

吴愉萍,李雅颖,周萍,等.不同原料及热解条件下农业废弃物生物炭的特性[J].江苏农业科学,2019,47(8):230-233.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.08.054

不同原料及热解条件下农业废弃物生物炭的特性

吴愉萍¹,李雅颖²,周萍³,孟俊⁴,马永军¹,连瑛¹,孙辉¹

(1. 浙江省宁波市农产品质量安全总站,浙江宁波 315012; 2. 中国科学院宁波城市环境观测研究站,浙江宁波 315830;
3. 浙江炭极科技有限公司,浙江杭州 310100; 4. 浙江大学环境与资源学院,浙江杭州 310058)

摘要:选取浙江省宁波市本地适合制备生物炭的 6 种农业废弃物原料,采用不同热解条件制备获得生物炭,对自行制备的生物炭及大米加工副产物稻壳炭的成炭率、pH 值、元素含量、比表面积和孔结构进行分析。结果表明,不同原料及热解条件下生物炭的产率分布在 19.50% ~ 45.40% 之间, pH 值为 8.52 ~ 10.85, 碳含量在 432.50 ~ 778.62 g/kg 之间,其他元素含量在不同原料之间有所不同。自行制备生物炭的比表面积分布在 1.01 ~ 7.63 m²/g 之间,微孔面积分布在未检出 ~ 4.81 m²/g,低于稻壳炭的比表面积(48.35 m²/g)和微孔面积(24.06 m²/g)。扫描电镜(SEM)图显示自行制备的生物炭为蜂窝状孔隙结构,稻壳炭为网纹孔隙结构。

关键词:生物炭;pH 值;元素含量;孔隙结构;农业废弃物;资源化利用

中图分类号: X71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)08-0230-04

生物炭(biochar)是由秸秆、畜禽粪便等农业生产废弃物在完全或部分缺氧情况下加工而成的一种多孔富碳物质^[1]。许多研究表明,生物炭的应用有望一次性缓解困扰人类的气候变化危机、能源危机以及食品和水资源危机^[2]。生物炭施用于土壤后,可增加土壤碳封存 40% ~ 50%,减少 CO₂ 排放^[3],并且能够起到提高土壤阳离子交换量(CEC)^[4]和 pH 值^[5],改善土壤肥力和健康状况,增加作物产量^[6-7]等作用;同时,还有持留土壤重金属、钝化土壤有机毒物^[8]等环境效应,因此在多个国际权威杂志中被报道,被誉为黑色黄金。

我国农业废弃物资源丰富,每年产生的各类农作物秸秆总量在 7 亿 t 左右,其中水稻、小麦、玉米等大宗农作物秸秆在 5 亿 t 左右^[9]。且随着农村的发展,传统积肥和废弃物还田等“除废”方式已经不符合现代农村发展和农民生活方式转变的要求^[10],农业废弃物特别是木质素含量较高的废弃物亟待寻找新的处理方式。本研究选取 6 种浙江省宁波市本地适合制备生物炭的农业废弃物原料,采用不同的热解条件制备获得生物炭,并进一步对比分析了所制备的生物炭及另外一种大米加工副产物稻壳炭的物理化学性质,以期为木质素含量较高的农业废弃物资源化利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试原料

供试生物炭共 7 种,其中 6 种为自行制备。自行制备的生物炭原料为浙江省宁波市本地常见的农作物秸秆,包括黄秋葵秸秆、茭白秸秆、水稻秸秆、废弃食用菌基质、无花果秸秆和玉米秸秆。秸秆田间采收稍作风干后,即放入自制炭化炉

中,以 20 ℃/min 的速率升至炭化温度,保温一定时间后,随炉冷却至室温,然后取出磨碎过 2 mm 筛,装入干燥密封袋中保存待测。另一种生物炭为稻壳炭,采购自宁波市一家大米加工企业,该企业以稻壳作为稻谷烘干燃料,产物基本为炭,少量为灰。

