

基于猪粪水热炭化的生物炭性能及残液成分分析

刘玉学, 何莉莉, 陈立天, 吕豪豪, 汪玉瑛, 杨列, 钟哲科, 杨生茂

引用本文:

刘玉学, 何莉莉, 陈立天, 吕豪豪, 汪玉瑛, 杨列, 钟哲科, 杨生茂. 基于猪粪水热炭化的生物炭性能及残液成分分析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(9): 2064–2072.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0122>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热解温度对畜禽粪便生物炭产率及理化特性的影响

王煌平, 张青, 李昱, 任丽花, 栗方亮, 罗涛, 翁伯琦, 王秋营

农业环境科学学报. 2015, 34(11): 2208–2214 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.11.024>

蛭石改性水稻秸秆生物炭在土壤中的短期降解

王瑞, 刘玉学, 高诚祥, 何莉莉, 汪玉瑛, 吕豪豪, 杨生茂, 梁宗锁

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1954–1962 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0477>

猪粪生物炭对土壤肥效及小白菜生长的影响

孙雪, 刘琪琪, 郭虎, 付祥峰, 张天舒, 李恋卿, 潘根兴

农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1756–1763 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0180>

低温热裂解处理对猪粪中重金属的钝化效应

王维锦, 李彬, 李恋卿, 潘根兴, 俞欣妍, 王家芳

农业环境科学学报. 2015, 34(5): 994–1000 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.05.024>

猪粪沼渣水热炭中重金属浸出特征研究

郑孟杰, 靳红梅, 张松贺, 李继洲

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 157–164 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0868>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘玉学, 何莉莉, 陈立天, 等. 基于猪粪水热炭化的生物炭性能及残液成分分析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(9): 2064–2072.
LIU Y X, HE L L, CHEN L T, et al. Properties and residual liquid composition analysis of biochar obtained after hydrothermal carbonization of pig manure[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(9): 2064–2072.



开放科学 OSID

基于猪粪水热炭化的生物炭性能及残液成分分析

刘玉学^{1,2,3}, 何莉莉^{1,2}, 陈立天^{1,3}, 吕豪豪^{1,2}, 汪玉瑛^{1,2}, 杨列⁴, 钟哲科⁵, 杨生茂^{1,2*}

(1. 浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021; 2. 浙江省生物炭工程技术研究中心, 杭州 310021; 3. 浙江农林大学环境与资源学院, 杭州 311300; 4. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070; 5. 国家林业和草原局竹子研究开发中心, 杭州 310012)

摘要:为系统研究不同炭化温度条件下猪粪水热炭化规律,本研究以猪粪和发酵猪粪为供试材料,采用水热炭化工艺在系列温度条件下(180、240 ℃和300 ℃)制备生物炭,对其元素含量、热稳定性、孔隙结构、表面官能团等理化性质进行表征,并对水热炭化残液进行成分分析。结果表明,猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭均具有发达的孔隙结构、丰富的表面官能团等优良特性,其H/C原子比和热失重率均随炭化温度升高而减小,表明热化学稳定性随炭化温度升高而增强。水热炭化残液的成分主要包括有机酸、醇、酯、醛、吡嗪、苯酚等物质,较高炭化温度条件下残液中化合物种类更丰富。与猪粪相比,发酵猪粪水热炭化残液的成分仍然以酚、烯、酮类物质为主,但呋喃、吡啶、吡嗪类毒性化合物消失。研究表明,发酵猪粪在300 ℃条件下水热炭化的残液用作液态肥料的安全性更高,在资源化利用方面更具优势。

关键词:水热炭化;生物炭;猪粪;发酵;炭化温度;残液;成分分析

中图分类号:TQ127.11;X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)09-2064-09 doi:10.11654/jaes.2022-0122

Properties and residual liquid composition analysis of biochar obtained after hydrothermal carbonization of pig manure

LIU Yuxue^{1,2,3}, HE Lili^{1,2}, CHEN Litian^{1,3}, LÜ Haohao^{1,2}, WANG Yuying^{1,2}, YANG Lie⁴, ZHONG Zheke⁵, YANG Shengmao^{1,2*}

(1. Institute of Environment Resource Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 2. Engineering Research Center of Biochar of Zhejiang Province, Hangzhou 310021, China; 3. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 4. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 5. China National Bamboo Research Center, National Forestry and Grassland Administration, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The preparation of biochar by hydrothermal carbonization is an important way to realize resource utilization of pig manure. Systematic studies on the hydrothermal carbonization of pig manure under different carbonization temperatures, especially on the composition of residual liquid, are scarce. In this study, pig manure and fermented pig manure were used as test materials to prepare biochar through hydrothermal carbonization process at different temperatures (180, 240 ℃, and 300 ℃). The physicochemical properties, such as composition, thermal stability, pore structure, and presence of surface functional groups, of the biochars derived from pig manure and fermented pig manure were measured; the composition of the residual liquid obtained during the hydrothermal carbonization was also

收稿日期:2022-02-09 录用日期:2022-04-08

作者简介:刘玉学(1983—),男,天津蓟州人,博士,副研究员,主要从事农林废弃物炭化资源化及生物炭农业环境效应研究。

E-mail:liuyuxue505@163.com

*通信作者:杨生茂 E-mail:yangshengmao@263.net

基金项目:浙江省“三农六方”科技协作项目(2018SNLF018);浙江省科技计划项目(2022C04018)

Project supported: Six Party Project of Agriculture, Rural Areas and Farmers in Zhejiang Province, China (2018SNLF018); Science and Technology Program of Zhejiang Province, China (2022C04018)

analyzed. The results showed that the biochar from both pig manure and fermented pig manure had developed a porous structure and abundant surface functional groups. The H/C atomic ratio and thermal weight loss rate of the biochar prepared from pig manure and fermented pig manure decreased with increasing carbonization temperature, indicating increased thermochemical stability with increasing carbonization temperature. The residual liquid obtained during the hydrothermal carbonization of pig manure and fermented pig manure mainly comprised organic acids, alcohols, esters, aldehydes, pyrazines, phenol, and other substances. The compounds in the residual liquid were more abundant at higher carbonization temperature than at lower temperatures. Compared to pig manure, the residual liquid from the hydrothermal carbonization of fermented pig manure mainly comprised phenol, alkene, and ketone, and toxic compounds such as furan, pyridine, and pyrazine were absent. Our results indicate that the residual liquid from the hydrothermal carbonization of fermented pig manure at 300 °C can be used as liquid fertilizer having better safety and more advantages in resource utilization.

