



张峻松,朱鑫超,王姗姗,等. 基于水热碳化技术的废弃烟末制备水热炭和碳量子点研究[J]. 轻工学报, 2023,38(4):105-112.
ZHU X C, WANG S S, WANG Y, et al. Preparation of hydrochar and carbon quantum dots from waste tobacco based on hydrothermal carbonization technology[J]. Journal of Light Industry, 2023,38(4):105-112.
DOI:10.12187/2023.04.014

基于水热碳化技术的废弃烟末制备水热炭和碳量子点研究

张峻松¹, 朱鑫超¹, 王姗姗², 王轶², 张常记³, 张乐², 梁森¹, 郭鹏⁴

1. 郑州轻工业大学 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 湖北中烟工业有限责任公司 襄阳卷烟厂, 湖北 襄阳 441000;
3. 四川中烟工业有限责任公司 什邡卷烟厂, 四川 什邡 618499;
4. 红塔辽宁烟草有限责任公司 技术研发中心 辽宁 沈阳 110001

摘要: 为探索废弃烟末资源化与高值化利用途径, 通过水热碳化技术将烟末同时转化为水热炭燃料和碳量子点荧光纳米材料, 研究了水热碳化温度和反应时间对水热炭燃烧性能的影响, 采用红外光谱、X射线光电子能谱、热重分析等手段表征样品的形貌结构与光学性能。结果表明: 随着水热碳化反应强度的加大, 水热炭的产率降低, 而水热炭的固定碳含量和高位热值呈升高趋势, 当反应温度为 240 °C、时间为 2 h 时, 高位热值达到最高 (18.66 MJ/kg); 水热炭表面附着有碳微球颗粒, 且废弃烟末内纤维素类结构在水热碳化过程中不断被分解破坏; 水热炭的燃烧过程可分为三个阶段, 其中固定碳燃烧阶段的失重率随水热碳化反应强度加大逐渐增加至 31.44%, 水热炭的引燃温度和燃烧稳定性均优于烟末原料; 所制备的氮掺杂型碳量子点的粒径为 2.14~3.02 nm, 粒径分布较均匀, 贮存稳定性较好; 碳量子点在 365 nm 的紫外激发波长下发射蓝色荧光, 且其荧光发射光谱呈现激发光波长依赖性, 当水热碳化温度为 200 °C、反应时间为 4 h 时, 碳量子点的荧光强度最高。

关键词: 废弃烟末; 水热碳化; 水热炭; 碳量子点; 燃烧性能

中图分类号: TS41⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2023)04-0105-08

0 引言

作为一种重要的经济作物, 烟草在我国的种植面积及产量均居世界首位^[1-2]。在烟草生产和加工过程中不可避免地产生废弃或不适用烟叶(约占其

总质量的 25%), 除部分用作再造烟叶原料外, 其余多以废弃物作填充或焚烧处理^[3], 这不仅浪费了生物质资源, 同时也增加了环境负担。烟草行业高度重视废弃烟草资源的高值化利用^[2,4-5], 广泛开展了烟草资源多用途利用的相关研究。

收稿日期: 2022-09-26; 修回日期: 2022-11-07; 出版日期: 2023-08-15

基金项目: 中国烟草总公司重大科技项目(110202101068 (XX-13)); 郑州轻工业大学星空众创空间项目(2021ZCKJ301)

作者简介: 张峻松(1971—), 男, 河南省郑州市人, 郑州轻工业大学教授, 主要研究方向为烟草化学与香精香料。E-mail: 13283712413@163.com

通信作者: 郭鹏(1978—), 男, 辽宁省铁岭市人, 红塔辽宁烟草有限责任公司高级工程师, 主要研究方向为卷烟产品开发。E-mail: 1403919928@qq.com

目前,国内外学者围绕废弃烟叶的资源化与价值化利用主要开展了两方面的研究^[6-9]:一是从废弃烟叶中提取烟碱、茄尼醇、蛋白质等有效成分;二是将废弃烟草作为生物质资源,利用热化学转化法将其转化为生物炭或生物油等高值化学品。例如,H. P. Chen等^[10]考查了废弃烟草在250~950℃间热解产物的分布情况,确定了烟草热解多联产的最佳温度为650℃,在此温度下热解焦炭、热解油和热解气的分布较为均衡。V. Strezov等^[11]研究了废弃烟草在不同热转化温度下所得热解产物的热值和组成分布,发现热解温度为500℃时所得热解气体的热值较高,且热解油富含烟碱、酚类及有机酸等多种成分。与热解技术相比,水热碳化法是一种相对温和、能耗较低且原料预处理简单的热化学转化技术,以生物质为原料、水为溶剂主体和反应介质,利用水热碳化方法,在自生压力和150~300℃左右的密封压力容器中进行反应,可将生物质转化为富碳固相产物和液相产物^[12]。R. Saengsuriwong等^[13]考查了水热反应温度和时间对烟草废弃物转化为生物燃料和功能化学品性能的影响,发现水热反应温度是决定产品产率和成分分布的关键因素,且当反应温度为310℃、反应时间为15min时,能量回收率可达90%。M. Liang等^[3]以烟草废弃物为底物,利用氧化石墨烯催化共水热碳化方法制备了掺杂型水热炭固态燃料,其热值和燃烧性能都较为优良。

