



刘菊莲,纪立东,司海丽,等.不同炭化温度对葡萄枝条炭特性的影响[J].黑龙江农业科学,2022(9):85-89.

不同炭化温度对葡萄枝条炭特性的影响

刘菊莲,纪立东,司海丽,刘 敏,勉有明

(宁夏农林科学院 农业资源与环境研究所,宁夏 银川 750002)

摘要:为探索适宜于农业应用的葡萄枝条炭生产条件,将葡萄枝条挤压造粒后分别置于 300、450、600 和 750 ℃ 及 1 h 炭化条件下的碳化炉中缺氧炭化,测定炭化后葡萄枝条颗粒的出炭率、理化特性和元素组成,比较分析不同炭化温度条件对葡萄枝条生物炭特性和元素组成的影响,并评价其农用作用。结果表明,(1)随着炭化温度的升高其出炭率逐渐下降并趋于稳定,当温度超过 600 ℃ 时其出炭率小于 30%,出炭率的高低受温度影响较大;(2)随着炭化温度的升高其孔隙度、pH 和 EC 值均有不同程度地升高,当温度超过 450 ℃ 以后,孔隙度增加明显,pH 达到 8.29 并持续上升,电导率和灰分升高明显;(3)随着炭化温度的升高其有机碳含量和全氮含量逐渐下降,全磷和全钾含量逐渐上升,总养分逐渐增加且趋于稳定。钙、镁含量随着温度的升高先增加后降低,当温度达到 450 ℃ 时钙、镁含量最高,说明相对较低的温度条件更有利于钙、镁含量的积累。说明在炭化温度相对较低的条件下生产的生物炭农用作用性质较优,即葡萄枝条在 450 ℃ 炭化 1 h 生成的葡萄枝条炭最适宜农业生产。

关键词:炭化温度;葡萄枝条炭;出炭率;物理性质;养分

生物炭是生物质在缺氧或者无氧的条件下,经炭化后得到的高度芳香化的难溶高碳物质,是农业废弃物资源化综合利用的重要产物。生物炭具有较高的热稳定性、较大的比表面积和多孔性能^[1-3],可作为优良的土壤改良剂。中国目前生物质炭资源丰富,据统计每年的生物质资源达 50 亿 t。对生物质进行炭化处理,能够有效解决生物质的可再生利用问题。目前,生物炭在土壤应用和环境科学方面的研究成为热点^[4-7]。研究表明,生物炭在土壤中的应用不仅可提高土壤的透气性和肥力,而且能有效钝化土壤重金属,同时还能提高土壤的固碳作用、减少土壤碳排放^[8-13]。

宁夏作为中国酿酒葡萄的主产区,在生产过程中产生了大量的农业废弃物,参照 2020 年统计年鉴,宁夏冬季葡萄枝条修剪量巨大,仅贺兰山东麓产区每年产生 22.57 万 t 废弃枝条,全国每年产生 466.2 万 t 葡萄修剪枝条,每年有近 1/3 的葡萄枝条被焚烧或者废弃,资源利用率低。秦蓓等^[14]针对葡萄枝条生物炭的研究为解决这一问题提供了新的路径,目前国内外对葡萄枝条生物

炭特性的相关研究较少。因此本研究以贺兰山东麓冬剪酿酒葡萄枝条为研究对象,在缺氧条件下通过设置不同炭化温度进行枝条热裂解形成生物炭,比较不同温度下生物炭的物理性质和元素组成,并对其农用作用性质进行评估,以期宁夏农林废弃物的高效合理利用,以及葡萄枝条生物炭在农业生产、土壤修复等方面的推广应用提供理论基础和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为宁夏荧光生物科技有限公司中试的葡萄枝条颗粒,具体组成成分详见表 1。

试验设备为鹤壁市华通分析仪器有限公司购置的小试碳化炉(型号为 HHL-1)。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 本试验于 2021 年 8—10 月在宁夏顺宝现代农业股份有限公司开展,采用 100% 葡萄枝条粉制备的颗粒,炭化时间均为 1 h,分别设置 300、450、600 和 750 ℃ 的炭化温度(T1~T4 处理)制备葡萄枝条炭。炭化结束后取出,冷却后称量,2 次重复,具体试验设计见表 2。