Keywords: hydrothermal carbonization; biochar; pig manure; fermentation; carbonization temperature; residual liquid; composition analysis

据统计,2021年末我国生猪存栏量达4.49亿头,比2020年增长10.5%。而早在2015年全国猪粪产出量已超过1.66亿t^[1]。近年来伴随养猪业迅速发展产生的猪粪污染等环境问题,给我国畜禽养殖废弃物处置和环境保护带来巨大挑战,探索猪粪处理与资源化利用途径是养猪业亟需解决的问题。猪粪中主要含有水、有机残渣、微量元素、重金属及大量微生物。研究表明,猪粪的含水率通常在73%左右,有机残渣占比22%,含有氮、磷、钾等营养元素以及钙、铁、锌、铜等重金属元素^[2]。现有的猪粪处理与资源化利用技术主要包括好氧堆肥、厌氧发酵产沼气、动物蛋白转化利用等。尽管不同处理技术均具有诸多优点,但同时也存在一些问题,例如:厌氧发酵过程中的挥发性脂肪酸等中间产物存在抑制作用,常导致发酵启动慢、周期长、产气效率低等问题^[3]。

采用热裂解或水热炭化方法将畜禽粪便制备成生物炭,不仅可减少粪便直接排放带来的环境危害,还可保留其含有的多种营养元素,是当前实现畜禽粪便处理与资源化利用的一条新途径^[4]。生物炭(biochar)作为一类新型环境功能材料,具有比表面积大、孔隙结构丰富、富含表面官能团等优点,且通常呈碱性,具有修复污染、改良土壤、固碳减排等多重环境效益,受到广泛关注,已经成为农业、环境等领域的研究热点。根据不同的制备方法,生物炭可以分为热解炭(pyrochar)和水热炭(hydrochar)^[5]。相比通过传统的限氧(或绝氧)高温热裂解方法制备热解炭,采用水热炭化方法制备水热炭的研究相对较少。水热炭化的优势在于不受生物质原料含水率的制约,对于猪粪等含水率较高的生物质,无需经干燥预处理,工艺操作简单,反应条件温和,能耗较低^[6]。此外,与热解炭相比,水热炭产率较高,养分保留量高且官能团丰富^[7-8]。水热炭化属于自由基反应,包括大分子解聚

为小分子和小分子片断重新聚合为大分子两个主要过程,涉及水解、脱水、脱羧、缩聚和芳香化等反应^[9]。大量研究表明,炭化温度和原料类型是影响生物炭性质的两个重要因素^[10]。然而,对于猪粪和发酵猪粪在不同温度条件下的水热炭化规律研究鲜见报道,尤其是对水热炭化残液的成分分析缺乏足够重视。

因此,本研究以猪粪和发酵猪粪为供试材料,采用水热炭化工艺在系列炭化温度条件下制备水热生物炭,对其元素含量、热稳定性、孔隙结构、表面官能团等理化性质进行表征和对比分析,以揭示生物炭性能与原料类型、炭化温度之间的内在联系,并对水热炭化残液进行成分分析。研究结果为解决猪粪等畜禽养殖废弃物的处理与资源化利用,进一步提升猪粪生物炭性能提供技术支撑。

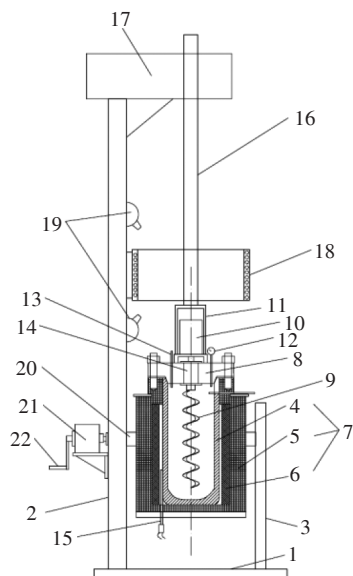
1 材料与方法

1.1 生物炭制备

以猪粪(pig manure, PM)和好氧发酵猪粪(fermented pig manure, FPM)为原材料,称取一定质量原材料置于自主研发的水热炭化装置中,炭化装置有效容积为10 L,设置炭化温度为180、240 °C和300 °C,工作压力为10 MPa,加热功率为6 kW,反应时间为5 min,制备系列猪粪水热生物炭(分别标记为PM-180、PM-240和PM-300)和发酵猪粪水热生物炭(分别标记为FPM-180、FPM-240和FPM-300)。水热炭化装置的结构示意图如图1所示。待水热炭化装置冷却至室温后,通过重力过滤法分离得到水热生物炭固体样品,烘干后将样品研磨过100目筛备用。此外,收集水热炭化完成后的残留液体样品,进行化学成分检测分析。

1.2 测定方法

生物炭的元素分析采用CHNS元素分析仪



1.底座;2.左立柱;3.右立柱;4.内罐体;5.外罐体;6.隔热层;7.水热炭化罐;8.盖体;9.螺旋形叶片;10.电机;11.电机座;12.压力表;13.温度传感器;14.磁力传动联轴器;15.电加热管;16.升降杆;17.横梁;18.线圈;19.超声波发生器;20.转轴;21.减速机;22.手摇轮