此外,利用水热碳化技术也可将生物质转化为碳量子点(Carbon Dot, CD)^[14-15]。作为一种新兴的零维纳米材料,碳量子点具有良好的水溶性、较低的毒性、优异的荧光发射性能等特点,在化学探针、光催化、医学成像等领域具有潜在的应用前景^[16]。以各种生物质资源(咖啡渣、蛋壳膜、香菜叶、大蒜等)为前驱体,通过水热碳化技术合成生物质基碳量子点被相继报道^[17-18],同时也有关于烟末在乙二胺或硝酸辅助水热条件下碳量子点合成的研究^[19-20],然而尚未见有关水热碳化技术同时制备烟末基水热炭燃料和碳量子点的研究报道。因此,本文拟以废弃烟末为前驱体,利用水热碳化技术同时制备水热炭和碳量子点,考查水热反应温度和反应时间对水热炭形貌结构及燃烧特性的影响,并利用红外光谱、X

射线光电子能谱等手段对荧光碳点的结构及荧光发射性能进行分析,以期为废弃烟草资源的高值化、多用途利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

主要材料:废弃烟末,收集自湖北中烟有限责任公司襄阳卷烟厂,直接粉碎后密封保存,备用;去离子水,郑州轻工业大学实验室制。

主要仪器:Regulus 8100型扫描电子显微镜(SEM)、F-7000型荧光分光光度计,日本日立公司;TA Discovery型热重分析仪,美国TA公司;UV-1800PC型紫外-可见光分光光度计(UV-Vis),中国上海美谱达公司;Thermo Scientific Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞公司;JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;PHI-5300ESCA型X射线光电子能谱仪(XPS),美国珀金-埃尔默公司。

1.2 水热碳化实验

称取3.0g粉碎后的废弃烟末(Tobacco Waste, TW)置于盛有20mL去离子水的水热碳化反应釜中,搅拌均匀后密封反应釜,将其置于预先设定温度(160℃、180℃、200℃、220℃、240℃)的烘箱中,反应至设定时间后,将反应釜取出,冰浴冷却至室温后,将反应体系进行过滤,即得液相和固相产物。

固相产物经淋洗烘干后的固体,即为水热炭,称重后计算产率,密封保存,用于后续样品分析;液相过滤液在10000r/min的条件下高速离心10min,以去除颗粒较大的杂质,然后将其置于透析袋中透析24h去除小分子杂质,取透析袋内液体,即为碳量子点分散液,置于冰箱中保存。不同反应条件下所得水热炭和碳量子点分别记为HTC-X-Y和CD-X-Y,其中X代表反应温度(℃),Y代表反应时间(h)。

1.3 样品的表征

1.3.1 水热炭组成结构表征 利用热重分析方法参照文献[21]测定样品的水分(M)、挥发分(V)、固定碳(F)、灰分(A)等工业分析指标,水热炭的高位热值 HHV (MJ/kg)计算公式如下^[22]:

$$HHV = 0.3536F + 0.1559V - 0.0078A$$

利用扫描电子显微镜观察水热炭表面的微观形貌:电压为 10 kV,工作距离为 10 mm;利用红外光谱仪对水热炭的官能团进行分析:波长范围为 4000~400 cm^{-1} 。

1.3.2 水热炭的燃烧性能测试 利用热重分析仪对水热炭进行燃烧性能分析:每次进样量约为 20 mg,燃烧气氛为模拟空气($V(\text{N}_2) : V(\text{O}_2) = 4 : 1$),气体流量为 50 mL/min,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,燃烧终温为 750 $^{\circ}\text{C}$,采用热重-微分热重(TG-DTG)切线法计算水热炭燃烧的着火温度 T_i 和燃尽温度 T_b [23]。

1.3.3 碳量子点的形貌结构与荧光性能测试 通过透射电子显微镜测定碳量子点的粒径形貌:工作电压为 200 kV,利用 Nano Measurer 软件统计碳量子点的平均粒径;采用 X 射线光电子能谱分析碳量子点的化学官能团;激发源为 Al $K\alpha-1$ 486.6 eV 射线,利用 XPSPEAK 软件进行高斯分峰拟合处理;使用紫外分光光度计检测碳量子点在不同波长下的吸收,以 CD-200-2 碳量子点分散液为例,采用荧光光谱仪测试其荧光发射性能,在不同的激发波长(320~440 nm)下检测碳量子点分散液的荧光发射光谱,同时,设定激发波长为 360 nm,观测不同反应条件所得碳量子点样品的荧光光谱。

