

不同炭化温度和时间下牛粪生物炭理化特性分析与评价

张进红^{1,2} 林启美³ 赵小蓉³ 李贵桐³

(1. 山东省农业可持续发展研究所, 济南 250100; 2. 农业农村部华东都市农业重点实验室, 济南 250100;
3. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要: 高含水率是牛粪现有处理方式的限制性因素之一。水热炭化技术不受牛粪高含水率的限制, 是安全处置与资源化利用牛粪的极具潜力的技术措施之一。将新鲜牛粪在 190℃ 和 260℃ 下水热炭化处理不同时间(1、6、12 h), 收集并测定生物炭性质, 并用熵权 TOPSIS 模型评价其农学应用价值。结果表明, 牛粪生物炭理化性质因炭化温度和时间而异。炭化温度从 190℃ 升高到 260℃, 反应时间由 1 h 延长至 12 h, 牛粪生物炭碳、全磷、全钾含量分别增加 17.88%、39.06% 和 85.19%, 而产率、氢与碳原子比、氧与碳原子比、氨氮与碳原子比、铵态氮含量、交换态磷含量和交换态钾含量则分别降低 26.65%、24.00%、68.42%、64.29%、98.91%、89.26% 和 42.30%, 炭化程度显著提高。牛粪生物炭红外谱图官能团吸收峰位置变化较小, 随着炭化温度升高和时间延长, 含氧官能团吸收峰强度降低, 金属-卤素化合物吸收峰强度增加。提高炭化温度, 延长反应时间, 牛粪生物炭表面电荷量及其 pH 值依变性减弱, 比孔容和比表面积也降低。整体而言, 炭化温度对牛粪生物炭性质影响大于反应时间。低温短时间处理制备牛粪生物炭的农学应用潜力较大, 更适宜作为土壤调理剂。

关键词: 牛粪; 生物炭; 温度; 时间; 水热炭化

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)11-0298-08

Physico-chemical Characteristics and Evaluation of Cow Manure Hydrochar at Different Carbonization Temperatures and Durations

ZHANG Jinhong^{1,2} LIN Qimei³ ZHAO Xiaorong³ LI Guitong³

(1. Shandong Institute of Agricultural Sustainable Development, Ji'nan 250100, China

2. Key Laboratory of East China Urban Agriculture, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Ji'nan 250100, China

3. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: The high water content is one of factors limiting cow manure treatment approach. The hydrothermal carbonization (HTC), which can convert cow manure with high water content into hydrochar, is considered as a potential approach for safe disposal and resource utilization of cow manure. Fresh cow manure was hydrothermally treated at 190℃ and 260℃ for 1 h, 6 h and 12 h, respectively. And then the collected solid products were determined for the physico-chemical properties. Based on entropy-weight TOPSIS model, the agricultural value was evaluated. The aim was to investigate the effect of temperature and time on hydrochar nature, and then provide a theoretical reference for its agricultural application. The results showed that physico-chemical properties of hydrochar was changed with carbonization temperature and duration. Compared with the hydrochar produced at 190℃ for 1 h, carbon, total phosphorus and potassium concentrations of hydrochar produced at 260℃ for 12 h were increased by 17.88%, 39.06% and 85.19%, but yield, H/C atomic ratio, O/C atomic ratio, (O+N)/C atomic ratio, ammonium nitrogen, exchangeable P and K contents were reduced by 26.65%, 24.00%, 68.42%, 64.29%, 98.91%, 89.26% and 42.30%, respectively. Meanwhile, carbonization degree was increased significantly. With high temperature and long duration, position of functional group absorption peak was varied less, intensity of oxygen functional groups absorption peak was reduced, but intensity of metal-halogen chemical compound performed an opposite trend. The higher

收稿日期: 2018-07-23 修回日期: 2018-09-18

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2017YL020)和山东省农业科学院青年科研基金项目(2015YQN24)

作者简介: 张进红(1984—),女,助理研究员,博士,主要从事生物炭的农学效应研究,E-mail: 87283625@163.com

通信作者: 林启美(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事土壤化学与生物过程研究,E-mail: linqm@cau.edu.cn

reaction temperature and longer residence time caused less surface charges, lower pH value dependence, smaller specific pore volume and specific surface area. Overall, temperature had a large impact on hydrochar nature compared with reaction duration. Cow manure hydrochar produced at low temperature for short time was more suitable as a soil conditioner due to its higher agricultural value.