1.2 测定的项目与方法

测定的项目包括自备生物炭的产率、pH 值、元素含量、比表面积、孔分布和 SEM 图。原料炭化后样品质量与原材料干质量之比即为产率。pH 值的测定参照《GB/T 12496.7—1999 木质活性炭的测定方法》:称取 2.00 g 生物炭,加入 10.0 mL 去离子水,在磁力搅拌器上搅拌 2 min,静置 30 min 后将复合 pH 电极插入悬液中,待 pH 计读数稳定后记录 pH 值数据。碳含量、氮含量采用德国 Elementar 公司生产的元素分析仪 Vario MAX 进行测定,将生物炭于 80 ℃干燥 24 h,称取 5 ~ 6 mg 样品用于测定。其他元素的测定采用荷兰帕纳科公司生产的 X 射线荧光光谱仪 Axios mAX 进行测定。比表面积和孔分布采用美国麦克集团公司生产的比表面积分析仪 ASAP 2020 进行测定,将生物炭于 105 ℃干燥 16 h 后上机测定。扫描电镜(SEM)图采用日立公司生产的扫描电子显微镜 S-4800 获得。

1.3 数据分析

重复数据的表达均为平均值 ± 标准误差。采用 DPS 进行单因素方差分析和相关分析。

2 结果与分析

2.1 产率、pH 值和碳含量

由表 1 可知,不同原料及热解条件下生物炭的产率分布在 19.50% ~ 45.40% 之间。终温 450 ℃,保温时间为 110 min 的废弃食用菌基质(JZ-1)炭产率最高,目测分析发现,在该条件下,废弃食用菌基质并未完全炭化。杨卓等测定了不同热解温度下芦苇生物炭的产率,分布在 18.96% ~ 26.24% 之间^[11]。除 JZ-1 样品外,几种原料在不同热解条件下的生物

收稿日期:2017-11-23

基金项目:浙江省宁波市农科教结合项目(编号:2014NK43)。

作者简介:吴愉萍(1981—),女,浙江丽水人,博士,高级农艺师,主要从事农业资源利用和农业产地环境保护研究。E-mail: a_angelfish@163.com。

炭均为碱性。其中黄秋葵秸秆炭、茭白秸秆炭、水稻秸秆炭、无花果秸秆炭和稻壳炭的 pH 值较高,在 10 以上,废弃食用菌基质和玉米秸秆炭 pH 值较低,分布在 10 以下。JZ-1 样品因不完全炭化,pH 值仅为 6.53。

生物炭的元素组成以碳、氮、氢、氧为主,由于热解过程中某些养分被浓缩和富集,生物炭的碳含量较高,一般在 60% 以上^[12]。本研究中,除稻壳炭外,不同原料和热解条件下生物炭的碳含量分布在 432.50 ~ 778.62 g/kg 之间。终温

500 ℃,保温时间 105 min 的黄秋葵秸秆炭(HQK-1)所含碳元素含量最高。除水稻秸秆炭外,同一原料的碳含量同热解过程的能耗相关,能耗增加,碳含量增加,该结果与杨卓等的研究结果^[11]一致。稻壳炭的碳含量只有 66.64 g/kg。稻壳炭由稻壳在不完全厌氧状况下燃烧获得,其燃烧过程中,碳元素以 CO₂ 或 CO 形式流失可能是造成稻壳炭碳含量低的原因。

表 1 不同热解条件下几种农业废弃物生物炭的产率、pH 值和碳含量

样品编号	原料	保温时间 (min)	终温 (℃)	样品数 (个)	产率 (%)	pH 值	碳含量 (g/kg)
HQK-1	黄秋葵秸秆	105	500	1	28.27	10.51	778.62
HQK-2	黄秋葵秸秆	95	500	1	24.85	10.83	599.58
HQK-3	黄秋葵秸秆	95	450	2	25.94±0.94	10.76±0.03	553.04±6.70
JB-1	茭白秸秆	95	450	2	33.97±0.64	10.09±0.22	584.48±0.66
JB-2	茭白秸秆	90	450	2	36.54±5.77	10.04±0.17	537.70±7.28
SD-1	水稻秸秆	90	450	1	35.94	10.71	470.56
SD-2	水稻秸秆	90	430	3	36.98±1.20	10.39±0.11	526.38±15.77
JZ-1	废弃食用菌基质	110	450	1	45.40	6.53	432.50
JZ-2	废弃食用菌基质	130	450	1	26.18	9.03	532.65
JZ-3	废弃食用菌基质	120	500	2	19.50±2.79	9.84±0.08	558.62±6.92
WHG	无花果秸秆	95	450	2	26.75±0.30	10.85±0.09	659.57±23.30
YM ^a	玉米秸秆	100	480	1		8.52	552.81
DK ^b	稻壳			1		10.19	66.64

