



移动扫码阅读

穆兰, 许秦洁, 蒋晨光, 等. 不同接种物发酵沼渣热解制炭对比研究 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 188-198.

MU Lan, XU Qinjie, JIANG Chenguang, et al. Comparative study on charcoal production by pyrolysis of fermented sludge with different inoculants [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 188-198.

不同接种物发酵沼渣热解制炭对比研究

穆兰^{1,2}, 许秦洁^{2,3}, 蒋晨光^{2,3}, 武文竹^{1,2}, 石岩^{1,2},

李宁⁴, 孙昱楠^{1,2}, 陶俊宇^{1,2,*}, 斯航⁵

(1. 天津商业大学机械工程学院, 天津 300134; 2. 天津商业大学环境能源+X创新实验室, 天津 300134; 3. 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津 300134; 4. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 5. Metener公司, 芬兰赫尔辛基 41310)

摘要: 厌氧发酵是农村有机废弃物资源化转化的重要手段之一, 沼渣的高效资源化利用对于促进农业农村低碳能源利用及可持续发展具有重要意义。接种物为发酵过程提供特定的微生物群落, 直接影响发酵启动速度、有机物去除率、沼气产量及沼渣品质。为探究不同接种物厌氧发酵对生物质热解行为的影响, 以污泥和瘤胃液 2 种常见和较少见的厌氧发酵接种物为例, 对玉米秸秆厌氧消化沼渣进行研究。通过热重和多谱联用分析厌氧发酵前后物料的热解特性, 并对热解炭进行了表征。结果表明, 沼渣热解所需的表观活化能高于未经发酵的原料, 具有更高的热稳定性; 污泥发酵沼渣热解活化能较瘤胃液接种沼渣更高; 热解过程中, 挥发性产物主要以酚类和羰基化合物为主; 沼渣热解炭的产率显著高于原料热解炭, 且均超过 60%; 相较于原料热解炭, 沼渣热解炭表面粗糙度和多孔结构大幅增加, 比表面积和孔隙率增高, 同时, 污泥沼渣热解炭的比表面积和孔隙率均高于瘤胃液沼渣热解炭, 但后者中吡咯-N 的相对含量更高, 可为沼渣资源化利用提供参考。

关键词: 玉米秸秆; 沼渣; 热解炭; 热解动力学; 多谱联用

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)06-0188-11

Comparative study on charcoal production by pyrolysis of fermented sludge with different inoculants

MU Lan^{1,2}, XU Qinjie^{2,3}, JIANG Chenguang^{2,3}, WU Wenzhu^{1,2}, SHI Yan^{1,2},

LI Ning⁴, SUN Yunan^{1,2}, TAO Junyu^{1,2,*}, SI Hang⁵

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;

2. Environmental Energy+X Innovation Laboratory, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;

3. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;

4. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

5. Metener Company, Helsinki 41310, Finland)

Abstract: To investigate the effects of anaerobic fermentation with different inoculants on the pyrolysis behavior of biomass, this study used biogas residues from anaerobic digestion of corn straw inoculated with rumen fluid and sludge as examples. The pyrolysis characteristics of the materials before and after anaerobic fermentation were analyzed using thermogravimetric analysis and pyrolysis-

收稿日期: 2024-08-22

修回日期: 2024-09-30

接受日期: 2024-10-05

DOI: 10.20078/j.eep.20241001

基金项目: 国家重点研发政府间国际科技创新合作项目(2022YFE0125100)

作者简介: 穆兰(1992—), 女, 河南新乡人, 讲师, 主要研究方向为固体有机废弃物生物发酵资源化。E-mail: mulan@tjcu.edu.cn

通讯作者: 陶俊宇(1992—), 男, 山东威海人, 讲师, 主要研究方向为固废资源化利用。E-mail: taojunyu@tjcu.edu.cn 或 taojunyu@tju.edu.cn

gas chromatography-mass spectrometry (PY-GC-MS), and the resulting biochar was characterized. The results indicated that the apparent activation energy required for the pyrolysis of biogas residues was higher than that of the raw material before fermentation, indicating greater thermal stability. Furthermore, the activation energy required for the pyrolysis of sludge-fermented biogas residues was higher than that for rumen fluid-fermented biogas residues. The volatile products generated during pyrolysis were predominantly phenolic compounds and carbonyl compounds. The biochar yield from biogas residues was significantly higher than that of the raw material, exceeding 60% in both cases. Compared to the raw material, biochar from biogas residue showed increased surface roughness and porosity, resulting in higher specific surface area and porosity. Additionally, the biochar from sludge fermentation had a higher specific surface area and porosity than that from rumen fluid fermentation, though the relative content of pyrrolic-N was higher in the latter. This study provides a reference for the resource utilization of biogas residues.

Keywords: Corn straw; Digestate; Pyrolysis char; Pyrolysis kinetics; Multispectral combination

0 引 言

我国农业秸秆废弃物中,玉米秸秆占比最高(约30%),每年产量约2.5亿t^[1]。玉米秸秆有多种用途,如家用燃料、动物饲料、土壤改良剂及工业材料等^[2]。目前,玉米秸秆最主要的处理方式是粉碎还田,但这易造成土壤墒情降低,并易引发病虫害等问题^[3]。厌氧发酵通过厌氧微生物将玉米秸秆转化为沼气燃料,大幅度减少其带来的环境污染和资源浪费,是玉米秸秆清洁能源化利用的重要方式之一。

在厌氧发酵过程中,厌氧微生物无法使玉米秸秆全部分解,同时产生大量副产物——沼渣。原料中大部分易降解的有机物得以降解,N、P、K等养分元素富集于沼渣中,因此,沼渣具有作为有机肥料的潜力^[4]。然而在实际应用中,沼渣中存在的非稳定有机物会增强土壤中的微生物活性,导致氧气消耗,同时,肥效也较为有限^[5]。

通过热解的方式将富含木质素的沼渣转化为性质稳定的生物炭,再进行还田利用,是近些年兴起的沼渣肥料化利用新思路^[6]。在土壤中施用生物炭肥料也被证实可以对土壤温室气体排放以及土壤氮和碳循环产生多种有益影响^[7]。同时高温处理可以避免沼渣中病原微生物群落对土壤环境的影响。然而,沼渣热解生物炭特性与玉米秸秆厌氧发酵接种物密切相关^[8]。例如,针对玉米秸秆中木质素、纤维素、半纤维素相互交联,三维结构复杂,具有厌氧微生物利用困难的问题,采用反刍动物的瘤胃液作为接种物能够有效促进复杂木质纤维素组分转化为可溶性有机物和挥发性脂肪酸

(VFAs),提高产气率^[9-10]。目前,关于不同接种物厌氧发酵后沼渣的热解炭化特性的研究较少,需进行针对性研究。

本文研究了分别以瘤胃液和污泥为发酵接种物所制得2种玉米秸秆沼渣的热解特性,并与未经发酵的原料进行对比。分析不同热解温度下原料及沼渣热解过程释放的挥发性有机物的组成和变化规律,以及热解动力学参数,为沼渣资源化利用提供理论依据。最后,对沼渣热解炭进行较为全面的表征,以期对沼渣炭的应用提供基础数据。

