7.1 化学稳定性分析

本研究通过 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化后的碳损失量评估生物炭的抗氧化性, 结果表明, 随着热解温度由 400 °C 升高到 700 °C, 生物炭被 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化后的碳损失量显著减少. GBG、FBG、GPN 和 FPN 的碳损失量分别降低 22.62%、22.73%、19.87% 和 18.88%. 这是因为在较高热解温度下, 生物炭内部形成了更为稳定的芳香族碳结构, 从而增强了其抗氧化性能<sup>[33]</sup>. 生物炭的 FTIR 和元素分析结果也表明, 随着热解温度的升高, 生物炭中会产生更多的芳香族物质, 从而提高了生物炭的稳定性.

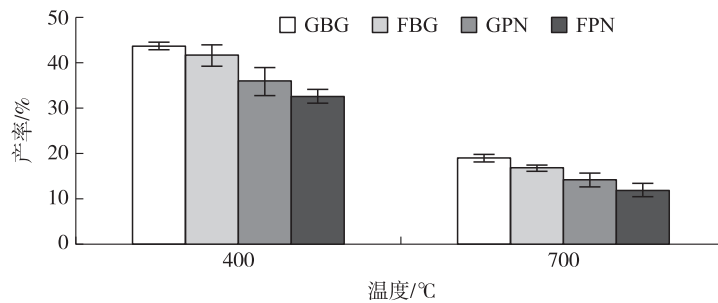


图 6 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化后的碳损失量

Fig. 6 Carbon loss after oxidation of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

研究表明, 在相同热解温度下, 冷冻干燥法制备的生物炭展现出比鼓风干燥法更好的抗氧化性能, 这可能与含氧官能团的保留有关. 江萍<sup>[34]</sup>的研究证实, 真空冷冻干燥技术能保留柑橘幼果中的功能性成分并增强其提取液的抗氧化性, 且这种抗氧化能力与提取液中总酚和黄酮类物质(富含羟基官能团)含量显著正相关. 结合 2.2 节的研究结果, 冷冻干燥法能更有效地保留含氧官能团(如羟基), 据此推测这些官能团在生物炭抗氧化中可能发挥着关键作用. 此外, Meng 等<sup>[11]</sup>通过 FTIR 分析发现, 冷冻干燥预处理会显著改变生物质的结构特征, 进而影响其化学性质. 因此干燥方式对生物炭的抗氧化性能有显著影响.

### 2.7.2 热稳定性分析

根据 DTG 曲线(图 7)可以看出, 随着热解温度的升高, 生物炭的失重速率逐渐减小. 除 700 °C 制备的 PN 生物炭外, 冷冻干燥预处理得到的生物炭的失重速率低于鼓风干燥得到的生物炭. 表明冷冻干燥预处理可能提高生物炭的热稳定性. TG 曲线显示, BG 和 PN 生物炭的热解过程可分为三个阶段. 0~200 °C 范围内, 生物炭中的吸附水和间隙水逐渐蒸发; 200~800 °C 范围内, 半纤维素、纤维素和木质素开始分解并形成了热稳定性更高的官能团; 800~995 °C 范围内, 木质素等热稳定有机物质进一步降解<sup>[24]</sup>. 热解温度升

