

刘朝霞, 刘鸣, 牛文娟, 等. 保温时间对不同秸秆生物炭肥料化利用理化特性的影响[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(4): 182-192.

DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2020.04.025

保温时间对不同秸秆生物炭肥料化利用理化特性的影响

刘朝霞^{1,2}, 刘鸣², 牛文娟², 陈艳¹, 牛智有²

1. 武汉东湖学院机电工程学院, 武汉 430212;

2. 华中农业大学工学院/农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 武汉 430070

摘要 试验以水稻、小麦、玉米、油菜和棉花秸秆为研究对象, 考察不同保温时间对 5 种秸秆生物炭的炭产率、组成成分、pH、电导率和孔隙结构的影响, 并对不同生物炭理化特性的相关性进行分析。结果表明, 保温时间和原料种类对秸秆生物炭肥料化利用的理化特性均有显著性影响($P < 0.05$)。秸秆生物炭产率为 41%~61%、碳转化率为 53%~65%。保温时间从 0 min 增加到 120 min, 炭产率减少而生物炭的固定碳含量增加, pH 和电导率增加, 孔壁变薄孔径增大。保温时间与秸秆生物炭的炭产率、H、O 和挥发分含量呈显著的线性负相关, 与固定碳含量呈显著线性正相关。保温时间为 60~90 min 时, 秸秆生物炭的 H/C < 1, 芳香化程度较高, 性质稳定。生物炭表面光滑, 内部具有较大的空腔, 且生物炭的 pH、电导率较高, 挥发分含量低, 是一种较好的炭基肥添加剂材料。

关键词 秸秆; 生物炭; 保温时间; 炭产率; 理化特性; 肥料化

中图分类号 TQ 127.11; TQ 517.3; TQ 440 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2020)04-0182-11

我国每年农作物秸秆的资源量达 9 亿 t, 蕴含着巨大的养分资源^[1]。但是, 由于缺乏具体可行的处理与利用技术, 秸秆资源的综合利用率不高, 每年废弃、焚烧的秸秆不仅造成了资源的浪费, 同时也带来空气污染等环境问题^[2-4]。将秸秆热解炭化可以产生可燃气体、生物炭和焦油^[5-7]。与秸秆原料相比, 生物炭具有较高的固定碳含量和丰富的表面基团, 可以用于碳封存、肥料添加剂或重金属去除等环境保护领域^[8-11]。同时, 生物炭也可以作为活性炭和燃料的原料进一步加工应用^[12-13]。秸秆的种类不同, 其元素组成、木质纤维成分、水分含量及所含的污染物种类及含量等都存在一定的差异, 热解产物也存在较大的差异^[14]。

热解条件尤其是热解温度和保温时间对秸秆生物炭的最终理化特性影响显著。目前, 有关秸秆生物炭制备的研究, 大多数的研究集中在热解温度对秸秆生物炭理化特性的影响。较高的热解温度可以得到固定碳含量高、性能稳定的生物炭, 秸秆生物炭的 pH 呈碱性^[15-17]。然而, 关于保温时间对秸秆生物炭肥料化利用理化特性的影响以及相关性的

研究还不够完善。秸秆热解时, 挥发性成分如 H、O 和 N 等化合物转化为相对分子质量小的液体或气体释放出来^[18-19]。保温时间过短, 秸秆生物炭碳化程度低, 残存大量挥发性成分, 施用于土壤中易释放温室气体, 导致环境污染; 而保温时间过长, 则可能导致秸秆生物炭产率降低, 能耗增高, 同时, 过长的保温时间会造成生物炭表面的有机基团严重缺失, 不利于生物炭与土壤中离子的相互作用。同时, 生物炭作为堆肥或炭基缓释肥的添加剂, 其孔隙结构、比表面积、化学稳定性和毒性物质含量对土壤环境影响巨大。在制备生物炭的过程中, 如果保温时间过长易造成重金属在生物炭中的富集, 不利于秸秆生物炭的进一步应用。

因此, 研究不同保温时间下秸秆生物炭的理化性质对研制具有丰富营养物质和优良理化性质的生物炭基肥具有重要意义。同时, 对生物炭在改良土壤理化特性和促进植物营养吸收方面具有重要指导意义^[20-22]。本研究开展不同保温时间下 5 种农作物秸秆的热解实验, 对产物的肥料化利用相关特性进行研究, 并分析其与保温时间的相关性, 以期为进一步

收稿日期: 2019-08-26

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201503135); 武汉东湖学院青年基金项目(2019dhzk001)

刘朝霞, 博士, 副教授, 研究方向: 生物质资源开发与利用. E-mail: zhaoxia9980@163.com

通信作者: 牛智有, 博士, 教授, 研究方向: 现代农业装备工程. E-mail: nzhy@mail.hzau.edu.cn

步建立秸秆生物炭肥料化利用的品质评价关键因素提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 样品收集与制备

试验原料采集于华中农业大学试验田。采集成熟期的水稻、小麦、玉米、油菜和棉花秸秆,自然晾干后切成小段混合均匀,用粉碎机粉碎过筛,平均粒径为 0.425 mm,然后在 45 °C 下干燥至恒质量。称取 30 g 左右的秸秆放入瓷舟中,置于管式炉的加热区域内,设置热解温度为 400 °C,升温速率为 10 °C/min,保护气氛为高纯氮气,气体流速 1 L/min。先升温 40 min,达到热解温度后,分别设置保温时间为 0、30、60、90、120 min。反应结束,自然冷却至室温,取出并称量样品质量,然后装袋放入干燥箱待测。

1.2 仪器设备

SKGL-1200C 型管式炉,上海钜晶精密仪器制造有限公司;101-3AB 型电热恒温干燥箱,天津天有利科技有限公司;SX2-4-10 型箱式马弗炉,英山县建力电炉制造有限公司;EA3000 型元素分析仪, Euro Vector,意大利;Nova NanoSEM 450 扫描电子显微镜;傅里叶变换红外光谱仪,Vertex 70,德国布鲁克;原子吸收分光光度计,AA-6300C,日本岛津;ASAP2460 型全自动吸附仪, Micromeritics, 美国。

1.3 测试分析方法

1) 秸秆生物炭的炭产率。秸秆生物炭的炭产率由式(1)计算得出:

$$y_{\text{炭产率}} = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, y 为秸秆生物炭的炭产率, m_0 和 m 分别为热解前、后样品的质量。

2) 工业分析。按照美国材料与试验协会标准 ASTM D 1762—1084(2001)的测试方法,测定样品中的灰分(Ash,%)和挥发分(volatile matter, VM,%)的含量。固定碳(fixed carbon, FC,%)含量由差值法计算得出。

$$FC = 100\% - \text{Ash} - \text{VM} \quad (2)$$

3) 元素分析。样品中的 C、H、N、S 和 O 的含量采用 EA3000 型元素分析仪测定。将样品中置于锡箔纸中压实,在 CHNS 模式下测定样品中 C、H、N、S 元素的质量分数,在 O 模式下测定 O 元素的质量