Key words: cow manure; hydrochar; temperature; time; hydrothermal carbonization

0 引言

近年来,随着牛养殖业向规模化、集约化方向发展,牛粪产生量日益增加。每头奶牛日产粪尿约 58.93 kg,每头肉牛日产粪尿约 24.32 kg^[1]。传统的利用方式主要包括自然干燥后用作肥料、堆肥和沼气生产等,但牛粪主要含有纤维素和木质素,矿化缓慢,属于“冷性肥”,自然发酵时间长、效果差,环境污染严重;厌氧消化时,挥发性固体去除率和沼气产量都很低^[2]。这些方法很难满足规模化养牛场的要求,大量牛粪直接堆放在养殖场附近,不仅产生异味气体,而且是蚊蝇滋生和病菌来源,存在养殖业风险和安全隐患。

水热炭化是安全处置与资源化利用高含水率废弃物的技术措施之一,已用于处置与资源化利用海藻^[3]、桔皮废料^[4]、污泥^[5]、餐厨废弃物^[6]等。炭化反应产物包括生物炭、油和气体,生物油和生物气体均可用作燃料和工业原材料,生物炭不仅可直接用作燃料^[7-8],经适当加工后可用作吸附剂^[9-10],还可直接用作土壤调理剂,改良、培肥土壤,促进作物生长,提高作物产量^[11]。生物炭作为土壤调理剂的作用和效果,不仅与土壤类型及性质、作物特性等相关,在很大程度上取决于生物炭用量和本身理化性质,而生物炭特性则取决于原材料和炭化反应过程,其中温度和时间是水热炭化反应的主要影响因素^[12-14]。一般说来,C 含量随炭化温度升高和时间延长而增加,O 含量、产率则随之降低。最新研究报告表明,随着炭化温度升高和时间延长,竹子^[14]生物炭灰分呈降低趋势,而麦秆^[14]、锯末^[15]、树皮^[16]等原材料制备生物炭灰分含量则增加,芳香基 C 含量也增加,氢与碳原子比和比表面积也因炭化温度和时间不同而变化。

有关牛粪炭化处理条件及产物性质,目前还缺乏研究和了解,制约了水热炭化技术在牛粪处理方面的应用。鉴于此,本文对新鲜牛粪进行水热炭化处理,分析牛粪生物炭理化性质,研究牛粪生物炭 C、H、O、N、P 和 K 等元素含量及其随反应温度和时间变化特征,分析反应条件与牛粪炭化程度的关系,研究牛粪生物炭表面化学特征和孔隙状况及其随反应温度和时间变化规律,并评价牛粪生物炭

农学利用价值和潜力,以期水热炭化安全处置与资源化利用牛粪提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 牛粪生物炭的制备

供试新鲜牛粪采自中国农业大学养牛场,干物质质量分数 18.69%。量取约 600 mL 牛粪置于 KCFD1-10 型反应釜内,温度升至 190℃ 或 260℃ 时开始计时,分别保持 1 h、6 h 或 12 h,反应过程中工作自生压力分别约为 1.5 MPa 和 5.5 MPa,反应完毕冷却至室温(20℃)后收集生物炭。为了分离制备过程中产生的水溶性成分,用蒸馏水洗涤 3~5 次,直至电导率基本不变,105℃ 下干燥后称量,粉碎过筛备用。

1.2 测定指标及方法

pH 值用 1 mol/L KCl 浸提(液固比 10 mL/g), UB-7 型精密 pH 计测定;vario EL III 型元素分析仪测定 C、H、N 含量,差减法计算 O 含量;P 和 K 含量分别用比色法和火焰光度法测定;Auto Analyzer 3 型流动注射分析仪测定矿质氮含量;离子吸附交换法^[17]测定生物炭表面电荷;生物炭按 1:200 比例(质量比)与溴化钾混合,压片后用 Shimadzu IR-435 型红外光谱仪测定其傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),波数范围为 450~4 000 cm⁻¹;Pore MasterGT 60 型全自动孔隙度分析仪测定生物炭比表面积及孔隙特征。

1.3 基于熵权 TOPSIS 模型的牛粪生物炭农学应用价值评价方法

1.3.1 标准化评价矩阵构建

设不同炭化条件制备的牛粪生物炭农学应用潜力的原始评价指标矩阵为

$$V = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{m1} & v_{m2} & \cdots & v_{mn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中 v_{ij} ——第 i 个指标第 j 个炭化处理的初始值
采用归一化方法对原数据进行标准化处理,即

$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ r_{m1} & r_{m2} & \cdots & r_{mn} \end{bmatrix} \quad (2)$$

其中 $r_{ij} = \frac{v_{ij} - \min |v_{ij}|}{\max |v_{ij}| - \min |v_{ij}|}$

式中 R ——标准化后的评价矩阵

r_{ij} ——第 i 个指标第 j 个炭化处理的标准化值

1.3.2 指标权重确定

熵权法能有效兼顾指标的变异程度,客观反映其重要性,熵权计算公式为

$$w_i = \frac{1 - H_i}{m - \sum_{i=1}^m H_i} \quad (3)$$

其中

$$H_i = -\frac{1}{\ln n} \sum_{j=1}^n f_{ij} \ln f_{ij}$$

$$f_{ij} = \frac{r_{ij}}{\sum_{j=1}^n r_{ij}}$$

1.3.3 基于熵权的评价矩阵构建

运用熵权 w_i 构建加权规范化评价矩阵

$$Y = \begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ y_{m1} & y_{m2} & \cdots & y_{mn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11}w_1 & r_{12}w_1 & \cdots & r_{1n}w_1 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ r_{m1}w_m & r_{m2}w_m & \cdots & r_{mn}w_m \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中 y_{ij} ——第 i 个指标第 j 个炭化处理加权评价值

