废弃生物质水热炭化技术及其产物在废水处理中的应用进展

刘亦陶，魏佳，李军

（北京工业大学建筑工程学院，北京100124）

摘要：生物质炭化技术是生物质资源化利用的新兴技术。它主要是将生物质通过炭化固定为稳定态的炭，从而形成新型的生物质炭产品。简要介绍了生物质炭化技术，重点介绍了农林废弃物、餐厨垃圾、畜禽粪便、剩余污泥等含水率较高的废弃生物质水热炭化制备生物质炭的研究进展，并探讨了水热生物质炭在含有机物、重金属及阴离子的废水处理中的应用，展望了生物质水热炭化技术的前景。

生物质（biomass）泛指任何可再生的或可循环的有机物质，包括所有的动植物、微生物及其进行生命活动产生的所有有机物质[1]。由于当前能源短缺、环境污染形势严峻，生物质的高效、循环、合理利用已成为世界各国构建低碳型经济及社会体系的首选途径。我国废弃生物质资源极为丰富，每年农作物秸秆产量约7亿t，蔬菜废弃物约1亿~1.5亿t，城乡生活垃圾和人类粪便约2.5亿t，禽畜粪便约3亿t，林业废弃物约3700万t[2-3]。而且随着城市化的发展，我国的污水处理设施逐渐普及，剩余污泥产量大幅度增加，截止到2017年，我国的湿污泥年产量已达4000万t（含水率80%），折合成干污泥也有800万t[4]。但目前我国对废弃生物质的利用率相当低，这不但造成生物质资源的严重浪费，还加剧了对环境的污染或潜在污染。随着科技的发展，大力开发高效、低碳、环保的废弃生物质处理技术，充分利用贮存在生物质中的生物质能，对于缓解能源紧张、生态失衡、环境污染等问题所带来的压力具有重要意义。

生物质炭化技术是生物质资源化利用的新兴技术。它主要是将生物质炭化并以稳定态炭的形式固定下来，从而形成新型的生物质炭产品[5]。水热炭化技术最早可追溯到19世纪初，从研究煤的形成机理开始。1913年，德国化学家Bergius等在250~310°C的水热条件下对纤维素进行炭化，得到一种黑色炭样，其O/C原子个数比相对于原料有较大程度的下降。随后有研究者将水热炭化的原料由纤维素扩大到其它生物质材料，对水热炭化技术进行了系统研究。生物质的水热炭化可加速生物质与水介质之间的物理化学反应，促进离子与酸/碱的反应，分解生物质中的碳水化合物结构，最终形成生物质炭材料并析出。将水热炭化技术应用于废弃生物质的处理，不仅能应对废弃生物质污染环境的问题，达到废弃生物质减量化、无害化、稳定化的目的，还可以改变生物质的内部结构和表面化学性质，通过环境友好的方法将低值废弃生物质实现高附加值再利用，缓解了对其它碳材料的巨大需求，具有十分广阔的应用前景。作者简要介绍了生物质炭化技术，重点介绍了废弃生物质水热炭化技术的研究进展，探讨了水热生物质炭在废水处理领域的应用，并展望了生物质水热炭化技术的前景，为废弃生物质变废为宝、减轻和消除环境污染隐患提供新的思路。

1生物质炭化技术

1.1生物质的转化

生物质转化利用途径主要有3类，即生物转换、物理转化和化学转化，比如生物质堆肥、直接燃烧、发酵制沼气、热化学转化制备柴油、乙醇燃料以及生物质炭等。直接燃烧生物质利用率较低，堆肥或发酵容易引起沼气泄露及二次污染，所以生物质的热化学转化（图1）成为了当下研究的重点。

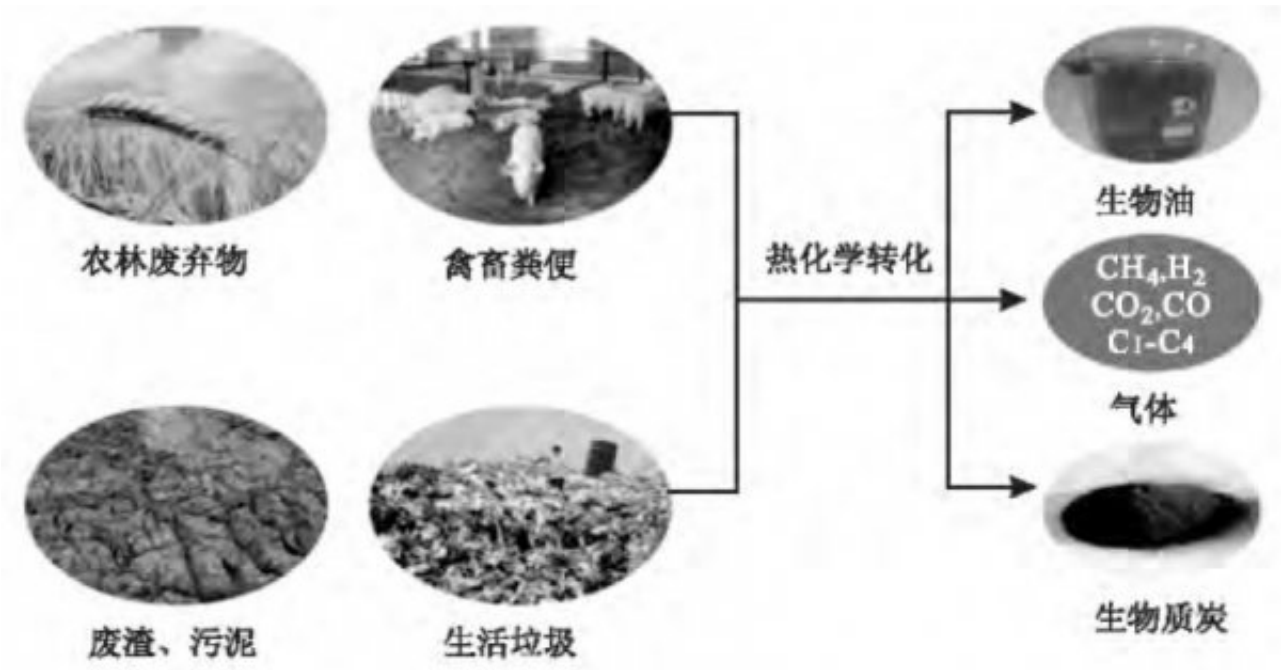

图 1　生物质的热化学转化

Fig. 1　Thermochemical conversion of biomass

国际生物质炭组织（IBI）将生物质炭（biochar）标准化定义为“在限氧环境中通过生物质的热化学转化得到的固体物质”[6]。根据加热方式不同，生物质炭制备方法分为两种：一种是裂解法，是在较高温度（350~650°C）和隔绝空气条件下将生物质慢速加热反应几小时到几天时间，得到的产物叫裂解生物质炭（pyro-biochar）；一种是水热法，是以水为反应介质，将密闭反应器内的生物质低温（150~350°C）加热反应一定时间，得到的产物叫水热生物质炭（hydrothermal biochar），两者的对比见表1。