注:a 表示玉米秸秆热解过程中未记录质量,无产率数据;b 表示稻壳炭从大米加工厂直接采购,无热解和产率数据;HQK-1、HQK-2、SD-1、JZ-1、JZ-2 只检测了 1 个样品,不做方差分析。

2.2 其他元素含量分析

植物生长除需要碳、氮、氢、氧元素外,还需要 P、K 等其他大量营养元素,以及 Ca、Mg 等中量元素和 Fe 等微量元素。生物炭除碳以外的其他元素含量与热解条件无相关性,主要同原料即植物种类有关。因此,在本部分分析中,以不同原料生物炭作为一个处理进行分析。由表 2 可知,黄秋葵秸秆炭的元素组成以 K 含量和 Ca 含量为最多,Mg 含量次之;茭白秸秆炭和水稻秸秆炭中 Si 含量和 K 含量最多,N 含量和 Cl 含量次之;废弃食用菌基质炭以 Ca 含量最多,N 含量和 Si 含量次之;无花果秸秆炭以 Ca 含量最多,K 含量次之;玉米秸秆炭以 K 含量最多,Si 含量次之;稻壳炭的元素组成主要以 Si 为主。N 元素在茭白秸秆炭中的含量显著高于黄秋葵秸秆炭和无花果秸秆炭中的含量($P<0.05$);P 含量在几种原料生物炭中无显著性差异;K 元素在黄秋葵秸秆炭、茭白秸秆炭和

水稻秸秆炭中的含量显著高于无花果秸秆炭和废弃食用菌基质炭($P<0.05$);Fe 元素在茭白秸秆炭中的含量最高;Zn、Mg 元素在黄秋葵秸秆炭中的含量显著高于其他几种原料秸秆炭($P<0.05$);茭白秸秆炭和水稻秸秆炭中 Ca 元素的含量显著低于其他几种原料生物炭($P<0.05$),而 Cl 元素含量则显著高于其他几种作物($P<0.05$);Si 含量在稻壳炭中最高,达到 272.32 g/kg,在水稻秸秆炭中的含量也显著高于其他几种原料($P<0.05$),与水稻喜硅特性一致^[13];Na 元素在茭白秸秆炭中的含量显著高于黄秋葵秸秆炭、废弃食用菌基质炭和无花果秸秆炭($P<0.05$)。从以上分析可知,生物炭用于农业生产中还可以补充植物所需的营养元素。

2.3 比表面积和孔分布

由表 3 可知,除稻壳炭外,不同热解条件下,几种农业废弃物生物炭的比表面积分布在 1.01 ~ 7.63 m²/g 之间,微孔

表 2 不同原料制备生物炭的元素含量

样品编号	元素含量(g/kg)									
	N	P	K	Fe	Zn	Mg	Ca	Cl	Si	Na
HQK	11.91±0.39b	4.81±0.80a	63.82±9.65a	4.3±1.25b	0.54±0.09a	21.07±4.53a	51.66±7.84a	6.25±0.44b	13.87±3.64b	1.08±0.18b
JB	35.35±0.57a	9.36±1.32a	49.02±6.60ab	9.44±1.80a	0.21±0.04b	5.36±0.86b	17.85±0.98b	21.68±2.10a	56.64±1.60b	7.14±2.12a
SD	22.73±6.82ab	6.92±1.22a	48.69±4.12ab	3.98±0.45b	0.24±0.03b	5.44±0.61b	15.89±1.64b	21.75±1.78a	76.93±13.37a	6.25±0.86ab
JZ	21.25±1.25ab	8.43±1.09a	9.78±0.80c	5.13±0.32ab	0.21±0.02b	7.71±1.17b	71.33±8.11a	2.38±0.35b	18.67±2.65b	1.65±0.23b
WHG	19.42±0.23b	7.10±0.12a	30.35±0.65bc	3.03±0.41b	0.25±0.01b	10.04±0.46b	47.44±5.71a	3.55±0.10b	12.04±1.90b	0.87±0.15b
YM	11.64	5.96	68.48	3.36	0.25±0.02	6.53	25.62	34.83	43.52	4.16
DK	0.66	2.92	18.70	1.97	0.25±0.03	2.39	8.79	4.21	272.32	1.21