2 结果与分析

2.1 水热炭产率及工业分析指标结果

表 1 为不同水热碳化反应条件下所得水热炭的产率、工业分析指标含量及高位热值。由表 1 可知,随着反应强度的加大,水热炭产率基本呈下降趋势,由 HTC-160-2 的 30.72% 降低至 HTC-240-2 的 27.58%,这是反应强度的加大促进了烟末中纤维素类成分的分解所致。水热炭主要来自纤维素类成分脱水脱羧反应后的碳化产物,同时烟末自身的可溶性糖和纤维素部分分解的糖也会在水热碳化反应过程中聚合形成炭颗粒,而反应强度的增大主要促进了生物质纤维素类结构性物质的分解,从而使水热炭产率下降,这与多数生物质水热碳化过程中水热炭产率变化规律一致 [24]。经不同水热碳化反应条件所得水热炭的水分含量均低于废弃烟末,表明水热炭的疏水性高于废弃烟末,挥发分含量随温度升高或反

应时间延长不断降低,同时固定碳含量整体呈逐渐增加趋势,使得挥发分与固定碳的质量比逐渐降低,说明水热炭燃料燃烧时的稳定性有所增强 [25]。水热炭的 HHV 均高于废弃烟末的 15.40 MJ/kg,且随着反应强度加大,水热炭的 HHV 整体呈增加趋势,并在 240 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h 时达到最高,为 18.66 MJ/kg。

表 1 不同水热碳化反应条件下所得水热炭的产率、工业分析指标含量及 HHV

Table 1 Yield, proximate analysis and HHV of hydrochar obtained under different hydrothermal carbonation conditions

样品	产率/ %	工业分析指标含量/%			HHV/ ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
		水分	挥发分	固定碳		
TW	5.56	75.34	10.52	8.58	15.40	
HTC-160-2	30.72	5.02	73.21	15.35	6.42	16.79
HTC-180-2	30.21	5.18	71.84	16.32	6.66	16.92
HTC-200-2	29.21	4.87	72.51	18.21	4.41	17.71
HTC-200-4	29.01	4.95	72.38	18.14	4.53	17.66
HTC-200-8	28.14	4.56	69.54	21.07	4.83	18.25
HTC-220-2	28.54	4.02	68.21	22.31	5.46	18.48
HTC-240-2	27.58	3.51	67.52	23.14	5.83	18.66

2.2 水热炭的形貌及结构分析

图 1 为废弃烟末及不同反应条件下所得水热炭的 SEM 图。由图 1 可以看出,废弃烟末表面相对光滑,木质纤维素主体结构未被破坏,而水热炭表面相对粗糙,呈破碎状散乱结构,且随着反应温度升高和时间延长,水热炭破碎程度有加大趋势,同时水热炭表面附着有碳微球颗粒,这可能是由烟草中多糖水热分解形成的单糖进一步聚合、芳构化作用所形成;当水热温度高于 240 $^{\circ}\text{C}$ 时,木质素结构开始逐步分

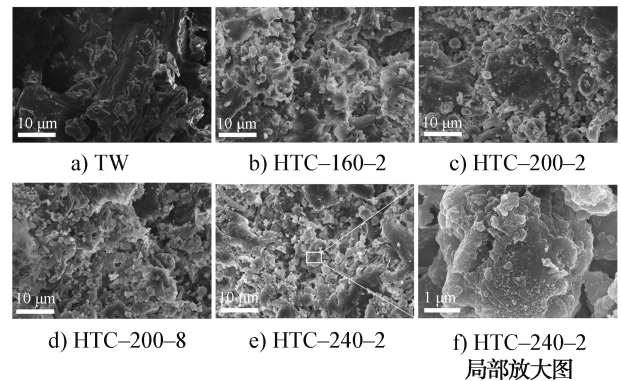


图 1 废弃烟末和不同反应条件下所得水热炭的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of TW and the hydrochars produced under different conditions

解,对于 HTC-240-2 样品,块体状的木质纤维素类结构基本被破坏分解,形成了许多表面镶嵌有微球或粗糙颗粒的多孔结构(见图 1f)。

图 2 为废弃烟末在不同反应条件下所得水热炭的 FTIR 图。由图 2 可以看出,3365 cm⁻¹ 处的吸收峰是由—OH 的伸缩振动引起,随着水热碳化反应程度的加强,该吸收峰的强度逐渐降低,表明水热碳化反应过程中还发生了脱水反应^[3],2935 cm⁻¹ 处的吸收峰是由芳香结构中 C—H 的伸缩振动引起。1630 cm⁻¹ 处的吸收峰伴随着 1740 cm⁻¹ 处的尖峰对应于 C=O 的伸缩振动峰,对于水热炭样品,此处的吸收峰变窄、降低或消失,可能与水热碳化反应过程中发生的脱羧反应有关;1415 cm⁻¹ 和 1324 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于木质素内芳香结构中 C=C 和丁香基单元的伸缩振动峰,1060 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于纤维素结构中 C—O—C 的伸缩振动峰,该峰变窄,尤其是对于 HTC-200-8 水热炭样品,该吸收峰强度减弱,这些变化可能是水热碳化反应过程中废弃烟末中半纤维素和纤维素结构不断被分解破坏,形成水热炭、碳量子点和液相化合物所致。废弃烟末经水热碳化后,在 880 cm⁻¹ 处出现明显的吸收峰,对应于芳香环 C—H 键的面外弯曲振动峰,这表明水热碳化反应过程中会发生芳构化反应^[26],且当反应时间均为 2 h 时,该吸收峰强度随着温度的升高而增大,但当反应温度为 200 °C 时,随着反应时间从 2 h 延长至 8 h,该吸收峰强度有所降低,表明反应温度和反应时间均会对芳构化反应进程产生影响。

