



微波生物炭制备影响因素及其环境应用进展

王 林^{1,2,3}, 陈杨武^{2,3}, 周后珍^{2,3}, 谭周亮^{2,3}, 王 欢¹

(1. 成都大学, 四川成都 610106;

2. 中国科学院环境与应用微生物重点实验室, 四川成都 610041;

3. 四川省环境微生物重点实验室, 四川成都 610041)

[摘要] 微波反应具有加热速率快、选择性加热、加热均匀等优势, 已成功用于制备微波生物炭。主要分析了原料组成、湿度、粒径、热解温度及时间、微波功率、微波吸收剂等因素对微波生物炭产量和质量的影响。在此基础上, 综述了微波生物炭在环境修复领域的应用研究进展, 结果表明微波生物炭是水中重金属离子、染料的优良吸附剂, 对改善土壤理化性质、促进植物生长等方面可起到重要作用。最后分析了目前研究中存在的不足及未来的发展方向。

[关键词] 微波生物炭; 热解; 环境修复

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0050-08

Research on effecting factors of microwave biochar preparation and its environmental application

WANG Lin^{1,2,3}, CHEN Yangwu^{2,3}, ZHOU Houzhen^{2,3}, TAN Zhouliang^{2,3}, WANG Huan¹

(1. Chengdu University, Chengdu 610106, China; 2. Key Laboratory of Environmental and Applied Microbiology, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

3. Environmental Microbiology Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610041, China)

Abstract: Microwave biochar has been successfully prepared based on the microwave reaction due to its advantages of fast heating rate, selective heating, uniform heating, etc. The effects of raw material composition, moisture, particle size, pyrolysis temperature, pyrolysis time, microwave power, microwave absorbent and other factors on the yield and quality of microwave biochar were mainly discussed. On this basis, the application of microwave biochar in environmental remediation was reviewed. The results showed that the microwave biochar was an excellent adsorbent for heavy metals and dyes, and also played an important role in improving soil properties and promoting plant growth. Finally, the shortcomings of the current research and the future development direction are analyzed.

Key words: microwave biochar; pyrolysis; environmental remediation

农林废弃物是我国主要的生物质资源之一, 其产量已超过 21 亿 t, 开发经济高效处理技术是实现废弃物资源化利用的重要方式。农林废弃物在缺氧或无氧条件下, 可通过热解产生轻质、多孔生物炭^[1-2]并用于环境修复, 实现产品多级化利用。生物炭制备方法较多, 其中传统慢速热解法主要依靠外部加热、炭化或气化, 利用对流及热传导机制传递能量, 该方法技术成熟、投资成本低, 但具有生产时间

长、加热效率低、加热不均匀等缺点。近年来微波快速热解制备生物炭成为了新的研究方向, 其利用介电加热原理使原料中的极性分子在高能量、强穿透性的微波作用下极化形成偶极子, 随微波交变电场的高频振荡, 互相摩擦碰撞产生高热, 将电磁能转换为热能并在原料内部不断累积, 形成由内到外的温度梯度, 从而利于挥发物扩散^[3], 因此微波热解具有加热速率快、选择性高等优势, 所制备的生物炭在比

[基金项目] 四川省重点研发计划(2019YFG0322); 中国科学院科技服务网络计划区域重点项目(KFJ-ST-S-QYZD-098); 成都市重点研发计划项目(2018YF-05-00451-SN)

表面积、微孔、中孔体积等方面质量更高^[1,4-6],通常被认为是低成本生产生物炭的有效技术之一^[7]。微波热解农林废弃物制备的生物炭由稳定的芳香族、单质碳、未反应的有机化合物、固体颗粒和极性组分如羟基、羧基和氨基等组成^[1],已成功应用于环境领域中的水体修复如重金属、染料、生活污水等处理,或土壤修复以提高土壤肥力、保水能力等,应用前景广阔。前人综述主要集中在传统生物炭制备影响因素、微波热解产生物油影响因素等方面,但在微波生物炭制备影响因素及其环境应用方面尚缺乏综合性报道。因此,笔者从生物质微波热解产生物炭影响因素及其环境应用等方面综述了微波生物炭的国内外研究进展,分析了当前研究存在的问题,并提出未来研究方向,以期对微波生物炭的制备及应用提供理论参考。

1 微波热解制备生物炭的影响因素

生物质的来源、特性及工艺参数决定微波热解生物炭产量和质量^[7],具体影响因素可分为原料组成、湿度、粒径、热解温度、热解时间、微波功率、微波吸收剂等。这些影响因素可不同程度改变生物质的热解速率、生物炭的孔径等,从而影响生物炭的产量和质量。