分数。每个样品重复 3 次。

4) 矿质元素。准确称取 1.000 g 秸秆生物炭,置于聚氟乙烯管中,加入 5 mL 优级纯浓硫酸和 2 mL 双氧水,在消解仪上 400 °C 加热消解,待样品完全消解后定容至 50 mL,配置所需浓度的各元素标准液,用原子吸收分光光度计对消解液中的 K、Ca、Na、Mg、Fe、Cu、Zn 进行测定。

5) pH 和电导率(electrical conductivity)。根据文献[23-24]报道的方法测定秸秆生物炭的 pH 和 EC,具体步骤为:称取 0.4 g 生物炭到圆底离心管中,加入 8 mL 去离子水(炭水质量比 1:20)密封摇匀。然后,将其放入 25 °C 的恒温振荡箱连续振荡 12 h,振荡速率为 300 r/min,最后将生物炭混悬液取出静置 1.5 h。用 pH 计和电导率仪测定上清液的 pH 和 EC 值,重复 2 次取平均值。

6) 表面形貌(SEM)。将样品在 105 °C 烘干,用导电胶固定在扫描电镜样品台上,真空镀金后置于扫描电镜下,采用场发射扫描电镜观察生物炭的表面形貌和孔隙结构。扫描电镜工作电压为 10 kV。

7) 比表面积(BET)。将样品 105 °C 下烘干 12 h,再在 200 °C 真空脱气 4 h,最后在液氮饱和温度下利用比表面积分析仪测定秸秆生物炭静态等温吸附曲线和脱附曲线,分析秸秆生物炭的比表面积、孔体积和孔径分布规律。

8) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)。将样品于 105 °C 下干燥 12 h,经过溴化钾压片处理后,用傅里叶变换红外光谱仪采集样品的红外光谱,扫描波数范围为 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4 数据分析

利用 Excel 2010 和 Origin 8.5 软件对试验数据进行处理和作图。

2 结果与分析

2.1 秸秆原料组成成分

不同种类秸秆原料组成成分如表 1 所示。5 种秸秆中,固定碳含量最高的是棉花秸秆,最低的是油菜秸秆。灰分含量最高的是水稻秸秆,最低的是棉花秸秆。水稻和小麦秸秆的挥发分含量相对较低。较高的灰分含量和较低的挥发分含量对秸秆炭化后作为肥料添加剂使用有益。秸秆中纤维素、半纤维素和木质素的含量存在一定的差异性,这些化学成分的差异对秸秆热解制备的生物炭性质具有很大影响。

表 1 不同种类秸秆原料的主要组成成分

成分 Composition	Table 1 Composition of the crop residues					%
	水稻秸秆 Rice straw	小麦秸秆 Wheat straw	玉米秸秆 Cornstover	油菜秸秆 Rape stalk	棉花秸秆 Cotton stalk	
纤维素 Cellulose	41.09±1.15b	40.03±1.07ab	37.17±0.71a	42.11±0.72c	39.35±0.72ab	
半纤维素 Hemicellulose	18.55±0.65c	21.20±0.68d	17.25±0.73bc	15.26±0.19ab	14.38±0.82a	
木质素 Lignin	19.32±0.80a	22.12±0.56b	22.15±0.48b	20.09±0.49ab	28.54±0.57c	
挥发分 Volatile matter	73.60±1.27a	73.48±0.91b	75.69±1.04b	79.64±1.16c	76.27±1.17b	
灰分 Ash	11.08±0.15e	9.36±0.34d	7.89±0.16c	6.40±0.17a	5.47±0.23b	
固定碳 Fixed carbon	14.05±0.16c	17.92±0.27c	17.57±0.18b	13.50±0.23a	18.17±0.26c	
C	40.05±0.06a	42.93±0.07b	43.27±0.05b	43.91±0.08c	43.94±0.05c	
H	5.46±0.06a	5.65±0.08a	5.93±0.05b	5.91±0.04b	5.82±0.07b	
O	40.21±0.07b	40.48±0.08b	39.33±0.09a	42.56±0.06d	41.15±0.05c	
N	0.68±0.01b	0.77±0.02c	1.95±0.07e	0.48±0.01a	1.11±0.05d	
S	0.48±0.01a	0.78±0.06d	0.66±0.03c	0.71±0.03d	0.56±0.02b	

注:不同字母表示不同秸秆之间的差异显著($P<0.05$)。Note: Different letters represent significant differences among different crop residues ($P<0.05$).

2.2 秸秆生物炭的炭产率

热解温度为 400 °C 时,不同保温时间下制备的 5 种秸秆生物炭 (STB) 的炭产率为 41.77% ~ 61.18% (图 1)。随着保温时间的延长,秸秆生物炭的炭产率总体上呈减少的趋势。在秸秆的热解过程中,挥发性物质裂解为相对分子质量小的液体和气体,在较短的保温时间内气体和液体没有完全释放。随着保温时间的延长,秸秆的成分进一步发生聚合和二次反应,液体产物减少,生物炭产率逐渐稳定。

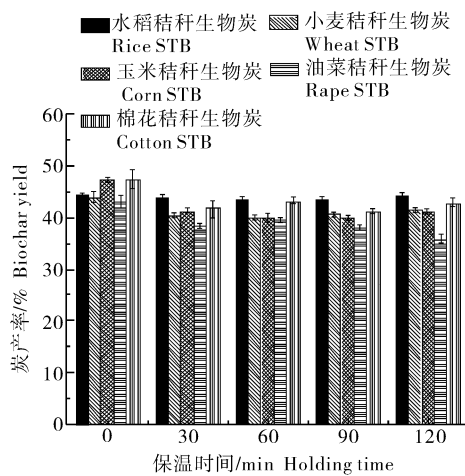


图 1 不同保温时间下秸秆生物炭的炭产率

Fig.1 Biochar yields of crop residues under different holding time

5 种秸秆生物炭的炭产率存在一定的差异性。相同的保温时间下,油菜秸秆生物炭的产率最低,这与油菜秸秆中挥发分含量较高,热解时释放的气体产物较多有关。在较短的保温时间(0~30 min)内,相同条件下炭产率最高的为棉花秸秆,这是由于 5 种秸秆中棉花秸秆的木质素含量最高,而木质素的

热解过程缓慢,在较短时间内剩余的固体产物较多。保温时间增加至 60 min 以上,相同条件下炭产率最高的为水稻秸秆,这与水稻秸秆灰分含量高有关,较长时间热解后挥发性物质大量释放,灰分含量高的秸秆热解产物较多。