1 材料与amp;方法

1.1 原料来源及生物炭制备

本研究所用厌氧发酵沼渣取自实验室,分别取自以污泥或瘤胃液为接种物、以玉米秸秆为主要底物(为了调节厌氧发酵底物的碳氮比,将玉米秸秆、青草、猪粪以质量比为17:5:3混合作为厌氧发酵底物)的2个厌氧发酵反应器。污泥及瘤胃液发酵原料(即第0天的样品)分别命名为WN-Y与LW-Y,经过138d厌氧发酵后的沼渣,以污泥为接种物的沼渣命名为WN-Z,以瘤胃液作为接种物的沼渣命名为LW-Z。收集的4种物料置于105℃下干燥24h,研磨破碎,样品过100目标准筛后装袋常温保存。

将4种干燥样品于25mL坩埚装满,加盖密封,置于马弗炉在空气气氛下以5℃/min速率升温至300℃后,保温15min,待4种生物炭降至室温后装袋保存,以WN-Y、WN-Z、LW-Y与LW-Z为原料制得的热解炭分别命名为WN-Y-B、WN-Z-B、LW-Y-B与LW-Z-B。

1.2 分析方法

热解过程中释放的有机物采用热裂解-气相色谱-质谱联用仪(PY-GC-MS)(PY-3030S, GCMS-QP2020NX, 岛津, 日本)测定, 载气为氦气, PY 温度分别设置为 300、400 和 500 °C。样品元素组成(N、C、H、S)通过元素分析仪(Vario EL III, Elementar, 德国)测定, O 元素含量采用差减法获得。工业分析通过国标方法 GB/T 28731—2012 进行测定。生物炭表面形态通过扫描电子显微镜(SEM)(ZEISS sigma500, 蔡司, 德国)观察。使用 X 射线光电子能谱(XPS)(ESCALAB 250Xi, 赛默飞, 美国)对 4 种生物炭的组成及成键构型进行分析。使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(INVENIOS, 布鲁克, 德国)对生物炭进行红外光谱图表征, 扫描范围设置为 4 000~400 cm⁻¹。通过比表面积分析仪(ASAP 2460, Micromeritics, 美国)获得生物炭样品的 N₂ 吸脱附曲线, 并使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算样品比表面积。

1.3 动力学计算

通过同步热分析仪(TG)(STA449, NETZSCH, 德国)分析 WN-Y、WN-Z、LW-Y 与 LW-Z 的热解过程失重特征。在氮气(50 mL/min)氛围下, 分别以 5、10、20 °C/min 的升温速率将样品从室温加热至 800 °C, 基于热重数据计算热解动力学参数。在热化学反应动力学中, E 值与理论上的能

量势垒有关, 可以反映热化学开始所需的最小能量^[11]。本文选取 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS) 和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 2 种模型方法计算热解动力学参数^[12]。

基于 Coats-Redfern 近似法所得的 KAS 方法计算如下:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

基于 Doyle 近似法的 FWO 方法计算如下:

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: α 为热解过程转化率; $g(\alpha)$ 为反应机理函数积分形式; β (K/min) 为升温速率; A (min⁻¹) 为指前因子; T (K) 为绝对温度; E (kJ/mol) 为反应表观活化能; R [8.314 J/(mol·K)] 为气体常数。ln($\frac{\beta}{T^2}$) 或 ln β 对 $\frac{1}{T}$ 所得曲线为一条直线, 通过曲线斜率可确定 E 。

2 结果与讨论

2.1 热解动力学分析

WN-Y、LW-Y、WN-Z 与 LW-Z 热失重曲线如图 1 所示, 四者呈现类似趋势, 但在 800 °C 时各自的残留量有所不同。WN-Z 与 LW-Z 在 800 °C 残留量分别为 49.38% 及 46.49%, 比 WN-Y 与 LW-Y 残留量分别高 16.17% 和 14.78%, 这主要是

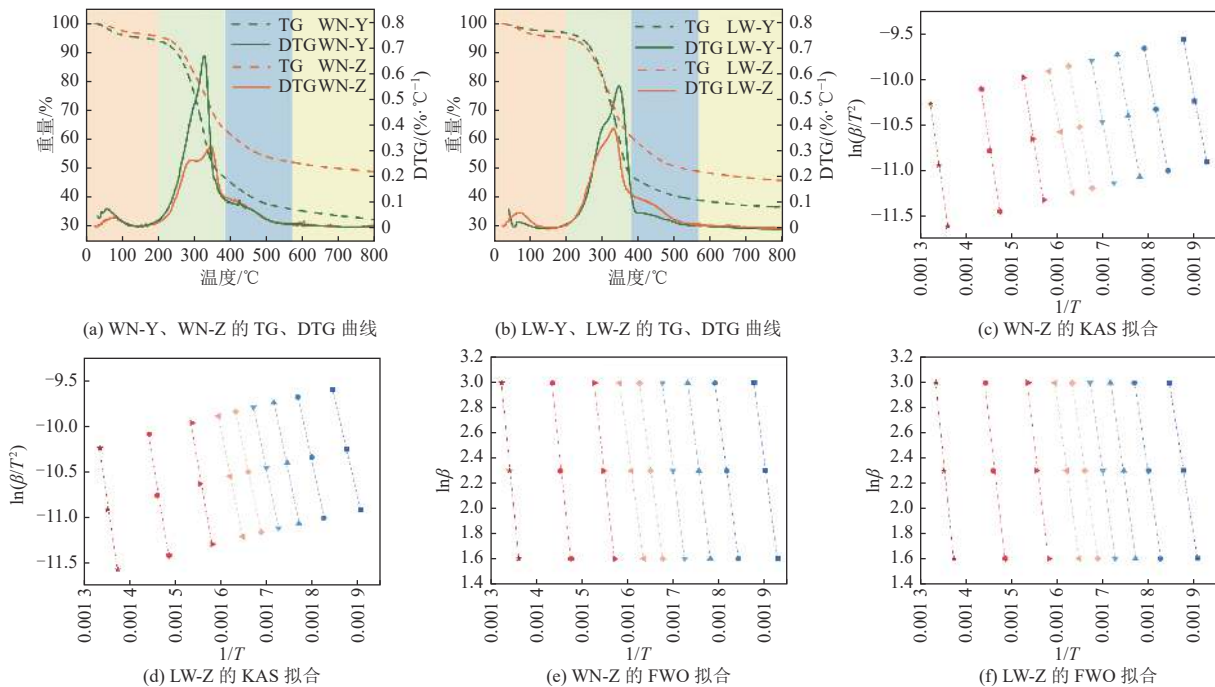


图 1 WN-Y、LW-Y、WN-Z 与 LW-Z 热解过程 TG、DTG 曲线(10 °C/min)及热解动力学曲线

Fig. 1 TG, DTG, and thermodynamic kinetic curves of WN-Y, LW-Y, WN-Z, and LW-Z pyrolysis processes (10 °C/min)

富集的木质素及灰分导致。当温度高于 400 °C 时,几乎所有的纤维素被热解,半纤维素在 900 °C 高温下仍有 20% 残留,而木质素残留率则更高(45.70%)^[13]。因此,在热解过程中木质素含量高的沼渣更容易形成炭质。此外,厌氧发酵过程有机物降解使沼渣中灰分含量升高,进而导致固体残留率进一步升高。