1.3.4 正、负理想解确定

设 Y^+ 表示正理想解, Y^- 表示负理想解,则有

$$Y^+ = \{ \max y_{ij} | i = 1, 2, \dots, m \} = \{ y_1^+, y_2^+, \dots, y_m^+ \} \quad (5)$$

$$Y^- = \{ \min y_{ij} | i = 1, 2, \dots, m \} = \{ y_1^-, y_2^-, \dots, y_m^- \} \quad (6)$$

1.3.5 距离计算

分别计算不同牛粪生物炭评价向量到正理想解

的距离 D_j^+ 和到负理想解的距离 D_j^- , 公式为

$$D_j^+ = \sqrt{\sum_{i=1}^m (y_{ij} - y_i^+)^2} \quad (7)$$

$$D_j^- = \sqrt{\sum_{i=1}^m (y_{ij} - y_i^-)^2} \quad (8)$$

1.3.6 贴近度计算

评价对象与理想解的贴近度 C_j 计算公式为

$$C_j = \frac{D_j^-}{D_j^+ + D_j^-} \quad (9)$$

其中, C_j 越大, 表明该处理制备牛粪生物炭的农学价值越高。

1.4 数据统计分析

采用 SPSS 16.0 双因素方差分析方法进行差异显著性检验, 用 95% 置信度的最小显著差异值 (Least significant differences, $LSD_{0.05}$) 表示。

2 结果分析

2.1 产率、灰分及 C、H、O 元素含量

炭化处理后, 46.18% ~ 62.96% 牛粪转化为生物炭, 灰分质量分数提高 15.76% 以上, pH 值降低 1.67 ~ 3.05, C 质量分数增加 17.93% ~ 39.34%, 但 O 质量分数降低 29.55% ~ 74.95%, H 质量分数因反应温度而异, 相应的氢与碳原子比和氧与碳原子比分别降低 10.71% 和 40.63% 以上 (表 1)。总体来看, 炭化温度越高, 反应时间越长, 以上指标提高或降低幅度越大, 牛粪生物炭炭化程度越高。260℃ 反应 12 h 生物炭 C 质量分数比 190℃ 反应 1 h 生物炭增加 17.88%, 而产率、氢与碳原子比、氧与碳原子比、氧氮与碳原子比分别降低 26.65%、24.00%、68.42% 和 64.29%。

表 1 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭产率、灰分和 C、H、O 元素质量分数

Tab. 1 Yield, ash and C, H, O concentrations in cow manure hydrochars at different HTC temperatures and durations

温度/℃	时间/h	C 质量分数/%	H 质量分数/%	O 质量分数/%	氢与碳原子比	氧与碳原子比	氧氮与碳原子比	产率/%	灰分质量分数/%	pH 值
190	1	47.88 ± 0.22	5.98 ± 0.01	24.44 ± 0.10	1.50	0.38	0.42	62.96 ± 1.30	18.66 ± 0.30	5.27 ± 0.01
	6	49.41 ± 0.20	5.76 ± 0.03	23.27 ± 0.07	1.40	0.35	0.39	59.75 ± 0.73	18.77 ± 0.29	5.32 ± 0.01
	12	51.99 ± 0.19	5.66 ± 0.01	16.84 ± 0.07	1.31	0.24	0.28	54.64 ± 0.24	22.42 ± 0.06	5.51 ± 0.01
260	1	54.23 ± 0.23	5.38 ± 0.02	9.84 ± 0.05	1.19	0.14	0.18	48.36 ± 0.16	27.15 ± 0.51	6.65 ± 0.01
	6	56.57 ± 0.24	5.57 ± 0.02	10.21 ± 0.04	1.18	0.14	0.17	46.64 ± 0.84	24.56 ± 0.29	5.84 ± 0.01
	12	56.44 ± 0.24	5.36 ± 0.02	8.69 ± 0.04	1.14	0.12	0.15	46.18 ± 1.05	26.81 ± 0.85	5.86 ± 0.01
对照	0	40.60 ± 0.17	5.69 ± 0.02	34.69 ± 0.15	1.68	0.64	0.68	100	16.12 ± 0.31	8.32 ± 0.01
$LSD_{0.05}$		0.51	0.07	0.20				2.34	1.47	0.03

2.2 氮、磷、钾含量

牛粪经过炭化处理, 生物炭全磷含量增加 29.51% ~ 85.83%, 全钾含量则降低 87.69% ~ 93.36%, 但二者均随着反应温度提高和时间延长呈增加趋势, 260℃ 反应 12 h 生物炭全磷和全钾含量

分别比 190℃ 反应 1 h 生物炭提高 39.06% 和 85.19%; 与之不同, 全氮含量则没有呈现出规律性变化 (表 2)。炭化处理后生物炭交换态氮、磷、钾含量显著降低, 且铵态氮、交换态磷和交换态钾含量随炭化温度升高和时间延长呈逐渐降低趋势; 260℃ 反

表 2 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭氮、磷、钾含量及交换态含量(质量比)

Tab.2 Total and exchangeable contents of N, P and K in cow manure hydrochars at different HTC temperatures and durations