2.3 秸秆生物炭的工业成分分析

不同秸秆制备的生物炭工业成分含量如图 2 所示。随着保温时间的增长,秸秆生物炭的固定碳和灰分的含量先增加,然后趋于稳定,而挥发分含量逐渐减少。对比 5 种秸秆生物炭,同样条件下,棉花秸秆生物炭的固定碳含量较高。水稻秸秆生物炭的挥发分和固定碳的含量最低(33.81%~39.13%),而灰分含量最高(25.28%~29.9%)。油菜秸秆生物炭的挥发分含量最高,而灰分含量最低。

2.4 秸秆生物炭的元素分析

秸秆生物炭的元素分析如图 3 所示。随着保温时间的增加,生物炭中 C 元素的含量增加,生物炭中 O、H、N 等元素的含量减少。秸秆生物炭的碳转化率范围为 53%~65%,随着保温时间的延长,碳转化率呈下降的趋势。在保温时间为 30~60 min 时秸秆生物炭的碳转化率基本稳定,表明秸秆生物炭的分解反应基本结束。水稻、小麦、玉米和棉花秸秆生物炭的碳转化率呈先降低后增加趋势,油菜秸秆生物炭的碳转化率不断降低,说明热解时适当增加保温时间可以使秸秆进一步分解,固体产物减少,碳转化率降低。秸秆生物炭施入土壤后提供丰富的 C 和 N 等营养成分,可以作为肥料添加剂使用,并且生物炭中的 C 元素十分稳定,可以在土壤中保存上百年,对生态系统中固碳减排具有重要作用^[11]。

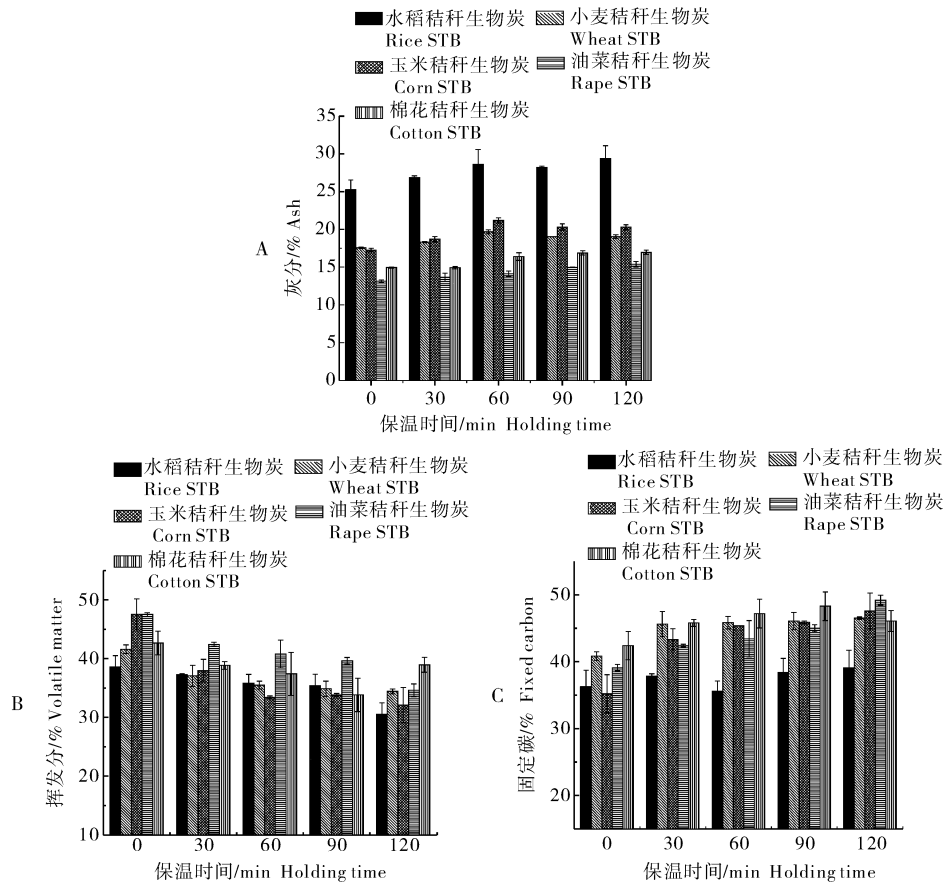


图 2 不同保温时间下秸秆生物炭的工业分析

Fig.2 Proximate analysis of crop residue biochars under different holding time

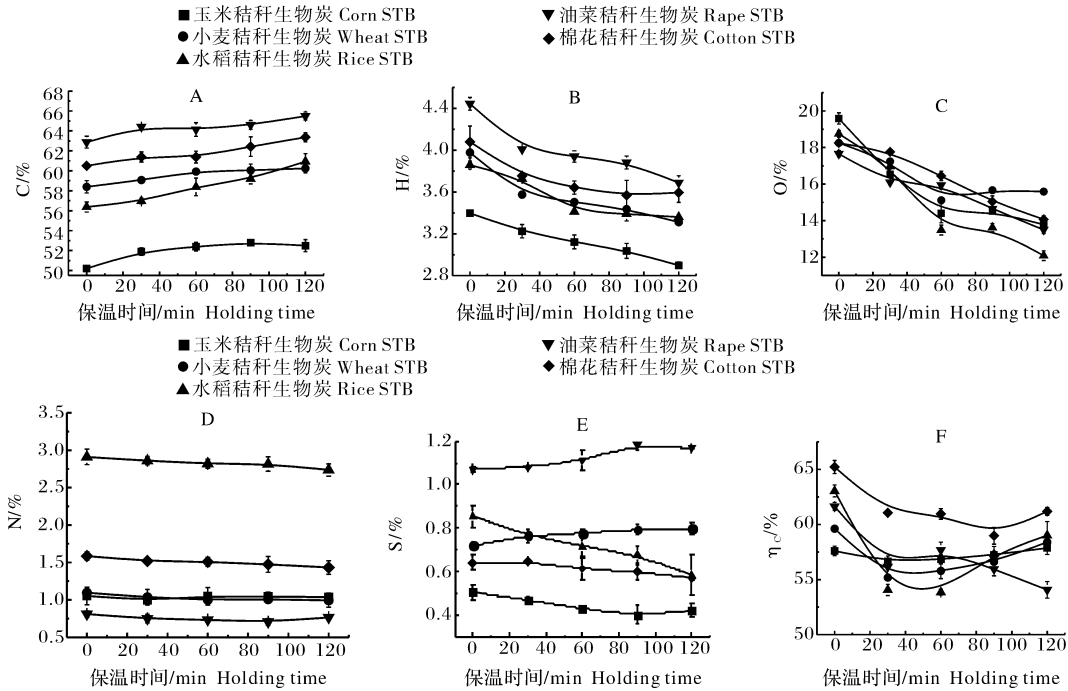
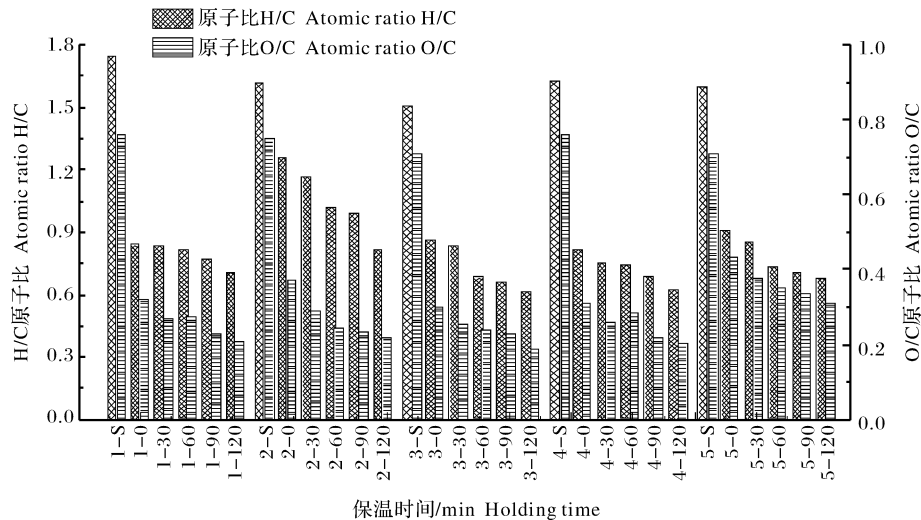