表 1　生物质炭化的裂解法与水热法对比

Tab. 1　Comparison of biomass carbonization by pyrolysis and hydrothermal method

制备方法	温度/℃	时间	产率/%	文献
裂解法	350～650	几小时～几天	40 左右	[7-8]
水热法	150～350	<12 h	50 左右	[9-10]

水热法相比传统裂解法，较为温和，固型生物质炭可通过固液分离获得，对设备要求低；同时大多数新鲜生物质含水率高，水热法炭化无需干燥预处理，一步成炭，更适合于工业应用。生物质炭的制备方法不同于活性炭，活性炭是将原材料以及煤等用各种方法（蒸汽或化学剂）通常在700°C以上[11]活化制备。

生物质炭60%以上的成分是C，除此之外还含有H、O、N、S等元素，以及由这些元素构成的羧基、酚醇羟基、羰基、内酯基等多种可参与化学反应的表面官能团[12]。生物质炭的微观结构是由高度扭曲状态的芳香环片层紧密堆积而成[13]，由X-射线测试可知其具有乱层结构[14]

。生物质炭具有多孔性的表面，故其比表面积较大，表面能较高[15]，羧基、酚醇羟基、羰基、内酯基等基团使得生物质炭具有良好的吸附性。研究还表明，生物质炭表面电荷密度较高并且电荷多呈负电性[16]。生物质炭性质稳定，具有高度芳香化、丰富的孔隙结构、巨大的比表面积和高表面能等特性[16]，这些特性不仅在减缓气候变化、改善土壤和增进肥效方面具有良好作用，还在修复土壤及废水处理等一系列环境资源化利用领域中具有广阔的应用前景[5]。

1.2水热炭化技术

水热炭化是以水为介质，将水热反应釜中的生物质在一定温度下反应一定时间后转化为水热生物质炭的过程[17]，其压力为自生压力。水热炭化技术的研究一直停留在液相和气相产物上，而固相产物通常被摒弃不用。直到21世纪初，Wang等[18]首次利用蔗糖在190°C条件下水热分解制得了粒径均匀、具有良好储能性能的碳球，低温水热炭化法在合成炭质材料领域再度引起研究者的关注。生物质一般含有纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、脂肪、无机盐及低分子糖类等物质，所以生物质水热炭化基本上都要经历两个过程———大分子分解为小分子和小分子重新聚合为大分子，涉及到水解、脱水、脱羧、缩聚及芳香化等步骤[19]。

水解会发生在水热反应的初期阶段，水解所需的活化能较低，而且生物质在脱水过程中将释放出自身1/3的燃烧能，所以相对于裂解法，生物质水热炭化所需的温度更低[20]。另外，水热法炭化的产率也比裂解法要高[21]。表2列出了生物质中各组分在裂解/水热条件下的降解温度[20, 22-23]。

表 2　生物质中各组分在裂解/水热条件下的降解温度/℃

Tab. 2　Degradation temperature of biomass components by pyrolysis or hydrothermal method/℃

条件	低分子有机物	半纤维素	纤维素	木质素	高分子有机物
裂解	200	200～400	300～400	180～600	＞400
水热	150～180	150～190	＞200	180～300	＞220

水热炭化具有以下优点：以水为介质，可以不添加其它化学药剂，反应过程在密闭条件下进行，不会产生二次污染；反应条件温和且时间短，降解产物少，反应便于控制；不受原料含水率影响，可以省去干燥物料所耗费的巨大费用；由于水热炭化过程中的脱水脱羧是放热反应，可提供一部分能量，从而降低水热反应的能耗；水热炭化的水介质气氛有利于材料表面含氧官能团的形成，因此生物质炭具有丰富的表面官能团和良好的化学反应活性[24]。

2废弃生物质的水热炭化

随着研究的逐步深入，水热炭化采用的原材料逐渐由结构简单的纯碳水化合物扩展到组成较为复杂的废弃生物质（木屑、稻壳、果皮、虾壳及猪粪等）。我国废弃生物质资源丰富，按其来源可分为3类：城市废弃生物质（如家庭厨余垃圾、餐饮垃圾、城市粪便、城镇污泥等）、农林废弃物（如玉米秸秆、麦秸秆、稻秸秆等）、畜禽粪便。废弃生物质具有经济、数量巨大、可再生等优点。水热炭化无需干燥原料，是废弃生物质资源化利用的首选。影响水热炭化过程、最终产物结构与性质以及其利用途径的因素有很多，如废弃生物质原料的种类、组成与结构，反应催化剂的选

择，反应温度、时间等。因此，针对不同废弃生物质，尤其是含水率高的生物质，在不同条件下进行水热炭化研究具有重要意义。根据原料的来源不同，可将废弃生物质水热炭化分为以下几类：

2.1农林废弃物的水热炭化

我国是一个农业大国，农林废弃物主要有：在农林生产、流通及加工过程中产生的有机废弃物（作物秸秆、残茬、

[25]

。农林废弃物生物质主要由纤维素、半纤维素、木质素和少量的其它物质与灰分构成。纤维素、半纤维素、木质素是植物细胞壁的主要成分，约占生物质总干重的90%[26]
。水热炭化条件下可溶性碳水化合物溶解，而植物体原有的碳骨架构造被保留，从而得到一种多孔结构的产物。植物中纤维素和半纤维素占较大部分，木质素含量较少，且纤维素和半纤维素在水热条件下炭化温度一般在220°C，而木质素芳醚键的断裂温度在300°C以上，需耗费较多能量。因此，通过控制反应温度、反应时间等条件，可以将生物质中的木质素和纤维素分步炭化，以便节约能耗。Kumar等[26]
利用两步水热法，先将温度控制在220°C反应40min，使木质素与纤维素、半纤维素分离，获得纤维素和半纤维素的炭产品，然后将分离出的液体产物进一步在300°C下炭化，得到木质素的炭产品。