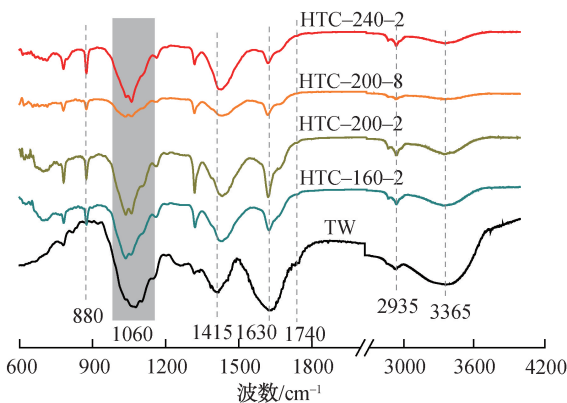


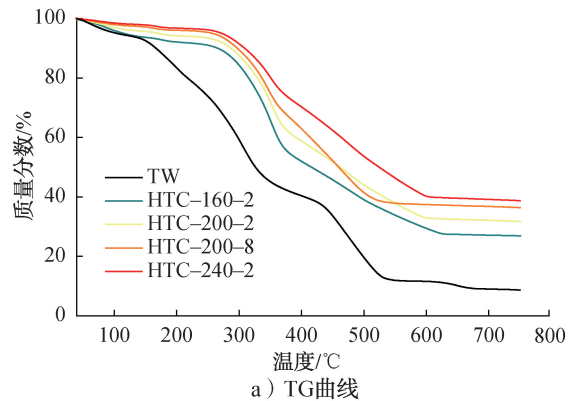
图 2 废弃烟末和不同反应条件下所得水热炭的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectral for TW and the hydrochars produced under different conditions

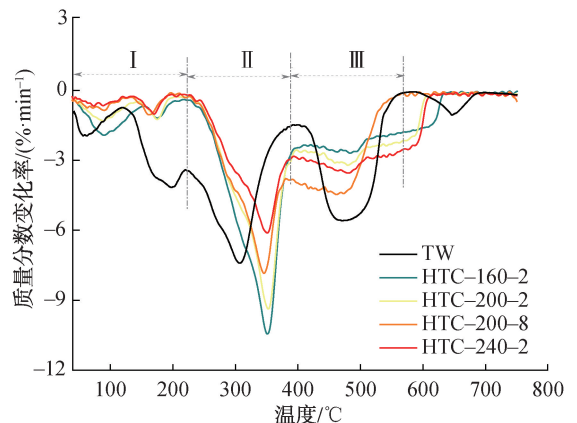
2.3 水热炭燃烧性能分析

图 3 为废弃烟末和不同反应条件下所得水热炭的 TG 和 DTG 曲线。由图 3 可以看出,样品的 TG 曲线变化趋势可分为 3 个阶段,阶段 I 样品质量下降缓慢,主要为水分和易挥发分析出阶段;阶段 II 样品质量下降迅速,主要对应于纤维素的分解和燃烧;阶段 III 样品质量明显降低,主要对应于固定碳的燃烧。进一步由 DTG 曲线对各阶段的温度范围进行划分,水热炭热失重主要阶段的燃烧特征参数见表 2。由表 2 可知,废弃烟末水热碳化后引燃温度由 221 °C 升至 305 °C 左右,这与水热碳化过程中烟末内挥发分的溶出有关,挥发分的减少降低了水热炭的燃烧反应活性,并且废弃烟末样品在 175 °C 左右呈现的较明显的失重峰在水热碳化后基本消失,也证实了废弃烟末在水热碳化反应过程中损失了较多的易挥发成分。

烟末样品在阶段 II 的温度区间为 222~398 °C,



a) TG 曲线



b) DTG 曲线

图 3 废弃烟末和不同反应条件下所得水热炭的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of TW and the hydrochars produced under different conditions

表2 废弃烟末和不同反应条件所得水热炭的燃烧特征参数

Table 2 Characteristic combustion parameters of the TW and the hydrochars produced under different conditions