1.1 原料组成

微波热解制备生物炭的原料以木质纤维素生物质为主,不同木质纤维素生物质中纤维素、半纤维素、木质素的组成见表1。大量学者研究发现木质纤维素生物质主要由纤维素(31%~61.65%)、半纤维素(16.14%~31.37%)、木质素(14.46%~49%)等组成,且不同原料中各成分具有不同热解特征,对生物炭特性具有显著影响。总体而言,微波热解木质纤维素生物质制备生物炭可分为4个阶段:(1)低于120℃时,主要去除轻质挥发性成分及水分子;(2)220~315℃,半纤维素开始分解;(3)315~400℃,木质素和纤维素开始分解;(4)高于450℃,木质素完全分解^[8]。报道指出,木质素是影响生物炭产量和质量的关键因素,其热解制备生物炭的产量最高达65%,远高于纤维素和半纤维素,可能是因为纤维素和半纤维素热解主要释放挥发性物质以及产生以醛、酮、呋喃等为主要成分的生物油,而木质素具有高度芳香结构,热解主要产生高固定碳含量、高比表面积的生物炭^[9-12],在吸附污染物方面优势更加明显。因此,具有更高

木质素组分的生物质热解,其生物炭产量和质量可能更高。

表1 不同木质纤维素生物质中纤维素、半纤维素、木质素的组成

Table 1 Composition of cellulose, hemicellulose and lignin in different lignocellulosic biomass

原料类型	纤维素/%	半纤维素/%	木质素/%	生物炭产量/%	参考文献
水稻秸秆	42	20	26	19.62~54.65	[13]
玉米秸秆	48.3	31.37	14.46	14.28~24.22	[14]
玉米秸秆	37	27	18	28.01~29.26	[15]
杨木	53	27	19	25.24~30.69	[15]
油棕壳	31	20	49	41~65	[16]
棕榈壳	33.04	23.82	45.59	24.81~52.12	[17]
牧豆树	61.65	16.14	17.11	18.3~28.96	[18]

1.2 原料湿度

湿度是影响微波生物炭性能的另一重要因素。水分子是一种良好的微波吸收剂,湿度增加引起介质损耗角($\tan\delta$)升高,提高热解速率;同时温度也会影响湿度。当温度升高时(23~440℃),柳枝稷的 $\tan\delta$ 从0.064降至0.003,归因于温度升高(101~120℃)后导致水分蒸发及挥发性物质的释放(180℃)^[19],这将使得生物质的微波吸收能力减弱,即使微波功率不断增加,但最终热解温度仍可能低于200℃^[17],而低温不足以实现生物质原料完全炭化。响应面优化实验表明,随着湿度升高(3%~15%),生物炭产量呈先降低后增加的趋势(74.9%~85.7%)^[20],可能与高湿度下水分子蒸发后不能及时排出,参与了部分次级反应有关。A. N. ROLLINSON等^[21]对比了7%与17%湿度下制备的生物炭质量,结果发现前者的固定碳含量、比表面积、微孔容积、微孔面积等比后者分别提高了27%、60%、67%、62%,且灰分降低了45%,表明湿度是影响生物炭质量的关键因素。综合来看,7%~10%的湿度可能更有利于提高生物炭的产量和质量。

1.3 原料粒径

不同粒径对生物炭产量的影响见表2。通常,原料粒径越低,堆积密度越大,具有的表面积越大,理论上更有利于热传导,所制备的生物炭产量更高。Hui SHANG等^[22]利用微波热解木屑发现0.25~0.50 mm可产生质量分数为63.74%的生物炭,远高于大粒径,可能归因于提高粒径降低体积密度将导致电磁波分布不均匀,减少生物炭的产量。然而,大

多数研究均认为,微波能处理大范围的颗粒尺寸,对生物炭产量影响较小。Y. F. HUANG等^[23]研究发现粒径从0.85 mm降低至0.425 mm,加热速率和最终热解温度均会提升,200 W时热解温度提高了近69 °C,但生物炭产量仅降低了10%,这可能与太小的粒径(<0.25 mm)抑制原料颗粒内部的传热,导致热解效率降低有关^[18]。另有研究指出,当粒径<0.085 mm或>2 mm时,都需增加输出功率,才能在无金属氧化物和碳化硅之类的微波吸收剂的情况下进行热解^[24]。Lei ZHU等^[26]利用中心组合设计法考察了不同粒径、温度、时间范围内的微波玉米秸秆生物炭质量,发现每g碳总的碱性官能团为0.12~1.03 mmol,每g碳酸性官能团为0.27~1.70 mmol,而0.5~4 mm粒径对官能团的影响无显著性。因此,粒径可在一定程度上影响生物炭的产量,但对生物炭的质量影响有限。

表2 不同粒径对生物炭产量的影响

Table 2 Effects of different particle size on the yield of biochar				
原料类型	热解条件	粒径/mm	生物炭产量/%	参考文献
水稻秸秆	200 W	<0.425	30	[23]
		0.425~0.850	40	
	300 W	<0.425	25	
		0.425~0.850	27	
棕榈油纤维	500 W	<1	18.31	[26]
		1~3	22.13	
		4~6	29.57	
		7~9	38.21	
		10~12	45.24	
玉米秸秆	450 °C	0.5	10.97	[27]
		2.0	25.72	
	550 °C	0.5	17.10	
		2.0	18.43	
柳枝稷	600 °C	0.5	33	[28]
		2.0	41.7	
		4.0	48.8	
木屑	2 kW	0.25~0.50	63.74	[29]
		0.50~0.80	46.25	
		>0.80	45	