温度/℃	时间/h	全氮含量/ (g·kg ⁻¹)	铵态氮含量/ (mg·kg ⁻¹)	硝态氮含量/ (mg·kg ⁻¹)	全磷含量/ (g·kg ⁻¹)	交换态磷含量/ (mg·kg ⁻¹)	全钾含量/ (g·kg ⁻¹)	交换态钾含量/ (mg·kg ⁻¹)
190	1	18.46 ± 0.10	45.88 ± 1.12	0	7.68 ± 0.43	275.55 ± 6.20	0.81 ± 0.01	188.08 ± 2.49
	6	18.71 ± 0.08	32.38 ± 0.38	0	7.98 ± 0.06	132.73 ± 0.89	0.95 ± 0.01	185.60 ± 0.01
	12	23.69 ± 0.10	17.88 ± 1.63	0	8.66 ± 0.02	134.32 ± 3.90	1.05 ± 0.01	240.30 ± 0.01
260	1	26.44 ± 0.11	4.13 ± 0.63	1.13 ± 0.13	10.96 ± 0.09	59.01 ± 2.30	1.42 ± 0.04	170.68 ± 9.95
	6	23.35 ± 0.10	3.13 ± 1.88	1.75 ± 0.50	11.02 ± 0.39	26.40 ± 1.24	1.29 ± 0.01	118.46 ± 17.40
	12	20.74 ± 0.09	0.50 ± 0.05	2.13 ± 0.38	10.68 ± 0.27	29.59 ± 0.89	1.50 ± 0.01	108.52 ± 7.46
对照	0	20.74 ± 0.10	41.25 ± 1.25	2.50 ± 0.00	5.93 ± 0.01	1 348.53 ± 13.67	12.19 ± 0.57	1 562.01 ± 12.43
LSD _{0.05}		0.22	3.95	0.81	0.82	19.94	0.08	31.43

应 12 h 生物炭以上指标分别比 190℃ 反应 1 h 生物炭降低 98.91%、89.26% 和 42.30%。

2.3 傅里叶变换红外光谱

牛粪生物炭红外吸收峰主要位于 3 430 cm⁻¹ (O—H 伸缩振动)、2 920 cm⁻¹ 和 2 850 cm⁻¹ (脂肪族 C—H 伸缩振动)、1 630 cm⁻¹ (羰基 C=O 伸缩振动)、1 514 cm⁻¹ 和 1 456 cm⁻¹ (芳香环 C=C 伸缩振动)(图 1)。1 030 ~ 1 420 cm⁻¹ 吸收峰为羧基、酯基、醚基或羟基中 C=O、C—O 伸缩振动或 O—H 的弯曲振动^[10,18]。

本研究中 1 380、1 272、1 210、1 110 cm⁻¹ 等处代表含氧官能团的吸收峰强度随反应温度升高和时间延长而降低;炭化处理后,C—H 面外弯曲振动吸收峰(870 cm⁻¹) 消失,但出现了金属-卤素化合物 M—X 伸缩振动峰(M 表示金属,X 表示卤素)(500 ~ 700 cm⁻¹),且峰强度随反应温度升高和时间延长而增强。

2.4 表面电荷和阴、阳离子交换量

供试牛粪含有大量正、负电荷,与介质 pH 值均呈正相关关系,决定系数 R² 分别为 0.96 和 0.98;介质 pH 值 7.0 时,正、负电荷量分别为 10.52 cmol/kg 和 18.33 cmol/kg(图 2)。炭化处理后,生物炭正、负电荷量均大幅降低(如图 2 所示,1、6 h 生物炭变化趋势与 12 h 相似,未给出),其中,阴离子交换量

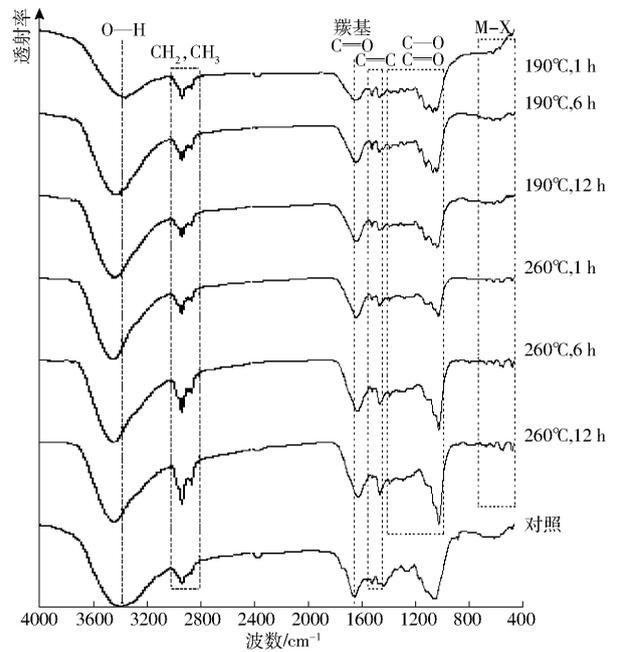


图 1 牛粪生物炭傅里叶变换红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of cow manure hydrochars