WN-Y、LW-Y、WN-Z 与 LW-Z 的热解过程可分为 4 个阶段。在第一阶段(<200 °C),四者的失重率分别为 5.94%、2.67%、4.35% 及 5.00%,此阶段失重主要由水分蒸发及小分子挥发性有机物的脱除引起^[14]。在第二阶段(200~380 °C),WN-Y、LW-Y、WN-Z 与 LW-Z 的失重率分别为 46.63%、51.52%、31.67% 及 33.85%。相较于其他 3 个阶段,此阶段热解失重率最大,是主要的热分解区间。DTG 曲线自 200 °C 出现上升趋势,在 220 °C 左右快速上升,这主要是由于半纤维素的分解^[13],且在 270 °C 左右出现由半纤维素快速分解产生的肩峰^[15],这与 DEMIRBAS 的研究结果相似^[16]。相对于 WN-Z 与 LW-Z 失重曲线,WN-Y 与 LW-Y 的肩峰较明显,具有更高的失重量及速率。在发酵过程中,半纤维素降解率达到 20%~40%^[17-18],此处肩状峰的差异主要由厌氧发酵中的部分半纤维素降解导致。此外,纤维素在 280~380 °C 温度范围内也会发生剧烈的分解反应,主要是连接纤维素单元之间的糖苷键发生断裂,生成小分子糖类物质^[13],同时在该温度范围内部分中间产物也被热解,因此,在 350 °C 左右 4 种材料均产生热解高

峰。第三阶段(380~560 °C)失重量降低,该阶段主要是木质素分解^[19],该温度范围内也会发生固体残基的芳构反应^[14]。在第四阶段(560~800 °C),主要为矿物及无机物质的分解,包括碳酸盐、氢氧化物等,失重速率明显放缓^[20]。

根据 TG 曲线分析可知,在 150 °C 下 4 种物料主要为水分及小分子挥发性有机物的挥发,而超过 650 °C 后 4 种物料均处于炭化阶段^[14],这 2 个阶段的质量变化不大。热解反应主要在 150~650 °C 范围内进行,所以选取该温度范围的 TG 数据进行热解动力学分析。根据 KAS 和 FWO 方法拟合得到物料热解动力学曲线(图 1(c)~(f)),可以看出 KAS 及 FWO 方法计算得到拟合曲线呈现较强的线性关系。使用 KAS 和 FWO 方法分别计算 4 种物料的 E 和 R^2 ,具体数值见表 1,2 个模型得出的 E 值接近,表明 2 种计算方法具有可靠性^[21]。拟合相关系数(R^2)均大于 0.97,说明拟合线与实验值的拟合性能较好。

WN-Y、LW-Y、WN-Z 与 LW-Z 4 种物料的平均 E 值(以 KAS 为例)分别为 230.33、191.86、235.25 及 217.19 kJ/mol,瘤胃液发酵原料及沼渣热解所需的活化能均低于污泥发酵原料及沼渣。这是由于污泥中含有较多大分子有机物,其分解所需活化能高于瘤胃液中有有机质^[8]。此外,2 种接种物发酵沼渣热解需要的表观活化能均高于未经发酵原料,这主要是由于经厌氧发酵处理后,原料中易降解组分被分解,而木质素等化学结构复杂的物质富集,具有较高的热稳定性^[22]。WU 等^[23]

表 1 基于 KAS 和 FWO 方法计算物料热解 E 和 R^2 值

Table 1 Calculation of material pyrolysis E and R^2 values based on KAS and FWO methods

物料	α	模型				物料	α	模型			
		KAS		FWO				KAS		FWO	
		$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2			$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
WN-Y	0.1	188.06	0.999 5	187.19	0.999 5	WN-Z	0.1	215.90	0.998 1	213.54	0.998 2
	0.2	193.93	1.000 0	193.10	1.000 0		0.2	214.48	0.999 9	212.58	0.999 9
	0.3	196.12	1.000 0	195.42	1.000 0		0.3	224.36	0.999 7	222.28	0.999 7
	0.4	193.05	1.000 0	192.70	1.000 0		0.4	226.97	0.999 2	225.06	0.999 2
	0.5	189.40	1.000 0	189.40	1.000 0		0.5	215.45	0.999 0	214.38	0.999 0
	0.6	197.04	0.999 7	196.81	0.999 7		0.6	210.97	0.999 4	210.37	0.999 4
	0.7	231.87	0.999 5	230.14	0.999 5		0.7	250.11	0.994 8	247.95	0.995 2
	0.8	336.39	0.979 2	329.99	0.980 4		0.8	268.71	0.993 6	266.29	0.994 1
	0.9	347.08	0.994 8	341.28	0.995 1		0.9	290.34	0.998 6	287.77	0.998 7
平均	230.33	—	228.45	—	平均	235.25	—	233.36	—		

续表

物料	α	模型				物料	α	模型			
		KAS		FWO				KAS		FWO	
		$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2			$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
LW-Y	0.1	166.21	0.998 8	166.51	0.998 9	LW-Z	0.1	179.51	0.999 9	179.07	0.999 9
	0.2	180.02	0.998 9	179.98	0.999 0		0.2	193.56	0.997 5	192.80	0.997 7
	0.3	188.62	0.998 4	188.39	0.998 6		0.3	201.22	0.998 1	200.35	0.998 2
	0.4	188.91	0.999 4	188.89	0.999 4		0.4	201.11	0.999 7	200.48	0.999 7
	0.5	183.81	0.999 8	184.23	0.999 9		0.5	196.96	1.000 0	196.75	1.000 0
	0.6	181.49	0.999 9	182.18	0.999 9		0.6	207.71	0.999 6	207.20	0.999 6
	0.7	181.92	0.999 8	182.74	0.999 8		0.7	240.55	0.982 1	238.80	0.983 5
	0.8	192.10	0.998 2	192.60	0.998 4		0.8	251.40	0.982 7	249.77	0.984 1
	0.9	263.65	0.977 2	261.48	0.979 1		0.9	282.67	0.995 0	280.36	0.995 4
平均		191.86	—	191.89	—	平均		217.19	—	216.17	—

研究也表明木质素的活化能高于纤维素和半纤维素。

2.2 热解挥发性有机物分析

采用 PY-GC-MS 对原料及沼渣在 300、400、500 °C 温度下热解产生的挥发性产物进行分析。图 2 为 2 种沼渣在 300 °C 下的 PY-GC-MS 测试色谱图,可以看出随着时间的增加,长链物质及复杂的物质逐渐增多。