1. base; 2. left column; 3. right column; 4. inner tank; 5. outer tank; 6. thermal-protective coating; 7. hydrothermal carbonization tank; 8. cover body; 9. helical blade; 10. electric machinery; 11. motor base; 12. pressure meter; 13. temperature sensor; 14. magnetic drive coupling; 15. electric heating tube; 16. lifting poker; 17. crossgirder; 18. coil; 19. ultrasonic generator; 20. rotation shaft; 21. reduction gears; 22. hand wheel

图1 水热炭化装置的结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of hydrothermal carbonization setup

(Vario ISOTOPE CUBE, 德国 Elementar 公司), 测试条件: 炉温 1 150 ℃, 氦气 0.12 MPa, 高纯氧 0.2 MPa。测试生物炭样品 C、H、N、S 元素含量, 并采用差减法计算得出 O 元素含量。生物炭工业分析指标 (包括水分、灰分、挥发分和固定碳) 的测定参照《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)^[11]。热重分析采用热重分析仪 (TGA Q50, 美国 TA 公司), 操作步骤: 称取 5~10 mg 过 100 目筛的水热炭样品于氧化铝坩埚中, 分别在空气和高纯氮气氛围中, 将初始温度设定为 30 ℃, 最终温度设定为 900 ℃, 升温速率为 25 ℃·min⁻¹, 得出样品失重曲线。

生物炭的比表面积、总孔体积和平均孔径采用 BET 比表面积及孔隙分析仪 (ASAP 2020, 美国 Micromeritics) 测定分析。表面结构采用扫描电镜 (JSM-6390, 日本 JEOL 公司) 测定。表面官能团采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS10, 美国 Thermo Fisher 公司) 测试, 采用溴化钾压片法, 按水热炭: 溴化钾为 1:1 000 的比例进行压片, 上机在波谱 400~4 000 cm⁻¹ 范围内扫描得到谱图结果。采用 X 射线衍

射仪 (D8 Advance, 德国 Bruker 公司) 得到水热生物炭的 X 射线衍射 (XRD) 谱图, 仪器配备石墨单色 Cu K_α 辐射源 ($\lambda=1.541\ 841\ \text{\AA}$), 在 2θ 角为 10°~80° 范围内进行扫描, 扫描速度为 0.01°·s⁻¹。

采用乙酸乙酯对水热炭化完成后的残留液体样品进行抽提, 采用气相色谱-质谱联用仪 (Thermo TSQ 8) 进行化学成分检测分析。检测条件: 气相色谱进样口温度 250 ℃, 接口温度 280 ℃, 柱温 40 ℃, 恒温 2 min 以后, 以 20 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 100 ℃, 再以 6 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 170 ℃, 接着以 20 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至 230 ℃。色谱柱类型为 Agilent 19091S-433UI:HP-5MS, 质谱条件为 EI 源, 电子能量 70 eV, 倍增电压 1 416 V。根据谱图确定残留液体样品中的化学成分。

1.3 数据处理

采用 Excel 软件进行数据处理, 采用 SigmaPlot 10.0 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 水热生物炭元素分析

猪粪和发酵猪粪水热生物炭的元素分析结果见表 1。由表 1 可知, 猪粪在 180~300 ℃ 温度范围内制备得到生物炭的 C 含量范围在 45.2%~64.1%, 且随炭化温度的升高而增加, O 含量、H/C 原子比均随炭化温度升高而降低, 说明随炭化温度的升高, 猪粪生物炭的芳香化程度增加, 稳定性增强; O/C、(O+N)/C 原子比也随炭化温度升高而降低, 说明猪粪生物炭的含氧官能团数量减少^[8], 亲水性和极性减弱。发酵猪粪生物炭的 H 含量、N 含量、H/C 原子比均随炭化温度升高而降低, 说明其芳香化程度随温度升高而增强。与未发酵猪粪相比, 发酵猪粪在低温条件下 (180 ℃ 和 240 ℃) 制备水热生物炭的 C 含量略有升高, H/C、O/C、(O+N)/C 原子比均有所减小, 而在较高温度条件下 (300 ℃) 制备水热生物炭的 C 含量明显降低, 各原子比均增大。发酵猪粪生物炭的 C/N 比随炭化温度升高而增加, 但与猪粪生物炭相比有所降低。

2.2 水热生物炭工业分析

猪粪和发酵猪粪水热生物炭的工业分析结果见表 2。由表 2 可知, 猪粪和发酵猪粪水热生物炭的工业分析组分均以挥发分为主, 其次是灰分和水分, 固定碳含量最低。猪粪和发酵猪粪生物炭的挥发分含量均随炭化温度升高而降低, 在 180~300 ℃ 范围内, 发酵猪粪生物炭的降低幅度较小。猪粪生物炭的灰

表1 猪粪和发酵猪粪水热生物炭的元素分析

样品 Sample	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	H/C	O/C	(O+N)/C	C/N
PM-180	45.2	5.61	1.72	ND	47.4	1.49	0.787	0.819	26.3
PM-240	50.1	5.48	0.95	0.011	43.5	1.31	0.651	0.667	52.7
PM-300	64.1	5.91	1.26	ND	28.7	1.11	0.336	0.353	51.1
FPM-180	45.4	5.49	1.86	0.001	47.2	1.45	0.780	0.815	24.5
FPM-240	51.0	5.44	1.80	ND	41.8	1.28	0.614	0.644	28.3
FPM-300	49.2	5.11	1.39	ND	44.3	1.25	0.675	0.699	35.3

注:ND表示未检出。
Note:ND indicates not detected.