常见的农林废弃物如玉米秸秆、稻草、花生壳等被广泛用于制备生物质炭。现在人们还在不断开发各种农林资源用于生物质的转化研究。研究表明，棕榈壳[27]、桉树皮[28]、橄榄渣[29]、水葫芦[30]
等不同原材料水热炭化制备的生物质炭，随反应温度的升高和反应时间的延长，其碳和灰分含量、芳香C-C和C-
H
官能
团含量增
加，而O含量和比
表面积则随反应温度升高而降低，反
应温度在水热转化中占主导因素。孙克静等[10]
研究了几种不
同农林废弃物制备水热生物
质炭，发现水热木屑生物质炭更适于作为吸附剂使用。Y
u等[31]
以不同炭化方式处理果壳废弃物，对比了所得产物的产率及热值。结果发现，300°C水热生物质炭的产率（31.4%）及热值（25.8MJ · kg^{-1}
）均高于600°C裂解生物质炭的产率（27.8%）及热
值（22.0MJ · kg^{-1}），因此推测相比于高温裂解法，低温水热法更有利于废弃生物质的炭化。

催化剂在水热反应中具有重要的作用，使用金属离子等催化剂，不仅可以加快水热炭化的速度，还可以改善产物的结构与性质。王栋等[32]
在玉米芯水热炭化过程中添加氯化铝和氯化锌，在较低的温度下即可生成碳含量较高（44.26%~63.72%）且呈球形结构的生物质炭，推测是由于生物质中的含氧基团可与铝离子和锌离子发生作用，O-H、C-
O等结构被破坏，从而促进水热炭化过程。罗光恩等[33]
以水葫芦和水浮莲为研究对象，在无添加额外水的反应釜中考察了反应温度（150~280°C）和反应时间（0~60min）等水热条件的影响。结果表明，两种生物质在最高温度和最长反应时间内获得的固体产量并不是最小的，这主要是因为在水热反应中，不仅存在大分子物质的降解转化，同时还存在合成等副反应。某些降解反应中形成的产物，在较高温度或较
长反应时间下
可以通过一系列副反应形成
不溶于水的物质，故而固体产物的质量又稍有增加。曾
淦宁等[34]
以铜藻为
原料，固液比为1：4
，在180°C下水热反应2h制备生物质炭，
产率为51.4%，比表面积为26.6m2 · g^{-1}
，与裂解法相比，水热法制备的铜藻基生物质炭表面含氧、含氮官能团含量更丰富，这些官能团的存在使得其亲水性

更强，同时水热生物质炭的灰分含量更低，碳回收率和产率更高。Sevilla等[35]利用含氮丰富的微藻，在180℃下水热反应24h制得了含氮量在0.7%~2.7%的微米球结构生物质炭，经过KOH活化后比表面积达到1800~2200$m^2 \cdot g^{-1}$。

农林废弃物中的水生生物质具有来源广泛、含水率高、不占用农业用地、生长周期短、产量高、预处理成本低等优点，被认为是最适宜采用水热法制备生物质炭的废弃生物质原料，是未来生物质利用的重心。

2.2餐厨垃圾的水热炭化

餐厨垃圾广义上包含两类：厨余垃圾（简称“厨余”）主要包括家庭日常生活中丢弃的果皮菜叶、剩菜剩饭等易腐烂的有机垃圾，含水率通常在60%~80%；餐饮垃圾（俗称“泔水”）主要以餐饮行业以及学校、机关、宾馆等公共食堂产生的剩余物及后厨加工过程中产生的废弃物为主，含水率一般大于80%。餐厨垃圾除含水率较高外，还含有丰富的碳水化合物（淀粉、纤维素和半纤维素）、木质素、蛋白质、脂肪以及氮磷钾钙等营养元素[36]。与农林废弃物不同的是，餐厨垃圾污染性严重，如果未经合理有效地处理，牲畜接触到腐烂变质后的餐厨垃圾可能会诱发疾病，通过食物链的富集及传递，会给人类带来危害；另外产生的垃圾渗滤液散发恶臭气味，滋生蚊蝇，污染大气环境，并通过地表径流和渗透等作用污染地表水和地下水。由于餐厨垃圾具有含水率较高的特点，比较适合用水热法进行炭化。水热炭化不仅可以实现餐厨垃圾的资源化利用，还可以减少其带来的污染。

Malaťák等[37]
对餐后剩菜、土豆、奶油和生洋葱等进行了水热处理，并对产物的稳定性、热值及是否产生有害副产物进行了考察。结果显示，水热炭化产物碳含量丰富（>
63%）且具有较高热值（>24$MJ \cdot kg^{-1}$
），以奶油为原料制备的生物质炭其热值高达31.75$MJ \cdot kg^{-1}$
，且无有害副产物产生。吴倩芳等[38]
以餐厨垃圾为原料，通过添加铁盐水热炭化制备了复合生物质炭材料，研究表明，添加三价铁盐有利于餐厨垃圾水解，形成更多规则微米球结构。由于餐厨垃圾中含有大量的多糖和蛋白质等高分子有机物，其降解炭化条件苛刻，速度缓慢，成为了炭化过程的主要限制条件。Kaushik等[39]
以糖酶和蛋白酶对餐厨垃圾进行预处理，然后采用水热法制备生物质炭，有效提高了生物质炭的产量，在糖酶与蛋白酶比例为1：2时，生物质炭碳含量达到65.4%，热值为26.8$MJ \cdot kg^{-1}$。

Li等 [40]
采用水热法对宾馆采集来的食物残渣（包括除去骨头的纯食物残渣以及包装盒材料纸、塑料等）在不同温度下进行炭化处理。经过96h的水热炭化处理，产物的碳回收率均大于70%，而且相对于温度来说，固液比对碳在固液相中的分布影响更大。并且由于包装材料保存的能量较低，随着包装材料比例的增大，得到的炭化产物的热值会减小。