1.4 热解温度及热解时间

热解温度、热解时间同样会影响微波生物炭的产量、质量等。传统加热和微波加热相比,后者生物炭产量相对更低,可能是微波加热速率(51~70 °C/min)远高于传统加热速率(10~20 °C/min)^[30~31],其产生的CO₂和生物炭之间发生自气化反应,可进一步还原为CO降低产量,同时促进生物炭孔隙结构发展,提高比表面积^[32]。此外,热解温度通常影响生物炭固定碳

含量、pH、表面电荷、稳定性、挥发性成分和其他物理化学性质等。Gi FANG等^[33]研究发现,当温度从300 °C升至600 °C时,固定碳质量分数从48.83%增至70.64%,与脱羧基和脱氢作用有关,但温度进一步升高时,可能会引起微孔坍塌堵塞,导致比表面积降低。大量研究发现,生物炭中的芳香环结构随热解温度升高而增加,不稳定的非芳香环结构的含量降低,生成的生物炭极性、酸性官能团(如—COOH)和产率降低,但固定碳含量、pH、表面积增加。此外,热解时间对生物炭产量和质量的影响已被多位研究学者所证实,但具体影响机制不清。F. MOTASEMI等^[34]研究发现,短加热时间能产生高表面积。然而,Lei ZHU等^[26]将加热时间从10 min延长至15 min时,比表面积从9.1 m²/g增加到45 m²/g,孔径从0.009 cm³/g增加至0.021 cm³/g。类似的研究发现,时间延长了7 min,比表面积从40 m²/g上升至450 m²/g,而生物炭的平均孔径降低了近4倍^[35],表明热解时间并不是生物炭产量和质量的唯一决定因素。综上,考虑到经济可行性,并结合原料类型及性质,推荐制备微波生物炭的温度为450~700 °C,热解时间为7~15 min,在此范围内可获得生物炭产量与质量的平衡点。

1.5 微波功率

微波功率主要通过改变热解速率和最终热解温度引起生物炭产量和质量变化。通常,增加功率导致固体产量降低,可归因于微波热解过程中形成炭后自气化^[36]。其他研究发现,微波功率从400 W增至900 W,焦炭产率从28.04%降至16.57%^[26],与热解速率提升(5~141 °C/min)后导致固体残留物热值整体呈下降有关^[23],表明微波功率是影响生物炭产量的主要因素。另有研究发现微波功率对生物炭产量的影响存在最值,可能是由于样品分解完全、固体分解与再聚合形成炭状含碳材料之间达到动态平衡^[37]。然而,微波功率增加时,也可提高生物炭其他特性。当微波功率从300 W上升至500 W时,生物炭的比表面积、朗格缪尔表面积、中孔表面积分别为165.74~274.49、233.88~372.11、130.93~196.10 m²/g,其中比表面积增加了1.6倍^[23],表明高功率可提升总孔径和中孔含量,可视为理想吸附剂制备的有效手段。类似研究表明当微波功率继续增加至600 W时,可破坏管束结构,引起生物炭孔隙堵塞^[38]。因此,微波功率不断增加可降低生物炭产量,