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	阶段 II				阶段 III				$T_b/^\circ\text{C}$
		温度范围/ $^\circ\text{C}$	失重率/%	$T_m/^\circ\text{C}$	$DTG_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	温度范围/ $^\circ\text{C}$	失重率/%	$T_m/^\circ\text{C}$	$DTG_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	
TW	221	222~398	38.92	307	7.38	398~578	28.80	472	5.60	532
HTC-160-2	303	222~411	40.96	350	10.50	411~639	23.20	491	2.68	589
HTC-200-2	305	222~401	35.47	353	9.37	401~618	25.80	484	3.24	567
HTC-200-8	307	222~383	29.61	347	7.86	383~573	28.64	465	4.43	544
HTC-240-2	303	222~398	27.31	355	6.09	398~621	31.44	481	3.55	577

该阶段的失重峰值温度为 307°C , 水热碳化后由于木质纤维素类成分逐渐分解并形成水热炭, 水热炭样品在阶段 II 的失重温度范围向高温方向偏移, 峰值温度也增加至 350°C 左右, 并且随着水热碳化反应程度加大, 样品在阶段 II 的 DTG_{\max} 和失重率也在逐渐降低, 例如对于 HTC-240-2 样品, 阶段 II 的失重率和 DTG_{\max} 分别降低为 27.31% 和 $6.09\%/\text{min}$ 。在代表固定碳燃烧过程的阶段 III, 废弃烟末的失重速率较高, 为 $5.60\%/\text{min}$, 这可能与样品中较多挥发分析出过程中形成了较为发达的孔隙结构, 降低了燃烧过程中的传热阻力有关^[6], 水热炭在此阶段较低的失重速率表明其燃烧反应较为平稳。对于水热炭产品, 随着水热碳化反应程度的加大, 该阶段的 DTG_{\max} 和失重率均逐渐增高, 表明提高水热碳化反应强度, 有利于固定碳的形成与燃烧, 这也与表 1 中逐渐增加的固定碳含量一致, 水热炭的燃尽温度均高于烟末样品, 燃烧的持续性较好。另外, 由 DTG 曲线可见, 废弃烟末在温度为 650°C 有一明显失重峰, 这是由于样品中无机盐分解所致, 而水热炭产品并未见此峰, 这表明水热碳化反应有助于脱除样品中的无机盐类成分。

2.4 碳量子点的形貌与结构分析

碳量子点分散液呈浅棕色, 稳定性较好, 静置 4 个月未见沉淀。图 4 为 CD-200-2 和 CD-240-2 样品的 TEM 图和粒径分布统计图。由图 4 可以看出, CD-200-2 样品呈球形, 分散性较好, 颗粒聚集现象较少, 平均粒径为 2.14 nm , 尺寸较小且分布较为均匀。CD-240-2 样品整体球形度变差, 且有少部分聚集现象, 平均粒径为 3.02 nm , 且尺寸分布的均一性变差, 这可能与较高的反应温度加剧了反应体系内颗粒的碰撞聚集有关。

以 CD-200-2 为例, 利用 XPS 对碳量子点的化

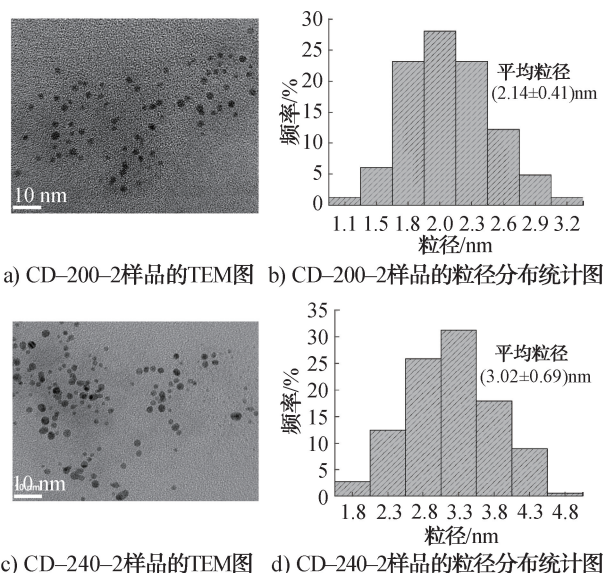


图 4 CD-200-2 和 CD-240-2 样品的 TEM 图和粒径分布统计图

Fig. 4 TEM image and the corresponding diameter histogram of CD-200-2 and CD-240-2 samples

学结构和成键状态进行表征, 结果见图 5。由图 5a) 可以看出, 碳量子点主要包含 C 元素和 O 元素, 同时可见少量 N 元素, 可能来自烟末内所含的蛋白质、氨基酸等成分, 这也表明合成的是 N 元素掺杂型碳量子点。由图 5b) — d) 可以看出, 在 284.5 eV 和 286.1 eV 处出现的 $\text{C}1\text{s}$ 峰, 分别归因于 $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 两种键合的结合状态^[14]; 在 532.9 eV , 532.2 eV 和 531.5 eV 处出现的 $\text{O}1\text{s}$ 峰, 分别对应于 $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键, 这与 $\text{C}1\text{s}$ 的分析结果基本一致; 在 401.0 eV 和 399.4 eV 出现的 $\text{N}1\text{s}$ 峰, 分别归因于 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$ 两种类型的氮结合态。