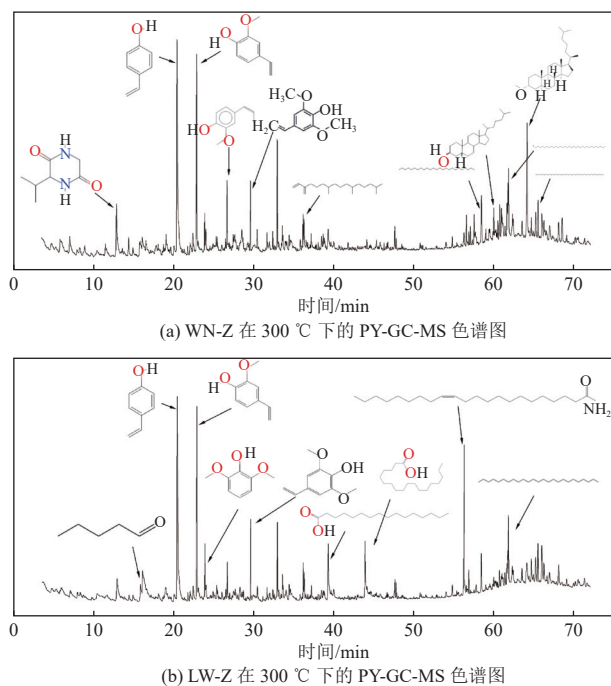


图 2 两种沼渣在 300 °C 下的 PY-GC-MS 色谱图

Fig. 2 PY-GC-MS test chromatograms of two types of sludge at 300 °C

热解后的挥发性物质按酸类、酯类、酚类、脂肪烃类、醇类、羰基化合物、含氮化合物可以分

成 7 类。图 3 为 4 种原料分别在 300、400、500 °C 3 个温度下热解 0.2 min 后各类有机物含量。在 4 个样品中,酚类相对含量最高,为 35%~50%,并且随着温度的升高,酚类化合物的相对含量基本呈升高趋势。酚类物质作为一种低沸点物质,主要由木质素中 $\beta-5$ 、 $\beta-O-4$ 和 $\beta-\beta$ 键的断裂产生^[24]。醇类相对含量为 5%~15%,并且随着温度的升高,醇类化合物的相对含量基本呈降低趋势。这与 ZHANG 等^[24] 玉米秸秆快速热解结果相似。羰基化合物在 2 种沼渣中的相对含量为 3%~15%,沼渣的羰基化合物相对含量比原料高 8%~23%。纤维素和半纤维素热解主要产生芳烃、环烷烃、呋喃化合物和酸、酮等线性羰基化合物^[25-26]。由此可见,厌氧发酵分解原料中纤维素,

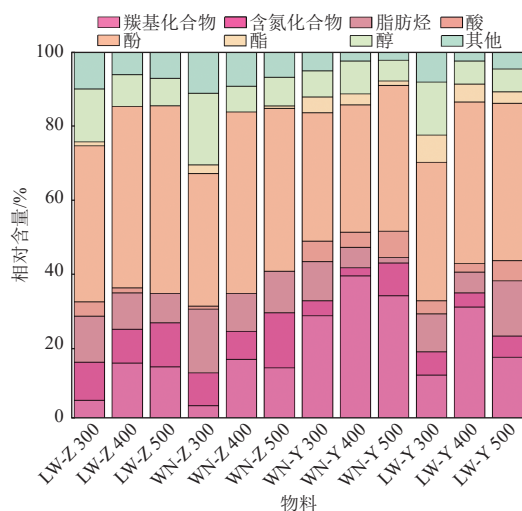


图 3 不同物质在不同温度下热解各物质含量

Fig. 3 Content of different substances during pyrolysis at different temperatures

导致沼渣热解产生的羰基化合物含量低。酸类物质相对含量在沼渣中呈现随温度升高而下降的趋势,在原料中呈现先上升后下降的趋势。这主要是因为 460 °C 时会因为脱羧反应引起 CO 释放^[20]。沼渣热解产物中含氮化合物的相对含量较原料高 5%~7%。4 个样品中酯类含量均较低,主要是亚油酸乙酯、2-丁烯-1-醇丙酸酯以及乙酸戊酯。

表 2 为 4 种原料热解主要挥发性物质组分(相对含量位于前 10)相对含量,在前 10 种挥发性物质中酚类占比最大,主要包括 4-乙炔基苯酚、2-甲氧基-4-乙炔基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、邻甲氧基苯酚(愈疮木酚)、4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚和

2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚。其中 4-乙炔基苯酚在所有样品中占 12.89%~21.47%,含量最高,4-乙炔基苯酚主要来源于木质素中对羟基苯基和甲氧基苯丙烷基(愈创木酰基和丁香基)亚基的分解^[27]。酚类与甲氧基的主要化合物为 2-甲氧基-4-乙炔基苯酚、邻甲氧基苯酚又称愈疮木酚、2,6-二甲氧基苯酚和 4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚。其中 2-甲氧基-4-乙炔基苯酚含量最高,占 6.44%~9.52%,其含量与温度的变化无明显变化趋势,2-甲氧基-4-乙炔基苯酚主要是木质素在支链裂纹阶段由脱水脱羧反应生成的^[28]。此外,产物中还检出糠醛和 1,2-环戊二酮,这主要是由纤维素热解产生^[29]。

表 2 LW-Y、LW-Z、WN-Y 以及 WN-Z 物料热解主要挥发性物质组分

Table 2 Main volatile component groups of pyrolysis materials LW-Y, LW-Z, WN-Y, and WN-Z

物质名称	组别											
	LW-Y			WN-Y			LW-Z			WN-Z		
	300	400	500	300	400	500	300	400	500	300	400	500
4-乙炔基苯酚	15.94	15.60	15.32	17.20	12.98	14.00	21.47	14.68	14.08	17.65	15.04	12.89
2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	8.63	7.37	7.77	7.19	6.44	7.98	9.52	7.80	7.80	8.62	7.93	7.19
2,6-二甲氧基苯酚	2.08	4.26	4.06	3.18	3.09	4.05	2.55	4.61	4.38	1.67	2.87	2.30
正戊醛	—	—	—	20.14	7.97	4.34	1.22	—	—	—	2.59	—
邻甲氧基苯酚(愈疮木酚)	1.69	4.26	5.09	0.89	2.85	3.54	—	3.92	6.37	—	3.02	2.41
4-丙基-2,6-二甲氧基苯酚	2.80	1.76	1.77	1.52	1.70	1.79	3.67	3.61	3.02	4.51	4.09	3.35
4-乙基-2,6-二甲氧基苯酚	2.57	2.57	1.58	1.75	1.70	1.99	3.87	2.66	2.71	2.86	2.39	2.00
糠醛	2.76	4.82	—	—	4.12	—	—	2.43	3.01	—	3.60	3.76
1,2-环戊二酮	—	3.94	4.24	—	4.18	3.10	—	1.42	1.92	—	2.41	1.53
2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚	0.94	1.39	1.45	0.96	0.88	1.08	1.69	2.18	2.24	2.69	3.05	2.41

注:—表示含量较低,未检出。

2.3 热解炭表征

为保证较高的生物炭产率,本文对 300 °C 条件下 WN-Y、LW-Y、WN-Z 与 LW-Z 4 种物料热解生物炭的基础特性进行分析(表 3)。

WN-Z-B 及 LW-Z-B 的产率显著高于 WN-Y-B 及 LW-Y-B,该结果与 TG 结果一致。WN-Z 热解产炭率较 WN-Y 高 22.16%,LW-Z 热解产炭率较 LW-Y 高 13.74%。在热解过程中,秸秆中的纤维素和半纤维素会吸热,脱水,产生 CO₂、H₂O、H₂、CH₄ 等气体,使生物炭的产率大幅降低^[30]。然而经过厌氧发酵的沼渣含有较为丰富的木质素,能够提高生物炭产率,较高的生物炭产量也使得沼渣生物炭拥有更高的经济性。

元素分析表明 4 种生物炭的主要元素都是 C,其含量在 35.50%~54.49%,总碳含量高于《生物炭》(NY/T 4159—2022)中对 II 级生物炭的要求(>30%)^[31],说明 4 种生物炭具有较高的农业应用潜力。厌氧发酵致使 WN-Z-B 及 LW-Z-B 中的 O 含量显著低于 WN-Y-B 及 LW-Y-B,这是原料中纤维素和木质素的协同作用会导致挥发物的二次缩聚,有利于形成含氧量较高的生物炭^[32]。相较于 WN-Y-B 及 LW-Y-B,WN-Z-B 及 LW-Z-B 中的 N 元素含量显著更高,更有利于其农业应用。