但能一定程度提高质量。

1.6 微波吸收剂

微波吸收差时,辐射源的温度增加缓慢,可能不发生热解,可通过选择合适的微波吸收剂进行改善。微波吸收剂主要分为两类,一类是以金属型为主,包括金属、金属氧化物、金属氢氧化物,如Fe、Al、CuO、CaO、MgO、Fe₃O₄、NiO、NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、FeCl₃、ZnCl₂等可同时实现生物质的裂解和催化,有效提高产品质量;另一类是炭基微波吸收剂,如活性炭、石墨、焦炭、碳化硅等,可在低功率下提供高加热速率,更易于生物质混合均匀^[24,39]。研究发现,SiC可提高生物炭产量,同时NaOH和K₂CO₃会通过降低气体产率来提升固体产量^[8]。对比NaOH、NaCl、Na₂CO₃、Fe₂(SO₄)₃、H₃PO₄、Na₂SiO₃、TiO₂、HZSM-5、SiO₂、Al₂O₃等不同微波吸收剂制备干松树木屑微波生物炭的研究发现,只有TiO₂、H₃PO₄、Fe₂(SO₄)₃可能提高生物炭产量^[40]。KOH、李子核按质量比0.4:1浸渍24 h,700 W加热12 min,结果发现经过KOH活化之后的微波生物炭,展现出更好的孔径表面,其粗糙度和多孔性促进其吸收其他物质^[41]。其机理主要表现为KOH在400℃左右会形成K₂CO₃,并且在600℃左右完成分解。在微波活化期间(>600℃),在碳质结构存在下形成的K₂CO₃,分解成极不稳定的金属钾,可爆炸性地反应,扩大碳晶格并产生气孔,从而更有效地形成微孔。R. K. LIEW等^[42]以NaOH、KOH和NaOH+KOH为微波吸收剂,对比三者制备出的棕榈油壳生物炭特性。从吸收剂浓度来看,NaOH+KOH混合物浸渍比越低,生物炭产量越高,可能是高浸渍比会促进更多挥发性物质释放;氢氧化物过多时,生物炭中的羟基-芳香基键被破坏,导致含碳组分以CO₂、CH₄等方式去除;从吸收剂种类看,生物炭产率NaOH(83%)>NaOH+KOH(79%)>KOH(73%),因为KOH的碱度高于NaOH,Na盐离子化能更高,其与羟基之间结合更紧密^[42];所制备的微波生物炭最高比表面积可达1 320 m²/g,含有的微孔、中孔较多,具有良好的吸附能力。B. A. MOHAMED等^[43]以K₃PO₄、膨润土、斜发沸石共热解柳枝稷制备微波生物炭,是基于K₃PO₄的较好微波吸收能力,但是会抑制半纤维素的液化作用,导致催化剂焦炭的增加;而膨润土有较高的热导能力,不会抑制半纤维素的分解,但是微波吸

收能力差^[44]。将两者结合,可以增加微波吸收速率,减少含氧焦炭的形成,从而进一步提高微波吸收^[4]。因此,可依据污染物特性,选择性添加微波吸收剂,平衡微波生物炭产量与质量。

2 微波生物炭在环境修复领域的应用

微波生物炭在环境修复领域的应用主要包括水体修复和土壤修复两方面。微波生物炭表面通常表现为负电荷、碱性,利用静电吸引、 π - π 相互作用、氢键结合等机理,在吸附重金属、染料等阳离子物质及改善酸性土壤方面表现出优异特性。水体修复以重金属、染料吸附为主,也有部分研究涉及其他污水处理,土壤修复以改善土壤生理生化性质为主要手段。

2.1 水体修复

2.1.1 重金属吸附

高浓度的重金属严重危害水体环境及人类健康。微波生物炭具有较多的羟基、羧基等带负电荷的官能团,对带正电荷的金属离子表现出较好的吸附效果。研究发现,在无任何微波吸收剂的条件下所制备的稻草秸秆生物炭,在pH=5时,Cu²⁺的最大吸附量可达52.36 mg/g^[23],与适当提高热解温度增强比表面积有关。众多学者考察了酸、碱、金属盐改性等预处理手段对重金属的吸附效果。Boxiong SHEN等^[45]报道通过酸处理(HCl)和浸渍处理(ZnCl₂或NH₄Cl)医疗废弃物,制备的微波生物炭用于吸附汞,HCl处理微波生物炭前后吸附量分别为30.5 μg/g和371.0 μg/g,这可能是因为酸处理样品中含有大量的羟基功能组和氢键;但是通过NH₄Cl浸渍处理的微波生物炭对汞的吸附量为1 068 μg/g,其含有更大的表面积(24.9 m²/g)和更多的孔径,对汞的去除效果最优。利用NaOH和HCl活化制备的棕榈油壳微波生物炭,发现酸活化的生物炭的表面积比原材料增加76.05%,对镍、铜、铬离子的最大吸附量分别为40.98、13.69、40.60 mg/g,主要表现为非均一性吸附^[46]。以小麦秸秆为原材料,铁磁流体为重要微波吸收剂,利用一步合成的方式在900 W的条件下制备铁磁生物炭用于吸附砷(As)和甲基蓝,结果表明在pH=4,微波生物炭对As的最大吸附量为25.6 mg/g,而传统生物炭几乎无效果^[47]。N. M. MUBARAK等^[48]在900 W、20 min、生物质和FeCl₃浸渍比为0.5的条件下,所制备的新型磁性生物炭可去除87%的砷,

与高达 $890 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积密不可分。类似研究发现^[49], 磁性微波生物炭在去除废水中的钙、铅金属离子方面也效果显著。因此, 由于微波热解具有加热速率快、加热均匀等特点, 同时制备的生物炭本身表面含有丰富的阴离子官能团, 在吸附重金属方面比传统热解生物炭具有更显著的优势, 是微波生物炭应用的重要领域。