降低 39.65% ~ 75.89%,有效阳离子交换量和潜在阳离子交换量也显著降低(表 3)。整体来看,炭化温度越高,反应时间越长,正、负电荷量降低的幅度越大;pH 值依变性也减弱,仅负电荷随介质 pH 值升高而缓慢增加,正电荷几乎不受介质 pH 值影响,可能主要为永久电荷。牛粪和 190℃ 反应 1 h 生物炭不存在等电点,260℃ 生物炭等电点比 190℃ 平均

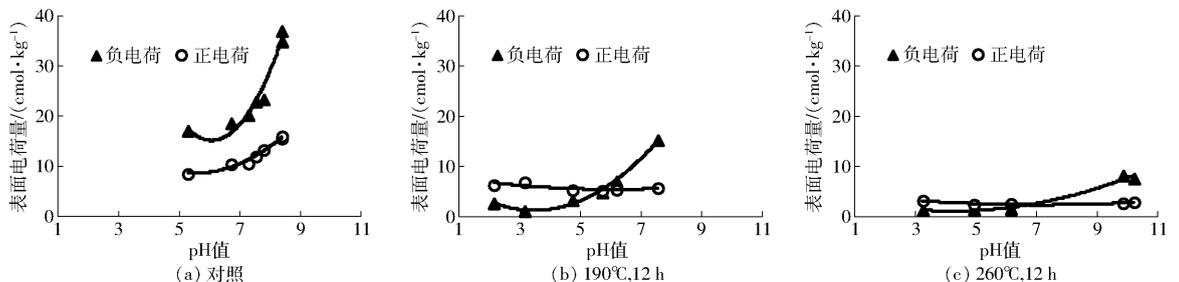


图 2 表面电荷量随介质 pH 值的变化关系

Fig.2 Changes of surface charges with pH values in medium

表3 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭表面电荷特征

Tab.3 Surface charge characteristics of cow manure hydrochars at different HTC temperatures and durations

温度/ ℃	时间/ h	等电 点	阴离子 交换量/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	潜在阳离子 交换量/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	有效阳离子 交换量/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
190	1		7.23	18.89	11.31
	6	5.25	6.96	12.81	6.12
	12	5.72	5.73	11.90	4.55
260	1	7.35	4.28	3.31	2.75
	6	7.08	3.43	2.85	1.58
	12	6.72	2.89	2.51	1.51
对照	0		11.98	18.33	34.19

增加 1.57, 但受反应时间影响较小。

2.5 孔径

供试牛粪主要孔隙孔径为 1 ~ 50 μm , 其体积

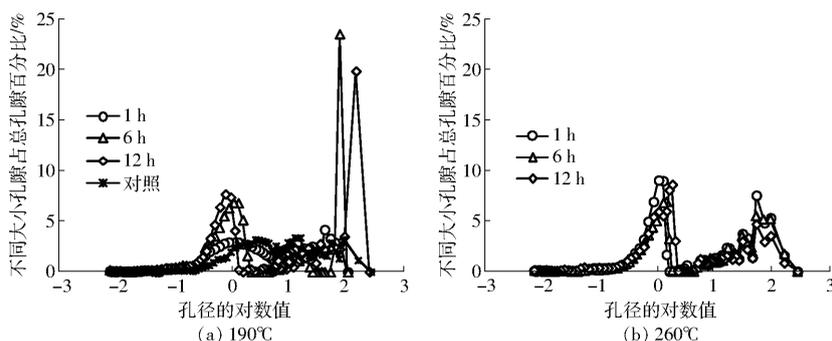


图3 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭孔隙分布

Fig.3 Percentage distributions of pore volume in cow manure hydrochars at different HTC temperatures and durations

表4 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭孔隙参数

Tab.4 Pore parameters of cow manure hydrochars at different HTC temperatures and durations

温度/ ℃	时间/ h	平均孔径/ μm	中值孔径/ μm	比孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
190	1	0.69	6.64	2.01	11.67
	6	0.45	1.65	1.26	11.13
	12	0.55	8.08	1.43	10.34
260	1	0.89	6.74	0.95	4.27
	6	0.53	1.74	0.85	6.46
	12	0.45	1.88	0.72	6.35
对照	0	1.01	7.00	1.25	4.95

2.6 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭农学应用价值评价

2.6.1 评价指标选取及权重确定

以不同炭化温度和时间下制备的牛粪生物炭为评价对象,选取产率、对土壤酸碱性影响较大的灰分含量、pH值,以及可通过交换、螯合、吸附等作用对土壤养分有效性产生影响的碳、全氮、铵态氮、硝态氮、全磷、交换态磷、全钾、交换态钾含量,以及阴离子交换量、潜在阳离子交换量、有效阳离子交换量、

约占总孔隙体积的 85.04% (图3,图中横坐标为对孔径取以 10 为底的对数值)。190 $^{\circ}\text{C}$ 炭化反应 1 h,可能由于炭化程度比较低,对孔隙影响较小;但高温或长时间炭化反应,2 ~ 30 μm 孔隙显著减少,主要形成 0.5 ~ 1.5 μm 和 50 ~ 100 μm 的孔隙,其中 190 $^{\circ}\text{C}$ 反应 6 h 生物炭 75 μm 孔隙比例高达 23.50%。