由于餐厨垃圾含水率高、易腐烂变质，处理固体废弃物的传统方式（填埋、焚烧等）并不适用于餐厨垃圾，因此，寻找高效环保的餐厨垃圾处理方式成为了当前的重要任务。餐厨垃圾的水热炭化转化，一方面长时间的水热处理，灭菌较彻底；另一方面，整个过程在密闭条件下进行，可避免二次污染，环境效益高。目前，该技术尚处于研究阶段，研究重点是其产物的热值，对于餐厨垃圾的水热炭化转化后运输成本的降低，以及处理过程中营养物质的回收等方面研究较少。

2.3畜禽粪便的水热炭化

随着中国畜禽生产的快速增长
，至2012年，中国畜禽粪便产量据估算已超过3×10^9t（鲜重）[41]
。对于畜禽粪便的传统处理方式是收集还田，但是相比秸秆等农林废弃物，畜禽粪便养分含量高，成分比较复杂，除了含有氮、磷、蛋白质、脂肪、重金属等成分外，还可能含有抗生素等药物成分，因此对环境及人类健康的危害也更严重。目前，畜禽粪便的炭化多采用热裂解法。张鹏等[42]
以猪粪为原料在350℃和700℃下进行热裂解，制得了生物质炭。但是热裂解除了要干燥预处理外，反应过程中也会产生有害气体，因此水热炭化法相对来说是极具潜力的安全处置与资源化利用畜禽粪便的技术措施之一。张进红等[43]
采用液固比为3：1的鸡粪在190℃和260℃下进行水热炭化处理1~12h，最高炭产率达到56%。研究发现，随着温度的升高，水热时间的延长，生物质炭的pH值提高了0.56~1.54个单位，C含量提高了5%~26%，但O含量降低了26%~65%，H含量也降低了9%~18%，

相应
的H/C和O/C原

子比值分别降低13%和29%以
上，表面电荷、比表面积和孔容也相对降低。Hei-lmann等[44]

-1，与高端次烟煤的热值相当。

将畜禽粪便水热炭化，不仅可以实现畜禽粪便的安全处置及资源化利用，还可以减少其对周边环境的污染，其产物可用于吸附水中的污染物或作为土壤调节剂，被视为绿色农业发展的重要举措之一。

2.4剩余污泥的水热炭化

剩余污泥是污水处理的副产物，易腐烂、有恶臭，是各种污染物的集合体，若处置不当，极易对土壤和地下水造成二次污染。由于我国城市化进程持续
加快，剩余污泥产量预计年均增长10%左右[45]
。城市剩余污泥的生物可利用性较差，含水率高达99%以上，其中大多为细胞束缚水，用常规的方法很难脱除，脱水后含水率也通常高于70%[46]
，极大地限制了剩余污泥的运输及资源化利用。水热炭化处理一方面很容易破坏微生物细胞，使剩余污泥中的有机物水解，随
着水热反应温度的
升高和压力的增大，颗粒间碰撞增多
导致胶体结构破坏，实现固形物和液体分开[47]
。随着水热炭化的进行，炭产物的含水率降低，碳含量及热值显著增加，还降低了工艺成本，且便于储存、运输和进一步处理，从而实现了剩余污泥的减量化、资源化、无害化和稳定化。而且，污泥生物质炭如果不再生，可以考虑焚烧以固化其中的重金属，因此近年来剩余污泥的水热炭化处理成为了研究的热点，并被认为是剩余污泥安全处置与资源化利用的重要技术之一[48]。

Lu等 [49]
将市政污泥在220°C、24MPa水热反应30min，热值提高了6.4~9.0倍，说明低温在一定程度上有利于固态炭的形成。另外，Zhang等[50]
报道了延长水热反应时间同样可以提高生物质炭的产
量。赵丹等[51]
分别采用高温（HTP）、低温（LTP）热裂解法和水热炭化法（HTC）对生活污水处理厂的剩余污泥进行处理。结果显示，污泥生物质炭产率为LTP>HTC>HTP，而能耗为HTP>LTP>HTC。研究还发现，裂解生物质炭和水热生物质炭在元素含量及结构性质上有较大区别，裂解生物质炭含有较多芳香性官能团，且其芳香性随温度升高而升高，而水热生物质炭具有较大的极性。水热生物质炭基本偏酸性，裂解生物质炭呈碱性，酸性环境更有利于对重金属的吸附和活化作用。王定美等[9]分别以市政污泥和印染污泥为原料，在不同水热温度下制备生物质炭，结果发现，市政污泥的水热炭化主要为脱羧，而印染污泥的水热炭化则以脱水为主，两种生物质炭的碳含量和炭产率随着水热温度升高均有所下降，市政污泥生物质炭的碳固定性能明显优于印染污泥。

由于污泥中含有大量重金属，通过水热处理得到的水热生物质炭中也会含有重金属，而且重金属含量会随着反应条件的变化而变化。Shi等[52]
发现水热生物质炭中的重金属含量会随着反应温度的升高而增加，而它们的可交换和酸溶解态（F1）、可还原态（F2）、可氧化态（F3）部分均减少，除了Cd以外的重金属残渣含量均有所增加。同时，由于水热生物质炭对重金属的吸附能力比较强，如果对城市污泥进行水热炭化处理时加入稻壳，则生物质炭中的重金属含量会相对提高[53]。

由于水热炭化的原料无需提前干燥，因此剩余污泥的含水率没有成为其限制因素，通过水热法将剩余污泥炭化，不仅可以实现剩余污泥的无害化、减量化和资源化，同时可将剩余污泥中有机质的碳源固定，可有效解决剩余污泥可利用性差的问题。此法在国内外研究中尚属起步阶段，还需更加深入的研究。

3水热生物质炭在废水处理中的应用

目前不管是裂解法还是水热法制备的生物质炭多用于燃料能源、土壤修复和炭的固定等。由于生物质炭具有高比表面积和发达的孔隙结构，并且其表面含有丰富的氧官能团和芳族化合物，因此生物质炭不仅是一种能源物质，同时还具备吸附剂的性能，如果将生物质炭的双重性能应用于废水的处理，富集有机物、氮、磷后的炭材料能够直接转化为能源，可达到废水处理和有机污染物循环利用的双重效果。因此，探索廉价高效的生物质炭水处理吸附剂，将水中污