表2 猪粪和发酵猪粪水热生物炭的工业分析(%)

样品 Sample	水分 Moisture	灰分 Ash	挥发分 Volatile	固定碳 Fixed carbon
PM-180	6.12	33.7	60.0	0.17
PM-240	4.36	36.0	59.3	0.26
PM-300	3.13	47.4	49.3	0.23
FPM-180	6.89	32.8	60.0	0.23
FPM-240	5.31	37.8	56.7	0.21
FPM-300	5.08	39.8	54.9	0.20

分含量随炭化温度升高而升高,在相同炭化温度条件下发酵猪粪生物炭的灰分含量有所降低。猪粪生物炭的水分随炭化温度升高而降低,而在相同炭化温度条件下发酵猪粪生物炭的水分含量有所升高。对于固定碳含量,猪粪生物炭随炭化温度升高先增加后降低,而发酵猪粪生物炭随炭化温度升高呈降低趋势。

2.3 水热生物炭热重分析

猪粪和发酵猪粪水热生物炭的热重分析结果如表3所示。由表3可知,猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭在空气和氮气环境条件下的热失重拐点温度均随炭化温度的升高呈升高趋势,而台阶热失重率和最大热失重率均随炭化温度的升高呈降低趋势。这说明猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭在空气和氮气环境条件下的热稳定性均随着炭化温度的升高而增强。与未发酵猪粪生物炭相比,发酵猪粪生物炭的热失重拐点温度有所降低,且降低幅度随炭化温度升高明显增大;在空气环境条件下,其最大热失重率在炭化温度180℃条件下有所降低,在炭化温度240℃和300℃条件下有所增加;而在氮气环境条件下,其最大热失重率在炭化温度240℃条件下有所降低,在炭化温度180℃和300℃条件下有所增加。

2.4 水热生物炭孔隙结构和表面形态

猪粪和发酵猪粪水热生物炭的比表面积和孔隙结构见表4。由表4可以看出,在180~300℃温度范围内制备得到猪粪水热生物炭的比表面积范围在10.1~27.1 m²·g⁻¹,且随着炭化温度的升高而增加,而在相同温度范围内制备的发酵猪粪生物炭的比表面积范围在20.1~40.6 m²·g⁻¹(FPM-240样品最高),明显

表3 猪粪和发酵猪粪水热生物炭热失重拐点温度和热失重率
Table 3 Thermal weight loss rate and inflection point temperature of hydrothermal biochar derived from pig manure and fermented pig manure

样品 Sample	热失重拐点温度 Inflection point temperature of thermal weight loss/℃		台阶热失重率 Thermal weight loss rate of step/%		最大热失重率 Maximum thermal weight loss rate/%	
	空气 Air	氮气 N ₂	空气 Air	氮气 N ₂	空气 Air	氮气 N ₂
PM-180	338.7	341.0	62.9	68.0	69.5	69.3
PM-240	358.0	359.5	59.9	68.6	62.2	69.1
PM-300	438.0	428.5	49.9	55.2	51.7	56.5
FPM-180	336.7	337.5	62.0	70.1	67.1	72.1
FPM-240	340.7	345.5	59.3	65.2	63.9	66.4
FPM-300	342.0	344.5	57.9	62.4	61.3	64.0

表4 猪粪和发酵猪粪水热生物炭比表面积和孔隙结构

样品 Sample	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	总孔体积 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Mean pore size/nm
PM-180	10.1±0.16	0.015 7	6.53
PM-240	23.7±2.05	0.076 1	12.20
PM-300	27.1±2.05	0.065 3	9.05
FPM-180	30.5±2.36	0.075 3	9.64
FPM-240	40.6±2.46	0.097 7	9.64
FPM-300	20.1±1.42	0.044 7	8.98

高于猪粪生物炭。此外,猪粪和发酵猪粪生物炭的总孔体积和平均孔径均随炭化温度升高呈先增加后减小的趋势。

猪粪和发酵猪粪水热生物炭的扫描电镜(SEM)照片如图2所示。由图2可知,猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭均具有粗糙的表面形貌,且具有一定的孔隙结构,孔隙发达程度随炭化温度的升高呈现先增加后减小的趋势。这与表2中生物炭总孔体积的结果一致。

2.5 水热生物炭FTIR分析

猪粪和发酵猪粪水热生物炭的FTIR谱图如图3所示。由图3可知,猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭均具有较丰富的表面官能团,波数在 $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 左右为醇羟基或酚羟基O—H的伸缩振动;波数 $2\ 960\sim 2\ 850$

cm^{-1} 代表脂肪族C—H或烷烃— CH_2 的伸缩振动,该峰强度随着炭化温度的升高有所减弱,说明猪粪生物炭的脂肪族烷基随炭化温度升高逐渐减少,芳香性增强,这与其H/C原子比逐渐降低的结果相一致;波数 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 附近为苯环C=C的环内伸缩振动;波数 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 附近为烷烃C—H的弯曲振动;波数 $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 附近的尖锐强峰代表C—O—C的伸缩振动,其随着炭化温度的升高而增强,在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 炭化条件下发酵猪粪生物炭在此处的吸收峰明显强于猪粪生物炭。

