

麦秆湿解固体产物腐殖化与炭化特性分析*

郭淑青 董向元 刘开拓

(中原工学院能源与环境学院, 郑州 450007)

摘要: 为了研究生物质湿解过程中固体产物的腐殖化和炭化特性,以麦秆为原料,在高温高压反应釜中,进行反应温度为 220℃、停留时间 30~180 min 条件下的湿解实验研究,结合 X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)检测分析结果对麦秆湿解固体产物的微观结构和化学组成进行了深入分析。研究发现,麦秆经过湿解处理,固体产物中 C 元素质量分数从停留时间 30 min 时的 45.86% 逐渐增加至 180 min 时的 49.06%;在停留时间为 60 min 时,XRD 谱图上在衍射角 2θ 约为 26°附近就已经出现强峰,微晶结构接近于石墨,并随停留时间的增加,芳香化和炭化程度逐渐提高;固体产物中含有丰富的腐殖质,具有大量的芳香结构和含氧官能团。

关键词: 湿解 麦秆 炭化 腐殖化 停留时间

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)01-0180-05

Analysis on Humification and Carbonization Characteristic of Solid Products from Hydrothermal Treated Wheat Straw

Guo Shuqing Dong Xiangyuan Liu Kaituo

(Department of Energy and Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Hydrothermal treatment (HTT) is a promising process for conversing lignocellulosic biomass into solid fuel with higher carbon content. To investigate humification and carbonization characteristic of solid products from biomass HTT, the hydrothermal experiments were carried out in an autoclave using wheat-straw as raw materials at temperature 220℃. The residence time were set as 30, 60, 90, 120 and 180 min, respectively. The micro-structure and chemical composition of solid products were analyzed by using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR). The experimental results showed that the carbon content in the solid increased from 45.86% for 30 min to 49.06% for 180 min. There was a strong peak in the diffraction angle 2θ of 26° in the XRD spectrum at residence time 60 min. The microcrystalline structure of the solid approached to that of graphite. With the residence time increasing, the degree of aromatization and carbonization increased. The solid products contained numerous humus, had plenty of aromatic structure and oxygen functional groups. Longer residence time was favorable for raising the extent of carbonization of solid products during biomass HTT. The research results provided a data reference for the fundamental process control and improvements of hydrothermal carbonization of biomass.

Key words: Hydrothermal treatment Wheat straw Carbonization Humification Residence time

引言

生物质水热资源化处理是实现生物质有效利用

的途径之一,可以达到固碳和利用生物质能的目的,近年来国内外开展了广泛的研究^[1-4]。湿解^[5]就是其中的一种,它利用一定温度的热水或饱和水蒸气

作为溶剂,使可降解有机物在密闭反应釜内在自产蒸汽压力下发生复杂的化学反应、消除有害物质和异味、切断有机物大分子的长链,将生物质内存贮的有机碳转移到稳定化的类腐殖质中快速封存(一般不超过 2 h),产物可用作农林绿化或土壤改良^[6-10]。

目前,研究者已对生物质及其模型化合物制备微米/纳米炭材料开展了研究^[1,11-14]。实际生物质由于其稳定的结构和复杂的化学组分,通过水热处理过程不加任何催化剂的条件下难以形成炭微球,但是经水热处理后,其有序的结晶结构遭到了破坏,反应温度较高和停留时间较长时,已不见植物残体,颜色呈深褐色至黑色,含有丰富的腐植酸,性状类似褐煤。研究表明,反应温度对水热反应速率的影响非常显著^[15-16],而停留时间对生物质在水热处理过程中的炭化程度起着关键性的作用^[12]。湿解是生物质的强制腐殖化过程,在湿解过程中生物质内丰富的有机质转化为类腐殖质,随着停留时间的延长,同时会有部分类腐殖质产物炭化,然而,对于生物质经湿解处理后,在不同停留时间条件下,其炭化程度的研究还未见详细报道。