2.5 碳量子点光学性能分析

图 6 为 CD-200-2 分散液经贮存 4 个月 after 在日光及紫外灯下的照片。由图 6 可以看出, 碳量子点

分散液较为稳定,未见肉眼可见的聚集或沉淀,贮存稳定性较好,在 365 nm 的激发波长下发射蓝色荧光。图 7 为 CD-200-2 分散液的紫外吸收光谱和荧光发射光谱(激发波长为 365 nm)。由图 7 可以看出,在波长分别为 245 nm 和 355 nm 处有吸收峰,分别可归属于碳量子点中 sp^2 杂化的 C=C 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和碳量子点含氧官能团(如 C=O/C-OH 等)的 $n-\pi$ 跃迁(碳量子点的荧光发射机制)^[27];此外,荧光最大发射峰位置出现在 437 nm 处,且对称性较好,这也表明了碳量子点粒径的均一性。

碳量子点的一个典型荧光特性是其荧光发射具有激发光依赖性^[17],图 8 为不同激发波长下 CD-200-2 分散液的归一化荧光发射光谱。由图 8

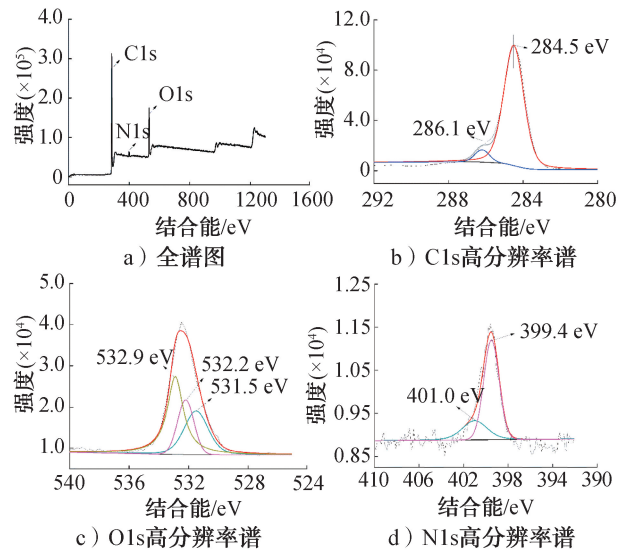


图 5 碳量子点的 XPS 全谱图及 C1s、O1s 和 N1s 高分辨率谱

Fig. 5 XPS survey spectra of CD, high-resolution spectra of C1s、O1s and N1s



a) 日光 b) 紫外光

图 6 CD-200-2 分散液在日光及紫外灯下的照片

Fig. 6 Photos of CD-200-2 dispersion under sunlight and ultraviolet lamp

可以看出,随着激发波长的增大,CD-200-2 分散液的最大发射波长也随之增加,表明废弃烟末制备的碳量子点同样遵循最大发射波长依赖激发波长的规律,发射峰位置随激发波长的增加出现红移现象,这种特性为通过激发波长调控实现多色成像提供了可能性。

图 9 为不同反应条件所得碳量子点的荧光发射光谱。由图 9 可以看出,当水热碳化反应温度为 200 °C 且反应 4 h 时,样品的荧光强度最高,随着反应时间增加至 8 h 时,荧光强度显著降低。而当反应温度继续升高至 240 °C 时,荧光发射峰位置轻微红移,且发射强度最低,这可能与过高的水热碳化反应温度改变了碳量子点表面含氧官能团含量有关,与图 4 中出现的碳量子点尺寸增加和少部分聚集现象一致。

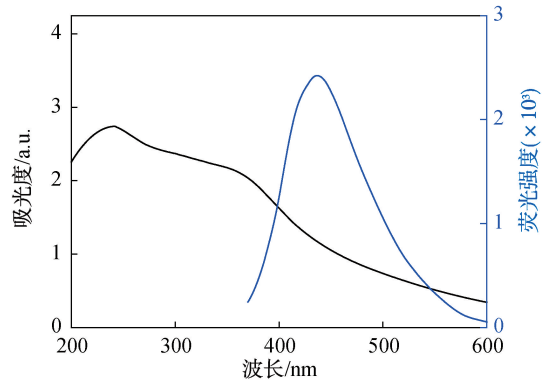


图 7 CD-200-2 分散液的紫外吸收光谱和荧光发射光谱

Fig. 7 Ultraviolet absorption and fluorescence emission spectra of CD-200-2 dispersion