生物炭孔隙结构的变化必然导致其比表面积和比孔容的变化(表4)。牛粪经过水热炭化,平均孔径降低 11.89% ~ 55.46%,相应比表面积增加,最高为对照的 2.36 倍;比孔容则没有明显的规律性变化。整体而言,低温或短时间处理,生物炭上述指标较高,260 $^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h 生物炭的比孔容和比表面积分别为 190 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h 生物炭的 35.82% 和 54.41%。

平均孔径、比表面积等为评价指标,用熵权法确定各评价指标权重系数,如表5所示。

表5 评价指标的权重系数

Tab.5 Weight coefficients of evaluation indexes

指标	权重	指标	权重
产率	0.070	交换态磷含量	0.075
灰分含量	0.056	全钾含量	0.041
pH值	0.067	交换态钾含量	0.047
碳含量	0.040	阴离子交换量	0.048
全氮含量	0.058	潜在阳离子交换量	0.079
铵态氮含量	0.072	有效阳离子交换量	0.080
硝态氮含量	0.095	平均孔径	0.081
全磷含量	0.052	比表面积	0.040

2.6.2 不同牛粪生物炭农学应用价值贴适度

熵权 TOPSIS 模型评价结果显示,同一反应时间下,190 $^{\circ}\text{C}$ 的牛粪生物炭农学应用价值贴适度大于 260 $^{\circ}\text{C}$ 时的相应值;不同反应时间制备牛粪生物炭的农学应用价值贴适度从大到小依次为 1、12、6 h (表6)。可见,190 $^{\circ}\text{C}$ 炭化 1 h 制备牛粪生物炭的农学应用价值最高,其次为 260 $^{\circ}\text{C}$ 炭化 1 h,260 $^{\circ}\text{C}$ 炭化 6 h 制备牛粪生物炭农学应用价值最低,可能原因是

该条件下,牛粪中大部分氮磷钾释放至液相中,生物炭含有的可离解产生电荷的官能团较少,其养分直接供给能力和保持能力较低。

表 6 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭农业应用价值贴近度及其排序

Tab. 6 Close degree and orders of agricultural application values of cow manure hydrochars at different HTC temperatures and durations

温度/°C	时间/h	贴近度	排序
190	1	0.529	1
	6	0.396	5
	12	0.400	3
260	1	0.463	2
	6	0.384	6
	12	0.399	4

3 讨论

水热炭化是一个极其复杂的热化学过程,涉及到脱水、脱羧、芳香化、缩聚等反应^[19]。炭化温度和时间是重要的影响因素,直接关系到炭化产物液、气、固的组成比例,而且与生物炭性质密切相关。本研究结果显示,炭化温度和时间差异决定了牛粪生物炭理化性质的差异,主要表现在炭化程度、元素组成、表面化学性质、物理结构等方面。

3.1 炭化程度

炭化温度和时间在很大程度上决定生物炭的产率^[19]。与西瓜皮^[20]、锯末^[15]、水葫芦^[21]等植物源生物炭类似,本研究中牛粪生物炭产率随炭化温度升高和时间延长而降低,其可能原因是随着温度升高和时间延长,反应介质水的密度减小,电离常数增加,增强了大分子有机物质的溶解析出,不利于缩合或聚合反应^[22];另一方面,牛粪中含有的灰分,也可能抑制聚合反应的进行,抑制生物炭形成。

一般而言,生物炭氢与碳原子比和氧与碳原子比反映炭化进程,氢与碳原子比和氧氮与碳原子比常作为判断物质芳香性和极性的指标^[23]。本研究中,随着炭化温度从 190°C 升高至 260°C,反应时间由 1 h 延长至 12 h,牛粪生物炭氢与碳原子比、氧与碳原子比、氧氮与碳原子比均降低,表明高温长时间条件下牛粪生物炭炭化程度提高,芳构化程度增强,脂族性降低,热稳定性提高^[24]。文献[11,13]也表明,生物炭炭化程度和芳构化程度随着温度升高和时间延长而提高。因此,牛粪生物炭施入土壤后的固碳效果,即其生物化学稳定性,可以通过炭化过程的温度、时间等参数来调控。

3.2 元素组成

水热炭化过程伴随着碳元素相对富集,氢氧元

素相对减少。一般而言,随着炭化温度升高,生物炭中 C—H、C—O 键断裂,H、O 从生物炭中分离出来,C 富集增强^[13]。本研究中,牛粪生物炭 C 质量分数从 190°C 反应 1 h 的 47.88% 升高到 260°C 反应 12 h 的 56.44%,这与污泥^[5]、橄榄渣^[14]等类型生物炭研究结果基本一致。此外,生物炭本身含有氮、磷、钾等营养元素^[25-26](表 2),且随着炭化温度升高,磷、钾等矿质元素相对富集(表 2),并转化为灰分,导致 pH 值升高(表 1)。但这部分矿质元素多以稳定态存在,有效性较低,CHEN 等^[20]也得到类似结果。可以推测,牛粪生物炭施入土壤后,可向土壤提供养分,改善作物营养^[27],低温生物炭效果更显著。文献[27-29]报道酸性生物炭施入土壤后仍可提高土壤 pH 值,可能是因为生物炭施入后,可促进土壤中微生物的还原反应,并提高盐基离子含量。酸性牛粪生物炭对土壤酸碱度的具体影响,还需进一步验证。