图 3 保温时间对秸秆生物炭元素含量和碳转换率的影响

Fig.3 Effects of holding time on element analysis and carbon conversion efficiency of crop residue biochars

不同秸秆制备的生物炭元素组成存在差异性。对比 5 种秸秆生物炭,同样条件下,油菜秸秆生物炭碳元素含量最高,其次是棉花、小麦和玉米秸秆生物炭,水稻秸秆生物炭碳元素最低。玉米和棉花秸秆生物炭中的 N 含量较高,小麦、水稻和油菜秸秆生物炭 N 含量较低。棉花秸秆生物炭中氧元素含量最高。相同的保温时间下,水稻秸秆生物炭的碳转化率最低,棉花和玉米秸秆生物炭较高。

图 4 为秸秆原料和生物炭的 H/C 和 O/C 原子比。秸秆原料的 H/C 原子比为 1.7~1.8,热解后转化为富含碳的秸秆生物炭,H/C 减小。水稻、玉米、油菜和棉花秸秆生物炭的 H/C 均小于 0.9,O/C 在 0.5 以下。随着保温时间和升温速率的增加,秸秆生物炭的 H/C 和 O/C 原子比值逐渐减小。秸秆热解炭化时,挥发性成分析出,含 H 和 O 化学键的断裂导致 H 和 O 含量减少,芳香化程度增加,H/C 较小的生物炭具有较好的稳定性和固碳能力。



1,2,3,4,5 分别代表水稻、小麦、玉米、油菜和棉花秸秆,S 代表秸秆原料,0~120 分别代表生物炭保温时间为 0~120 min。1,2,3,4,5 represents rice, wheat, corn, rape and cotton straw respectively, S represents crop residue material, 0-120 represents biochar obtained at holding time of 0-120 min, respectively.

图 4 秸秆原料和生物炭的 H/C 和 O/C

Fig.4 H/C and O/C ratios of crop residues and biochars

2.5 秸秆生物炭的矿质元素分析

农作物生长过程中吸收了土壤中的 K、Na、Ca、Mg、Fe 等微量营养成分,热解炭化后这些元素以灰分形式存在于生物炭中。这些元素来源于土壤矿物和土壤有机物,在施入土壤后易于被植物吸收。表 2 为不同保温时间下秸秆生物炭的矿质元素。秸秆生物炭中 K、Ca、Na 和 Mg 元素含量较高。随着保温时间的增加,水稻、小麦和棉花秸秆生物炭中 K 和 Na 含量呈现升高的趋势,然后略微降低,玉米和油菜秸秆生物炭中持续增加,表明较长的保温时间有利于有机物的分解释放,导致生物炭中 K 和 Na 富集。随着保温时间的增加,秸秆生物炭中 Ca 含量增加,Mg 含量降低,Fe、Cu 和 Zn 元素含量有一定波动。

对比 5 种秸秆,水稻秸秆生物炭中的 K 元素含量最高,其次是玉米和棉花秸秆生物炭。油菜秸秆

生物炭中的 Ca 含量最高,棉花秸秆生物炭中的 Fe 含量最低,油菜秸秆生物炭中 Cu 含量未检出。秸秆生物炭中矿质元素含量的高低与秸秆原料的矿质元素具有类似的规律^[14]。生物炭中相对较低的 Cu、Zn 含量对生态环境友好,不会影响到农产品和环境安全。

2.6 秸秆生物炭的 pH 和电导率

pH 和电导率是影响土壤无机碳和盐基离子含量的重要因素。因此,秸秆生物炭的 pH 和 EC 对其肥料化利用具有重要的影响。图 5 为炭化温度为 400 °C,不同保温时间下制备的秸秆生物炭的 pH 和 EC 值。秸秆生物炭的 pH 为 7~9.5,随着保温时间的增加,秸秆生物炭的 pH 值呈现增加的趋势,然后缓慢降低。在保温时间为 60 min 时,水稻、小麦、油菜秸秆生物炭的 pH 为最大值,而小麦和棉花秸秆生物炭的 pH 则在保温时间为 90 min 时

