不同生物质原料水热生物炭特性的研究

孙克静1,张海荣1,唐景春1,2,3*

(1.南开大学环境科学与工程学院,天津 300071;2.环境污染过程与基准教育部重点实验室,天津 300071;3.天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室,天津 300071)

摘 要:以木屑、小麦秸秆和玉米秸秆为原料,采用水热法制备生物炭,研究不同生物质水热生物炭特性,分析了水热生物炭的产率、元素组成、表面特性、多环芳烃含量及表面官能团的变化。结果表明:以木屑为原料制备的水热生物炭产率最高(54.66%),C含量(52.59%)较水热小麦和玉米秸秆生物炭(分别为43.73%和43.93%)高,但O含量(41.56%)明显低于水热小麦和玉米秸秆生物炭(分别为49.94%和50.95%)。扫描电镜显示水热木屑生物炭表面光滑,孔状结构较多且排列整齐,水热小麦生物炭表面粗糙孔隙较少,而水热玉米生物炭孔隙结构不明显。傅里叶红外光谱分析显示原料经水热炭化后官能团种类差异不大,但相对含量发生了变化:水热小麦和玉米秸秆生物炭有机官能团含量相对增加,而无机矿物(如SiO₂)含量略有减少;水热木屑生物炭有机官能团和无机 矿物的含量均明显增加。采用气质联用仪(GC-MS)分析水热生物炭多环芳烃含量,结果表明三种水热生物炭总多环芳烃含量依次为水热小麦秸秆生物炭>水热木屑生物炭>水热玉米秸秆生物炭,并以菲和萘为主。

关键词:木屑;小麦秸秆;玉米秸秆;水热生物炭;特性

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)11-2260-06 doi:10.11654/jaes.2014.11.027

Properties of Hydrochars from Different Sources of Biomass Feedstock

SUN Ke-jing¹, ZHANG Hai-rong¹, TANG Jing-chun^{1,2,3*}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2.Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria (Ministry of Education), Tianjin 300071, China; 3.Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Tianjin 300071, China)

Abstract: Hydrothermal carbonization is a thermochemical process converting biomass into a coal-like material called hydrochar under biomass/water suspension conditions. Three hydrochars were prepared by hydrothermal carbonization (HTC) from three different feedstock sources of sawdust(SD), wheat straw(WS) and corn stalk(CS). Their characteristics including outputs, elemental contents, surface properties, PAHs concentrations and surface functional groups were investigated. Results showed that hydrochar from SD(H-SD) had the highest outputs(54.66%), and C content(52.59%), while O content was the lowest(41.56%). The SEM results showed that H-SD had smooth surface and neatly-arranged porous structure, whereas WS hydrochar(H-WS) was platy particles with rough surface while CS hydrochar(H-CS) did not have obvious pore structure. Hydrothermal carbonization did not change the types of functional groups but increased the contents of organic functional groups while decreased mineral components(such as SiO₂) in H-WS. However, both organic functional groups and mineral components significantly increased in H-SD. The PAHs concentrations of hydrochars were in order:H-WS>H-SD>H-CS, with phenanthrene and naphthalene being major components.

Keywords: sawdust; wheat straw; corn stalk; hydrochar; property

农作物秸秆、稻壳和木屑等农林生物质废弃物量 大源广,占生物质能资源总量的60%,是当今世界仅

- 作者简介:孙克静(1989—),女,硕士研究生,主要研究生物质废弃物 处理及能源化技术。E-mail:kejingsun0919@126.com
- * 通信作者: 唐景春 E-mail: tangjch@nankai.edu.cn

次于煤炭、石油、天然气的第四大能源^[1-2]。全世界每年 农作物秸秆产量多达 40 亿 t,传统的焚烧处理方式不 仅浪费了资源,还会污染环境,因此急需开发清洁高 效的农林废弃物资源化利用技术。

水热炭化(Hydrothermal carbonization,HTC)起源 于 20 世纪初用于研究自然煤化的机制,是一种将有 机原料转化成生物炭的热化学过程,典型的反应条件 是高温(180~250 ℃)、高压(2~10 MPa)以及水溶液存

收稿日期:2014-05-12

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31270544);国家高技术研究 发展计划(863)重大项目(2013AA06A205);教育部博士点 基金项目(博导类)(20120031110015)