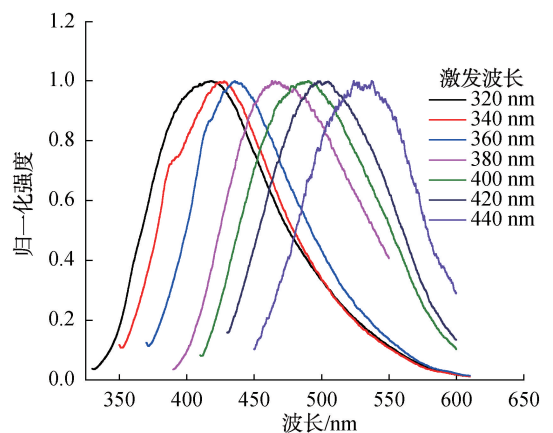


图 8 不同激发波长下 CD-200-2 分散液的归一化荧光发射光谱

Fig. 8 Ultraviolet absorption and fluorescence emission spectra of CD-200-2 dispersion

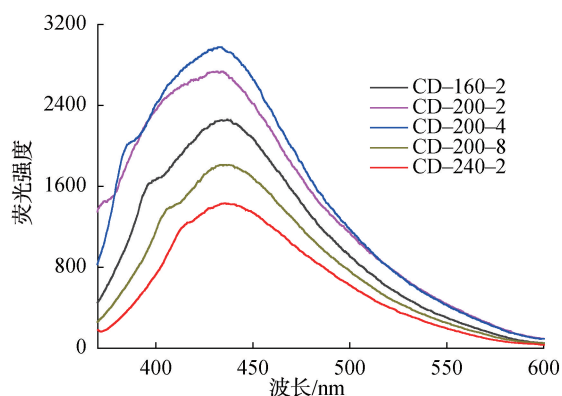


图9 不同反应条件所得碳量子点的荧光发射光谱

Fig. 9 Fluorescence emission spectra of carbon quantum dots produced under different conditions

3 结论

本文以废弃烟末为原料,利用水热碳化技术同时制备了水热炭燃料和氮掺杂的荧光碳量子点,研究了水热碳化反应温度和时间对水热炭和碳量子点性能的影响。结果表明:1)水热炭的 *HHV* 随反应温度的提高和时间的延长不断增加,当反应温度为 240 °C、时间为 2 h 时,水热炭的 *HHV* 可达 18.66 MJ/kg;水热碳化反应过程中烟末原料的木质纤维素类结构被破坏,所得的水热炭表面呈破碎状并附着有碳微球颗粒;水热炭的引燃温度在 303 ~ 307 °C 之间,均高于废弃烟末的 221 °C,燃烧稳定性和持续性良好。2)所制备的荧光碳量子点粒径较小,尺寸分布较为均一,稳定性较好;在 365 nm 激发波长下呈现蓝色荧光发射,XPS 分析证实了碳量子点中的氮元素掺杂,荧光发射呈现激发波长依赖特性,当水热温度为 200 °C、反应时间为 4 h 时制备的碳量子点的荧光强度最强。本文所制备的水热炭和碳量子点分别有望在高值燃料和荧光标记检测领域展现出较好的应用价值,同时也可为废弃烟草资源的高值化及多用途利用提供参考与思路。

参考文献:

[1] 王金棒,刘亚丽,朱智志,等. 废弃烟叶的非烟草制品专利技术现状分析[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2019,44(12):45-53.
 [2] 王金棒,邱纪青,汪志波,等. 烟草源培养基在产品制备领域的研究进展[J]. 现代化工,2022,42(6):30-

34,39.

[3] LIANG M, ZHANG K, LEI P, et al. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar derived from co-hydrothermal carbonization of tobacco residues and graphene oxide[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020, 10(1):189-201.
 [4] 王金棒,邱纪青,汪志波,等. 国内外烟蒂资源化利用研究现状与展望[J]. 轻工学报,2021,36(4):63-77.
 [5] 张豪洋,党炳俊,金伊楠,等. 烟草废弃物中烟碱生物调控的研究进展[J]. 环境污染与防治,2021,43(6):772-778.
 [6] LIANG M, LU W J, LEI P, et al. Physical and combustion properties of binder-assisted hydrochar pellets from hydrothermal carbonization of tobacco stem[J]. Waste and Biomass Valorization, 2020, 11(11):6369-6382.
 [7] WU W X, MEI Y F, ZHANG L, et al. Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste[J]. Fuel, 2015, 156:71-80.
 [8] 张文姬,陈桢祿,邹明民,等. 烟草资源多元化开发利用潜能[J]. 广东农业科学,2021,48(12):100-110.
 [9] 周国生,义胜辉,崔建军,等. 基于生物工程的废次烟叶资源化技术研究[J]. 中国烟草科学,2013,34(1):85-89.
 [10] CHEN H P, LIN G Y, CHEN Y Q, et al. Biomass pyrolytic polygeneration of tobacco waste: Product characteristics and nitrogen transformation[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3):1579-1588.
 [11] STREZOV V, POPOVIC E, FILKOSKI R V, et al. Assessment of the thermal processing behavior of tobacco waste[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9):5930-5935.
 [12] 吴艳皎,李伟,吴琼,等. 水热炭的制备、性质及应用[J]. 化学进展,2016,28(1):121-130.
 [13] SAENG SURIWONG R, ONSREE T, PHROMPHITHAK S, et al. Conversion of tobacco processing waste to bio-crude oil via hydrothermal liquefaction in a multiple batch reactor[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2023, 25: 397-407.
 [14] 许利娜,杨小华,丁海阳,等. 生物基 N, S 双掺杂荧光碳点的制备及其应用[J]. 高校化学工程学报,2019, 33(4):951-956.
 [15] AI L, YANG Y S, WANG B Y, et al. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: Advances and perspectives[J]. Science Bulletin, 2021, 66(8):839-856.
 [16] 岳晓月,李妍,周子君,等. 荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用研究进展[J]. 轻工学报,2022, 37(4):41-48,57.
 [17] 王士鹏,董娅慧,赵浩然,等. 生物质基碳点制备及应用研究进展[J]. 发光学报,2022,43(6):833-850.
 [18] 张美慧,廖璟,唐玉莲. 稻谷壳合成生物质碳点及其荧光性质研究[J]. 化学世界,2021,62(3):165-170.