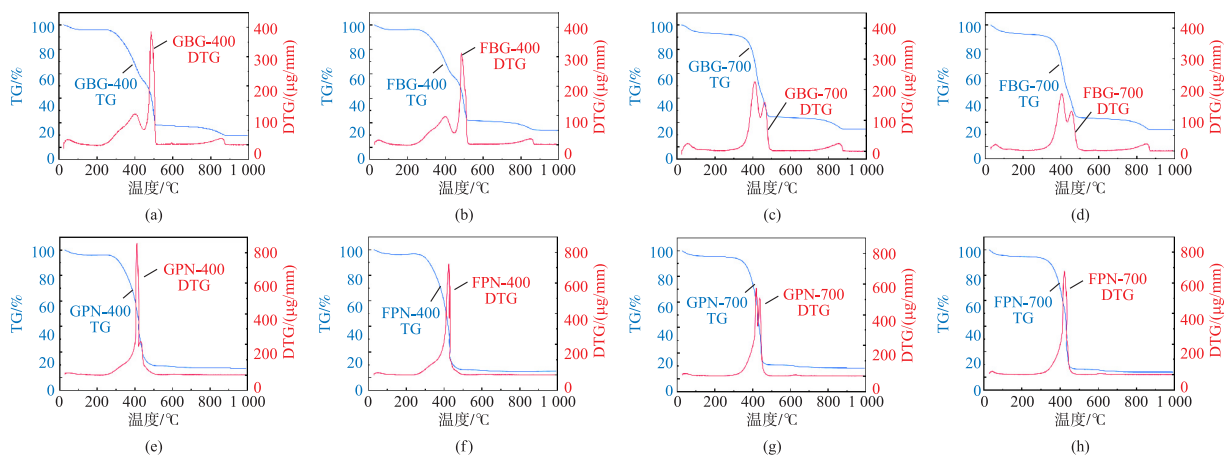


图 7 生物炭热重分析图

Fig. 7 Biochar thermogravimetric analysis chart

高, GPN 生物炭的失重量百分比减少 1.07%, 而 GBG 和 FBG 生物炭分别减少 5.03% 和 0.09%。这些数据表明, 热解温度的升高适当提高了 BG 和 PN 生物炭的热稳定性。同条件制备的 BG 生物炭的失重百分比显著低于 PN 生物炭, 显示 BG 生物炭具有更好的热稳定性。

### 3 结论

本研究选用大麦草和松针为原料, 通过鼓风和冷冻干燥后热解制备生物炭, 分析其理化性质及稳定性。结果表明, 当热解温度由 400 °C 升至 700 °C 时, BG 和 PN 生物炭产率下降 8.39%~9.30%, C 含量增加 1.65%~10.73%, H/C 比下降 0.03~0.04。表面官能团减少, 灰分含量增加, DOC 含量降低, 表明碳化程度和芳香性增强。相较于鼓风干燥, 冷冻干燥制备的生物炭产率降低(降低 0.55%~2.06%), DOC 含量减少, 同时金属(Ca、K 和 Mg)含量与化学稳定性更高。PN 生物炭因木质素含量高, 表现出更高的碳保留率(产率增加 1.77%~3.28%)和 C 含量(提升 6.72%~15.87%), 其化学稳定性较 BG 生物炭提高。而 BG 生物炭灰分含量增加 5.21%~13.61%, 热稳定性更强。本研究将为生物炭制备和前处理方法选择提供参考和技术支撑。