WN-Y-B、LW-Y-B、WN-Z-B 与 LW-Z-B 的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布如图 4 所示。4 种热解炭表现出相似的趋势,在低压区(0.0~0.1)

表3 WN-Y、LW-Y、WN-Z与LW-Z生物炭(300℃)产率、元素组成及表面特性

Table 3 Yield, element composition and surface characteristics of biochar from WN-Y, LW-Y, WN-Z, and LW-Z (300℃)

特性	WN-Y-B	WN-Z-B	LW-Y-B	LW-Z-B
产率/%	46.38±0.62	68.54±0.23	48.27±0.49	62.01±0.04
w _C /%	54.49±0.10	35.50±0.10	54.37±0.10	41.76±0.10
w _H /%	2.79±0.01	2.44±0.01	4.03±0.01	2.59±0.01
w _O /%	15.36±0.10	5.28±0.10	27.08±0.10	5.88±0.10
w _N /%	2.36±0.10	3.06±0.10	2.99±0.10	3.11±0.10
w _S /%	0.83±0.10	0.86±0.10	1.20±0.10	0.55±0.10
灰分/%	24.17±0.05	52.87±0.25	10.33±0.01	46.11±0.03
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	8.10	11.10	4.73	8.04
孔隙率/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.015 1	0.041 5	0.008 9	0.024 0
平均孔径/Å	74.47	149.52	75.06	119.49

至中压区(0.3~0.8)吸附曲线平缓上升。当分压比大于0.8后, WN-Z-B与LW-Z-B吸附量明显增

加,直至相对饱和;而WN-Y-B与LW-Y-B直至分压比大于0.9后,吸附量才明显增加,直至相对饱和。根据低压段曲线偏向x轴可以证明,4种炭的吸附作用力相对较弱,在中压端氮气吸附力也相对较小,说明4种炭中均含有介孔和微孔^[33]。同时根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)对吸附-脱附等温线的分类,4种热解炭的N₂吸附-脱附等温线均为IV等温吸脱附曲线,属于H4型回滞环。IV型等温线表现出滞后环,意味着存在大量介孔^[34],WN-Z-B及LW-Z-B(图4(b)和4(d))中的介孔数量大于WN-Y-B及LW-Y-B(图4(a)和4(c)),这可能得益于生物降解形成的初级孔洞在热解过程中的扩展。就最大氮气吸附量而言,WN-Z-B(26.82 cm³/g)与LW-Z-B(15.53 cm³/g)的最大氮气吸附量均大于WN-Y-B(9.75 cm³/g)与LW-Y-B(5.74 cm³/g)。经WN-Z-B及LW-Z-B吸附量明显大于WN-Y-B及LW-Y-B,由此推断厌氧发酵处理能明显提升生物炭的比表面积。

通过BET及BJH法计算生物炭的比表面积、孔隙率以及平均孔径(表3),WN-Z-B、LW-Z-B均

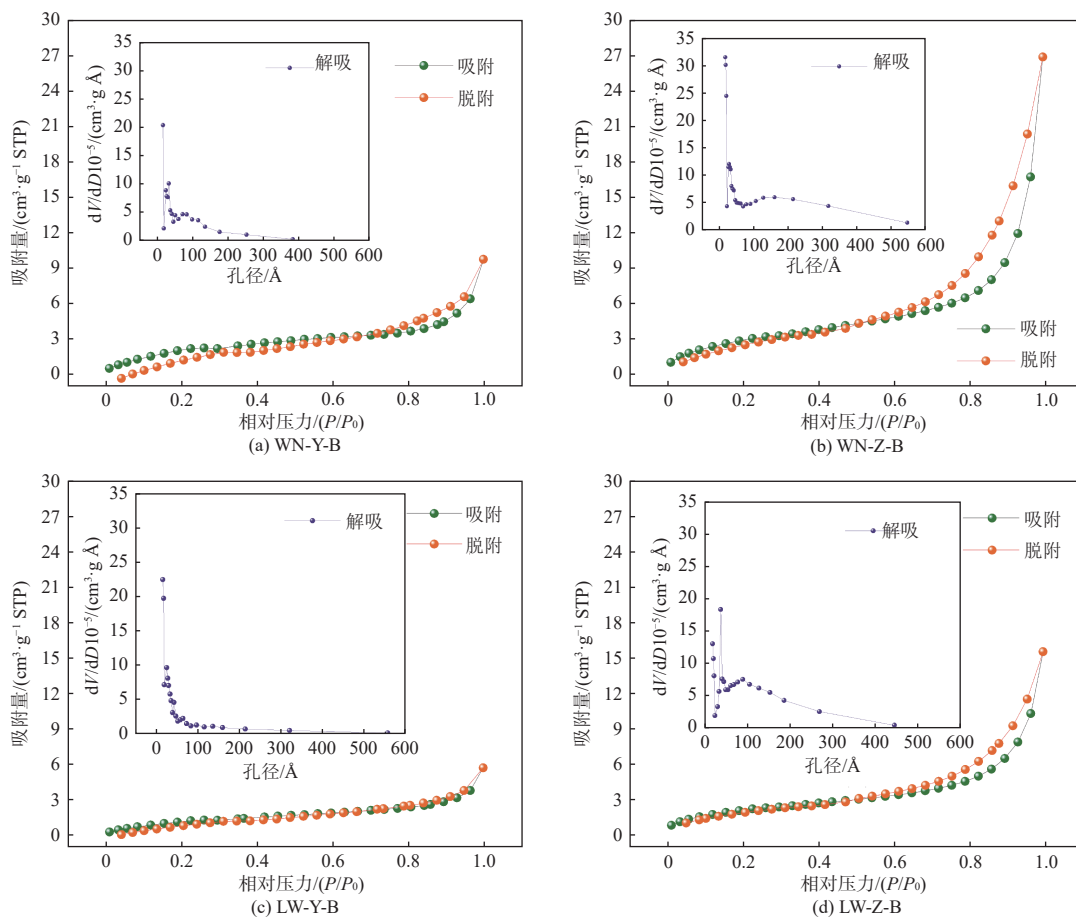


图4 生物炭的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 4 N₂ adsorption desorption isotherms and pore size distribution of biochar

高于 WN-Y-B、LW-Y-B。就比表面积而言, WN-Z-B 相较于 WN-Y-B 高 $3.00 \text{ m}^2/\text{g}$, LW-Z-B 相较于 LW-Y-B 高 $3.31 \text{ m}^2/\text{g}$, 其中 WN-Z-B 的比表面积在 4 种生物炭中最大, 为 $11.10 \text{ m}^2/\text{g}$, 这可能是污泥接种物中丰富的碱金属起到一定的催化作用。4 种生物炭的平均孔径在 $70\sim 150 \text{ \AA}$ 之间, 根据 IUPAC 对吸附剂的孔结构的划分^[35], 4 种生物炭的平均孔径在 $2\sim 50 \text{ nm}$ 之间, 属于介孔结构, 介孔结构对土壤中大分子污染物具有极强的吸附作用^[33]。图 5 为 4 种生物炭的 SEM 图像, 可以发现 WN-Y-B 及 LW-Y-B 的表面光滑, 略有破损, 结构更完整致密。然而从 WN-Z-B 及 LW-Z-B 的 SEM 图像中可以观察到粗糙度和多孔结构大幅增加, 与 BET 的结果一致。这大概率是由于秸秆中的半纤维素在发酵过程中被水解成可溶性物质, 导致反应后产生气孔^[36]。具有高比表面积和发达微孔结构的生物炭能够改善土壤的水结合性能^[37], 经过厌氧发酵的沼渣制成的生物炭表现出更高的炭肥应用潜力。