2.1.2 染料吸附

染料废水具有高 COD、高色度等特点, 是目前难处理的工业废水之一。近年来, 不少学者展开利用微波生物炭进行染料吸附的相关研究。无微波吸收剂时, 在 550°C 以 $2^\circ\text{C}/\text{s}$ 的速率热解 15 min 制备雪蒿微波生物炭, 用于 0.025 g/L CuSO_4 与 0.5 g/L 亚甲基蓝的共存溶液中, 发现亚甲基蓝的最高吸附量可达 140.56 mg/g ^[50]。单纯的微波热解制备的糖醛生物炭对亚甲基蓝的吸附量为 59 mg/g , 而添加 CaO 和 K_2CO_3 可适当程度提高染料去除率^[51], 扫描电镜图分析发现不同微波吸收剂影响最终热解温度, 将不同程度引起挥发性有机物释放, 导致生物炭表面膨胀、破裂、粗糙化, 带有多种凸起, 可显著增加比表面积、改善孔径, 从而影响微波生物炭对污染物的吸附效果^[38]。报道指出香蕉皮的 $\tan\delta$ 为 0.375, 具有良好的吸收微波的能力, 在 NaOH 、 KOH 为微波吸收剂条件下制备的香蕉皮生物炭可去除 90% 的孔雀石绿^[52], 表明良好原材料组成是去除污染物的重要影响因素之一。另有学者通过 K_2CO_3 制备的橘子皮微波生物炭吸附处理甲基蓝废水, 对甲基蓝的吸附效果可达 171.15 mg/g , 远高于原材料 (56.52 mg/g), 两者区别可归功于微波生物炭的高孔径, 其在浸渍和热解过程中, K_2CO_3 会不断进入生物炭孔内径中, 从而增加表面积和孔径^[53]。有相似研究发现水果皮微波生物炭对甲基蓝的吸附量达到 265 mg/g ^[54]。双氧水浸渍 48 h 后 450 W 微波热解制备的牧豆树生物炭用于吸附孔雀蓝和甲基蓝, 最大吸附量分别为 40.3 mg/g 和 34.8 mg/g ; 提高功率至 600 W, 吸附量分别提升至 45.1 mg/g 和 44.5 mg/g , 这与比表面积 ($330.4\sim 357.0 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔径 ($250.1\sim 274.4 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔容 ($0.12\sim 0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$) 的提升密切相关^[55]。由此可知, 高功率、大多微波吸收剂等条件下制备的高比表面积生物炭, 对污染物的去除效果与比表面积等孔隙参数、功能基团等具有显著相关性。然而, 目前所报道的染

料大多为阳离子型染料, 同重金属一样, 其吸附性能与微波生物炭本身的特性密不可分。

2.1.3 其他污水处理

微波生物炭可处理棕榈油厂废水、氮磷废水、抗生素废水、药物废水等。以 KOH 、 NaOH 以及 $\text{KOH}+\text{NaOH}$ 为前体, 负载 Ni/Al 制备的微波棕榈油壳生物炭, 用于处理棕榈油厂废水, 对总固体悬浮物 (TSS)、油脂、BOD、COD 具有较好的处理效果, 最佳条件下去除率分别为 57.20%、83.53%、84.55%、88.89%, 且生产成本为 4~10 美元/kg^[42]。900 W、 600°C 、活性炭添加量为 20% 条件下制备的稻壳微波生物炭经弱酸洗涤后, 比表面积为 $190 \text{ m}^2/\text{g}$, 主要为中孔, 用于尾水处理中的氮磷吸附, 结果表明, 硝酸盐和磷酸盐的最大吸附量分别为 497 mg/kg 和 71 mg/kg , 最大去除率分别为 75% 和 65%, 所得饱和吸附产品经过解吸后可提取 220 mg 硝酸盐和 68 mg 硝酸盐用于土壤改善^[56]。张学良等^[57]利用微波辅助合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /花生壳磁性生物炭复合材料, 其对环丙沙星的吸附量为 8.30 mg/g , 吸附容量是传统法制备的 1.8 倍, 与微波热解提高了生物炭的比表面积、孔隙容积及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒分散度密切相关, Fe_2O_3 颗粒细小且均匀, 可避免因团聚导致孔道堵塞, 且微波作用下, $\text{Fe}-\text{O}$ 官能团特征峰显著增加, 能利用电子供体-受体相互作用进一步提高环丙沙星的吸附效果。微波辅助热解制备的 Fe_2O_3 /生物炭的比表面积、中孔容积、微孔容积分别为 $786 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.409 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $1.534 \text{ cm}^3/\text{g}$, 对水杨酸、萘普生、酮洛芬的最大吸附量分别为 683、533、444 mg/g ^[58]。以上研究表明, 微波生物炭用于有机物含量高的废水具有独特优势, 但是在处理硝酸盐、磷酸盐等阴离子废水方面仍存在不足。

2.2 土壤修复

为保护生态环境和人类健康, 针对土壤生理生化特性衰退的问题, 土壤修复成为近年来的重要任务和研究热点。微波热解制备的柳枝稷工程生物炭, 具有较好的水土保持能力和阳离子交换能力, 可以用于土壤修复。热解过程中添加了不同浓度的 K_3PO_4 、斜发沸石、膨润土作为微波吸收剂, 可以提高生物炭的表面积和植物磷营养含量。研究发现, 在 2% 的土壤负荷下, 添加 10% (质量分数) K_3PO_4 +10% (质量分数) 斜发沸石比对照组 (无生物炭)、10% 斜