染物浓缩富集并加以资源化利用，实现废水及其碳氢资源循环利用将是生物质炭未来重点的发展方向之一。

目前水处理中常用的吸附剂有活性炭、氧化铝和其它活性无机氧化物及树脂等，虽然其中一些已被证明具有相当好的吸附性，但由于其较高的制备成本和严苛的制备条件，限制了它们在实际中的应用。相比之下，制备水热生物质炭的原料来源丰富，制备条件温和，能耗低，产物具备发达的孔隙结构，且表面含有丰富的官能团和较高的电荷密度，还可以通过表面改性等方法处理多种污染物，因此水热生物质炭在废水处理中具有较高的应用潜力。

3.1含有机物废水

随着工农业的发展，伴生量最大的污染物为有机污染物，有机污染物通常会具有“三致”效应，并且有机物复杂多样，多数难以生物降解，而吸附法具有简单、便利和高效等特点，因此吸附法成为了去除有机污染物的首选方法。生物质炭对有机污染物的吸附主要包括表面吸附作用和分配作用[54]。其中分配作用与生物质炭对有机物的固相溶解作用相似，其特点为：吸附等温线呈线性、溶质吸收和非竞争吸附能力较弱，只与有机物的溶解度相关而与生物质炭的比表面积无关[55]，同种生物质炭与不同有机物之间的分配系数与有机物的辛醇-水分配系数相关。生物质炭的表面吸附过程包括物理吸附和化学吸附。物理吸附主要依靠的是生物质炭和有机污染物的分子间引力（范德华力）和静电作用力，且为可逆吸附，其Freundlich吸附等温线呈非线性。化学吸附作用主要是通过化学作用生成化学键（如氢键、π键、配位键及离子偶极键）实现，且是不可逆的。具体何种作用为主要机制，取决于有机污染物与生物质炭的结构及物理化学性质。

由于有机污染物的多样性、生物质炭的复杂性，所以生物质炭对有机污染物的吸附会受到生物质性状（孔隙、比表面积和官能团等）、有机物的理化性质（分子大小、疏水性和芳香性等）以及吸附条件等的影响[55]。王依雪[56]采用山核桃壳水热炭化制备生物质炭，最佳水热条件为：水热温度240℃、水热时间4h、填充量81%、固液比1∶10。通过硝酸改性可以提高生物质炭对染料的吸附性能。硝酸改性后的生物质炭虽然比表面积有所减小，但表面含氧官能团大大增多，吸附性能得到了显著提高。Jain等[57]采用椰壳水热炭化制得了具有中孔结构的生物质炭，采用H_2O_2活化可以使表面中孔率达到100%，同时也增加了生物质炭表面的含氧官能团，对罗明丹B的吸附量达到714mg · g^{-1}。

目前研究较多的是裂解生物质炭对有机污染物的吸附，水热生物质炭由于其独特而复杂的理化性质，对污染物是否会出现不同的吸附机制或者是协同、拮抗作用机制还未有统一解释。

3.2含重金属废水

重金属是自然界中常见污染物之一，难以被生物降解，且可通过食物链在植物、动物和人体内富集，破坏生物体正常生理代谢活动。即使在非常低的浓度下也会对生态环境、食品安全和人体健康构成严重威胁。因此，有效处理重金属废水已成为当前环保领域的一个突出问题[58]。重金属污染主要来源于电镀、电子设备制造、皮革制品、采矿及其它类型的涉重金属企业，各工业部门废水中所含的金属离子如表3所示。

表 3　各工业部门废水中所含的金属离子

Tab. 3　Metal ions in wastewater of industrial sectors

工业部门	所含金属离子	参考文献
电镀	Cr^{6+}、Cr^{3+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}……	[59]
电子设备制造	Cr^{6+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}	[60]
皮革制品	Cr^{3+}	[61]
采矿	Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Mn^{2+}、U^{4+}……	[62]
其它行业	Hg^{2+}、Au 及其它贵金属	[62]

目前，对于重金属污染的修复使用最多的方法是高效、节能和可循环利用的吸附法。活性炭是常用的一种吸附剂，然而其再生效率较低，在重金属浓度很低（<100mg · L^{-1}）时效果不好，并且成本较高[63]，限制了吸附法的广泛应用。生物质炭则是目前备受青睐的一种新型廉价和环境友好的重金属吸附剂。生物质炭对重金属的吸附包括物理吸附和化学吸附两种[64]。由于生物质炭孔隙结构发达、比表面积大，因此生物质炭对重金属的吸附主要为物理吸附，即通过分子间作用力和孔来吸附重金属。Kumar等[65]用柳枝稷通过水热法制备生物质炭，并用于地下水中U（VI）污染物的去除。制备的生物质炭构筑的可渗透反应墙可以快速去除U（VI），其吸附效率是普通石英可渗透反应墙的473倍，而且随着pH值的升高，吸附效率显著提高。张双杰等[66]在180℃下制备的核桃壳水热生物质炭是孔径较大（2~50nm）、表面官能团丰富的介孔材料，用来吸附六价铬，去除率可达98%以上。

化学吸附是指通过形成化学键或生成表面配位化合物等方式进行吸附。官能团（羟基、羧基、氨基等）可以与重金属离子发生螯合作用，同时也可以与重金属离子形成离子键、共价键，从而可以有效地吸附去除重金属[67]。水热生物质炭表面负电荷密集并且含有大量的活性官能团，非常有利于对重金属发生化学吸附。

Kumar等[26]报道了水热生物质炭对金属离子的吸附效果要明显优于裂解生物质炭，是因为经过水热炭化过程，生物质炭表面可以产生更多的含氧官能团。Liu等[68]也证实由松针和稻壳在同样水热条件下制得的生物质炭含有不同量含氧官能团，而含有较多含氧官能团的松针水热生物质炭对铅的吸附率更高，达到77%。Zuo等[69]以柠檬草为原料，考察了水热生物质炭对Cu^{2+}的去除效果，表面官能团对Cu^{2+}的吸附起到关键作用，添加20%的H_2O_2可以使水热生物质炭表面羧基官能团增加，达到最佳吸附效果。

目前，对于水热生物质炭吸附重金属的研究，大多是吸附一种或几种特定的重金属，但实际的废水环境中影响因素复杂多变，多为重金属与多种有机污染物共存的情况，并且还有温度、气候等因素的影响，因此，后续需要研究在更复杂的情况下对重金属污染的治理，将实验与实际情况相结合。