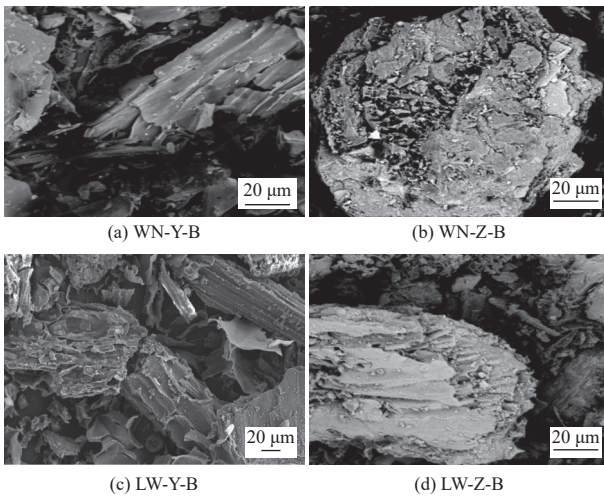


图 5 生物炭的扫描电子显微镜图像

Fig. 5 Scanning electron microscopy images of biochar

图 6 为 4 种生物炭的 FTIR 图, 生物炭表面官能团峰主要出现在 $1\ 300\sim 1\ 400$ 、 $1\ 500\sim 1\ 750$ 、 $2\ 800\sim 3\ 000$ 和 $3\ 300\sim 3\ 600 \text{ cm}^{-1}$ 处。其中 $3\ 300\sim 3\ 600 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰主要来源于生物炭表面—OH 拉伸振动^[38]。 $2\ 800\sim 3\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 出现的峰归因于脂肪族碳氢化合物中 C—H 键拉伸^[39]。根据文献可以将 $1\ 500\sim 1\ 750 \text{ cm}^{-1}$ 的峰认为是 2 种峰的重合, 在 $1\ 600 \text{ cm}^{-1}$ 出现木质素中芳香环的 C=C 键拉伸导致的峰^[40], 厌氧发酵导致原料中木质素减少, 所以在 WN-Z-B 以及 LW-Z-B 中峰面积较低。 $1\ 700$

cm^{-1} 出现的峰主要是由酮、羧酸酯和酸酐等官能团 C=O 键拉伸产生^[41], 酮、羧酸酯和酸酐等物质可作为植物的营养物质, 有助于植物的生长和发育^[42]。在 $1\ 400 \text{ cm}^{-1}$ 左右出现的峰通常是脂肪族 CH_3 变形导致的^[43]。

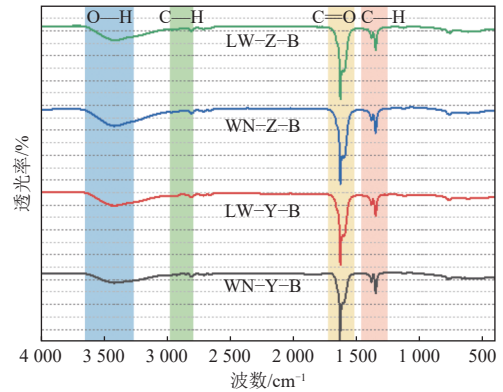


图 6 4 种生物炭的傅里叶变换红外光谱

Fig. 6 Fourier transform infrared spectroscopy of four biochars

XPS 可以用于分析热解炭的组成以及成键构型。图 7 为 4 种生物炭 C 1s 的高分辨率 XPS 图谱, 4 种生物炭在 284、285 和 288 eV 均存在 3 个峰, 分别为 C—C、C—O 以及 C=O 键^[44], 这与 FTIR 分析的结果一致。通过峰面积可以得出, C—C 键 (58.46%~75.85%) 相对含量最高, 其次为 C—O 键 (18.60%~39.26%)、C=O 键 (2.28%~5.49%)。通过峰面积的变化可以发现, 相较于 WN-Y-B 及 LW-Y-B, WN-Z-B 及 LW-Z-B 中的 C—C 键相对含量下降, C—O 键相对含量上升, C=O 键相对含量有所波动但是差异不大, 这可以归因于纤维素的存在限制了木质素中酚类化合物的形成, 并促进了木质素的芳构化^[45]。

N 元素结合能范围为 $396\sim 404 \text{ eV}$, 为了探究 4 种生物炭中的 N 元素的成键构型, 对该段谱图进行拟合。图 8 为 4 种生物炭 N 1s 的高分辨率 XPS 图谱, 4 种生物炭存在 3 个峰, 分别在 398 eV 左右(吡啶-N)、 400 eV 左右(吡咯-N)和 401 eV 左右(石墨-N)^[46]。4 种生物炭中吡咯-N (36%~68%) 相对含量最高, LW-Z-B 中的吡咯-N 显著高于 LW-Y-B, 说明瘤胃液发酵也更有利于吡咯-N 形成。研究表明吡咯-N 有利于提高生物炭的电化学活性, 它能够更有效地吸附和释放离子, 增加土壤中的阳离子交换容量, 促进土壤微生物活性, 有助于提高养分的利用效率^[47]。同时微生物将生物炭中有机氮转化为无机氮, 为微生物生长提供氮源^[48]。石墨-N 是影响生物炭吸附能力最大的因素^[49]。