2.6 水热生物炭XRD分析

猪粪和发酵猪粪水热生物炭的XRD谱图如图4所示。由图4可知,不同温度制备的生物炭样品的出峰位置基本相同,说明不同炭化温度条件下制备的猪

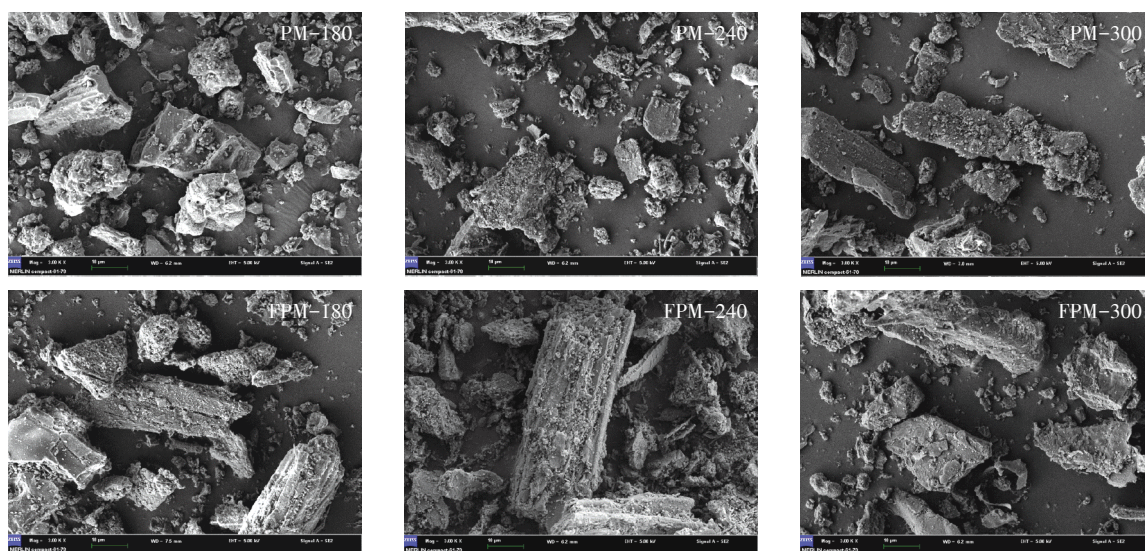


图2 猪粪和发酵猪粪水热生物炭扫描电镜照片($\times 3\ 000$ 倍)

Figure 2 Scanning electron microscopy of hydrothermal biochar derived from pig manure and fermented pig manure ($\times 3\ 000$ times)

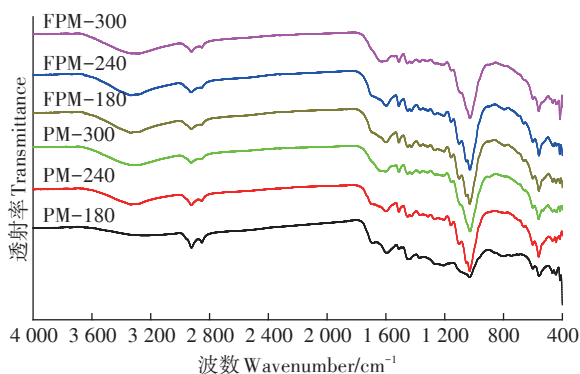


图3 猪粪和发酵猪粪水热生物炭FTIR谱图

Figure 3 FTIR spectrum of hydrothermal biochar derived from pig manure and fermented pig manure

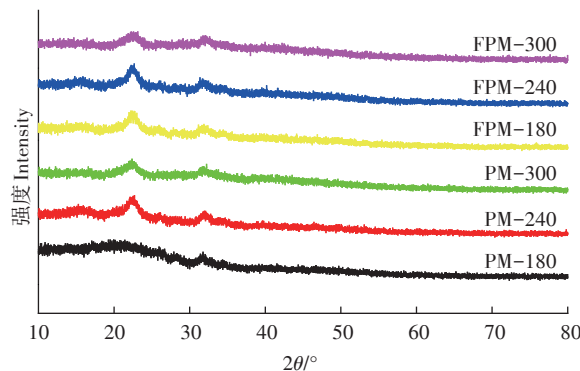


图4 猪粪和发酵猪粪水热生物炭XRD图谱

Figure 4 XRD spectrum of hydrothermal biochar derived from pig manure and fermented pig manure

粪生物炭和发酵猪粪生物炭的物质构成基本相同。在炭化温度 180 ℃ 条件下,发酵猪粪生物炭在 22.5° 位置出现强而尖锐的峰,表明 FPM-180 中存在无机结晶相硅酸铝。而在炭化温度 240 ℃ 和 300 ℃ 条件下,猪粪生物炭的 XRD 谱图与发酵猪粪生物炭非常相似,含有的无机成分均以硅酸铝为主。

2.7 水热炭化残液化学成分分析

猪粪水热炭化残液化学成分分析结果如表 5 所示。由表 5 可知,在 180、240 ℃ 和 300 ℃ 条件下猪粪水热炭化残液中均含有相同的 10 种化合物,主要包括顺式-1,2-环丁腈、异氰酸甲酯、3-羰基-5-羟基-4-甲基-6-庚烯、二乙硫基乙酯、2-氨基-1,3-丙二醇、硫氰酸乙酯、2-丙醇、丙酸、吡嗪、甲基吡嗪等。此外,PM-180 特有的化学成分为 3-呋喃醛和乙基吡嗪,PM-240 和 PM-300 共有的化学成分为 1-羰基-2-甲基-2-环戊烯、2-羟基苯、4-乙基-2-甲氧基苯酚、3,4,5,6,7,8-六氢-2H-色烯、2,6-二甲氧基苯酚等,而 PM-240 特有的化学成分为羟基四氢呋喃、3,5-二甲基吡啶、3-乙基苯酚、香草醛、2,6-二甲氧基-4-对甲基苯乙酮苯酚、3-羟基-5-甲氧基苯甲醇,PM-300 特有的化学成分为吡啶、羟基戊醛酸、3-羰基-1-戊烯、3-甲基呋喃、二乙氨基脒、3-甲基戊酸、2-甲基丁酸、乙基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、1-羰基-3-甲基-2-环戊烯、苯酚、1,3-二甲基-1-环己烯、1-羰基-2,3-二甲基-2-环戊烯、4-甲基苯酚、4-乙基苯酚、邻苯二酚、苯乙酸和 3-甲氧基-1,2-邻苯二酚。由此可见,猪粪水热炭化残液的成分主要包括有机酸、醇、酯类物质以及醛、吡嗪、苯酚等毒性化合物。300 ℃ 炭化温度下残液成分较少,随着炭化温度升高,水热炭化残液的化学成分种类更加丰富,出现 1-羰基-2-甲基-2-环戊酮、2-羟基苯、4-乙基-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚等化合物。

发酵猪粪水热炭化残液化学成分分析结果如表 6 所示。由表 6 可知,在 180、240 ℃ 和 300 ℃ 条件下发酵猪粪水热炭化残液中均含有相同的 10 种化合物,且与 180、240 ℃ 和 300 ℃ 条件下猪粪水热炭化残液中共有的 10 种化合物相同(表 5)。此外,FPM-180 特有的化学成分为羟基四氢呋喃和乙基吡嗪,FPM-240 和 FPM-300 共有的化学成分为吡啶、1-羰基-2-甲基-2-环戊烯、2-甲氧基苯酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚等,而 FPM-240 特有的化学成分为丙酸甲酯、2-甲基-3-戊醇、乙基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、香草醛、1-羟基-2-甲氧基-5-乙酰基苯酚,