3.3含阴离子废水

废水中的有害阴离子是除有机物和重金属之外的另一大类污染物，其含量超过可接受水平时，会引起严重的环境和健康问题。如，氟含量过高，会影响人体对钙、磷等元素的吸收代谢，使人体的生理功能发生紊乱，出现氟骨症、斑齿等一些氟中毒的症状[70]；SO_4^{2-}虽然没有毒性，但它会使水环境呈酸性，未经处理的SO_4^{2-}

废水直接排入水体后将产生具有恶臭味和腐蚀性的H_2S气体，影响水体生态平衡，危害人体健康。

这些阴离子可通过吸附、沉淀、反渗透等方法去除，其中，由于吸附法的成本较低，去除效果也较好，因此被作为去除废水中阴离子的一种重要方法。用于吸附阴离子的多为活性炭、竹炭或滑石等吸附材料，而关于水热生物质炭吸附阴离子的研究报道较少。

Oh等[71]采用水热法，在200°C、600°C、700°C条件下制备桔皮生物质炭用于去除氟，考察了制备温度及溶液pH值对桔皮生物质炭吸附能力的影响。结果表明，pH=2~3.3时，在600~700°C条件下制备的桔皮生物质炭比400°C条件下制备的能吸附更多的氟；在pH=5时，桔皮生物质炭对氟的吸附能力最强；在pH值较低的溶液中其吸附能力较弱。这是由于，在弱酸性条件下，氟离子氧化铝及铁族元素可以形成配合物，而强酸性条件下，已吸附的氟离子会被释放出来。

目前，对于含阴离子废水的吸附研究较少。在未来的研究中，需进一步探讨水热生物质炭吸附材料的改性及其在实际工程中的应用，提高对阴离子的吸附效率，优化操作条件及性能。

4结语

作为一种新兴的废弃生物质的处理方式，水热炭化技术具有反应条件温和、装置简单、反应温度低、原料无需干燥等优点，在生物质的处理及资源化利用方面前景广阔。

近年来，国内外围绕水热生物质炭的制备、改性及应用等方面进行了大量研究，这为废弃生物质的水热炭化处理及资源化利用提供了重要依据。水热生物质炭已在水污染修复、催化剂、多孔炭材料制备和清洁能源等领域取得了一些应用进展，但仍存在一些问题需进一步研究：（1）废弃生物质成分颇为复杂，各组分炭化所需的温度及时间各不相同，寻找有效的催化剂可促进生物质在低温水热条件下炭化，节约能耗，因此寻找绿色高效的水热催化剂是未来的研究方向之一；（2）将生物质炭应用于废水处理中，对其吸附废水中污染物的机理了解尚不完备，且缺乏大量长期的实验数据支持，因此有待于进一步研究；（3）水热炭化过程中，除生物质炭（固相产物）外，还会有液相（含有糠醛类化合物、有机酸、醛类等组分）及气相产物（CO_2、H_2、CH_4）生成，需进一步探究液相和气相产物的资源化利用及无害化处理；（4）在目前报道中，水热法制备生物质炭多是在实验室完成的，还未普及到大型的工业生产，所以应继续深入研究，尽快实现水热生物质炭的大量、高效、廉价生产。

参考文献：

[1] 袁振宏，吴创之，马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京：化学工业出版社，2005.
YUAN Z H，WU C Z，MA L L. Principle and Technology for Exploitation of Bio-Energy[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2005.

[2] 杜秀珍，赵梦. 多能互补，重视生物质能发展[J]. 农业工程技术（新能源产业），2010(4)：10-13.

[3] 冯永忠，杨改河，毛玉如，等. 农业循环经济与农作制建设[J]. 农业现代化研究，2007，28(1)：65-68.
FENG Y Z，YANG G H，MAO Y R，et al. Recycled agriculture economy and construction of farming system[J]. Research of Agricultural Modernization，2007，28(1)：65-68.

[4] 戴晓虎，戴翎翎，段妮娜. 科技创新为我国污泥绿色化低碳发展提供对策[J]. 建设科技，2017(1)：48-50.

[5] 吕豪豪，刘玉学，杨生茂. 生物质炭化技术及其在农林废弃物资源化利用中的应用[J]. 浙江农业科学，2015，56(1)：19-22.

[6] B I I. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That is Used in Soil[S]. IBI Biochar Standards，2012.

[7] 陆海楠，胡学玉，刘红伟. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响[J]. 环境科学与技术，2013，36(8)：11-14.
LU H N，HU X Y，LIU H W. Influence of pyrolysis conditions on stability of biochar[J]. Environmental Science and Technology，2013，36(8)：11-14.

[8] 孟李群，张云鹏，苏漳文，等. 不同炭化温度下杉木生物炭产率及特性比较[J]. 福建林业科技，2014，41(2)：38-41.
MENG L Q，ZHANG Y P，SU Z W，et al. Comparison of Chinese fir biochar carbon yield and characteristics at different carbonization temperatures[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology，2014，41(2)：38-41.

[9] 王定美，王跃强，袁浩然，等. 水热炭化制备污泥生物炭的碳固定[J]. 化工学报，2013，64(7)：2625-2632.
WANG D M，WANG Y Q，YUAN H R，et al. Carbon fixation of sludge biochar by hydrothermal carbonization[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China)，2013，64(7)：2625-2632.

[10] 孙克静，张海荣，唐景春. 不同生物质原料水热生物炭特性的研究[J]. 农业环境科学学报，2014，33(11)：2260-2265.
SUN K J，ZHANG H R，TANG J C. Properties of hydrochars from different sources of biomass feedstock[J]. Journal of Agro-Environment Science，2014，33(11)：2260-2265.

[11] BOEHM H B. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon，1994，32(5)：759-769.

[12] RENNER R. Rethinking biochar[J]. Environmental Science & Technology，2007，41(17)：5932-5933.

[13] NGUYEN B T，LEHMANN J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. Organic Geochemistry，2009，40(8)：846-853.

[14] ANTAL M J J，GRONLI M. The art，science and technology of charcoal production[J]. Industrial and Engineering Chemistry，2003，42(8)：1619-1640.

[15] CORNELISSEN G，GUSTAFSSON O，BUCHELI T D，et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon，coal，and kerogen in sediments and soils：mechanisms and consequences for distribution，bioaccumulation，and biodegradation[J]. Environmental Science & Technology，2005，39(18)：6881-6895.