达到最大值。相同条件下,水稻和玉米秸秆生物炭作为添加剂中和酸性土壤,达到改善土壤化学性炭的 pH 比较高。碱性的水稻或玉米秸秆生物炭质的目的。

表 2 保温时间对秸秆生物炭矿质元素含量的影响

Table 2 Effects of holding time on mineral elements of crop residue biochars

样品 Samples	保温时间/min Holding time	K/ (g/kg)	Ca/ (g/kg)	Na/ (g/kg)	Mg/ (g/kg)	Fe/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	Cu/(mg/kg)
水稻秸秆生物炭 Rice straw biochars	0	46.27	6.13	4.87	6.43	592.17	131.91	11.48
	30	55.78	5.96	5.47	4.88	565.85	283.57	13.21
	60	72.86	6.51	3.97	6.56	524.93	74.43	19.47
	90	59.11	11.47	5.21	5.93	746.67	503.51	17.79
	120	60.67	7.43	6.45	4.01	835.62	302.23	26.72
小麦秸秆生物炭 Wheat straw biochars	0	41.41	1.46	0.87	2.45	622.83	1 114.23	26.89
	30	52.23	0.35	1.07	3.06	901.78	2 360.21	6.74
	60	54.43	4.79	0.91	3.11	776.67	1 574.24	26.51
	90	53.21	4.38	1.24	3.79	534.54	2 931.57	56.58
	120	50.83	3.62	1.35	2.78	673.68	4 492.41	28.94
玉米秸秆生物炭 Cornstover biochars	0	48.61	1.83	1.02	2.97	1 599.27	2 515.58	22.92
	30	55.83	3.86	1.10	3.35	952.55	2 136.79	21.34
	60	57.32	4.24	0.96	4.15	1 171.53	722.17	22.61
	90	58.75	2.69	1.17	3.87	631.58	1 781.86	21.23
	120	81.87	3.21	1.55	5.49	2 445.84	5 753.37	22.26
油菜秸秆生物炭 Rape stalk biochars	0	46.81	18.93	5.68	1.65	553.27	83.38	/
	30	48.34	22.06	5.97	2.63	544.81	130.37	/
	60	51.27	23.62	6.67	2.42	590.88	138.17	/
	90	54.76	25.01	6.84	2.27	1 100.78	4 382.12	/
	120	54.45	25.87	7.48	2.17	1 392.82	2 280.69	/
油菜秸秆生物炭 Rape stalk biochars	0	46.81	18.93	5.68	1.65	553.27	83.38	/
	30	48.34	22.06	5.97	2.63	544.81	130.37	/
	60	51.27	23.62	6.67	2.42	590.88	138.17	/
	90	54.76	25.01	6.84	2.27	1 100.78	4 382.12	/
	120	54.45	25.87	7.48	2.17	1 392.82	2 280.69	/
棉花秸秆生物炭 Cotton stalk biochars	0	21.24	15.11	2.56	3.57	324.41	1145.81	17.68
	30	48.93	3.52	1.30	3.54	316.76	317.25	10.82
	60	26.51	21.57	2.47	4.49	412.95	1 186.12	17.73
	90	24.14	17.38	2.62	4.68	604.42	2 048.87	20.45
	120	24.65	17.13	2.98	4.59	705.12	3 535.14	18.91

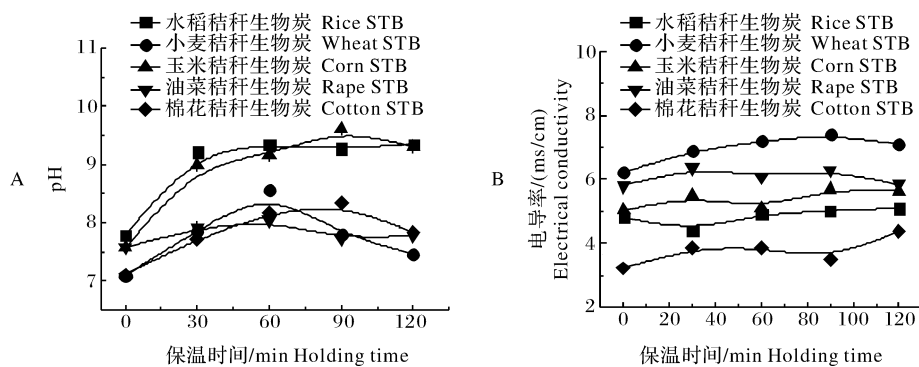


图 5 保温时间对秸秆生物炭 pH(A)和电导率(B)的影响

Fig.5 Effects of holding times on pH(A) and electrical conductivity(B) of crop residue biochars

生物炭的电导率反映了秸秆生物炭的盐度。随着保温时间的延长,秸秆生物炭的 EC 增加,这与其他原料生物炭的 EC 不同^[25]。相同条件下,小麦秸秆生物炭的 EC 值最高,其次是油菜秸秆生物炭、玉米秸秆生物炭和水稻秸秆生物炭,棉花秸秆生物炭的 EC 值最低。随着热解过程中有机物质的挥发,秸秆生物炭中的矿物元素浓缩, K 和 Na 含量增加,对秸秆生物

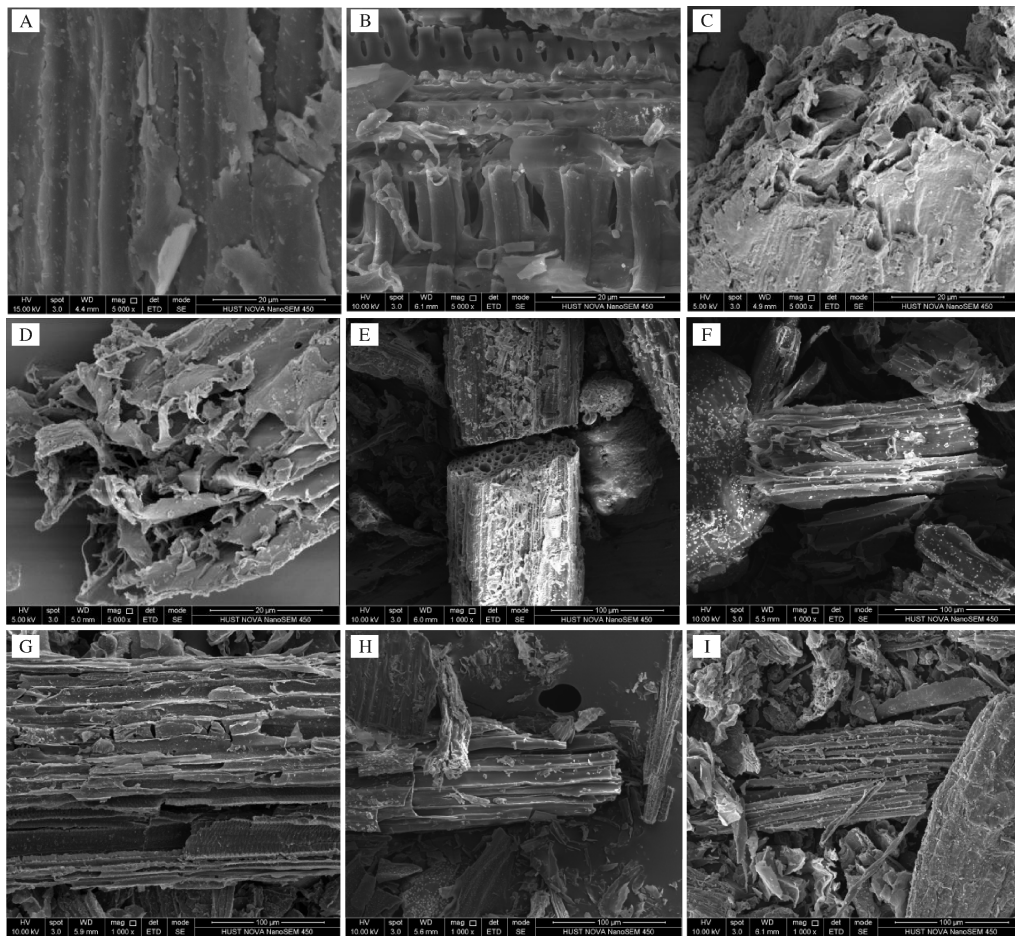
炭的 EC 影响最大, K 含量最高的小麦秸秆生物炭 EC 最高。与其他生物炭相比, 秸秆生物炭的 EC 相对较低(3~8 ms/cm), 施入土壤后对土壤盐度的影响较低, 是一种安全的土壤改良剂^[22]。