表 5 猪粪水热炭化残液化学成分分析

Table 5 Chemical component analysis of the residual liquid from hydrothermal carbonization of pig manure

样品 Sample	序号 Sequence number	扫描时间 Scanning time/ min	化合物名称 Compound name
PM-180	1	1.35~1.58	cis-1,2-cyclobutanedicarbonitrile
PM-240	2	1.61~1.67	isocyanato-methane
PM-300	3	1.69~1.79	3-carbonyl-5-hydroxy-4-methyl-6-hepten
	4	1.81~2.15	bis ethylthio ethyl
	5	2.16~2.26	2-Amino-1,3-propanediol
	6	2.33~2.36	thiocyanic acid ethyl ester
	7	2.36~2.38	2-propanel
	8	2.69~2.76	propanoic acid
	9	2.98~3.01	pyrazine
	10	4.03~4.05	methyl pyrazine
PM-180	11	4.14~4.18	3-furaldehyde
	12	5.02~5.13	ethyl pyrazine
PM-240	13	4.98~5.01	1-carbonyl-2-methyl-2-cyclopenten
PM-300	14	7.20~7.24	2-hydroxy phenoxide
	15	10.24~10.29	4-ethyl-2-methoxy phenol
	16	11.10~11.12	3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-chromene
	17	11.55~11.63	2,6-dimethoxy phenol
PM-240	18	3.40~3.43	tetrahydro-3-furanol
	19	4.15~4.19	3,5-dimethyl pyrazole
	20	8.33~8.36	3-ethyl phenol
	21	12.49~12.56	vanillin
	22	18.26~18.32	2,6-dimethoxy-4-ethanone phenol
	23	19.27~19.31	3-hydroxy-5-methoxy benzenemethanol
PM-300	24	3.19~3.19	pyridine
	25	3.33~3.40	hydroxy pivalic acid
	26	3.65~3.69	3-carbonyl-1-penten
	27	4.17~4.18	3-methyl furan
	28	4.24~4.26	diethylcyanamide
	29	4.30~4.35	3-methyl pentanoic acid
	30	4.41~4.46	2-methyl butanoic acid
	31	5.06~5.08	ethyl pyrazine
	32	5.11~5.13	2,3-dimethyl pyrazine
	33	5.62~5.65	1-carbonyl-3-methyl-2-cyclopenten
	34	5.84~5.88	phenol
	35	5.96~5.97	1,3-dimethyl-1-cyclohexene
	36	6.52~6.55	1-carbonyl-2,3-dimethyl-2-cyclopenten
	37	6.99~7.05	4-methyl phenol
	38	8.29~8.35	4-ethyl phenol
	39	8.95~8.90	catechol
	40	9.70~9.76	benzeneacetic acid
	41	9.97~10.05	3-methoxy-1,2-benzenediol

表6 发酵猪粪水热炭化残液化学成分分析

Table 6 Chemical component analysis of the residual liquid from hydrothermal carbonization of fermented pig manure

样品 Sample	序号 Sequence number	扫描时间 Scanning time/min	化合物名称 Compound name
FPM-180	1	1.35~1.58	cis-1,2-cyclobutanedicarbonitrile
FPM-240	2	1.61~1.67	isocyanato-methane
FPM-300	3	1.69~1.79	3-carbonyl-5-hydroxy-4-methyl-6-hepten
	4	1.81~2.15	bis ethylthio ethyl
	5	2.16~2.26	2-Amino-1,3-propanediol
	6	2.33~2.36	thiocyanic acid ethyl ester
	7	2.36~2.38	2-propanol
	8	2.69~2.76	propanoic acid
	9	2.98~3.01	pyrazine
	10	4.03~4.07	1-methyl pyrazine
FPM-180	11	3.38~3.41	tetrahydro-3-furanol
	12	5.03~5.08	1-ethyl pyrazine
FPM-240	13	3.17~3.23	pyridine
FPM-300	14	4.98~5.01	1-carbonyl-2-methyl-2-cyclopenten
	15	7.12~7.23	2-methoxy phenol
	16	10.25~10.28	4-ethyl-2-methoxy-phenol
	17	11.56~11.61	2,6-dimethoxy pheno
FPM-240	18	3.39~3.40	methyl propionate
	19	3.78~3.79	2-methyl-3-pentanol
	20	5.07~5.09	ethyl pyrazine
	21	5.12~5.14	2,3-dimethyl pyrazine
	22	12.50~12.54	vanillin
	23	14.17~14.21	1-hydroxy-2-methoxy-5-ethanone phenol
FPM-300	24	3.64~3.69	3-carbonyl-1-penten
	25	4.17~4.18	3-methyl furan
	26	4.23~4.26	diethylcyanamide
	27	4.31~4.33	1-carbonyl-3-methyl cyclopentane
	28	5.62~5.65	1-carbonyl-3-methyl-2-cyclopenten
	29	5.85~5.87	phenol
	30	5.96~5.97	1,3-dimethyl-1-cyclohexene
	31	6.00~6.03	1-carbonyl-2,3-dimethyl-2-cyclopenten
	32	6.83~6.84	1-carbonyl-3,3,4-methyl-2-cyclopenten
	33	8.33~8.36	4-ethyl phenol
	34	8.94~9.05	catechol
	35	9.97~10.05	3-methoxy-1,2-benzenediol
	36	11.10~11.12	3,4,5,6,7,8-hexahydro-2H-chromene

FPM-300特有的化学成分为3-羰基-1-戊烯、3-甲基呋喃、二乙氨基脒、1-羰基-3-甲基环戊烷、1-羰基-3-甲基-2-环戊烯、苯酚、1,3-二甲基-1-环己烯、1-羰基-2,3-二甲基-2-环戊烯、1-羰基-3,3,4-甲基-2-