[16] LIANG B，LEHMANN J，SOLOMON D，et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. Soil Science Society of America Journal，2006，70(5)：1719-1730.

[17] ACHARYA B，DUTTA A，MINARET J. Review on comparative study of dry and wet torrefaction[J]. Sustainable Energy Technol Assess，2015，12：26-37.

[18] WANG Q，LI H，CHEN L Q，et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores[J]. Carbon，2001，39(14)：2211-2214.

[19] KAMBO H S，DUTTA A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production，physico-chemical properties and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews 2015，45(5)：359-378.

[20] 何选明，王春霞，付鹏睿，等. 水热技术在生物质转换中的研究进展[J]. 现代化工，2014，34(1)：26-29.
HE X M，WANG C X，FU P R，et al. Research development of hydrothermal technology for biomass transform utilization[J]. Modern Chemical Industry，2014，34(1)：26-29.

[21] MARTA S，FUERTES A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. Chemistry(Weinheim an der Bergstrasse，Germany)，2009，15(16)：4195-4203.

[22] 赵子健. 生物质基掺氮活性炭材料的制备及超级电容器和气体吸附性能的研究[D]. 北京：北京化工大学，2015.

[23] MA H Y，LI C，MIAO Z，et al. Graphene oxide induced hydrothermal carbonization of egg proteins for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A，2017，5：17040-17047.

[24] 李保强，刘钧，李瑞阳，等. 生物质炭的制备及其在能源与环境领域中的应用[J]. 生物质化学工程，2012，46(1)：34-38.
LI B Q，LIU J，LI R Y，et al. Biochars preparation and its applications in energy and environment field[J]. Biomass Chemical Engineering，2012，46(1)：34-38.

[25] 罗光恩. 高含水量废弃生物质水热降解工艺及其资源化利用研究[D]. 杭州：浙江大学，2011.
LUO G E. Researches on hydrothermal decomposition of high water content waste biomass and its resources re-utilization[D]. Hangzhou：Zhejiang University，2011.

[26] KUMAR P，BARRETT D，DELWICHE M J，et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2009，48(8)：3713-3729.

[27] NIZAMUDDIN S，MUBARAK N M，TIRIPATHI M，et al. Chemical，dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell[J]. Fuel，2016，163：88-97.

[28] GAO P，HHOU Y Y，MENG F，et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization[J]. Energy，2016，97：238-245.

[29] WIEDNER K，NAISSE C，RUMPEL C，et al. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization-what makes the difference，temperature or feedstock[J]. Organic Geochemistry，2013，54(1)：91-100.

[30] GAO Y，WANG X H，WANG J，et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth[J]. Energy，2013，58(9)：376-383.

[31] YU G C，YANO S，INOUE H，et al. Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis[J]. Applied Biochemistry & Biotechnology，2010，160(2)：539-551.

[32] 王栋，乔娜，姚冬梅，等. 金属盐类对玉米芯水热炭化过程的影响[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版)，2015，36(1)：18-22.
WANG D，QIAO N，YAO D M，et al. Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of corncob[J]. Jilin Normal University Journal(Natural Science Edition)，2015，36(1)：18-22.

[33] 罗光恩，颜军，倪吾钟，等. 侵入性水生生物质的快速资源化利用研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版)，2012，38(2)：229-236.
LUO G E，YAN J，NI W Z，et al. Fast resource reutilization of invasive aquatic biomass[J]. Journal of Zhejiang University(Agriculture & Life Sciences)，2012，38(2)：229-236.

[34] 曾淦宁，伍希，艾宁，等. 铜藻基生物炭的水热制备及性能表征[J]. 环境科学学报，2014，34(2)：392-397.
ZENG G N，WU X，AI N，et al. Hydrothermal preparation and characterization of biochar from *Sargassum horneri*[J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2014，34(2)：392-397.

[35] SEVILLA M，GU W，FALCO C，et al. Hydrothermal synthesis of microalgae-derived microporous carbons for electrochemical

capacitors[J]. Journal of Power Sources,2014,267(3):26-32.

[36] VAVOURAKI A I,VOLIOTI V,KORNAROS M E. Optimization of thermochemical pretreatment and enzymatic hydrolysis of kitchen wastes[J]. Waste Management,2014,34(1):167-173.

[37] MALATÁK J,DLABAJA T. Hydrothermal carbonization of kitchen waste[J]. Journal of Agricultural Engineering Research 2016,62(2):64-72.

[38] 吴倩芳,吴建芝,张付申. 水热炭化餐厨垃圾制备纳米铁/炭复合材料[J]. 环境工程学报,2013,7(2):695-700.
WU Q F,WU J Z,ZHANG F S. Fe/C nano-materials development from kitchen garbage under hydrothermal condition[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2013,7(2):695-700.

[39] KAUSHIK R,PARSHETTI G,LIU Z G,et al. Enzyme-assisted hydrothermal treatment of food waste for co-production of hydrochar and biooil[J]. Bioresource Technology,2014,168(3):267-274.

[40] LI L,DIEDERICK R,FLORA J R V,et al. Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation[J]. Waste Management,2013,33(11):2478-2492.

[41] 张田,卜美东,耿维. 中国畜禽粪便污染现状及产沼气潜力[J]. 生态学杂志,2012,31(5):1241-1249.
ZHANG T,BU M D,GENG W. Pollution status and biogas-producing potential of livestock and poultry excrements in China [J]. Chinese Journal of Ecology,2012,31(5):1241-1249.

[42] 张鹏,武健羽,李力,等. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. 农业环境科学学报,2012,31(2):416-421.
ZHANG P,WU J Y,LI L,et al. Sorption and catalytic hydrolysis of carbaryl on pig-manure-derived biochars[J]. Journal of Agro-Environment Science,2012,31(2):416-421.

[43] 张进红,林启美,赵小蓉,等. 水热炭化温度和时间对鸡粪生物质炭性质的影响[J]. 农业工程学报,2015,3(24):239-244.
ZHANG J H,LIN Q M,ZHAO X R,et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature and time on characteristics of biochars from chicken manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2015,3(24):239-244.

[44] HEILMANN S M,MOLDE J S,TIMLER J G,et al. Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures[J]. Environmental Science & Technology,2014,48(17):10323-10329.