1.2.2 测定项目及方法 出炭率为葡萄枝条在缺氧条件下裂解的葡萄枝条炭占原枝条质量的比例,采用称量法进行测定;有机质质量分数采用重铬酸钾-氧化法测定;全氮采用全自动凯氏定氮仪测定;全磷采用 H₂SO₄-H₂O₂ 消煮,钼锑抗比色法测定;全钾采用火焰光度法测定。

收稿日期:2022-06-13

基金项目:宁夏农业高质量发展和生态保护科技创新示范项目(NGSB-2021-11-07)。

第一作者:刘菊莲(1982—),女,硕士,农艺师,从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail:64216203@qq.com。

通信作者:纪立东(1980—),男,博士研究生,副研究员,从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail:jili521010@163.com。

pH 和电导率:经过炭水比为 1:5 的水浸提后分别采用防水型笔式 pH 计和防水型笔式电导率仪测定;灰分采用灼烧法测定;挥发分采用烘干法进行测定;孔径度采用电镜扫描仪测定;钙、镁含量采用

EDTA 滴定法测定。
1.2.3 数据分析 采用 Excel 2019 和 DPS 6.50 对试验数据进行统计分析,并采用单因素试验分析法对数据进行显著性比较。

表 1 葡萄枝条的组分含量

pH	全氮/(g·kg ⁻¹)	全磷/(g·kg ⁻¹)	全钾/(g·kg ⁻¹)	有机质/(g·kg ⁻¹)	钙/(g·kg ⁻¹)	镁/(g·kg ⁻¹)	铁/(g·kg ⁻¹)
6.51	6.50	0.92	6.00	882.00	6349.00	1401.00	208.00

2 结果与分析

2.1 不同炭化温度对葡萄枝条出炭率的影响

如图 1 所示,在炭化 1 h 条件下,随着温度的升高,出炭率越来越低,其中以 T1 处理最高,为 55%;T4 处理最低,为 24%;T3 和 T4 差异不显著,说明温度超过 600 ℃,对出炭率的影响不大,葡萄枝条已完全炭化。

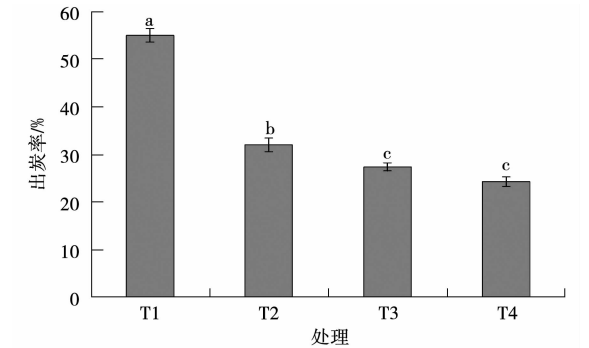


图 1 不同炭化温度对葡萄枝条出炭率的影响

2.2 不同炭化温度对葡萄枝条炭物理性质的影响

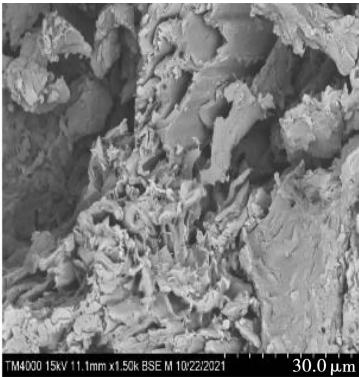
2.2.1 孔径度 随着温度的升高,各处理的孔径度越来越密集,越来越发达,即 T1<T2<T3<T4,其中 T1 处理最差,T4 处理最密集(图 2)。说明温度对孔径度的影响较大,随着温度的升高,挥发性物质挥发量越来越多,扩孔程度越来越大,孔径度越来越发达,尤其在 450 ℃ 以后表现较为明显。根据相关文献,孔径大小决定比表面积,孔径度越大,比表面积越大,对土壤污染物能起到吸附、固定以及催化降解的作用,有利于土壤微生物的繁殖^[15]。

2.2.2 pH 和 EC 值 由图 3A 可以看出,在相同炭化时间下,葡萄枝条在不同炭化温度的 pH 均大于 7.0,且随着炭化温度的升高 pH 呈现增长趋势,其中 T1 处理的 pH 最低,为 7.35,其次是 T2 处理,pH 为 8.29。说明炭化温度对 pH 的影响较大,热裂解温度越高,葡萄枝条炭的 pH 越高,这可能是因为热解过程会产生大量的灰分,其