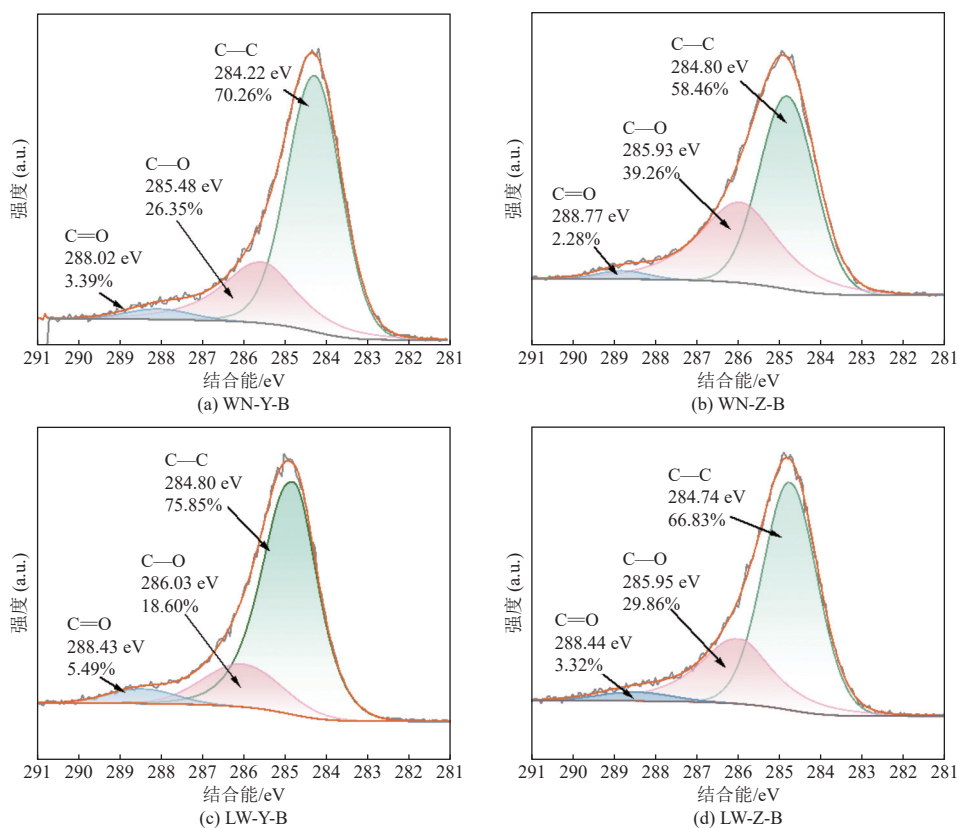


图7 4种生物炭C 1s的XPS拟合谱图

Fig. 7 XPS fitting spectra of four types of biochar C 1s

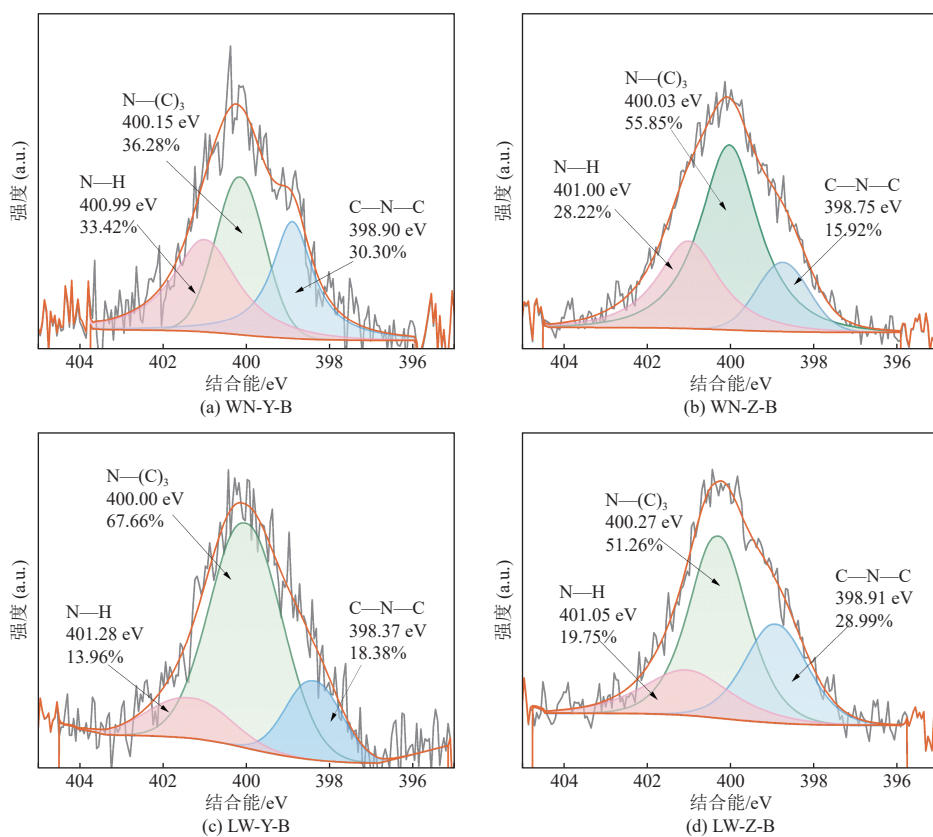


图8 4种生物炭N 1s的XPS拟合谱图

Fig. 8 XPS fitting spectra of four types of biochar N 1s

吡啶-N 的碱性可以表现出优异的催化活性^[49]。

3 结 论

本文分别使用污泥和瘤胃液作为接种物进行厌氧发酵,对2种厌氧沼渣热解过程及其产物性质进行分析,得出以下主要结论:沼渣热解所需的表观活化能高于未经发酵的原料,沼渣具有更高的热稳定性;相较于瘤胃液发酵沼渣,污泥发酵沼渣热解所需的活化能更高;热解挥发性物质中酚类相对含量较高(35%~50%),且随着温度的升高其比例呈升高趋势,沼渣热解产物中含氮化合物的相对含量较原料高5%~7%;经过厌氧发酵的沼渣热解炭表面粗糙度和多孔结构大幅增加,比表面积和孔隙率均高于原料热解炭,WN-Z-B的比表面积和孔隙率均高于LW-Z-B。同时,沼渣炭中的养分元素含量相对较高,瘤胃液发酵炭中吡咯-N相对含量较高,有望提高其在土壤改良及炭肥利用方面应用的可行性。本研究为不同接种物发酵沼渣的资源化利用提供了基础数据,同时,为木质纤维类废弃物发酵沼渣资源化利用提供了参考。

参考文献 (References) :

- [1] CHEN Ming, ZHAO Jing, XIA Liming. Enzymatic hydrolysis of maize straw polysaccharides for the production of reducing sugars[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71(3): 411-415.
- [2] FANG Yanru, WU Yi, XIE Guanghui. Crop residue utilizations and potential for bioethanol production in China[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 113: 109288.
- [3] 陈汝利. 玉米秸秆还田存在的问题及对策 [J]. *现代农业科技*, 2020(9): 190+192.
- [4] DUTTA S, HE Mingjing, XIONG Xinni, et al. Sustainable management and recycling of food waste anaerobic digestate: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 341: 125915.
- [5] ALBURQUERQUE J A, DE LA FUENTE C, BERNAL M P. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2012, 160: 15-22.
- [6] YAN Miao, TIAN Hailin, SONG Shuang, et al. Effects of digestate-encapsulated biochar on plant growth, soil microbiome and nitrogen leaching[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 334: 117481.
- [7] VIAENE J, PEIREN N, VANDAMME D, et al. Application of biochar to anaerobic digestion versus digestate: Effects on N emissions and C stability[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 915: 170124.
- [8] CHEN Weiwei, BIAN Sen, ZHOU Xin, et al. Effect of the inoculum from different substrates on anaerobic digestion performance of corn stover and the microbial mechanisms analysis[J]. *Fuel*, 2024, 366: 131302.
- [9] NAKAGAME S. The influence of lignin on the enzymatic hydrolysis of pretreated biomass substrates[D]. Vancouver: University of British Columbia, 2011: 9-10.
- [10] 穆兰, 徐凤莲, 程占军, 等. 瘤胃微生物厌氧消化降解木质纤维素废弃物技术研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(5): 78-91.
MU Lan, XU Fenglian, CHENG Zhanjun, et al. Research progress on the anaerobic digestion and degradation of lignocellulosic waste by rumen microorganisms[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(5): 78-91.
- [11] GAI Chao, DONG Yuping, ZHANG Tonghui. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 127: 298-305.
- [12] KARAEVA J V, TIMOFEEVA S S, ISLAMOVA S I, et al. Pyrolysis kinetics of new bioenergy feedstock from anaerobic digestate of agro-waste by thermogravimetric analysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107850.
- [13] YANG Haiping, YAN Rong, CHEN Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12-13): 1781-1788.
- [14] WU Wenzhu, ZHANG Rui, WANG Zhi, et al. Catalytic pyrolysis of biogas residues with incineration bottom ash by TG-MS: Kinetics analysis and biochar stability[J]. *Fuel*, 2022, 322: 124253.
- [15] SKODRAS G, GRAMMELIS P, BASINAS P, et al. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(11): 3791-3799.
- [16] DEMIRBAS A. Pyrolysis mechanisms of biomass materials[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2009, 31(13): 1186-1193.
- [17] DEBI M R, WICHERT B A, LIESEGANG A. Anaerobic fermentation of rice bran with rumen liquor for reducing their fiber components to use as chicken feed[J]. *Heliyon*, 2022, 8(4): e09275.
- [18] 王芳, 张德俐, 高子翔, 等. 玉米秸秆及其发酵沼渣热解动力学研究 [J]. *农业机械学报*, 2018, 49(1): 296-304.
WANG Fang, ZHANG Deli, GAO Zixiang, et al. Kinetics of pyrolysis of cornstover and its fermentation residue[J]. *Journal of Agricultural Machinery*, 2018, 49(1): 296-304.
- [19] FURUTANI Y, KUDO S, HAYASHI J I, et al. Predicting molecular composition of primary product derived from fast pyrolysis of lignin with semi-detailed kinetic model[J]. *Fuel*, 2018, 212: 515-522.
- [20] WU Yan, YU Yue, ZHU Ailing, et al. Effect of different digestate biochars as promoters *via* sludge anaerobic digestion on subsequent pyrolysis products: Focusing on the nitrogen, sulfur, and chlorine releasing characteristics[J]. *Renewable Energy*, 2024, 226: 120366.
- [21] YAMAN E, ÖZBAY N. Effect of different pre-treatment techniques on thermogravimetric characteristics and kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 111: 101419.
- [22] RUBIN E M. Genomics of cellulosic biofuels[J]. *Nature*, 2008, 454(7206): 841-845.
- [23] WU Yuting, GUI Qilin, ZHANG Han, et al. Effect of