2.7 秸秆生物炭的表面形貌和孔隙结构

棉花秸秆和不同秸秆生物炭的 SEM 图像如图 6 所示。秸秆生物炭的表面呈现多孔结构。随着保温时间的延长, 秸秆光滑致密的结构被破坏, 挥发性成分的析出导致生物炭内部产生大量孔隙。随着保温时间的延长, 秸秆热解更加充分, 生物炭的孔隙结

构也得到了发展。保温时间为 60~90 min 时, 秸秆生物炭的孔隙结构趋于均匀, 孔壁逐渐变薄, 表面光滑。当保温时间增加至 120 min 时, 秸秆生物炭的孔隙结构出现塌陷。

秸秆自身的纤维结构对秸秆生物炭的孔隙结构具有一定的影响, 水稻、小麦和玉米属于禾本科植物, 炭化后的秸秆生物炭均为形状规则的直的孔隙结构, 孔壁上有小孔存在; 而棉花和油菜秸秆木质成分含量高, 这 2 种生物炭的孔形状为无规则的蜂窝状, 孔壁致密光滑。



A: 棉花秸秆 Cotton stalk; B: 棉花秸秆生物炭-0 min Cotton STB-0 min; C: 棉花秸秆生物炭-60 min Cotton STB-60 min; D: 棉花秸秆生物炭-120 min Cotton STB-120 min; E: 水稻秸秆生物炭-60 min Rice STB-60 min; F: 小麦秸秆生物炭-60 min Wheat STB-60 min.; G: 玉米秸秆生物炭-60 min Corn STB-60 min; H: 油菜秸秆生物炭-60 min Rape STB-60 min; I: 棉花秸秆生物炭-60 min Cotton STB-60 min.

图 6 不同保温时间下制备的秸秆生物炭的 SEM 图

Fig.6 SEM images of biochars produced at different holding time

进一步对不同保温时间下秸秆生物炭的比表面积进行分析, 结果如表 3 所示。玉米秸秆的比表面积为 $0.712 \text{ m}^2/\text{g}$, 保温时间为 30 min 时秸秆生物炭的比表面积增加到 $2.50 \text{ m}^2/\text{g}$, 炭化后较炭化前比

表面积增加了 3 倍。保温时间从 30 min 增加到 120 min, 棉花秸秆生物炭的比表面积从 $3.493 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到了 $6.080 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这表明保温时间的延长增加了秸秆生物炭内部的孔隙结构, 与 SEM 分析一致。

表3 玉米秸秆和不同秸秆生物炭的比表面积

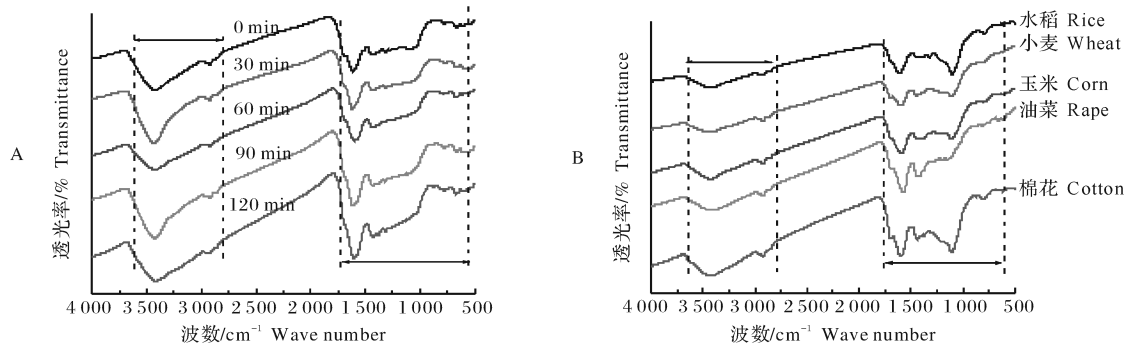
Table 3 BET of cornstover and different biochars

样品 Samples	比表面积/ (m ² /g) Specific surface area	吸附孔体积/ (cm ³ /g) Absorption pore volume	脱附孔体积/ (cm ³ /g) Desorption pore volume	平均吸附孔径/nm Average adsorption pore diameter	平均脱附孔径/nm Average desorption pore diameter
玉米秸秆 Cornstover	0.712	0.004	0.004	15.729	17.861
水稻秸秆生物炭-30 min Rice straw biochar-30 min	5.488	0.017	0.017	12.599	10.376
小麦秸秆生物炭-30 min Wheat biochar-30 min	3.328	0.011	0.011	16.489	15.614
玉米秸秆生物炭 30 min Cornstover biochar-30 min	2.498	0.003	0.003	5.000	30.980
油菜秸秆生物炭-30 min Rape stalk biochar-30 min	3.220	0.004	0.003	7.393	10.488
棉花秸秆生物炭-30 min Cotton stalk biochar-30 min	3.493	0.008	0.007	10.709	29.961
水稻秸秆生物炭-120 min Rice straw biochar-120 min	6.570	0.019	0.018	14.591	17.746
棉花秸秆生物炭-120 min Cotton stalk biochar-120 min	6.080	0.018	0.018	18.193	21.005

2.8 秸秆生物炭的傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱可以检测样品表面官能团的变化,不同秸秆生物炭的傅里叶变换红外光谱如图7所示。秸秆生物炭的红外吸收区域为500~1700 cm⁻¹和2700~3600 cm⁻¹。3400 cm⁻¹处的吸收峰为-OH伸缩振动吸收峰,1700 cm⁻¹附近存在半纤维素C=O的伸缩振动吸收峰。

随着保温时间的延长,-OH振动吸收峰的强度减弱,生物炭表面的羟基逐渐减少。1700 cm⁻¹附近的吸收峰强度降低,表明秸秆生物炭表面的羧基基团数量减少。保温时间继续增加,光谱曲线在890 cm⁻¹附近出现芳香族C-H键的振动吸收峰,表明此时秸秆生物炭中存在芳香族的化合物。



A:不同保温时间得到的棉花秸秆生物炭 The cotton stalk biochar obtained at different holding time; B:保温时间为60 min的不同种类秸秆生物炭 Different type biochars produced with holding time of 60 minutes.