注:HQK 为黄秋葵秸秆炭;JB 为茭白秸秆炭;SD 为水稻秸秆炭;JZ 为废弃食用菌基质秸秆炭;WHG 为无花果秸秆炭;YM 为玉米秸秆炭;DK 为稻壳炭;YM 和 DK 只检测了 1 个样品,不做方差分析;同列数据后不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著,下表同。

面积分布在未检出 ~ 4. 81 m²/g 之间,总孔容分布在 0.001 9 ~ 0. 014 8 cm³/g 之间,微孔容积为未检出 ~ 0.002 19 cm³/g 之间,平均孔径分布在 5. 85 ~ 11. 92 nm 之间,与张春燕等的研究结果^[14]一致。终温 450 ℃、保温时间 110 min 的废弃食用菌基质炭(JZ-1)微孔面积和微孔容积未检出,终温 450 ℃、保温时间 130 min 的废弃食用菌基质炭(JZ-2)微孔容积未检出,可能与其炭化不充分,微孔发育不良,数量不多有关。稻壳炭的比表面积为 48. 35 m²/g,微孔

面积为 24. 06 m²/g,总孔容积为 0. 052 1 cm³/g,微孔容积为 0. 011 02 cm³/g,分别是其他几种生物炭对应参数的 10 倍左右。炭的吸附作用主要同炭的孔隙结构有关,生物质热解过程中,质量损失(大部分以挥发有机物的形式)及不相称的收缩或体积减少,导致矿物及碳骨架形成,并且保留了原料的基本孔隙和结构特征^[15]。活性炭的吸附性能远好于生物炭,其微孔表面积约为 500 ~ 1 500 m²/g,几乎 95% 以上的表面积都由微孔贡献^[16]。

表 3 不同热解条件下几种农业废弃物生物炭的比表面积和孔分布

样品编号	原料	保温时间 (min)	终温 (℃)	样品数 (个)	比表面积 (m ² /g)	微孔面积 (m ² /g)	总孔容积 (cm ³ /g)	微孔容积 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
HQK-1	黄秋葵秆	105	500	1	2. 29	1. 22	0. 003 6	0. 000 55	6. 30
HQK-2	黄秋葵秆	95	500	1	3. 73	0. 44	0. 008 7	0. 000 15	9. 36
HQK-3	黄秋葵秆	95	450	2	2. 71 ± 0. 17	0. 28 ± 0. 00	0. 005 9 ± 0. 000 7	0. 000 08 ± 0. 000 01	8. 62 ± 0. 50
JB-1	茭白秆	95	450	2	1. 62 ± 0. 17	1. 80 ± 0. 02	0. 003 9 ± 0. 000 3	0. 000 83 ± 0. 000 00	9. 64 ± 0. 31
JB-3	茭白秆	90	450	2	2. 40 ± 0. 87	1. 30 ± 0. 37	0. 006 3 ± 0. 002 8	0. 000 57 ± 0. 000 18	10. 10 ± 1. 08
SD-1	水稻秆	90	450	1	7. 63	4. 81	0. 011 2	0. 002 19	5. 85
SD-2	水稻秆	90	430	3	1. 69 ± 0. 27	1. 61 ± 0. 15	0. 003 8 ± 0. 000 8	0. 000 74 ± 0. 000 08	8. 93 ± 0. 56
JZ-1	废弃食用菌基质	110	450	1	1. 95	ND	0. 003 4	ND	7. 07
JZ-2	废弃食用菌基质	130	450	1	3. 02	0. 01	0. 005 6	ND	7. 40
JZ-3	废弃食用菌基质	120	500	2	4. 97 ± 0. 38	0. 54 ± 0. 07	0. 014 8 ± 0. 001 3	0. 000 17 ± 0. 000 03	11. 92 ± 0. 15
WHG-1	无花果秆	95	450	2	1. 84 ± 0. 11	1. 87 ± 0. 62	0. 002 9 ± 0. 000 0	0. 000 85 ± 0. 000 29	6. 32 ± 0. 49
YM	玉米秸秆	100	480	1	1. 01	0. 18	0. 001 9	0. 000 05	7. 41
DK ^a	稻壳			1	48. 35	24. 06	0. 052 1	0. 011 02	4. 31