环戊烯醇酮、4-乙基苯酚、邻苯二酚、3-甲氧基-1,2-邻苯二酚和3,4,5,6,7,8-六氢-2H-色烯。由此可见,发酵猪粪水热炭化残液的成分与猪粪类似,均主要包括有机酸、醇、酯类物质以及醛、吡嗪、苯酚等毒性化合物。与猪粪相比,发酵猪粪在300℃条件下水热炭化残液的成分有所减少,尤其是呋喃等五元杂环化合物和吡啶、吡嗪等六元杂环化合物消失,但仍然以酚、烯、酮类物质为主。

3 讨论

3.1 猪粪生物炭的热化学稳定性

稳定性是生物炭最重要的基本性能之一,是影响其发挥固碳功能的关键因素。H/C原子比通常被用来表征生物炭的芳香化程度和稳定性,H/C原子比越小表示芳香化程度越高^[12]。本研究结果表明,猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭的H/C原子比均随炭化温度升高而降低,其芳香化程度随着炭化温度升高而增强(表1),即碳素稳定性增强。这与其他相关研究结果相同^[8,11]。C、N分别作为微生物的能源物质和营养物质,两者比值(C/N比)常用来评价猪粪的发酵腐熟度^[13]。发酵猪粪生物炭的C/N比随炭化温度升高而增加,但与猪粪生物炭相比有所降低,这是由猪粪中含有的纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质等有机物质经发酵后被微生物分解所致。

热失重率可以作为生物炭热稳定性的评价指标。猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭在空气和氮气环境条件下的最大热失重率均随着炭化温度的升高而降低(表3),说明热稳定性随着炭化温度的升高而增强。与空气环境相比,猪粪生物炭和发酵猪粪生物炭在氮气环境条件下的热失重率有所增加,热稳定性有所降低。综合分析表明,猪粪在300℃条件下制备的生物炭在好氧环境中能更好地发挥固碳作用。

3.2 猪粪生物炭的表面特性

生物炭的比表面积对其吸附性能和表面反应非常重要。猪粪水热生物炭的比表面积随着炭化温度的升高而增加,这可能是由于猪粪受热分解而产生的挥发性气体释放,使生物炭的孔隙缩小,开孔增多,从而产生更多微孔结构,导致比表面积增大。以往研究表明,生物炭的比表面积随炭化温度的变化存在临界点,在一定温度范围内随炭化温度升高而增大,但超过临界温度后呈减小趋势,这与高温导致微孔结构破坏、微孔增大有关^[14]。发酵猪粪生物炭的比表面积明显高于猪粪生物炭。这主要是由于猪粪经发酵后表

观状态发生变化,质地更加疏松,因而发酵猪粪制备生物炭的孔隙结构更加发达,比表面积更大。

生物炭的表面官能团特性直接决定其在环境中的功能和效应^[4],而生物炭表面官能团的数量与炭化温度密切相关。以往研究表明,随着炭化温度的升高,生物炭的烷基、羧基和羟基等基团均逐渐减少^[15],总体上酸性基团减少、碱性基团增加,总官能团数量和密度下降^[14]。本研究表明,猪粪和发酵猪粪生物炭表面均富含烷基、羧基、羟基、内酯基等官能团(图3),且多为含氧官能团或碱性官能团,从而使其具备良好的吸附、缓冲酸碱、离子交换等能力,有望在污染物吸附去除、土壤改良等领域发挥良好的环境和农业效益。

3.3 猪粪水热炭化残液成分分析及利用途径

水热炭化是一种绿色生物质转化技术,以往关于水热炭化液体产物的研究主要集中在成分和性能分析等方面。水热炭化液体产物富含有机和无机组分,尤其是N、P、K^[16]、有机酸和其他有机化合物,此外还含有金属元素和复杂的无机物质^[17]。水热炭化液体产物主要由羧基和羟基较多的烃类化合物组成,并含有一定量的多环芳烃。有研究将水热炭化液体产物作为一种有价值的潜在资源,并将其成功用于厌氧消化产甲烷^[18],另有研究将水热炭化液体产物施用于土壤实现其养分的循环利用^[19]。FENG等^[20]通过水稻土柱试验对水热炭化液体产物的回收利用方式进行探索,发现水热炭化残液提高了水稻产量,降低了NH₃的累积挥发量,显著提高了水稻氮素利用效率,并认为水热炭化残液具有作为液态氮肥的潜力,有望成为化学氮肥的替代品。

本研究表明,猪粪和发酵猪粪水热炭化残液的成分均主要包括有机酸、醇、酯、醛、吡嗪、苯酚等物质,低温水热条件下成分较少,而随着炭化温度的升高,残液中出现1-羧基-2-甲基-2-环戊酮、2-羟基苯、4-乙基-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚等化合物。这是由于猪粪中含有的纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、氨基酸、有机酸、酶和各种无机盐类等成分在炭化过程中随温度升高逐渐发生分解。与猪粪相比,发酵猪粪在300℃条件下水热炭化残液的成分有所减少,尤其是呋喃、吡啶、吡嗪类毒性成分消失,但仍然以酚、烯、酮类物质为主。这可能是由于猪粪经发酵后其含有的部分有机物被微生物分解利用,导致水热炭化残液中对微生物具有毒害作用的毒性成分明显减少。因此,发酵猪粪在300℃条件下水热炭化的残液

用作液态肥料的安全性更高,在资源化利用方面更具优势,具体途径有待进一步研究探索。

4 结论

(1)水热炭化可以作为猪粪处理与资源化利用的一种有效途径。猪粪水热生物炭的H/C原子比和热失重率均随炭化温度升高而减小,表明其热化学稳定性增强。猪粪经发酵后再进行水热炭化制得的发酵猪粪生物炭具有类似的基本理化特性。与较低炭化温度条件和缺氧环境相比,猪粪和发酵猪粪在较高炭化温度条件下制备的生物炭在好氧环境中具备更好的固碳功能。