3.3 表面化学性质

生物炭是一种含碳物质的聚合物,表面含有丰富的羧基、羰基、酯基、醚基等含氧官能团,这些含氧官能团是其表面可变电荷的主要来源,在很大程度上决定生物炭的表面化学性质。生物炭施入土壤后,由于生物和非生物氧化作用,电荷数量增加,土壤离子交换能力提高,从而可增强土壤保蓄养分能力^[11]。此外,生物炭对重金属也有较强的吸附能力^[10,30],可用于修复重金属污染土壤。本研究中,随着炭化温度升高和时间延长,生物炭含氧官能团含量呈下降趋势,从而使其表面正、负电荷量降低,因此其阳离子交换能力和阴离子交换能力均减弱(图 1、2,表 3)。基于牛粪生物炭的表面化学性质,可以推测的是,施入土壤后,低温牛粪生物炭提高土壤离子吸附交换性能的效果更明显,并且与不同类型重金属也应存在较强相互作用,对此,尚需进一步研究。

3.4 物理结构

生物炭为多孔结构(图 3),施入土壤后可降低土壤容重,提高土壤持水能力^[31],促进土壤颗粒团聚作用^[32],改良土壤物理结构。生物炭比表面积是影响其吸附性能的重要参数,本研究中,牛粪生物炭比表面积随炭化温度提高而减小,260°C 条件下,牛粪生物炭比表面积仅为锯末生物炭(11.99 m²/g)的一半^[15],这可能与牛粪本身特性尤其是有机物质组成及灰分含量有关,同时可见其吸附容量有限。与干裂解生物炭(比表面积高达 1 000 m²/g)相比,水热炭化生物炭比表面积较低,因此通过调控炭化温度和时间来提高生物炭比表面积,进而增加其吸附容量的潜力有限。可通过物理活化、化学活化及加

入催化剂等方法改善生物炭物理结构,从而增强其吸附性能。

综上所述,生物炭能够显著影响土壤物理、化学性质,尽管文献[32-33]报道了其对植物生长的无效或负面效果,但大部分研究结果显示,生物炭能够提高土壤肥力与作物产量,修复污染土壤。因此,水热炭化生产牛粪生物炭,再进行后期深加工处理,开发出高附加值产品,如炭基肥、污水处理吸附剂,土壤污染治理材料等^[34],其市场应用前景广阔。本文运用熵权 TOPSIS 模型对不同炭化温度和时间下牛粪生物炭农学应用价值进行了评价,结果表明低温或短时间制备的牛粪生物炭农学应用价值较高,但此仅为模型评价结果,尚缺乏牛粪生物炭的生物检验研究结果,还需进一步了解牛粪生物炭对土壤和作物的影响。

4 结论

(1)牛粪生物炭理化性质因炭化温度和时间而异。炭化温度从 190℃ 升高到 260℃,反应时间由

1 h 延长至 12 h,牛粪生物炭 C 质量分数增加 17.88%,而产率、氢与碳原子比、氧与碳原子比、氧氮与碳原子比分别降低 26.65%、24.00%、68.42% 和 64.29%,炭化程度显著提高。

(2)炭化温度从 190℃ 升高到 260℃,反应时间由 1 h 延长至 12 h,牛粪生物炭全磷和全钾含量分别提高 39.06% 和 85.19%,而铵态氮、交换态磷和交换态钾等交换态养分含量则显著降低 98.91%、89.26% 和 42.30%。

(3)牛粪生物炭红外谱图官能团吸收峰位置变化不大,随着炭化温度升高和时间延长,含氧官能团吸收峰强度降低,金属-卤素化合物吸收峰强度增加。

(4)提高炭化温度,延长反应时间,牛粪生物炭表面电荷量及其 pH 值依变性减弱,比孔容和比表面积也降低。

(5)整体而言,相比反应时间,反应温度对牛粪生物炭性质影响更大。熵权 TOPSIS 模型评价表明低温短时间处理制备牛粪生物炭的农学应用潜力较大,更适宜作为土壤调理剂。