- biomass components' interaction on the pyrolysis reaction kinetics and small-molecule product release characteristics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 173: 106039.
- [24] ZHANG Xiuxia, LIU Xinming, XIAO Meihua, et al. Insight into the pyrolysis behavior of corn straw through TG-FTIR, Py-GC/MS experiments and ReaxFF MD simulations[J]. *Fuel*, 2024, 372: 132036.
- [25] MISHRA R K, LU Qiang, MOHANTY K. Thermal behaviour, kinetics and fast pyrolysis of *Cynodon dactylon* grass using Py-GC/MS and Py-FTIR analyser[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 150: 104887.
- [26] PIAZZA V, DA SILVA R B J, FRASSOLDATI A, et al. Detailed speciation of biomass pyrolysis products with a novel TGA-based methodology: The case-study of cellulose[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 178: 106413.
- [27] ANCA COUCE A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 41-79.
- [28] YANG Haiping, GONG Meng, CHEN Wei, et al. Lignin pyrolysis under NH₃ atmosphere for 4-vinylphenol product: An experimental and theoretical study[J]. *Fuel*, 2021, 297: 120776.
- [29] DUAN Junrui, HU Haowei, JI Jie. Pyrolysis mechanism of β-D-glucopyranose as a model compound of cellulose: A joint experimental and theoretical investigation[J]. *Energy*, 2023, 282: 128245.
- [30] SUN Junna, HE Fuhong, PAN Yinghua, et al. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types[J]. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science*, 2017, 67(1): 12-22.
- [31] NYT 4159—2022, 生物炭[S].
- [32] CEN Kehui, ZHUANG Xiaozhuang, GAN Ziyu, et al. Biomass pyrolysis polygeneration with bio-oil recycling: Co-pyrolysis of heavy bio-oil and pine wood leached with light bio-oil for product upgradation[J]. *Fuel*, 2023, 335: 127057.
- [33] 张竞文. 厌氧处理玉米秸秆生物炭吸附特性研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2022: 27-28.
ZHANG Jingwen. Adsorption characteristics of biochar from corn stalk treated by anaerobic treatment[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2022: 27-28.
- [34] AHMED W, MEHMOOD S, MAHMOOD M, et al. Adsorption of Pb(II) from wastewater using a red mud modified rice-straw biochar: Influencing factors and reusability[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 326: 121405.
- [35] LIN Tianchi, MENG Fanbin, ZHANG Min, et al. Effects of different low temperature pretreatments on properties of corn stover biochar for precursors of sulfonated solid acid catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 357: 127342.
- [36] PAN Xiaohui, ZHANG Yun, HE Chao, et al. Enhancement of anaerobic fermentation with corn straw by pig bone-derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 829: 154326.
- [37] KÄTTERER T, ROOBROECK D, ANDRÉN O, et al. Biochar addition persistently increased soil fertility and yields in maize-soybean rotations over 10 years in sub-humid regions of Kenya[J]. *Field Crops Research*, 2019, 235: 18-26.
- [38] WU Liying, LI Zhuoyu, CHENG Pingtong, et al. Efficient activation of peracetic acid by mixed sludge derived biochar: Critical role of persistent free radicals[J]. *Water Research*, 2022, 223: 119013.
- [39] PASUMARTHI R, SAWARGAONKAR G, KALE S, et al. Innovative bio-pyrolytic method for efficient biochar production from maize and pigeonpea stalks and their characterization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 448: 141573.
- [40] CHIA C H, GONG Bin, JOSEPH S D, et al. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2012, 62: 248-257.
- [41] JIN Hongyu, HE Zhangwei, REN Yongxiang, et al. Revealing the roles of biochar derived from iron-rich fermented sludge residue in anaerobic digestion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148376.
- [42] VILLADA E, VELASQUEZ M, GÓMEZ A M, et al. Combining anaerobic digestion slurry and different biochars to develop a biochar-based slow-release NPK fertilizer[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 927: 171982.
- [43] ÖZÇİMEN D, ERSOY MERİÇBOYU A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials[J]. *Renewable Energy*, 2010, 35(6): 1319-1324.
- [44] SU Xu, WANG Xuanming, GE Ziyi, et al. KOH-activated biochar and chitosan composites for efficient adsorption of industrial dye pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150387.
- [45] LI Xiaoran, CEN Kehui, WANG Liangcai, et al. Co-pyrolysis of cellulose and lignin: Effects of pyrolysis temperature, residence time, and lignin percentage on the properties of biochar using response surface methodology[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 219: 119071.
- [46] YANG Jiaxun, YU Hailong, ZHEN Feng, et al. An integrated electrode material based on corn straw cellulose biochar with three-dimensional network porous structure for boosting electrochemical performance of lithium batteries[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 268: 131569.
- [47] AHMAD S, LIU Linan, ZHANG Shicheng, et al. Nitrogen-doped biochar (N-doped BC) and iron/nitrogen Co-doped biochar (Fe/N Co-doped BC) for removal of refractory organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 446: 130727.
- [48] YAN Bo, LAN Tian, LYU Yang, et al. Enhancing simultaneous nitrogen and phosphorus availability through biochar addition during Chinese medicinal herbal residues composting: Synergism of microbes and humus[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 930: 172515.
- [49] WAHAD UZ ZAMAN M, DATTATRAY PHULE A, ELKAE S, et al. Excellent adsorption and catalytic oxidation of toluene facilitated by metal-free nitrogen-doped mesoporous biochar[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128378.