发沸石的水土保持能力分别高98%和57%;与单一微波吸收剂相比,复合微波吸收剂具有协同作用,可能是由于微波加热速率提高导致生物炭微孔率增加^[59]。此外,玉米秸秆微波生物炭和柳枝稷微波生物炭同时施用在酸性土壤中,发现前者更能增加土壤的pH,对土壤的修复效果更好^[60]。甘蔗渣微波生物炭在热解过程中产生的糖醛,可以用作土壤改良剂,尤其对红壤的改土增产效果显著:盆栽大豆出苗率比对照提高33.3%,盆栽白菜抗旱存苗率比对照提高2.3倍^[61]。然而,M. KOLTOWSKI等^[62]发现生物炭的活化既有正面的影响也有负面的影响,其与活化方法、生物测定种类和土壤种类有关。通常,微波活化的生物炭能降低生态毒性,可能与其低O/C比、高稳定孔径提供更多微生物附着位点,促进植物生长有关;但是被CO₂活化的生物炭常引起负面影响,表现为退化或无有效作用,可能与其活化温度(800℃)远高于微波(200℃),造成营养物质流失有关;此外,研究还表明生物炭比表面积的增加可显著降低土壤中渗滤液的毒性。因此,微波生物炭用于土壤修复是目前的研究热点,也是目前微波生物炭应用的主要场景之一。

3 目前研究空缺及未来发展方向

生物质类原材料主要含羧基、羟基等阴性功能基团,通过静电作用能较好吸附阳离子型物质,因此目前关于微波生物炭的研究主要集中在微波生物炭制备过程的影响因素,微波生物炭对重金属、染料等阳离子物质的去除效果。尽管有部分研究指出微波生物炭能吸附阴离子类污染物,但吸附容量低、去除效果差。因此,在环境修复领域的现有研究主要停留在实验室阶段,工程应用较少。为了推动微波生物炭在环境领域的应用,未来研究方向可能集中在以下几个方面:

(1)阴离子吸附。微波生物炭去除阳离子型污染物(重金属、阳离子染料如甲基蓝等)已被众多学者证实,但是在吸收阴离子污染物方面,报道较少。而各种污水排放指标中大多会涉及到硝氮、亚硝氮、磷酸盐等阴离子型污染物,因此需要根据阴离子型污染物的特征如粒径和电荷、应用场景等结合原料类型,利用微波吸收剂的不同特点,选择性地负载功能基团从而研发和制备具有特殊功能的微波生物炭。

(2)微波生物炭与其他工艺耦合。微波生物炭可以通过固定化技术负载功能菌,以提高某类污染物的去除率。目前已有研究表明生物炭和固定化微生物技术耦合能去除有机污染物,但微波生物炭与不同工艺中微生物耦合对污染物的去除机制仍不明晰。

(3)微波工程生物炭的环境及经济效益。以调控原料成分、优化工艺参数为主要手段而制备的微波生物炭,需要研究在各种土壤、环境条件下的最佳生产路线,提高各类微波工程生物炭的效率,通过建模和实证的方式定量评估其环境效益和经济效益,是实现规模化生产的重要基础。

参考文献

- [1] WAHI R, ZUHAIDI N F Q, YUSOF Y, et al. Chemically treated microwave-derived biochar: An overview [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2017, 107: 411-421.
- [2] WAHI R, AZIZ S M A, HAMDAN S, et al. Biochar production from agricultural wastes via low-temperature microwave carbonization [C]// 2015 IEEE International RF and Microwave Conference. Kuching, Malaysia, 2015: 244-247.
- [3] SHEPHERD B J, RYAN J, ADAM M, et al. Microwave pyrolysis of biomass within a liquid medium [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 381-388.
- [4] MOHAMED B A, ELLIS N, KIM C S, et al. Microwave-assisted catalytic biomass pyrolysis: Effects of catalyst mixtures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 226-234.
- [5] CHU Gang, ZHAO Jing, CHEN Fangyuan, et al. Physico-chemical and sorption properties of biochars prepared from peanut shell using thermal pyrolysis and microwave irradiation [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 372-379.
- [6] NAMAZI A B, ALLEN D G, JIA C Q. Benefits of microwave heating method in production of activated carbon [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016, 94(7): 1262-1268.
- [7] TRIPATHI M, SAHU J N, GANESAN P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 467-481.
- [8] NIZAMUDDIN S, BALOCH H A, SIDDIQUI M T H, et al. An overview of microwave hydrothermal carbonization and microwave pyrolysis of biomass [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2018, 17(4): 813-837.
- [9] RANGABHASHIYAM S, BALASUBRAMANIAN P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 128: 405-423.
- [10] QUAN Cui, GAO Ningbo, SONG Qingbin. Pyrolysis of biomass