2014年11月 孙克静,等:不同生物质原料水热生物炭特性的研究

在¹³。水热炭化也称为湿法,是一种使生物质性能显著 增强的预处理工艺^[4-6]。与热解生物炭相比,水热生物 炭炭产率较高,进而产生较高的总能量,但炭化率较 低,芳香结构较少且生物稳定性差^[7]。因此,通过水热 炭化技术利用农林废弃物生产生物炭,对于缓解资源 浪费和解决环境污染等问题有着巨大的潜力。

近几年,国内外开展了对生物质的水热炭化研究,采用的原材料有青贮玉米(Corn silage)、家禽粪便 (Poultry manure)、干稻草(Dry straw)等农业废弃物^[8-9] 及柳枝、松木屑和杉树枝等森林废弃物^[10-12]。水热炭化 作为一种将生物质转化成多种多样生物产品的技术, 应用十分广泛:作为一种煤替代品的固体燃料^[13-14]、 液体燃料或生物油^[15];作为土壤调理剂提高土壤肥力 和作物产量^[16-18];作为铀、铜以及镉污染水体的廉价 吸附剂^[11,17]及作为纳米结构碳材料^[19-20]或增加燃料利 用率的碳材料^[7]。

目前,多数研究主要集中在温度和反应时间对水 热炭化的影响,忽略了生物质种类对水热法制备生物 炭的重要作用。本研究以小麦秸秆、玉米秸秆和木屑 为原料,比较不同原料在相同条件下(200℃,20h)水 热法制备生物炭的特性差异,为水热生物炭的应用提 供理论依据。

材料与方法

1.1 材料

原材料分别为木屑、小麦秸秆和玉米秸秆,取自 山东省潍坊市近郊,经过自然风干后,在粉碎机中粉 碎 2 min。过 50 目筛,筛下样品置于干燥器内备用。

1.2 生物炭的制备方法

水热法制备生物炭的具体操作步骤如下^[21]:称取 5g原材料(分别为木屑、小麦秸秆和玉米秸秆,对应 标记为 SD、WS、CS),与 60 mL 水混合并置于 100 mL 反应釜内,密封;在 200 ℃恒温下反应 20 h。冷却至室 温后取出固相产物,用蒸馏水洗涤至中性,在 105 ℃ 下干燥 12 h。研磨,过 100 目筛得到三种水热生物炭, 对应标记为 H-SD、H-WS 和 H-CS。

1.3 分析方法

1.3.1 产率、元素组成及热值分析

水热生物炭产率=(固相产物质量/原材料质量)× 100%

称取 500 mg 水热生物炭于坩埚中,敞口置于马 弗炉中 750 ℃灼烧 6 h,根据灼烧前后质量平衡计算 得到灰分含量^[22]。利用 CHN 元素分析仪(EA3000,北 京利曼科技有限公司)测定水热生物炭样品中 C、H、 N 三种元素的质量分数,通过差量法计算得到 O 元素 的质量分数。平行测定 3 次。

热值根据杜隆公式计算¹⁹:

热值(MJ·kg⁻¹)=0.338 3C+1.442(H-O/8),

其中,C、H和O分别为碳、氢和氧在水热生物炭中的百分含量。

1.3.2 扫描电镜(SEM)分析

取适量原材料和水热生物炭样品分散于含有导电胶的铜柱表面,对样品表面进行喷金处理,然后用扫描电镜(SEM)(S-3500N,日立公司,日本)进行表面形貌分析。

1.3.3 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

采用溴化钾粉末压片法,取适量生物质原料或水 热生物炭粉末与 KBr 充分研磨,用气压式压片机制备 成厚度为 1 cm 左右的透明薄片,利用傅里叶红外光 谱仪(FTS6000,Bio-rad 公司,美国)进行分析。扫描范 围 400~4000 cm⁻¹,分辨率 8.0 cm⁻¹,扫描 32 次累加^[23]。 1.3.4 多环芳烃(PAHs)的测定

以二氯甲烷为溶剂,通过索氏提取法提取水热生物炭样品中的总石油烃,然后采用混合硅胶层析柱净化得到 PAHs,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)(Polaris Q,Thermo Finngan,美国)测定水热生物炭中PAHs的含量。