注:a 表示稻壳炭从大米加工厂直接采购,无热解数据;ND 为未检出。

2.4 SEM 图

分别选择终温 450 ℃保温时间 95 min 的黄秋葵秸秆炭、终温 450 ℃保温时间 90 min 的茭白秸秆炭、终温 430 ℃保温时间 90 min 的水稻秸秆炭、终温 500 ℃保温时间 120 min 废弃食用菌基质炭、终温 450 ℃保温时间 95 min 的无花果秸秆炭、玉米秸秆炭和稻壳秸秆炭,采用电子显微镜拍照。由图 1

可知,所有生物炭均具有孔隙结构,其中木质化程度更高的黄秋葵秸秆炭和无花果秸秆炭孔隙相对更大,孔隙壁更薄更光滑,SEM 图显示孔隙均已破碎。茭白秸秆炭、水稻秸秆炭、废弃食用菌基质炭和玉米秸秆炭均呈现出蜂窝状孔隙结构,稻壳炭则呈现出细密均匀的网状结构。

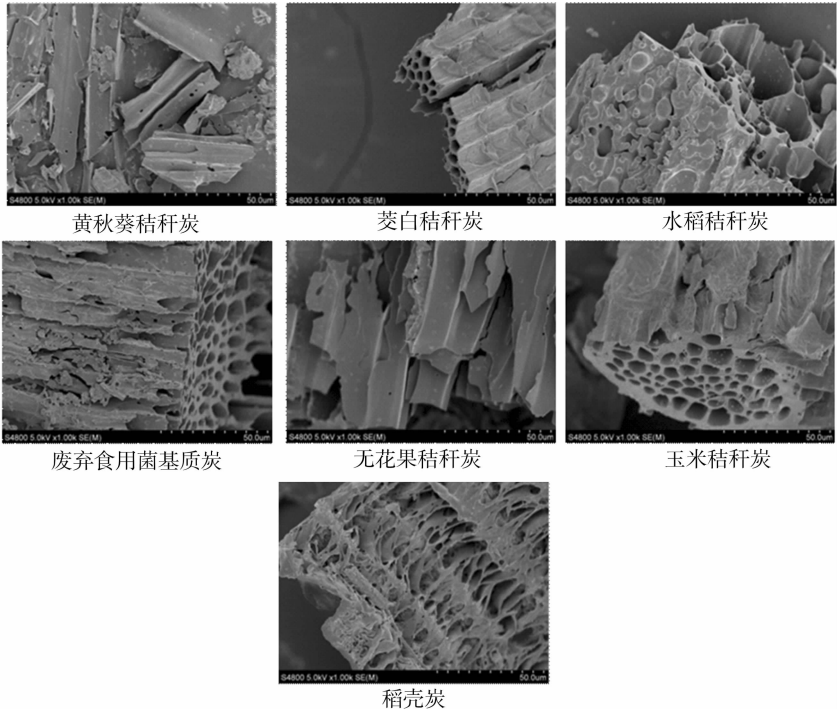


图1 不同原料制备生物炭的 SEM 图

3 结论与讨论

农业废弃物的资源化利用一直以来被各级政府所重视。废弃物的资源化利用途径主要包括用作饲料、肥料、基质和材料,制取沼气等,其中用作饲料和肥料是目前我国最为普遍的一种利用方式^[17]。在传统的农耕操作中,水稻、小麦等秸秆主要通过焚烧处理,一方面处理起来最节约成本和劳动力,另一方面有效补充了土壤中的K等元素,并杀死了秸秆中自带的病虫,有利于下一茬作物的生长。但是,随着整个社会环保意识的增强,秸秆焚烧被禁止,一些因种种原因较难被资源化利用的秸秆如茭白秸秆等面临处理难题。生物炭与秸秆焚烧产物类似,且其在农业上运用从而改善土壤的理化性质^[18-19],提高作物产量^[20-21],增加土壤碳库并减少其他温室气体的排放^[22]等许多益处已被证实。因此,探索建立生物炭产业化途径,并将其运用在农业生产中对于农业的可持续发展具有重要意义。