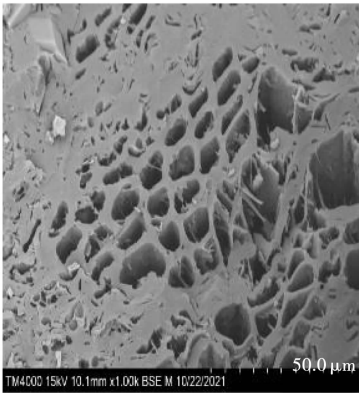
中的矿质元素溶于水后呈碱性所致。
由图 3B 可以看出,各个处理的 EC 值表现为 T1<T2<T3<T4,在相同炭化时间下,随着温度的升高 EC 值呈现明显升高趋势,其中 T4 电导率值最高,达到 7.45 mS·cm⁻¹。T1 最低,为 1.45 mS·cm⁻¹,说明高温对葡萄枝条炭可溶性盐的积累影响较大,尤其是 450 ℃ 以后表现尤为突出。
2.2.3 挥发分和灰分 挥发分和灰分是反映生物炭的重要指标。由图 4A 可以看出,各个处理的挥发分存在着显著性差异,随着温度的升高挥发分逐渐降低,其中 T1 处理的挥发分最高,为 59.49%,T4 处理的挥发分最低,为 5.06%。由图 4B 可以看出,葡萄枝条炭随着温度的升高其灰分不断上升,其中 T1 处理的灰分最低,为 4.16%;T4 处理的灰分最高,达到 10.25%。挥发分越高,灰分越低,二者呈反比,说明温度对灰分的影响较大。而根据相关研究,富营养灰分具有改善土壤质量的潜力^[16]。

2.3 不同炭化温度对葡萄枝条炭中各元素含量的影响

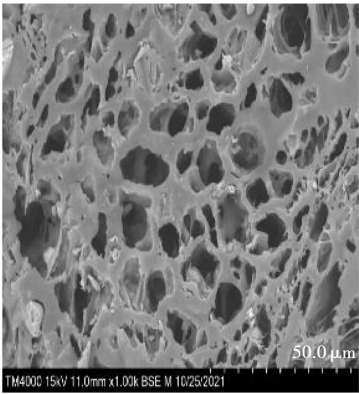
由表 2 可以看出,各处理有机碳含量表现为 T1<T2<T3<T4,随着温度的升高,各处理有机碳含量呈下降趋势,其中 T1 处理有机碳含量最高,达到 38.00%;T4 有机碳含量最低,仅为 8.99%,说明低温有利于有机碳质量分数的积累。
从不同处理全氮、全磷、全钾的对比情况看,温度对各处理的影响程度较大,随着温度的升高,全氮含量逐渐降低,这主要是因为高温影响下,氮容易挥发的缘故。而全磷和全钾含量随着温度的升高逐渐升高,说明高温有利于磷和钾的积累,而低温可防止氮的损失。从总养分情况来看,除 T3 和 T4 无明显差异外,其他各处理之间存在显著性差异。说明随着温度的升高有利于养分的积累,当温度超过 600 ℃ 后,养分积累基本趋于稳定。



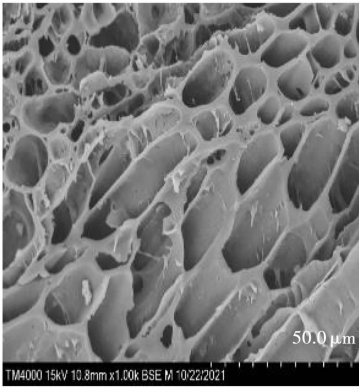
T1处理 (300 °C)



T2处理 (450 °C)



T3处理 (600 °C)



T4处理 (750 °C)