16 种 PAHs 通过装有 Thermol Thermo Scientific TRACE TR-5MS 的气相柱子(30 m×0.25 mm,0.25 μm 膜 厚度), 氦载气流速保持在 1 mL·min⁻¹。温度程序如下: 100℃保持 1 min, 以 5℃·min⁻¹ 的速度上升至 270℃保 持 4 min,随后以 3℃·min⁻¹ 的速度上升至 310℃并保持 25 min²⁴。PAHs 混合物购买于 AccuStandards Inc.。

2 结果与讨论

2.1 固相产物的元素、产率及热值分析

不同材料的水热生物炭产率和元素组成见表 1, 结果表明:H-SD 产率最高(54.66%),而 H-WS 和 H-CS 较低,二者之间差异不大。黄玉莹等¹⁹对稻草的水 热炭化研究表明,生物质的水热炭化过程除产生固 相产物(水热生物炭)外,还可形成气相产物(主要是 CO₂)和液相产物(葡萄糖和乙酸)。因此,生物质的水 热炭化不仅可以缓解生物质资源浪费问题,还能提 高水热炭化过程的经济效益。H-SD 的热值为 17.38 MJ·kg⁻¹,明显高于其他两种水热生物炭。有研究表 明,水热炭化是一个放热过程,通过脱水和脱羰作用 增加 C 的百分比而降低 H 和 O 在原料中的含量进 而得到更高的热值^[25]。与热值相对应,H-SD 的 C 含量(52.59%)明显高于 H-WS 和 H-CS(分别为 43.73%、43.93%),但 O 含量(41.56%)较低。三种水热 生物炭中 N 含量均较低(<0.30%),可能由于炭化温 度低所致^[9,26]。原子比 O/C 和 H/C 可以分别表征水热 生物炭的亲水性和芳香性^[27],二者越高分别表示亲水 性越强和芳香性越低。因此,从表 1 中 O/C 和 H/C 的 大小可知:这三种水热生物炭的亲水性从大到小依次 为 H-CS≈H-WS>H-SD,而芳香性从强到弱依次为 H-WS>H-CS>H-SD。

2.2 水热生物炭的扫描电镜分析

原料以及水热生物炭样品的扫描电镜图见图 1。 对同一种材料而言,原材料经水热炭化处理后表面孔 隙结构发生变化。由图 1(a)、图 1(b)可以看出,木屑 的孔状结构较小,而水热木屑生物炭表面较为光滑, 且有很多孔状结构,利于吸附;由图 1(d)、图 1(e)可 以看出,玉米秸秆表面光滑,孔状结构较少,而水热玉 米秸秆生物炭表面结构破坏作用明显,较为粗糙;从 图 1(g)、图 1(h)可以看出,小麦秸秆表面光滑无明显 孔状结构,水热小麦秸秆生物炭表面粗糙但孔状结构 农业环境科学学报 第 33 卷第 11 期

表 1 原料经水热炭化处理后的生物炭性能(干燥基) Table 1 Properties of hydrochars from different sources of feedstock

| 性能 | 水热木屑生物炭 | 水热小麦秸秆 | 水热玉米秸秆 |
|------------------------|-----------|-----------------|-----------------|
| | H–SD | 生物炭 H-WS | 生物炭 H-CS |
| 产率/% | 54.66±2 | 47.10±1 | 48.45±0.8 |
| 热值/MJ·kg ⁻¹ | 17.38±1 | 9.68±0.9 | 11.10±0.6 |
| 灰分/% | 0.94±0.2 | 3.63 ± 0.06 | 1.36 ± 0.04 |
| C百分含量/% | 52.59±1 | 43.73±1 | 43.93±0.8 |
| H百分含量/% | 4.91±0.4 | 2.70±0.2 | 3.76±0.1 |
| 0百分含量/% | 41.56±1 | 49.94±1 | 50.95±0.9 |
| 原子比 H/C | 1.12±0.08 | 0.74 ± 0.04 | 1.03 ± 0.01 |
| 原子比 0/C | 0.59±0.03 | 0.86 ± 0.05 | 0.87±0.03 |

明显。

针对三种不同生物质制备的水热生物炭,从扫描 电镜图中也能分辨出各种材料的表面形貌差异。在放 大 500 倍的状态下,从图 1(b)、图 1(c)、图 1(f)可以 看出,水热木屑生物炭表面孔状结构相对规则,且孔 隙较多;而水热玉米和小麦秸秆生物炭多为杆状或块 状,孔状结构不明显。提高秸秆类水热生物炭的放大 倍数后,从图 1(e)、图 1(h)可以看出,水热玉米秸秆 生物炭表面孔道不明显,而水热小麦秸秆生物炭表面