本文以典型农业废弃物麦秆为原料,结合 X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)的表征结果,系统研究停留时间对生物质湿解产物分布、微晶结构和特征官能团的影响,并对其腐殖化和炭化程度进行深入分析,为麦秆湿解产物的合理利用提供依据。

1 实验

1.1 实验样品

实验样品为来自郑州市郊区的麦秆,自然风干后粉碎至 1~2 mm,工业分析和元素分析分别采用 GB/T 28731—2012 方法和 EA3000 型元素分析仪分析,0 含量采用差减法计算,结果见表 1(表中数据均为质量分数,空气干燥基)。

表 1 麦秆工业分析及元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of wheat-straw

工业分析				元素分析				
M	A	V	FC	C	H	N	S	O
6.06	9.37	68.75	15.82	40.43	8.16	0.91	0.28	34.79

1.2 实验方法

实验采用间歇式高压反应釜,材质为 316 不锈钢,安全压力为 22 MPa,加热温度为 350℃,釜内有效容积为 2 L。具体实验过程为:分别将 20 g 麦秆

样品置于釜中,为保证湿解反应的充分进行,加入一定比例的水(水与麦秆原料的质量比为 30)。密闭釜体,开始加热。湿解以生产固体产物为主,过高的温度会使反应趋于液化,根据前期的研究结果^[8],选择反应温度为 220℃,停留时间分别为 30、60、90、120、180 min。反应结束后,通入冷却水将釜体快速冷却至室温,并于环境压力时取出物料。收集过滤分离固体和液体样品,液体样品保存于冰箱中待送样分析,固体样品于 105℃干燥 4 h 至恒质量,实验中物料质量平衡误差小于 5%。

固体样品的元素分析采用 EA3000 型元素分析仪;物相分析及芳香面层面间距通过 X 射线分析仪测得(仪器型号:X'Pert PRO, PANalytical)。实验条件:Cu 靶, k_{α} 辐射,X 射线管电压为 40 kV,X 射线管电流为 40 mA,发散狭缝 D_s 为 1°,防散射狭缝 S_s 为 2°,采取连续扫描方式,扫描范围 2θ 为 5°~80°,扫描速度为 2°/min,采样间隔 0.03°;固体产物中的腐植酸、胡敏酸和富里酸分析采用 NY/T 1867—2010 的重铬酸钾氧化容量法分析;样品的化学结构和特征官能团采用傅立叶红外光谱仪(Bruker Tensor 27 FTIR)进行分析,分析参数为:分辨率 4 cm^{-1} ,敏感度 1,波数范围 $4\ 000\sim\ 500\text{ cm}^{-1}$ 。

固、液产物产率即占原料质量的百分比,依据质量平衡原理,计算公式为

$$Y_s = \frac{M_s}{M_R} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_L = \frac{M_L}{M_R} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_G = 1 - Y_s - Y_L \quad (3)$$

式中 Y_s ——固体产物产率

Y_L ——液体产物产率

Y_G ——气体产物产率

M_s ——固体产物干基质量

M_L ——液体产物质量

M_R ——原料干基质量

2 实验结果与分析

2.1 麦秆湿解固体物性分析

不同停留时间下,麦秆湿解腐殖化产率分布如图 1 所示。从图中可以看出随停留时间的延长,三相产物含量变化相对都比较平稳,所得产物以固体产物为主,并稍有下降的趋势,产率从 30 min 时的 66.72% 下降至 180 min 时的 59.25%,液体产率从 24.99% 缓慢上升至 37.17%,由于反应温度较温和,不凝结气体产率很小,低于 10%。

固体产物元素分析结果见表 2。从表 2 中可看

出,随停留时间延长,对比原料,固体产物中C元素质量分数由40.43%逐渐增加到45.86%~49.06%,而H和O元素含量均有所减少,其中,H元素含量减少较明显,从而使产物中的碳氢质量比较原料中的碳氢质量比显著增加,N元素含量变化不大。这主要是因为随停留时间的延长,湿解过程中发生的一系列反应以麦秆分子间和分子内部脱氢为主和部分脱氧所致^[2]。