参 考 文 献

- 1 国辉,袁红莉,耿兵,等.牛粪便资源化利用的研究进展[J].环境科学与技术,2013,36(5):68-75,107.
GUO Hui, YUAN Hongli, GENG Bing, et al. Research progress in resource utilization of cattle manure [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 36(5): 68-75, 107. (in Chinese)
- 2 冯磊,李润东.超声波预处理对牛粪厌氧消化的影响[J].环境污染与防治,2012,34(7):40-44.
FENG Lei, LI Rundong. Study on the effect of ultrasound pretreatment on cow-dung anaerobic digestion [J]. Environmental Pollution and Control, 2012, 34(7): 40-44. (in Chinese)
- 3 LEE J, LEE K, SEHN D, et al. Hydrothermal carbonization of lipid extracted algae for hydrochar production and feasibility of using hydrochar as a solid fuel[J]. Energy, 2018, 153: 913-920.
- 4 XIAO Kangxin, LIU Huan, LI Yang, et al. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization[J]. Bioresource Technology, 2018, 265: 432-436.
- 5 DANSOBOATENG E, SHAMA G, WHEATLEY A D, et al. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production[J]. Bioresource Technology, 2015, 177: 318-327.
- 6 BERGE N D, RO K S, MAO Jingdong, et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(13): 5696-5703.
- 7 LIN Yousheng, MA Xiaoqian, PENG Xiaowei, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 91: 574-582.
- 8 PARK K Y, LEE K, KIM D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization [J]. Bioresource Technology, 2018, 258: 119-124.
- 9 EIBISCH N, SCHROLL R, FUSS R, et al. Pyrochars and hydrochars differently alter the sorption of the herbicide isoproturon in an agricultural soil[J]. Chemosphere, 2015, 119: 155-162.
- 10 HAN Lanfang, SUN Haoran, RO K S, et al. Removal of antimony (Ⅲ) and cadmium (Ⅱ) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars[J]. Bioresource Technology, 2017, 234: 77-85.
- 11 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.
- 12 GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, WU Tingting, et al. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 123: 95-103.
- 13 WANG Tengfei, ZHAI Yunbo, ZHU Yun, et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: process conditions, fundamentals, and physicochemical properties[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 90: 223-247.
- 14 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.
- 15 LI Hui, WANG Siyuan, YUAN Xingzhong, et al. The effects of temperature and color value on hydrochars' properties in hydrothermal carbonization[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 574 – 581.
- 16 CAO Xiaoyan, RO K S, LIBRA J A, et al. Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of hydrochars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(39): 9401 – 9411.
- 17 CHENG C H, LEHMANN J, ENGELHARD M H. Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 1598 – 1610.
- 18 SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. *Carbon*, 2009, 47(9): 2281 – 2289.
- 19 FUNKE A, ZIEGLER F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010, 4(2): 160 – 177.
- 20 CHEN Xuejiao, LIN Qimei, HE Ruidong, et al. Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 236 – 243.
- 21 GAO Ying, WANG Xianhua, WANG Jun, et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth[J]. *Energy*, 2013, 58: 376 – 383.
- 22 王定美, 徐荣险, 秦冬星, 等. 水热炭化终温对污泥生物炭产量及特性的影响[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(10): 1775 – 1780.
- WANG Dingmei, XU Rongxian, QIN Dongxing, et al. Influence of final hydrothermal carbonization temperatures on the yields and characteristics of sludge biochars[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(10): 1775 – 1780. (in Chinese)
- 23 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 Dingmei, WANG Yueqiang, YUAN Haoran, et al. Carbon fixation of sludge biochar by hydrothermal carbonization[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(7): 2625 – 2632. (in Chinese)
- 24 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 Peng, WU Jianyu, LI Li, et al. Sorption and catalytic hydrolysis of carbaryl on pig-manure-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 416 – 421. (in Chinese)
- 25 SUN Yining, GAO Bin, YAO Ying, et al. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240: 574 – 578.
- 26 FORNES F, BELDA R M, LIDON A. Analysis of two biochars and one hydrochar from different feedstock: focus set on environmental, nutritional and horticultural considerations[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 86: 40 – 48.
- 27 BARGMANN I, RILLIG M C, KRUSE A, et al. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2014, 177: 48 – 58.
- 28 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: 238 – 242.
- 29 SALEM M, KOHLER J, WURST S, et al. Earthworms can modify effects of hydrochar on growth of *Plantago lanceolata* and performance of arbuscular mycorrhizal fungi[J]. *Pedobiologia*, 2013, 56: 219 – 224.
- 30 WAGNER A, KAUPENJOHANN M. Suitability of biochars (pyro- and hydrochars) for metal immobilization on former sewage-field soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65: 139 – 148.
- 31 ABEL S, PETERS A, TRINKS S, et al. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil[J]. *Geoderma*, 2013, 202 – 203: 183 – 191.
- 32 GEORGE C, WAGNER M, KÜCKE M, et al. Divergent consequences of hydrochar in the plant-soil system: arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects[J]. *Applied Soil Ecology*, 2012, 59: 68 – 72.
- 33 GAJIĆ A, KOCH H. Sugar beet (*L.*) growth reduction caused by hydrochar is related to nitrogen supply[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1067 – 1075.
- 34 罗煜, 赵立欣, 孟海波, 等. 不同温度下热裂解芒草生物质炭的理化特征分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(13): 208 – 217.
- LUO Yu, ZHAO Lixin, MENG Haibo, et al. Physio-chemical characterization of biochars pyrolyzed from miscanthus under two different temperatures[J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(13): 208 – 217. (in Chinese)