图7 不同秸秆生物炭的傅里叶变换红外光谱

Fig.7 FTIR spectra of different biochars

2.9 秸秆生物炭理化特性的相关性分析

以肥料化利用为目标的秸秆生物炭,其炭产率和碳含量越高越好,营养成分如N、P、K和微量矿物元素含量越多越好,生物炭的孔隙率和比表面积越大越好。为了分析生物炭各理化特性参数之间的相关性,对秸秆生物炭的炭产率、组成成分、pH和电导率进行Pearson相关性分析,结果如表4所示。

由表4可知,秸秆生物炭的理化特性指标存在差异性,秸秆生物炭的炭产率、H、O和挥发分含量

与保温时间呈显著的负线性相关,与固定碳含量呈显著线性正相关,表明保温时间越长,秸秆生物炭的挥发性有机物逐渐减少,固定碳含量增加。秸秆生物炭的pH与灰分、K和Mg含量存在显著的线性正相关关系,与挥发分、H和O含量呈显著的线性负相关关系($P < 0.01$),表明秸秆生物炭的酸碱度与其灰分中K、表面官能团等有密切关系。秸秆炭化时发生脱氢脱氧反应,H、O含量减少,酸性基团减少,灰分含量增加,因此,秸秆生物炭的pH升高。

表 4 不同保温时间下秸秆生物炭的产率与组成成分的 Pearson 相关系数
Table 4 Pearson correlations among the yields and compositions in biochars under different holding time

保温时间 Holding time	产率 Yield	C	H	N	O	S	FC	Ash	VM	K	Ca	Na	Mg	Fe	Zn	pH	EC	
保温时间 Holding time	1																	
产率 Yield	-0.61**	1																
C	0.22	-0.54**	1															
H	-0.55**	0.06	0.64**	1														
N	-0.04	0.13	-0.12	-0.07	1													
O	-0.87**	0.67**	-0.19	0.50*	-0.13	1												
S	-0.07	-0.55**	0.74**	0.70**	-0.22	0.06	1											
FC	0.54**	-0.61**	0.73**	0.09	0.09	-0.45*	0.30	1										
Ash	0.20	0.22	-0.89**	-0.88**	0.02	-0.24	-0.76**	-0.51**	1									
VM	-0.74**	0.41*	0.21	0.82**	-0.09	0.72**	0.44*	-0.42*	-0.54**	1								
K	0.26	-0.32	-0.32	-0.46*	0.15	-0.45*	-0.03	-0.18	0.48*	-0.39	1							
Ca	0.18	-0.38	0.60**	0.423	-0.47*	-0.15	0.52**	0.22	-0.46*	0.24	-0.34	1						
Na	0.15	-0.26	0.05	0.04	-0.61**	-0.14	0.29	-0.26	0.09	0.10	0.08	0.72**	1					
Mg	0.15	0.31	-0.66**	-0.70**	0.18	-0.19	-0.84**	-0.29	0.74**	-0.45*	0.19	-0.28	-0.07	1				
Fe	0.32	-0.26	0.08	-0.12	0.48*	-0.43*	0.14	0.15	0.03	-0.19	0.53**	-0.15	-0.09	0.02	1			
Zn	0.53**	-0.33	0.37	-0.06	0.27	-0.38	0.18	0.53**	-0.23	-0.24	0.12	-0.09	-0.32	-0.11	0.62**	1		
pH	0.38	-0.22	-0.47*	-0.70**	0.37	-0.62**	-0.50*	-0.10	0.69**	-0.63**	0.61**	-0.27	0.02	0.56**	0.24	-0.11	1	
EC	0.17	-0.53**	0.19	0.03	-0.25	-0.15	0.51**	0.17	-0.10	-0.08	0.46*	-0.17	-0.05	-0.46*	0.20	0.31	-0.10	1

注: *, 在 $\alpha=0.05$ 水平相关关系显著; **, 在 $\alpha=0.01$ 水平相关关系显著。Note: *, Correlation is significant at the 0.05 level; **, Correlation is significant at the 0.01 level.

3 讨论

本研究分析了不同秸秆原料和不同的保温时间对秸秆生物炭理化特性的影响,并对秸秆生物炭的炭产率、组成成分、pH 和电导率与保温时间之间的相关性进行计算。不同的秸秆原料和保温时间制备的生物炭的炭产率、组成成分和理化特性参数存在显著性差异。随着保温时间的延长,挥发分含量逐渐减少,固定碳含量增加,C 元素含量增加,N、H、O 元素含量减少。其中,棉花秸秆生物炭的碳转化率最高,而水稻秸秆生物炭的 K 含量最高,这 2 种秸秆生物炭的营养成分高于其他几种生物炭。试验结果表明,保温时间太长导致秸秆中挥发性有机物完全释放,生物炭金属矿物元素也发生部分矿化,导致生物炭产率降低,孔隙结构发生塌陷,且灰分含量过高,不利于生物炭后期利用。因此,在以肥料化利用的秸秆生物炭制备过程中,可选择水稻秸秆和棉花秸秆为原料,保温时间为 60~90 min 所获得的秸秆生物炭的综合品质较优。秸秆生物炭的产率、组成及理化特性与热解时的保温时间具有一定的相关性,可以进一步分析建立预测模型。当无法进行实验室分析时,可以通过秸秆生物炭的组成与保温时间的预测模型初步评估生物炭的品质。建立秸秆生物炭的理化特性参数与热解条件之间的预测模型,可以为农作物秸秆的高效利用提供一定的理论依据,也为秸秆生物炭的肥料化利用提供数据支撑。