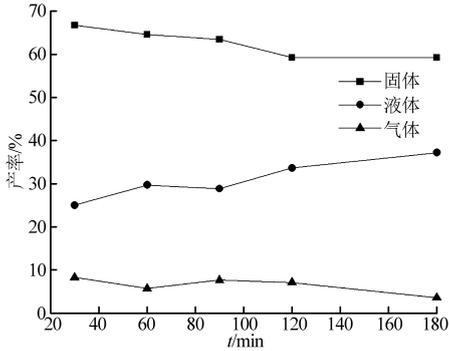


图1 麦秆湿解腐殖化产物分布

Fig. 1 Product distribution of wheat-straw after HTT

表2 麦秆湿解固体产物元素分析(空气干燥基)

Tab. 2 Ultimate analysis of products from hydrothermal treated wheat-straw

t/min	C 质量 分数/%	H 质量 分数/%	O 质量 分数/%	N 质量 分数/%	碳氢 比
30	45.86	6.158	33.96	0.897	7.447
60	46.83	5.835	33.52	0.758	8.026
90	46.99	5.782	33.27	0.895	8.127
120	47.86	5.416	33.38	0.852	8.837
180	49.06	5.254	31.53	0.834	9.338

2.2 麦秆湿解固体 XRD 分析

利用粉末衍射联合会国际数据中心(JCPDS-ICDD)提供的各种物质标准粉末衍射资料进行对照分析。参考中低变质程度煤的形成机理及其微晶结构的XRD研究^[17-18],生物质在湿解过程中经历脱水、水解、缩聚等一系列反应,使得固体产物呈现出成煤的特征。麦秆原料和不同停留时间下麦秆湿解腐殖化固体产物XRD分析谱图如图2所示(图中CPS表示衍射强度,即计数管在单位时间内产生的脉冲数,counts per second的缩写)。由图2a可以看出,麦秆样品XRD谱图上有一个最为宽化的衍射峰,对应的衍射角 2θ 约为 22° ,它与分子中芳环结构有关,称为002峰;另外一个较为宽化的峰对应的衍射角范围是 $15^\circ \sim 20^\circ$,其与分子中饱和部分(脂肪链或脂肪环)的结构有关,称为 γ 峰。经湿解处理后,见图2b~2d,随停留时间的延长,XRD衍射曲线上的衍射峰峰形变窄,而高度则变高,这说明分子结构中聚合芳环的含量增多。但 γ 峰仍较强,且占有较大的比例,可见,湿解固体产物中脂肪族结构单元仍占有相当大的比重。另外,在衍射角 $30^\circ \sim 40^\circ$ 范围出现了稍强的峰, 2θ 约为 35° ,推测该处峰有可能是100衍射峰;当停留时间达到60 min以后,在衍射角 26° 附近出现了一个较强且尖锐的衍射峰,这与天然石墨中002峰的位置大致吻合(2θ 为 26.6°),表明,麦秆经湿解处理后,当停留时间达到60 min时,有少量C已经石墨化。