SD、CS、WS 分别为木屑、玉米秸秆、小麦秸秆的原料;H-SD、H-CS、H-WS 分别为木屑、玉米秸秆、小麦秸秆的水热生物炭。下同 图 1 三种原料及其水热生物炭样品扫描电镜图 Figure 1 SEM images of three feedstock materials and their hydrochars

较为粗糙且有明显的孔状结构。

2.3 FT-IR 分析

三种生物质(木屑、小麦秸秆、玉米秸秆)及水热 生物炭样品的红外光谱见图 2。对于原料而言,3342 cm⁻¹处的强宽峰为大量羟基和少量氨基的伸缩振动 吸收峰,2917 cm⁻¹处的峰为脂肪性 CH₂、CH₃的不对 称伸缩振动峰,1735 cm⁻¹处吸收峰主要是羧酸的 C= O伸缩振动峰^[28],而 1060、900 cm⁻¹处的吸收峰对应 Si-O-Si 振动吸收^[29]。由于原材料组分复杂,其红外吸收 光谱对应的吸收位置较为丰富,且峰的兼并现象也较 为严重。三种生物质主要吸收峰位置相近,但化学官 能团的相对含量存在一定差异,有机官能团(如-OH、 CH₂、羧酸 C=O 等)和无机官能团 Si-O-Si 的吸收峰 强度从大到小依次为 CS>WS>SD。

对比原材料的红外谱图,水热生物炭主要吸收峰 位置变化不大,强度变化较明显,说明水热炭化处理 前后,生物炭化学官能团的种类与原材料一致,但相 对含量发生了变化。与原材料比较,H-SD 在 3339、 2924、1703、1604 cm⁻¹ 处的有机碳组分吸收峰和 1060、900 cm⁻¹ 处的 Si-O-Si 吸收峰明显增强;H-WS 和 H-CS 在 3339、2924 cm⁻¹ 处的-OH 和脂肪性 CH₂、 CH₃ 吸收峰略微增强,1703、1604 cm⁻¹ 处的有机碳组 分吸收峰明显增强,但 Si-O-Si 的吸收峰在 1060 cm⁻¹ 处相对减弱,在 900 cm⁻¹ 处增强。以上结果表明,水热 生物炭中有机碳组分含量和含氧官能团数量增加;水 热木屑生物炭中无机矿物 SiO₂ 增加,而在秸秆类水 热生物炭中则相对减少。

2.4 PAHs 的 GC-MS 分析

水热生物炭中 16 种多环芳烃含量如表 2 所示。 不同生物质制备的水热生物炭总 PAHs 含量不同, H-WS 中含量最高(3.29 µg·g⁻¹),H-SD 和 H-CS 分别 为 2.45、2.02 µg·g⁻¹。此外,三种水热生物炭中 PAHs 组成也存在一定差异:从 H-WS 和 H-CS 中提取的 PAHs 以菲为主,而 H-SD 中以萘为主,菲次之。

生物炭中含有的 PAHs 对人体健康和环境是一种潜在的危险,三种水热生物炭中单种可提取态致 癌、致突变和致畸性 PAHs(苯并[a]蒽、菌、苯并[a]芘、 苯并[g,h,i]芘)的浓度范围是 0.09~0.17 μg·g⁻¹,H-WS 中含量最高,为 0.17 μg·g⁻¹,较之前报道的热解木屑



Figure 2 FTIR spectrum of sawdust, wheat straw and corn stalk and their hydrochars(a:feedstock,b:hydrochars)

表 2 气相色谱-质谱法测定的生物炭 PAHs 浓度(ng·g⁻¹)