参考文献 References

- [1] 丛宏斌,赵立欣,孟海波,等.农林废弃物高效循环利用模式与效益分析[J].农业工程学报,2019,35(10):199-204. CONG H B, ZHAO L X, MENG H B, et al. High-efficiency recycling mode of agroforest wastes and its benefit analysis[J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(10): 199-204 (in Chinese with English abstract).
- [2] MEHMOOD K, CHANG S, YU S, et al. Spatial and temporal distributions of air pollutant emissions from open crop straw and biomass burnings in China from 2002 to 2016[J]. Environmental chemistry letter, 2018, 16(1): 301-309.
- [3] HONG J L, REN L J, HONG J M, et al. Environmental impact assessment of corn straw utilization in China[J]. Journal of cleaner production, 2016, 112(2): 1700-1708.
- [4] LANG J L, TIAN J J, ZHOU Y, et al. A high temporal-spatial resolution air pollutant emission inventory for agricultural machinery in China[J]. Journal of cleaner production, 2018, 183: 1110-1121.
- [5] BISWAS B, PANDEY N, BISHT Y, et al. Pyrolysis of agricultural biomass residues: comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk[J]. Bioresource technology, 2017, 237: 57-63.
- [6] LIU Z X, NIU W J, CHU H Y, et al. Effect of the carbonization temperature on the properties of biochar produced from the pyrolysis of crop residues[J]. Bio Resources, 2018, 13(2): 3429-3446.
- [7] WINDEATT J H, ROSS A B, WILLIAMS P T, et al. Characteristics of biochars from crop residues: potential for carbon sequestration and soil amendment[J]. Journal of environmental management, 2014, 146: 189-197.
- [8] 王宇函,吕波,张林,等.不同土壤改良剂对酸性铝富集红壤毒性缓解效应的差异[J].华中农业大学学报,2019,38(2):73-80. WANG Y H, LYU B, ZHANG L, et al. Differences in toxicity mitigation effects of different amendments on acidic aluminum-enriched red soil[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2019, 38(2): 73-80 (in Chinese with English abstract).
- [9] WEBER K, QUICKER P. Properties of biochar[J]. Fuel, 2018, 217: 240-261.
- [10] 张小玲,乔玉辉,李花粉.玉米秸秆生物炭对溶液体系中不同重金属离子的吸附特性[J].中国农业大学学报,2018,23(5):15-21. ZHANG X L, QIAO Y H, LI H F. Adsorption of different heavy metal ions in solution system by corn stalk-based biochar[J]. Journal of China Agricultural University, 2018, 23(5): 15-21 (in Chinese with English abstract).
- [11] 王欣,尹带霞,张凤,等.生物炭对土壤肥力与环境质量的影响机制与风险解析[J].农业工程学报,2015,31(4):248-257. WANG X, YIN D X, ZHANG F, et al. Analysis of effect mechanism and risk of biochar on soil fertility and environmental quality[J]. Transactions of the CSAE, 2015, 31(4): 248-257 (in Chinese with English abstract).
- [12] 侯宝鑫,张守玉,茆青,等.生物质炭成型燃料燃烧性能的试验研究[J].太阳能学报,2017,38(4):885-891. HOU B X, ZHANG S Y, MAO Q, et al. Experimental study on combustion characteristics of biomass carbonized forming fuel[J]. Acta energiae solaris sinica, 2017, 38(4): 885-891 (in Chinese with English abstract).
- [13] 霍丽丽,姚宗路,赵立欣,等.典型农业生物炭理化特性及产品评价[J].农业工程学报,2019,35(16):249-257. HUO L L, YAO Z L, ZHAO L X, et al. Physical and chemical properties and product quality evaluation of biochar from typical agricultural residues[J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(16): 249-257 (in Chinese with English abstract).
- [14] NIU W J, HAN L J, LIU X, et al. Twenty-two compositional characterizations and theoretical energy potentials of extensively diversified China's crop residues[J]. Energy, 2016, 100: 238-250.
- [15] ZHANG J, LIU J, LIU R L. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate[J]. Bioresource technology, 2015, 176: 288-291.
- [16] WU W X, YANG M, FENG Q B, et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J]. Bio-

- mass and bioenergy, 2012, 47: 268-276.
- [17] BIAN R J, MA B, ZHU X Y, et al. Pyrolysis of crop residues in a mobile bench-scale pyrolyser: product characterization and environmental performance[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2016, 119: 52-59.
- [18] AYSU T, KUCUK M M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products[J]. *Energy*, 2014, 64: 1002-1025.
- [19] 牛文娟, 阮桢, 钟菲, 等. 保温时间与粒度对稻秆和棉秆热解产物组成及能量转化影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(22): 212-219. NIU W J, RUAN Z, ZHONG F, et al. Effects of holding time and particle size on physicochemical properties and energy conversion of pyrolysis product component of rice straw and cotton stalk[J]. *Transactions of the CSAE*, 2018, 34(22): 212-219 (in Chinese with English abstract).
- [20] 陈芳, 张康康, 谷思诚, 等. 不同种类生物质炭及施用量对水稻生长及土壤养分的影响[J]. *华中农业大学学报*, 2019, 38(5): 57-63. CHEN F, ZHANG K K, GU S C, et al. Effects of kinds and application rates of biochar on rice growth and soil nutrients[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2019, 38(5): 57-63 (in Chinese with English abstract).
- [21] PANDIT N R, MULDER J, HALE S, et al. Biochar improves maize growth by alleviation of nutrient stress in a moderately acidic low-input Nepalese soil[J]. *Science of the total environment*, 2018, 625: 1380-1389.
- [22] BUSS W, GRAHAM M C, SHEPHERD J G, et al. Suitability of marginal biomass-derived biochars for soil amendment[J]. *Science of the total environment*, 2015, 547: 314-322.
- [23] PARK J, LEE Y, RYU C, et al. Slow pyrolysis of rice straw: analysis of products properties, carbon and energy yields[J]. *Bioresource technology*, 2014, 155: 63-70.
- [24] SUN H, HOCKADAY W C, MASIELLO C A, et al. Multiple controls on the chemical and physical structure of biochars[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2012, 51(9): 3587-3597.
- [25] PITUELLO C, FRANCIOSO O, SIMONETTI G, et al. Characterization of chemical-physical, structural and morphological properties of biochars from biowastes produced at different temperatures[J]. *Journal of soils and sediments*, 2015, 15(4): 792-804.

Effects of holding time on physical and chemical properties of utilizing different straw biochar fertilizer

LIU Zhaoxia^{1,2}, LIU Ming², NIU Wenjuan², CHEN Yan¹, NIU Zhiyou²

1. *College of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Donghu University, Wuhan 430212, China;*

2. *College of Engineering, Huazhong Agricultural University/Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-Lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China*

Abstract The effects of different holding times on the biochar yield, composition, pH, electrical conductivity and pore structure of five kinds of straws including rice, wheat, corn, rape and cotton were investigated. Correlation between the physical and chemical properties of different biochars was analyzed. The results showed that effects of straw type and holding time on the physicochemical properties of biochar fertilizer were significant ($P < 0.05$). The biochar yields and the carbon conversion efficiency of straws ranged from 41% to 61%, and 53% to 65%, respectively. With the increase of holding time, the biochar yields decreased, while the pyrolysis degree and the fixed carbon contents of biochars increased. The pH and electrical conductivity increased with the increase of holding time. The holding time was negatively correlated with carbon yield, H, O contents and volatile matter content of biochars, and positively correlated with fixed carbon content. The optimal holding time is 60-90 min, and the biochars obtained under this condition has a rich pore structure with smooth surface. The biochars with lower H/C and higher pH and electrical conductivity can be used as a good carbon-based fertilizer additive material.

Keywords straws; biochar; holding time; biochar yield; physicochemical properties; fertilization

(责任编辑: 陆文昌)