本研究依据 Bragg 和 Scherrer 公式计算样品的XRD结构参数:芳香层片的层间距 d_{002} 、芳香层片

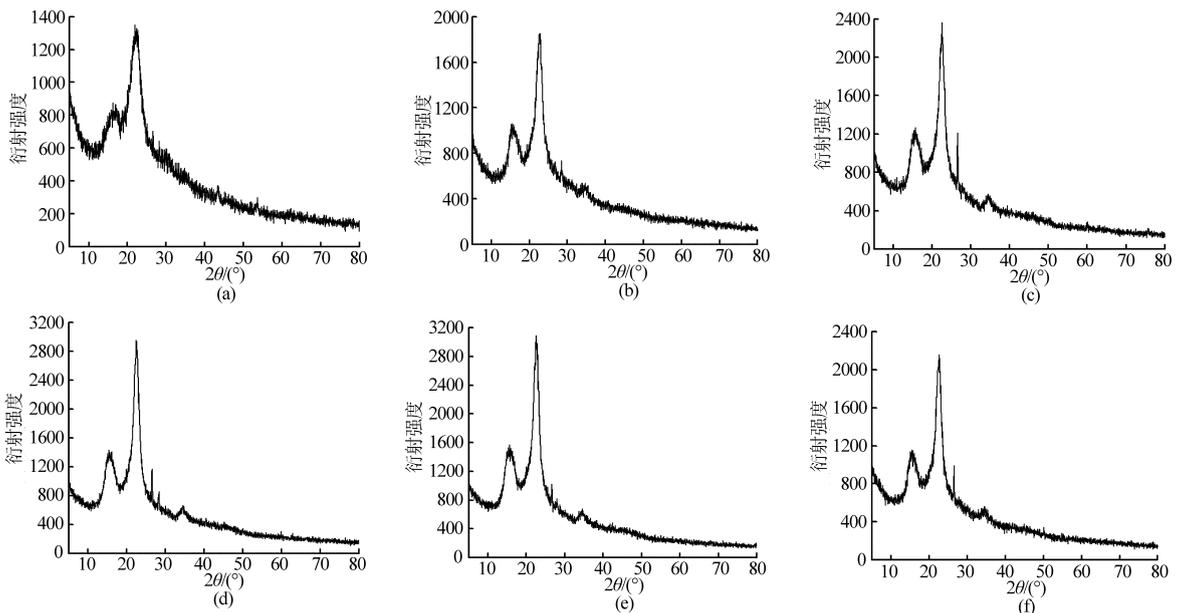


图2 麦秆不同时间湿解固体 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of wheat-straw after HTT under different residence time

(a) 原料 (b) 30 min (c) 60 min (d) 90 min (e) 120 min (f) 180 min

(芳核)的平均直径 L_a 、芳核的有效堆砌高度 L_c 及芳核的有效堆砌芳香片数 M_c

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (4)$$

$$L_c = \frac{0.94\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}} \quad (5)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \quad (6)$$

$$M_c = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (7)$$

式中 λ ——入射波长,取为 1.5418 \AA

θ ——衍射角,rad β ——半高宽,rad

同时,采用基线法计算峰面积及峰面积的相对值。为了更深入地分析湿解固体产物炭化程度,XRD 结构参数计算时选择最接近于石墨的 002 衍射峰进行,计算结果见表 3。从表 3 可看出,不同停留时间的 002 峰的衍射角非常接近, 2θ 均在 26.6° 附近;芳香层片的层间距 d_{002} 变化规律性不强,但数值均较小,非常接近石墨的层间距 0.3352 nm ,说明已经石墨化的部分产物接近于石墨结构。同时,随停留时间的延长,芳核的有效堆砌高度 L_c 和芳核的

有效堆砌芳香片数 M_c 逐渐增加,说明固体产物中已经石墨化的部分芳环缩合程度较高,芳香层片在空间的排列逐渐规则;而芳核的平均直径 L_a 变化规律性不强,可见,麦秆在湿解腐殖化过程中,芳核在纵向上的芳环缩聚反应强于横向上的芳环缩聚反应^[18]。随停留时间的增加,半高宽(FWHM)明显逐渐减少,峰面积(A)、相对面积和峰高度(H)先增加而后减少接着又有所增加,并均在 120 min 的条件下出现极小值,表明,炭化结晶程度随停留时间的增加而提高,而炭化产物的含量却随停留时间的增加呈先增加后减少接着又增加的变化趋势,这种现象可能是因为随停留时间的增加,麦秆主要组分子间由脱水聚合反应为主逐渐转化为生成的芳香产物芳香环断裂为主,而后,断裂生成的部分小分子再次发生聚合反应,同时湿解产物内部也在不断地进行芳香化。从而可以推测,在 60 min 之前,湿解产物主要由麦秆组分间脱水聚合生成, $60 \sim 120 \text{ min}$ 之间,湿解产物发生芳香环断裂为主,而超过 120 min 时,湿解产物内部芳香化程度逐渐增加,从而导致如表 3 所示 XRD 结构参数的变化规律。