Table 2 Concentrations of PAHs in hydrochars as identified by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (ng*g⁻¹)

| 化合物名称 | 水热小麦秸秆生物炭 H-WS | 水热玉米秸秆生物炭 H-CS | 水热木屑生物炭 H-SD |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 萘 Nap | 693.72±17.78 | 361.56±39.35 | 795.18±63.98 |
| 苊 Acy | 33.72±2.43 | 32.68±2.81 | 31.03±4.88 |
| 二氢苊 Ace | 75.50±5.97 | 55.08±4.76 | 86.83±14.53 |
| 芴 Flo | 225.96±18.32 | 130.44±26.90 | 333.67±72.86 |
| 菲 Phe | 1 118.65±77.41 | 665.46±96.19 | 713.95±28.82 |
| 蒽 Ant | 56.80±4.71 | 51.55±6.95 | 55.60±13.07 |
| 荧蒽 Flu | 472.49±22.62 | 288.15±31.86 | 171.83±9.48 |
| 芘 Pyr | 345.25±11.64 | 227.28±9.15 | 112.31±2.82 |
| 苯并[a]蒽 BaA | 43.81±4.54 | 33.11±4.33 | 30.20±8.34 |
| 䓛 Chr | 75.85±11.04 | 52.48±6.64 | 38.24±3.27 |
| 苯并[b]荧蒽 BbF | 78.70±13.46 | 56.21±5.17 | 40.44±5.76 |
| 苯并[k]荧蒽 BkF | 3.71±0.17 | 11.63±1.05 | 8.27±0.53 |
| 苯并[a]芘 BaP | 30.73±4.94 | 15.99±1.23 | 11.78±3.78 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 InP | 15.97±2.69 | 16.03±3.33 | 9.31±1.38 |
| 二苯并[a,h]蔥 DBA | 5.92±1.78 | 1.80 ± 0.50 | 2.39±0.89 |
| 苯并[g,h,i]芘 BgP | 15.79±1.37 | 16.45±2.33 | 8.92±1.42 |
| 总 PAHs | 3 292.57±123.21 | 2 015.91±160.37 | 2 449.96±93.75 |

和稻草生物炭浓度($0.07 \ \mu g \cdot g^{-1} \ \pi \ 0.12 \ \mu g \cdot g^{-1}$)高,但 在同一范围内,明显低于柴油烟尘和城市烟尘中的浓 度($29 \ \mu g \cdot g^{-1}$)^[30]。

尽管生物炭对 PAHs 有很强的吸附能力^[31-32],但 一旦进入土壤或沉积物中就会被氧化^[33]。Hockaday 等^[34] 证明炭衍生物替代 PAHs 通过土壤传输到淡水 系统。因此,随着时间推移如何通过物理、化学风化过 程或微生物降解改变生物炭对 PAHs 的吸附能力还 有待进一步研究。

3 结论

(1)以木屑为原料制备的水热生物炭产率最高 (54.66%);元素组成分析显示,水热木屑生物炭中碳 元素含量(52.59%)较水热小麦和玉米秸秆生物炭(分 别为43.73%和43.93%)高,但氧元素含量(41.56%) 明显低于水热小麦和玉米秸秆生物炭(分别为49.94% 和50.95%),原子比 O/C 最低(0.59),表明木屑经水 热炭化过程有机组分碳含量相对丰富,含氧官能团相 对较少。

(2)扫描电镜结果显示水热木屑生物炭表面光滑 且多孔状结构,水热小麦生物炭表面粗糙孔隙较少, 而水热玉米生物炭孔隙结构不明显。这表明水热木屑 生物炭更有利于作为吸附剂。

(3)傅里叶红外分析表明,原料经水热炭化处理 后化学官能团种类变化不明显,但相对含量发生了变 化:秸秆类生物质经水热炭化后有机官能团含量相对 增加,而无机矿物(如 SiO₂)含量略有减少;木屑经水 热炭化后有机官能团和无机矿物的含量均显著增加。

(4)利用 GC-MS 测定水热生物炭 PAHs 含量,结 果表明三种水热生物炭中总多环芳烃含量依次为水 热小麦秸秆生物炭>水热木屑生物炭>水热玉米秸秆 生物炭,其中秸秆类水热生物炭中以菲为主,而水热 木屑生物炭以萘为主。

参考文献:

[1] 毕于运,高春雨,王亚静,等.中国秸秆资源数量估算[J].农业工程学报,2009,25(12):211-217.

BI Yu-yun, GAO Chun-yu, WANG Ya-jing, et al. Estimation of straw resources in China[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(12):211-217.

[2] 何咏涛. 利用农林废弃物联产生物油和生物炭[D]. 杭州:浙江工业 大学, 2012:1-4.

HE Yong-tao. Co-production of activated carbon and bio-oil from agricultural and forestry residues[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2012:1-4.