生物炭在农业上的产业化运用目前我国还处于起步阶段,存在一系列问题须要解决。首先须要解决制炭设备产业化问题。尽管化工上低温热解技术早已提出,但须要解决能源利用效率高、装备简单及小型化的工艺和装备技术创新,产物进行高效分离而实现产品多元化利用的问题^[10]。本研究所制备的生物炭采用的炭化炉为自行开发,原料在炭化之前不需要烘干和粉碎,所需要的能耗也较低,设备可大可小,有望在规模经营主体中进行推广,以低成本、全处理、全还田的模式实现废弃物资源循环利用。其次须要摸清所制备生物炭的物理化学性状,明白其在农业生产中的推荐用量及使用方式,制定出台生物炭在农业生产中运用的技术规程。本研究所制备的生物炭基本理化性状与其他研究结果一致,其较高的pH值可用于酸化土壤的改良;不同类型的生物炭元素含量不同,可选择性地用在不同作物上,补充土壤中的Ca、Si或Mg元素等,解决植物缺素问题;同时其吸附性能可用于污染土壤的修复治理。

参考文献:

- [1] 窦森,周桂玉,杨翔宇,等. 生物质炭及其与土壤腐殖质碳的关系[J]. 土壤学报,2012,49(4):796-802.
- [2] David J, Tenenbaum. 黑色的希望:生物炭[J]. 资源与人居环境, 2010(7):55-57.
- [3] 张伟. 生物炭创造“技术土壤”[J]. 农业知识,2013(23):58.
- [4] Peng X, Ye L L, Wang C H, et al. Temperature and duration - dependent rice straw - derived biochar: characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China[J]. Soil Till Res, 2011,111(1):159-166.
- [5] Larid D A, Fleming P, Davis D D, et al. Impact of biochar

- amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil [J]. Geoderma,2010,158(3/4):443-449.
- [6] Major J, Rondon M, Molina D, et al. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a *Colombian savanna* oxisol [J]. Plant Soil,2010,333(1/2):117-128.
- [7] Vaccari F, Baronti S, Lugato E, et al. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat [J]. Eur J Agron,2011,34(4):231-238.
- [8] Beesley L, Moreno - Jimenez E, Gomez - Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi - element polluted soil [J]. Environ Pollut,2010,158(6):2282-2287.
- [9] 马骥. 中国农户秸秆就地焚烧的原因:成本收益比较与约束条件分析——以河南省开封县杜良乡为例[J]. 农业技术经济, 2009(2):77-81.
- [10] 潘根兴,林振衡,李恋卿,等. 试论我国农业和农村有机废弃物生物质炭产业化[J]. 中国农业科技导报,2011,13(1):75-82.
- [11] 杨卓,陈婧,揣莹. 芦苇生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 江苏农业科学,2016,44(11):464-467.
- [12] 刘玉学,刘微,吴伟祥,等. 土壤生物质炭环境行为与环境效应[J]. 应用生态学报,2009,20(4):977-982.
- [13] 丁峰,邹忠,周翠萍. 水稻施用硅肥效果初探[J]. 江苏农业科学,2000,28(3):43-45.
- [14] 张春燕,何春霞,乔印虎. 不同植物类生物炭的制备及其性能的对比分析[J]. 齐鲁工业大学学报,2016,30(6):29-32.
- [15] Downie A, Crosky A, Munroe P. Physical properties of biochar [M]//Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science and technology [M]. London: Earthscan, 2009:13-30.
- [16] 俞花美,陈森,邓惠. 蔗渣基生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 热带作物学报,2014,35(3):595-602.
- [17] 陈燕英,齐祥根. 农业废弃物资源化利用途径及存在的问题[J]. 四川农业与农技,2015(6):14-15.
- [18] 张阿凤,潘根兴,李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤的意义[J]. 农业环境科学学报,2009,28(12):2459-2463.
- [19] 吴崇书,邱志腾,章明奎. 施用生物质炭对不同类型土壤物理性状的影响[J]. 浙江农业科学,2014(10):1617-1619,1623.
- [20] Major J, Rondon M, Molina D, et al. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a *Colombian savanna* oxisol [J]. Plant and Soil,2010,333(1/2):117-128.
- [21] 张爱平,刘汝亮,高霁,等. 生物炭对宁夏引黄灌区水稻产量及氮素利用率的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2015,21(5):1352-1360.
- [22] 潘根兴,张阿凤,邹建文,等. 农业废弃物生物黑炭转化还田作为低碳农业途径的探讨[J]. 生态与农村环境学报,2010,26(4):394-400.