表 3 湿解固体样品的 XRD 结构参数

Tab. 3 XRD structural parameters of solid from HTT

t/min	$2\theta/(\circ)$	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm	M_c	FWHM/ $(^\circ)$	A/CPS	相对面积/%	H/CTS
30	26.754 5	0.333 3	0.382 0	0.782 8	1.15	0.389 7	4.51	7.36	58.87
60	26.503 2	0.336 3	0.763 7	0.571 1	2.27	0.194 8	17.62	40.27	459.98
90	26.497 5	0.336 4	1.145 3	0.761 6	3.40	0.129 9	11.13	25.44	435.80
120	26.636 3	0.334 7	1.145 6	0.457 1	3.42	0.129 9	6.17	14.85	241.52
180	26.473 1	0.336 4	1.526 5	1.443 9	4.54	0.097 4	6.48	30.56	338.39

2.3 湿解固体腐殖化分析

麦秆在湿解环境下,经历复杂的化学反应,有机物大分子结构遭到破坏,发生强制腐殖化,形成腐殖质,如表 4 所示。从表中明显可见,随停留时间的增加,麦秆湿解固体产物中,总腐植酸质量分数从 30 min 时的 39.87% 逐渐增加至 180 min 时的 50.54% ,胡敏酸质量分数从 24% 增加至 31.82% ,富里酸质量分数变化不大。腐殖化率为胡敏酸与富里酸之比,其值可以表征湿解产物的稳定度^[19-20],从表 4 可以看出,随停留时间的增加,腐殖化率逐渐增加,超过 120 min 以后,稍有下降。

腐植酸是腐殖质的主要成分,对改良土壤起着重要的作用^[21],是由脂肪族和芳香族结构聚合而成的高分子化合物,它主要分为富里酸和胡敏酸两种组分^[22]。富里酸主要由多糖(碳水化合物和一部分烷氧基组成)和不同量的烷基化合物组成。胡敏酸由类多糖、芳香族木质素的衍生物和长链烷基部分组成,其芳香族结构的比例比富里酸大,富含多亚甲

表 4 麦秆湿解固体腐殖化分析

Tab. 4 Humification analysis of products from hydrothermal treated wheat-straw

t/min	质量分数/%			腐殖化率
	富里酸	胡敏酸	总腐植酸	
30	15.87	24.00	39.87	1.51
60	17.43	28.77	45.20	1.75
90	18.55	30.39	47.94	1.73
120	17.23	30.93	48.16	1.80
180	18.72	31.82	50.54	1.70

基的不易降解的长链脂肪族和木质素片段。从胡敏酸含量的变化来看,随停留时间的增加,固体产物中芳香结构增多,同时含有一定数量的稳定的脂肪族结构,这与上述 XRD 分析结论一致。