(2)猪粪和发酵猪粪制备的生物炭具有发达的孔隙结构和丰富的表面官能团,具备良好的吸附、缓冲酸碱、离子交换能力,因而有望在污染物吸附去除、土壤改良等领域发挥良好的环境和农业效益。

(3)猪粪和发酵猪粪水热炭化残液的成分主要包括有机酸、醇、酯、醛、吡嗪、苯酚等物质,较高炭化温度条件下残液中化合物种类更为丰富。与猪粪相比,发酵猪粪在300℃条件下水热炭化残液中的呋喃、吡啶、吡嗪类毒性成分消失,用作液态肥料的安全性更高,在资源化利用方面更具优势。

参考文献:

- [1] 姜茜,王瑞波,孙伟琳.我国畜禽粪便资源化利用潜力分析及对策研究:基于商品有机肥利用角度[J].华中农业大学学报(社会科学版),2018,136(4):30-37. JIANG Q, WANG R B, SUN W L. Potential evaluation and countermeasures on livestock manure resource utilization: Based on perspective of commercial organic fertilizer utilization [J]. *Journal of Huazhong Agricultural University (Social Sciences Edition)*, 2018, 136(4):30-37.
- [2] 刘彦甫,史玉萍,宋建红,等.猪粪对环境的污染及其发酵利用技术[J].畜牧兽医科学(电子版),2021,14:166-167. LIU Y F, SHI Y P, SONG J H, et al. Pollution of pig manure to the environment and its fermentation and utilization technology[J]. *Grazing Veterinary Sciences (Electronic Version)*, 2021, 14:166-167.
- [3] 郑盼,尹芳,张无敌,等.猪粪厌氧干湿发酵产气效率对比[J].中国沼气,2019,37(4):30-34. ZHENG P, YIN F, ZHANG W D, et al. Comparison of biogas production efficiency between anaerobic dry and wet fermentation of pig manure[J]. *China Biogas*, 2019, 37(4):30-34.
- [4] 桂向阳,刘晨,许吉宏,等.畜禽粪便生物炭的二维红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2020,40(11):3606-3612. GUI X Y, LIU C, XU J H, et al. Two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy analysis of animal manure biochar[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(11):3606-3612.
- [5] 盛奎川,杨生茂.生物炭概念的内涵及词语辨析[J].核农学报,

- 2022, 36(2):481–487. SHENG K C, YANG S M. Biochar concept connotation and phrases discrimination[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2022, 36(2):481–487.
- [6] 李音, 单胜道, 杨瑞芹, 等. 低温水热法制备竹生物炭及其对有机物的吸附性能[J]. 农业工程学报, 2016, 32(24):240–247. LI Y, SHAN S D, YANG R Q, et al. Preparation of bamboo biochars by low-temperature hydrothermal method and its adsorption of organics[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(24):240–247.
- [7] 孙克静, 张海荣, 唐景春. 不同生物质原料水热生物炭特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11):2260–2265. SUN K J, ZHANG H R, TANG J C. Properties of hydrochars from different sources of biomass feedstock[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11):2260–2265.
- [8] 李飞跃, 吴旋, 李俊锁, 等. 温度对畜禽粪便水热炭产率及特性的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9):2270–2277. LI F Y, WU X, LI J S, et al. Effects of temperature on hydrothermal carbonization yield and characteristics of livestock manure[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(9):2270–2277.
- [9] 张进红, 林启美, 赵小蓉, 等. 水热炭化温度和时间对鸡粪生物炭性质的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(24):239–244. ZHANG J H, LIN Q M, ZHAO X R, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature and time on characteristics of bio-chars from chicken manure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(24):239–244.
- [10] TANG J, LI X, LUO Y, et al. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter derived from different biochars and their polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) binding affinity[J]. *Chemosphere*, 2016, 152:399–406.
- [11] LIU Y, YAO S, WANG Y, et al. Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 235:332–337.
- [12] CROMBIE K, MAŠEK O, SOHI S P, et al. The effect of pyrolysis conditions on hydrochar stability as determined by three methods[J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2):122–131.
- [13] 熊仕娟, 徐卫红, 杨芸, 等. 不同温度下微生物和纤维素酶对发酵猪粪理化特性的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(12):3158–3165. XIONG S J, XU W H, YANG Y, et al. Effects of microbes and cellulase in pig manure fermentation at different temperature[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(12):3158–3165.
- [14] CHEN W, MENG J, HAN X, et al. Past, present, and future of biochar[J]. *Biochar*, 2019, 1(1):75–87.
- [15] 李飞跃, 陶进国, 汪建飞, 等. 不同温度下制备花生壳生物炭的结构性质差异[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6):3726–3730. LI F Y, TAO J G, WANG J F, et al. Difference characteristics of biochar derived from peanut shell under different temperatures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(6):3726–3730.
- [16] QU X, FU H, MAO J, et al. Chemical and structural properties of dissolved black carbon released from biochars[J]. *Carbon*, 2016, 96:759–767.
- [17] XIONG J, PAN Z, XIAO X, et al. Study on the hydrothermal carbonization of swine manure: The effect of process parameters on the yield/properties of hydrochar and process water[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 144:104692.
- [18] ARAGÓN-BRICEÑO C, ROSS A B, CAMARGO-VALERO M A. Evaluation and comparison of product yields and bio-methane potential in sewage digestate following hydrothermal treatment[J]. *Applied Energy*, 2017, 208:1357–1369.
- [19] MCGAUGHY K, REZA M T. Recovery of macro and micro-nutrients by hydrothermal carbonization of septage[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(8):1854–1862.
- [20] FENG Y, HE H, LI D, et al. Biowaste hydrothermal carbonization aqueous product application in rice paddy: Focus on rice growth and ammonia volatilization[J]. *Chemosphere*, 2021, 277:130233.

(责任编辑:叶飞)