- components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 121: 84–92.
- [11] WANG Shurong, DAI Gongxin, YANG Haiping, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33–86.
- [12] JIANG Can, BO Jinyu, XIAO Xiefei, et al. Converting waste lignin into nano-biochar as a renewable substitute of carbon black for reinforcing styrene-butadiene rubber [J]. *Waste Management*, 2020, 102: 732–742.
- [13] HUANG Y F, CHIU E H P T, KUAN Wenhui, et al. Microwave pyrolysis of rice straw: Products, mechanism, and kinetics [J]. *Biore-source Technology*, 2013, 142: 620–624.
- [14] HUANG Y F, KUAN Wenhui, CHANG Chicheng, et al. Catalytic and atmospheric effects on microwave pyrolysis of corn stover [J]. *Biore-source Technology*, 2013, 131: 274–280.
- [15] WAN Yiqin, CHEN P, ZHANG Bo, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86 (1): 161–167.
- [16] SALEMA A A, ANI F N. Microwave-assisted pyrolysis of oil palm shell biomass using an overhead stirrer [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 96: 162–172.
- [17] OMORIYEKOMWAN J E, TAHMASEBI A, YU Jianglong. Production of phenol-rich bio-oil during catalytic fixed-bed and microwave pyrolysis of palm kernel shell [J]. *Biore-source Technology*, 2016, 207: 188–196.
- [18] SURIAPPARAO D V, PRADEEP N, VINU R. Bio-oil production from *Prosopis juliflora* via microwave pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(4): 2571–2581.
- [19] MOTASEMI F, ANI F N. A review on microwave-assisted production of biodiesel [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(7): 4719–4733.
- [20] LI Xuhui, LI Kunquan, LI Hua, et al. White poplar microwave pyrolysis: Heating rate and optimization of biochar yield [J]. *BioResources*, 2017, 13(1): 1107–1121.
- [21] ROLLINSON A N. Gasification reactor engineering approach to understanding the formation of biochar properties [J]. *Proceedings Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 2016, 472(2192): 20150841.
- [22] SHANG Hui, LU Ranran, SHANG Liang, et al. Effect of additives on the microwave-assisted pyrolysis of sawdust [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 167–174.
- [23] HUANG Y F, KUAN W H, LO S L, et al. Total recovery of resources and energy from rice straw using microwave-induced pyrolysis [J]. *Biore-source Technology*, 2008, 99(17): 8252–8258.
- [24] LI Jing, DAI Jianjun, LIU Guangqing, et al. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 94: 228–244.
- [25] HOSSAIN M A, JEWARATNAM J, GANESAN P, et al. Microwave pyrolysis of oil palm fiber (OPF) for hydrogen production: Parametric investigation [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 115: 232–243.
- [26] ZHU Lei, LEI Hanwu, WANG Lu, et al. Biochar of corn stover: Microwave-assisted pyrolysis condition induced changes in surface functional groups and characteristics [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 115: 149–156.
- [27] BORGES F C, DU Zhenyi, XIE Qinglong, et al. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent [J]. *Biore-source Technology*, 2014, 156: 267–274.
- [28] RUI Zhou, HANWU Lei, JAMES L J. Effects of reaction temperature, time and particle size on switchgrass microwave pyrolysis and reaction kinetics [J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2013(1): 53–61.
- [29] SHANG Hui, LU Ranran, SHANG Liang, et al. Effect of additives on the microwave-assisted pyrolysis of sawdust [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 167–174.
- [30] SURIAPPARAO D V, VINU R. Bio-oil production via catalytic microwave pyrolysis of model municipal solid waste component mixtures [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57619–57631.
- [31] ZHAO Xiqiang, SONG Zhanlong, LIU Hongzhen, et al. Microwave pyrolysis of corn stalk bale: A promising method for direct utilization of large-sized biomass and syngas production [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 89(1): 87–94.
- [32] 林俊豪. CO₂气氛下铁氧催化剂对餐厨垃圾微波热解产物的分布规律及特性影响研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2019.
- LIN Junhao. Effect of ferrite catalysts on distribution and characteristics of microwave pyrolysis products of food wastes in CO₂ atmosphere [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019.
- [33] FANG Ci, ZHANG Tao, LI Ping, et al. Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2014, 11(9): 9217–9237.
- [34] MOTASEMI F, AFZAL M T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 28: 317–330.
- [35] MIURA M, KAGA H, SAKURAI A, et al. Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71(1): 187–199.
- [36] MENÉNDEZ J A, DOMÍNGUEZ A, FERNÁNDEZ Y, et al. Evidence of self-gasification during the microwave-induced pyrolysis of coffee hulls [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 373–378.
- [37] DU Zhenyi, LI Yecong, WANG Xiaoquan, et al. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production [J]. *Biore-source Technology*, 2011, 102(7): 4890–4896.
- [38] 张学杨, 葛啸, 项玮, 等. 掺杂型生物炭的制备及其吸附亚甲基蓝特性研究 [J]. *化工环保*, 2021, 41(1): 83–90.
- ZHANG Xueyang, GE Xiao, XIANG Wei, et al. Preparation of doped biochar and its adsorption property to methylene blue [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(1):