2.4 湿解固体 FTIR 分析

不同停留时间条件下麦秆湿解固体产物的 FTIR 分析如图 3 所示。从图中可以发现,随停留时间的增加,位于 3440 cm^{-1} 处的强特征峰—OH 和

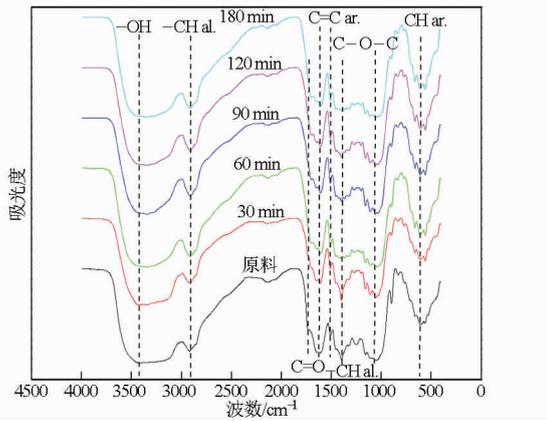


图3 麦秆不同停留时间湿解固体的 FTIR 光谱

Fig. 3 FTIR spectra of wheat-straw after HTT under different residence time

1110 cm^{-1} 的特征峰 CO —的红外吸收同原料比逐渐减弱,但峰形依然和原料的峰形有较大程度的相似,说明在实验范围内麦秆湿解炭化程度较低,这与 XRD 和腐殖化分析结论一致。但是,对比原料,在停留时间达到 60 min 以后,在位于 1585 cm^{-1} 处出现了较明显的表明芳香聚合物特征的特征峰,且在

1550 ~ 1650 cm^{-1} 区间芳香族特征有所增强,此处的红外吸收主要是由芳香环 $\text{C}=\text{O}$ 振动和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起。这说明,麦秆在 30 min 时湿解程度不高,主要组分分子间没有发生大量的缩聚反应,而随停留时间的延长,麦秆分子间发生了水解、脱氢和脱氧等反应,使得固体产物有机官能团中表征芳香化特性的官能团红外吸收增强,炭化和芳香化程度有所增加。

3 结论

(1) 麦秆在湿解腐殖化过程中,随停留时间的延长,固体产物中 C 元素含量逐渐增加, H 和 O 元素含量逐渐减小。

(2) 麦秆经过湿解,少量固体产物炭化,部分炭化产物微晶结构接近石墨。湿解温度为 220 $^{\circ}\text{C}$, 停留时间 60 min 时,炭化产物含量最高,芳香化和炭化程度随停留时间的增加而增加,至 180 min 时相对最大。

(3) 湿解固体产物中含有丰富的腐殖质,并具有大量的芳环结构和含氧官能团。

参 考 文 献

- Inoue S, Uno S, Minowa T. Carbonization of cellulose using the hydrothermal method[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2008, 41(3):210-215.
- 汪君,时澜,高英,等. 葡萄糖水热过程中焦炭结构演变特性[J]. 农业工程学报, 2013, 29(7):191-198.
Wang Jun, Shi Lan, Gao Ying, et al. Structure evolution of char obtained from hydrothermal treatment of glucose[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(7):191-198. (in Chinese)
- Titirici M M, Antonietti M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization[J]. Chemistry Society Reviews, 2010, 39(1):103-116.
- Hoekman S K, Broch A, Robbions C. Hydrothermal carbonization (HTC) as an effective way of densifying the energy content of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 103:78-83.
- 肖云汉. 无害化、资源化、易分选、无剩余的垃圾处理工艺: 中国, CN1242266A[P]. 2000-01-26.
Xiao Yunhan. Wastes treatment processing with no toxicity, resource recovery, easy-sorted and no residues: CN, 1242266A[P]. 2000-01-26. (in Chinese)
- Liang B, Lehmann J, Sohi S P. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(2):206-213.
- Lehmann J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447:143-144.
- 郭淑青,董向元,肖云汉. 木质纤维类生物质催化湿解的实验研究[J]. 太阳能学报, 2008, 29(4):476-481.
Guo Shuqing, Dong Xiangyuan, Xiao Yunhan. Experimental study on lignocellulosic biomass by catalytic hydrothermal degradation[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2008, 29(4):476-481. (in Chinese)
- Silvio Y U, Kazuyuki I. Influence of plant residues after steam-treatment with high temperature and pressure on soil microbial biomass C and N, water-soluble C and N, and pH[J]. Soil Science & Plant Nutrition, 2005, 51(5):775-777.
- 勾芒芒,屈忠义,杨晓,等. 生物炭对砂壤土节水保肥及番茄产量的影响研究[J]. 农业机械学报, 2014, 45(1):137-142.
Gou Mangmang, Qu Zhongyi, Yang Xiao, et al. Study on the effects of biochar on saving water, preserving fertility and tomato yield[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(1):137-142. (in Chinese)
- Sevilla M, Fuertes A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. Carbon, 2009, 47(9):2281-2289.
- Gao Y, Wang X H, Yang H P, et al. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose[J]. Energy, 2012, 42:457-465.
- Titirici M M, Thomas A, Yu S H, et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(17):4205-4212.