#### [参考文献]

- [1] LUBWAMA M, YIGA V A, MUHAIRWE F, et al. Physical and combustion properties of agricultural residue bio-char bio-composite briquettes as sustainable domestic energy sources[J]. *Renewable energy*, 2020, 148:1002-1016.
- [2] 牛一帆, 王盼, 高鹏, 等. 功能性生物炭的制备及其去除水中污染物的应用研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(2):118-127, 150.
- [3] USMAN A R A, ABDULJABBAR A, VITHANAGE M, et al. Biochar production from date palm waste: charring temperature induced changes in composition and surface chemistry[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, 115:392-400.
- [4] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(3):287-295.
- [5] 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.
- [6] AMERI B, HANINI S, BOUMAHDI M. Influence of drying methods on the thermodynamic parameters, effective moisture diffusion and drying rate of wastewater sewage sludge[J]. *Renewable energy*, 2020, 147:1107-1119.
- [7] 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.
- [8] WINDEATT J H, ROSS A B, WILLIAMS P T, et al. Characteristics of biochars from crop residues: potential for carbon sequestration and soil amendment[J]. *Journal of environmental management*, 2014, 146(15):189-197.
- [9] FIDEL R B, LAIRD D A, THOMPSON M L, et al. Characterization and quantification of biochar alkalinity[J]. *Chemosphere*, 2017, 167:367-373.
- [10] CROSS A, SOHI S P. A method for screening the relative long-term stability of biochar[J]. *Global change biology bioenergy*, 2013, 5(2):215-220.
- [11] MENG F, WANG D. Effects of vacuum freeze drying pretreatment on biomass and biochar properties[J]. *Renewable energy*, 2020, 155:1-9.
- [12] MIKNIS F P, NETZEL D A, TURNER T F, et al. Effect of different drying methods on coal structure and reactivity toward liquefaction[J]. *Energy fuels*, 1996, 10:631-640.
- [13] RAGO Y P, SURROOP D, MOHEE R. Assessing the potential of biofuel (biochar) production from food wastes through thermal treatment[J]. *Bioresource technology*, 2018, 248:258-264.
- [14] MA Y, WU X, ZHANG Q, et al. Saudi journal of biological sciences key composition optimization of meat processed protein source by vacuum freeze-drying technology[J]. *Saudi journal of biological sciences*, 2018, 25:724-732.
- [15] AGRAFIOTI E, BOURAS G, KALDERIS D, et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of analytical & applied pyrolysis*, 2013, 101(5):72-78.
- [16] 黄辉. 富含重金属生物炭的环境风险及潜在应用探讨[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2017.
- [17] 顾博文, 曹心德, 赵玲, 等. 生物质内源矿物对热解过程及生物炭稳定性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3):591-597.
- [18] LI F, CAO X, ZHAO L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability, and properties[J].

- Environmental science & technology,2014,48(19):11211–11217.
- [19] XU Y, CHEN B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis[J]. Bioresource technology,2013,146:485–493.
- [20] LENG L, HUANG H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability[J]. Bioresource technology,2018,270:627–642.
- [21] 郑庆福,王永和,孙月光,等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的 FTIR 研究[J]. 光谱与光谱分析,2014,34(4):962–966.
- [22] 李飞跃,陶进国,汪建飞,等. 不同温度下制备花生壳生物炭的结构性质差异[J]. 环境工程学报,2017,11(6):3726–3730.
- [23] GUNASEKARA A S, SIMPSON M J, XING B. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids[J]. Environmental science & technology,2003,37(5):852–858.
- [24] 李刘军,赵保卫,刘辉,等. 热解温度对玉米秸秆生物炭稳定性的影响[J]. 江苏农业科学,2020,48(9):258–262.
- [25] SHINOGI Y, KANRI Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products[J]. Bioresource technology,2003,90(3):241–247.
- [26] TOMCZYK A, SOKOŁOWSKA Z, BOGUTA P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects[J]. Reviews in environmental science and bio/technology,2020,19:191–215.
- [27] 张兴梅,王鑫宇,李思锦. 落叶松不同器官化学组分及其生物炭理化性质研究[J]. 林业与生态科学,2023,38(4):391–398.
- [28] WANG Y, HU Y, ZHAO X, et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times[J]. Energy & fuels,2013,27(10):5890–5899.
- [29] YUAN J H, XU R K, ZHANG H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresource technology,2011,102(3):3488–3497.
- [30] LIN Y, MUNROE P, JOSEPH S, et al. Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars[J]. Chemosphere,2012,87(2):151–157.
- [31] WANG Z, WANG J, XIE L, et al. Influence of the addition of cotton stalk during co-pyrolysis with sewage sludge on the properties, surface characteristics, and ecological risks of biochars[J]. Journal of thermal science,2019,28(4):755–762.
- [32] VAN WESENBEECK S, PRINS W, RONSSE F, et al. Sewage sludge carbonization for biochar applications. Fate of heavy metals[J]. Energy & fuels,2014,28(8):5318–5326.
- [33] WEI L, LI J, XUE M, et al. Adsorption behaviors of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: sorption properties and mechanisms[J]. Bioresource technology,2019,291:121868.
- [34] 江萍. 柑橘幼果中主要功能性成分分析及抗氧化作用的研究[D]. 杭州:浙江大学,2008.

[责任编辑:杜忆忱]