[45] HAVUKAINENA J,ZHAN M X,DONG J,et al. Environmental impact assessment of municipal solid waste management incorporating mechanical treatment of waste and incineration in Hangzhou,China[J]. Journal of Cleaner Production,2017,141:453-461.

[46] FYTILI D,ZABANIOTOU A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—a review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews,2008,12(1):116-140.

[47] 张进红,罗清,林启美,等. 市政污泥水热炭化废水组成成分特征[J]. 环境工程学报,2013,7(9):3363-3368.
ZHANG J H,LUO Q,LIN Q M,et al. Characteristics of wastewater from municipal sludge after hydrothermal carbonization treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2013,7(9):3363-3368.

[48] 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):89-124.

[49] LU L,NAMIOKA T,YOSHIKAWA K. Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes[J]. Applied Energy,2011,88(11):3659-3664.

[50] ZHANG B,von KEITZ M,VALENTAS K. Maximizing the liquid fuel yield in a biorefining process[J]. Biotechnology & Bioengineering,2008,101(5):903-912.

[51] 赵丹,张琳,郭亮,等. 水热碳化与干法碳化对剩余污泥的处理比较[J]. 环境科学与技术,2015,38(10):78-83.
ZHAO D,ZHANG L,GUO L,et al. Comparison of hydrothermal carbonization and dry pyrolysis for domestic wastewater sludge treatment[J]. Environmental Science and Technology,2015,38(10):78-83.

[52] SHI W S,LIU C G,DING D H,et al. Immobilization of heavy metals in sewage sludge by using subcritical water technology [J]. Bioresource Technology,2013,137(6):18-24.

[53] SHI W S,LIU C G,SHU Y,et al. Synergistic effect of rice husk addition on hydrothermal treatment of sewage sludge: fate and environmental risk of heavy metals[J]. Bioresource Technology,2013,149:496-502.

[54] 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 Z M,CHEN B L,ZHOU D D,et al. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2013,33(1):9-19.

[55] 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.
WANG N,HOU Y W,PENG J J,et al. Research progress on sorption of orgnic contaminants to biochar[J]. Environmental Chemistry,2012,31(3):287-295.

[56] 王依雪. 山核桃基水热炭的制备及其对碱性染料的吸附性能研究[D]. 长春:吉林大学,2016.
WANG Y X. Preparation of walnut shell-based hydrothermal biochar and its adsorption of basic dyes[D]. Changchun:Jilin University,2016.

[57] JAIN A,BALASUBRAMANIAN R,SRINIVASAN M P. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications[J]. Chemical Engineering Journal,2015,273:622-629.

[58] 文永林,刘攀,汤琪. 农林废弃物吸附脱除废水中重金属研究进展[J]. 化工进展,2016,35(4):1208-1215.
WEN Y L,LIU P,TANG Q. Review of removal of heavy metal ions from wastewater with agricultural and forestry waste as adsorbent[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2016,35(4):1208-1215.

[59] 戴文灿，周发庭，黄晴. Na_2S-DDTC 深度处理络合 Ni 高浓度电镀废水[J]. 中国环境科学，2016，36(3)：768-777.
DAI W C，ZHOU F T，HUANG Q. Application of high-level complex Ni removal from electroplating wastewater by the Na_2S-DDTC[J]. China Environmental Science，2016，36(3)：768-777.

[60] 王琪，潘巧明，阮慧敏. 反渗透技术在电子工业废水处理和回用中的应用[J]. 水处理技术，2005，31(8)：76-77.
WANG Q，PAN Q M，RUAN H M. Application of reverse osmosis(RO) technique to treatment of wastewater from electronics industry and reuse[J]. Technology of Water Treatment，2005，31(8)：76-77.

[61] 王彩云，刘恋，李创，等. MWCNTs 改性凹凸棒土对水中 Cr(Ⅵ)的吸附研究[J]. 中国环境科学，2017，37(6)：2179-2186.
WANG C Y，LIU L，LI C，et al. Adsorption of Cr(Ⅵ) on the MWCNTs/attapulgite composites[J]. China Environmental Science，2017，37(6)：2179-2186.

[62] 王建龙，陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报，2010，30(4)：673-701.
WANG J L，CHEN C. Research advances in heavy metal removal by biosorption[J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2010，30(4)：673-701.

[63] PREZ-MAR A B，BALLESTERA A，GONZÀLEZ F，et al. Study of cadmium，zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method[J]. Bioresource Technology，2008，99(17)：8101-8106.

[64] 蒋艳艳，胡孝明，金卫斌. 生物炭对废水中重金属吸附研究进展[J]. 湖北农业科学，2013，53(13)：2984-2988.
JIANG Y Y，HU X M，JIN W B. Advances on absorption of heavy metals in the waste water by biochar[J]. Hubei Agricultural Sciences，2013，53(13)：2984-2988.

[65] KUMAR S，LOGANATHAN V A，GUPTA R B，et al. Barnett an assessment of U(Ⅵ) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. Journal of Environmental Management，2011，92(10)：2504-2512.

[66] 张双杰，邢宝林，黄光许，等. 核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J]. 化工进展，2016，35(3)：950-956.
ZHANG S J，XING B L，HUANG G X，et al. A study on adsorption of Cr(Ⅵ) by hydrothermal carbon from walnut shell[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2016，35(3)：950-956.

[67] 张帆，李菁，谭建华，等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展，2013，32(11)：2749-2756.
ZHANG F，LI J，TAN J H，et al. Advance of the treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2013，32(11)：2749-2756.

[68] LIU Z G，ZHANG F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. Journal of Hazardous Materials，2009，167(1/2/3)：933-939.

[69] ZUO X J，LIU Z G，CHEN M D. Effect of H_2O_2 concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar[J]. Bioresource Technology，2016，207：262-267.

[70] 周钰明，余春香. 吸附法处理含氟废水的研究进展[J]. 离子交换与吸附，2001，17(5)：369-376.
ZHOU Y M，YU C X. Development on dealing with F-containing wastewater using adsorption methods[J]. Ion Exchange and Adsorption，2001，17(5)：369-376.

[71] OH T K，CHOI B S，SHINOGI Y，et al. Effect of pH conditions on actual and apparent fluoride adsorption by biochar in aqueous phase[J]. Water Air & Soil Pollution，2012，223(7)：3729-3738.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/161461.html