40(4): 45 - 47.

Yan Aibo, Li Shuqin, Zhong Zinan, et al. Effect of temperature, bulking agent and inoculants on CO₂ released during pig manure composting[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2009, 40(4): 45 - 47. (in Chinese)

26 连兆煌, 李式军. 无土栽培原理与技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 1994.

27 程斐, 孙朝晖, 赵玉国, 等. 芦苇末有机栽培基质的基本理化性能分析[J]. 南京农业大学学报, 2001, 24(3): 19 - 22.

Cheng Fei, Sun Zhaohui, Zhao Yuguo, et al. Analysis of physical and chemical properties of reed residue substrate[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2001, 24(3): 19 - 22. (in Chinese)

28 李天林, 沈宾, 李红霞. 无土栽培中基质培选料的参考因素与发展趋势(综述)[J]. 石河子大学学报: 自然科学版, 1999, 3(3): 151 - 159.

Li Tianlin, Shen Bin, Li Hongxia. Reference factors for selecting substrate components and their future trends[J]. Journal of Shihezi University: Natural Science, 1999, 3(3): 151 - 159. (in Chinese)

29 蒋卫杰, 杨其常. 小康之路·无土栽培特选项目与技术[M]. 北京: 科学普及出版社, 2008: 46 - 52.

30 Zucconi F, Monaeo A, Forte M, et al. Phytotoxins during the stabilization of organic matter[M]. London: Elsevier Applied Science Publication, 1985.

31 Morel T L, Colin F, Germon J C, et al. Methods for the evaluation of the maturity of municipal refuse compost[M]. London & New York: Elsevier Applied Science Publish, 1985.

(上接第 184 页)

14 Hu B, Yu S H, Wang K, et al. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process[J]. Dalton Transactions, 2008(40): 5414 - 5423.

15 Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants[J]. Progress in Polymer Science, 1994, 19(5): 797 - 841.

16 Garrote G, Dominguez H, Parajo J C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 1999, 57: 191 - 202.

17 王丽, 张蓬洲. 煤的 XRD 的结构分析[J]. 煤炭转化, 1997, 20(1): 50 - 53.

Wang L, Zhang P Z. XRD study of coal structure[J]. Coal Conversion, 1997, 20(1): 50 - 53. (in Chinese)

18 张玉贵, 曹升玲, 谢克昌. 煤结构演化煤化度指标[J]. 煤炭转化, 2007, 30(4): 1 - 4.

Zhang Y G, Cao S L, Xie K C. Coalification degree index changed in coal structure evolution[J]. Coal Conversion, 2007, 30(4): 1 - 4. (in Chinese)

19 Tiquia S M. Evaluation of organic matter and nutrient composting of partially decomposed and composted spent pig litter[J]. Environmental Technology, 2003, 24(3): 97 - 107.

20 Chen Y, Chefetz B, Hadar Y. Formation and properties of humic substance originating from composts[M]. Eliot Epstein. The Science of Composting. London: CRC Press, 1996: 383 - 393.

21 杨鹏, 朱岩, 杜连柱, 等. 蔬菜废弃物好氧发酵腐殖液肥料化试验[J]. 农业机械学报, 2013, 44(12): 164 - 168, 119.

Yang Peng, Zhu Yan, Du Lianzhu, et al. Fertilizer experiment of vegetable waste aerobic fermentation percolate[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(12): 164 - 168, 119. (in Chinese)

22 黄昌勇. 土壤学[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2010.