- 83-90.
- [39] MUTSENGERERE S, CHIHOBHO C H, MUSADEMBA D, et al. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 104: 328-336.
- [40] CHEN Mingqiang, WANG Jun, ZHANG Mingxu, et al. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 145-150.
- [41] PAUNOVIC O, PAP S, MALETIC S, et al. Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 547: 350-360.
- [42] LIEW R K, CHAI C, YEK P N Y, et al. Innovative production of highly porous carbon for industrial effluent remediation via microwave vacuum pyrolysis plus sodium-potassium hydroxide mixture activation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 208: 1436-1445.
- [43] MOHAMED B A, ELLIS N, KIM C S, et al. Microwave-assisted catalytic biomass pyrolysis: Effects of catalyst mixtures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 226-234.
- [44] MOHAMED B A, KIM C S, ELLIS N, et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for improving bio-oil and biochar properties [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 201: 121-132.
- [45] SHEN Boxiong, LI Guoliang, WANG Fumei, et al. Elemental mercury removal by the modified bio-char from medicinal residues [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 272: 28-37.
- [46] WAHI R, SENGHIE H. The use of microwave derived activated carbon for removal of heavy metal in aqueous solution [J]. *Journal of Science & Technology*, 2011, 3(1): 97-108.
- [47] ZUBRIK A, MATIK M, LOVAS M, et al. One-step microwave synthesis of magnetic biochars with sorption properties [J]. *Carbon Letters*, 2018, 26(1): 31-42.
- [48] MUBARAK N M, SAHU J N, ABDULLAH E C. Synthesis of novel magnetic biochar using microwave heating for removal of arsenic from wastewater [J]. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition*, 2018, 37(5): 111-115.
- [49] YAP M W, MUBARAK N M, SAHU J N, et al. Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 287-295.
- [50] LI Xuhui, LI Kunquan, GENG Chunlei, et al. Biochar from microwave pyrolysis of artemisia *slengensis*: Characterization and methylene blue adsorption capacity [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(9): 1813.
- [51] MAO Xiao, KANG Qin hao, LIU Yang, et al. Microwave-assisted pyrolysis of furfural residue in a continuously operated auger reactor: Biochar characterization and analysis [J]. *Energy*, 2019, 168: 573-584.
- [52] LIEW R K, AZWAR E, YEK P N Y, et al. Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 1-10.
- [53] FOO K Y, HAMEED B H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 679-686.
- [54] MUBARAK N M, KUNDU A, SAHU J N, et al. Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with $FeCl_3$ by microwave heating technique [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 61: 265-275.
- [55] NAIR V, VINU R. Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 511-519.
- [56] SHUKLA N, SAHOO D, REMYA N. Biochar from microwave pyrolysis of rice husk for tertiary wastewater treatment and soil nourishment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 235: 1073-1079.
- [57] 张学良, 徐建, 占新华, 等. 微波辅助合成 $\gamma-Fe_2O_3$ /花生壳磁性生物炭对水体中环丙沙星吸附的研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(11): 3811-3820.
- ZHANG Xueliang, XU Jian, ZHAN Xinhua, et al. Adsorption of ciprofloxacin on magnetic $\gamma-Fe_2O_3$ /peanut shell biochar prepared by microwave-assisted synthesis method [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(11): 3811-3820.
- [58] ANFAR Z, ZBAIR M, AIT AHSIANE H, et al. Microwave assisted green synthesis of Fe_2O_3 /biochar for ultrasonic removal of nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(19): 11371-11380.
- [59] MOHAMED B A, ELLIS N, KIM C S, et al. Engineered biochar from microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for increasing water-holding capacity and fertility of sandy soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566/567: 387-397.
- [60] CHINTALA R, MOLLINEDO J, SCHUMACHER T E, et al. Effect of biochar on chemical properties of acidic soil [J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2014, 60(3): 393-404.
- [61] 曾稳稳, 刘玉环, 李积华, 等. 甘蔗渣微波辅助定向裂解制备糠醛联产土壤改良剂研究 [J]. *土壤*, 2011, 43(6): 1015-1020.
- ZENG Wenwen, LIU Yuhuan, LI Jihua, et al. Microwave assisted and catalyst oriented bagasse pyrolysis for furfural and soil amendment production [J]. *Soils*, 2011, 43(6): 1015-1020.
- [62] KOŁTOWSKI M, CHARMAS B, SKUBISZEWSKA-ZIĘBA J, et al. Effect of biochar activation by different methods on toxicity of soil contaminated by industrial activity [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 136: 119-125.

[作者简介] 王林(1994—), 博士研究生。E-mail: 1093243831@qq.com。通讯作者: 王欢, 副研究员。E-mail: wanghuan@edu.cn。

[收稿日期] 2022-03-12(修改稿)