- [19] LIANG Y M, YANG H, ZHOU B, et al. Waste tobacco leaves derived carbon dots for tetracycline detection: Improving quantitative accuracy with the aid of chemometric model[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1191: 339269.
- [20] YANG H, WEI Y L, YAN X F, et al. High-efficiency utilization of waste tobacco stems to synthesize novel biomass-based carbon dots for precise detection of tetracycline antibiotic residues[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(18): 3241.
- [21] GARCÍA R, PIZARRO C, LAVÍN A G, et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry [J]. *Biore-source Technology*, 2013, 139: 1-4.
- [22] PARIKH J, CHANNIWALA S A, GHOSAL G K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels[J]. *Fuel*, 2005, 84(5): 487-494.
- [23] 王安然, 蔡斌, 付丽丽, 等. 典型雪茄烟叶热解/燃烧特性及动力学分析[J]. *烟草科技*, 2021, 54(6): 75-82.
- [24] 周思邈, 韩鲁佳, 杨增玲, 等. 碳化温度对畜禽粪便水热炭燃烧特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(23): 233-240.
- [25] WANG C P, WANG F Y, YANG Q R, et al. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(1): 50-56.
- [26] SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. *Carbon*, 2009, 47(9): 2281-2289.
- [27] JING S S, ZHAO Y S, SUN R C, et al. Facile and high-yield synthesis of carbon quantum dots from biomass-derived carbons at mild condition [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(8): 7833-7843.

Preparation of hydrochar and carbon quantum dots from waste tobacco based on hydrothermal carbonization technology

ZHANG Junsong¹, ZHU Xinchao¹, WANG Shanshan², WANG Yi², ZHANG Changji³,
ZHANG Le², LIANG Miao¹, GUO Peng⁴

1. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Xiangyang Cigarette Factory, China Tobacco Hubei Industrial Co., Ltd., Xiangyang 441000, China;

3. Shifang Cigarette Factory, China Tobacco Sichuan Industrial Co., Ltd., Shifang 618499, China;

4. Hongta Liaoning Tobacco Co., Ltd., Shenyang 110001, China

Abstract: In order to explore the high-value resource utilization of waste tobacco powder, the hydrothermal carbonization method was employed to simultaneously convert tobacco powder into hydrochar and carbon quantum dot in one-pot manner. The effect of hydrothermal temperature and reaction time on the combustion performance of hydrochar was investigated. The morphology, structure and properties of the samples were characterized by infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis and fluorescence spectroscopy. The results showed that: With the increase of hydrothermal reaction intensity, the yields of hydrochar decreased, while the fixed carbon content and higher heating value increased. When the reaction temperature and time were 240 °C and 2 h respectively, the higher heating value reached to the highest of 18.66 MJ/kg. SEM analysis showed that the degree of fragmentation of hydrochar increased with the increase of reaction intensity, and carbon microsphere particles were attached to its surface. The infrared spectrum confirmed that the cellulose structure in the waste tobacco powder was continuously decomposed and destroyed during the hydrothermal carbonization process. The thermogravimetric analysis of hydrochar indicated that the combustion processes of hydrochar could be divided into three stages. The weight loss during the fixed carbon combustion stage increased to 31.44% with the increase of hydrothermal reaction intensity, and the ignition temperature and combustion stability of the hydrochar were better than that of the raw tobacco powder. The average particle size of the prepared nitrogen-doped carbon quantum dots was around 2.14~3.02 nm. The particle size distribution was relatively uniform. Moreover, the storage stability of carbon dots was relatively good. The carbon quantum dots exhibited a blue fluorescence emission under the excitation wavelength of 365 nm. In addition, the fluorescence emission spectrum showed a wavelength dependence of excitation light, and the fluorescence emission intensity of carbon quantum dots produced under hydrothermal temperature of 200 °C for 4 h was the highest.

Key words: tobacco waste; hydrothermal carbonization; hydrochar; carbon quantum dot; combustion performance

(责任编辑: 王晓波)