- [3] Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19):9255–9260.
- [4] Acharjee T C, Coronella C J, Vasquez V R. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7):4849–4854.
- [5] Kobayashi N, Okada N, Hirakawa A, et al. Characteristics of solid residues obtained from hot-compressed-water treatment of woody

biomass[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 48 (1):373-379.

- [6] Yan W, Acharjee T C, Coronella C J, et al. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2009, 28(3):435–440.
- [7] Libra J A. Ro K S, Kammann C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. *Biofuels*, 2011, 2(1):71–106.
- [8] Oliveira I, Blöhse D, Ramke H G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142:138–146.
- [9] 黄玉莹, 袁兴中, 李 辉, 等. 稻草的水热碳化研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5):1963-1968.

HUANG Yu-ying, YUAN Xing-zhong, LI Hui, et al. Study on hydrothermal carbonization of rice straw[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(5):1963–1968.

- [10] Xiao L P, Shi Z J, Xu F, et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118:619–623.
- [11] Regmi P, Garcia Moscoso J L, Kumar S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process[J]. *Journal of Environmental Man*agement, 2012, 109:61–69.
- [12] Toufiq Reza M, Yan W, Helal Uddin M, et al. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 139:161-169.
- [13] Parshetti G K, Kent Hoekman S, Balasubramanian R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135:683–689.
- [14] Titirici M M, Thomas A, Antonietti M. Back in the black Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?[J]. *New Journal of Chemistry*, 2007, 31(6):787– 789.
- [15] Hoekman S K, Broch A, Robbins C. Hydrothermal carbonization(HTC) of lignocellulosic biomass[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(4):1802– 1810.
- [16] Du Z, Hu B, Shi A, et al. Cultivation of a microalga *Chlorella vulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 126:354–357.
- [17] Kumar S, Loganathan V A, Gupta R B, et al. An assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2504–2512.
- [18] Rillig M C, Wagner M, Salem M, et al. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza[J]. *Applied Soil Ecology*, 2010, 45(3):238–242.
- [19] Inagaki M, Park K C, Endo M. Carbonization under pressure[J]. New Carbon Materials, 2010, 25(6):409–420.
- [20] Cui X, Antonietti M, Yu S H. Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates[J]. *Small*, 2006, 2(6):756–759.
- [21] Sun K, Ro K, Guo M, et al. Sorption of bisphenol A, 17α-ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10):5757-5763.

- [22] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机 污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1):9-19.
 CHEN Zai-ming, CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1):9-19.
- [23] 陈再明,方 远, 徐义亮,等. 水稻秸秆生物碳对重金属 Pb²⁺的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4):769-776.
 CHEN Zai-ming, FANG Yuan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of Pb²⁺ by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(4):769-776.
- [24] Keiluweit M, Kleber M, Sparrow M A, et al. Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: Influence of pyrolysis temperature and feedstock[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (17):9333-9341.
- [25] Levine R B, Pinnarat T, Savage P E. Biodiesel production from wet algal biomass through in situ lipid hydrolysis and supercritical transesterification[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(9):5235–5243.
- [26] 张千丰, 孟 军, 刘居东, 等. 热解温度和时间对三种作物残体生物炭 pH 值及碳氮含量的影响[J]. 生态学杂志, 2013, 32(9):2347-2353.

ZHANG Qian-feng, MENG Jun, LIU Ju-dong, et al. Effects of pyrolysis temperature and duration time on pH, carbon and nitrogen contents of biochars produced from three crop residues[J]. *ChineseJournal of Ecol*ogy, 2013, 32(9):2347–2353.

- [27] Chen B, Johnson E J, Chefetz B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16):6138–6146.
- [28] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z, et al. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51(5):464– 472.
- [29] Yang H, Xu R, Xue X, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2):690–698.
- [30] Fernandes M B, Brooks P. Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(5):447–458.
- [31] Chen B, Yuan M. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1):62–71.
- [32]何 娇, 孔火良, 韩 进, 等. 秸秆生物质环境材料的制备及对水中 多环芳烃的处理性能[J]. 环境科学, 2011, 32(1):135-139.
 HE Jiao, KONG Huo-liang, HAN Jin, et al. Preparation method of stalk environmental biomaterial and its sorption ability for polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(1): 135-139.
- [33] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon(biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1295–1301.
- [34] Hockaday W C, Grannas A M, Kim S, et al. The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(14): 3432-3445.