图 2 电镜扫描仪下各处理孔径度扫描结果

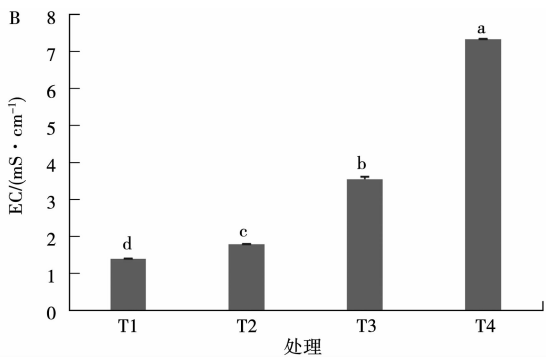
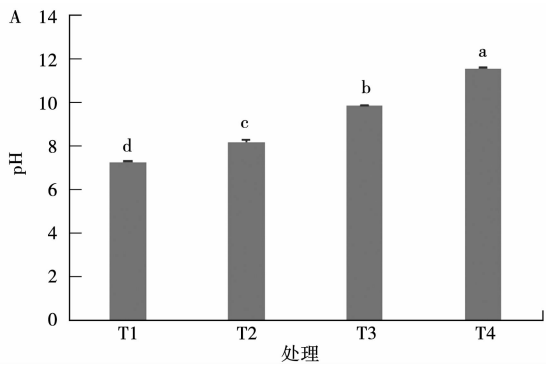


图 3 不同炭化温度对葡萄枝条炭 pH(A) 和 EC(B)的影响

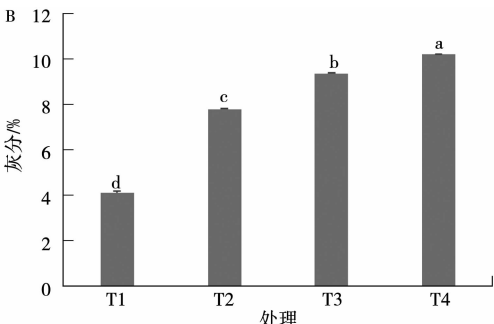
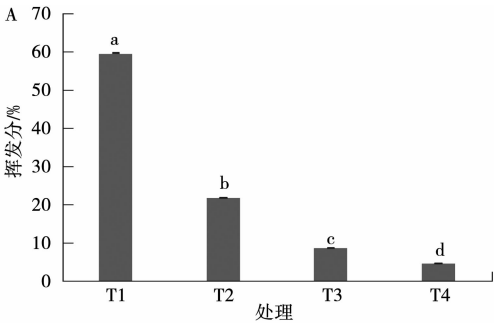


图 4 不同炭化温度对葡萄枝条炭挥发分(A) 和灰分(B)的影响

由表 2 可以看出,葡萄枝条炭中的钙含量以 T2 处理最高,且显著高于 T1 和 T3,T1 处理最低;镁含量以 T2 处理最高,且显著高于其他处理,T4 处理最低。整体来看,随着温度的升高钙、

镁含量先升后降,当温度达到 450 ℃以后,钙、镁含量开始下降,说明低温有利于生物炭中钙、镁含

量的积累,从而利于土壤修复和在农业生产中应用。

表 2 不同炭化温度对葡萄枝条炭中各元素含量的影响

处理	有机碳/%	全氮/%	全磷/%	全钾/%	总养分/%	钙/(g·kg ⁻¹)	镁/(g·kg ⁻¹)
T1	38.00±1.01 a	1.55±0.03 a	1.07±0.02 c	0.82±0.03 d	3.44±0.00 c	6.80±0.00 c	1.70±0.00 b
T2	29.51±0.80 b	1.43±0.02 b	1.46±0.04 b	1.59±0.01 c	4.48±0.03 b	12.40±0.20 a	2.50±0.05 a
T3	11.09±0.03 c	1.27±0.04 c	1.60±0.04 a	1.88±0.02 b	4.75±0.06 a	11.60±0.10 b	1.70±0.00 b
T4	8.99±1.02 c	1.21±0.01 d	1.64±0.02 a	1.93±0.01 a	4.78±0.04 a	12.20±0.10 ab	1.45±0.05 c

3 讨论

3.1 不同炭化温度对葡萄枝条出发率的影响

秦蓓等^[14]将葡萄枝条在不同温度下炭化,发现在 300 ℃、2 h 条件下葡萄枝条的出发率较高。而本试验中采用木质化程度较高的葡萄枝条,在 300 ℃、1 h 条件下炭化后出发率最高。随着温度的升高,出发率降低并趋于稳定,这主要是因为高温条件下葡萄枝条的有机物质在无氧条件被分解为气体、水分、焦油和更小分子质量的物质进而挥发损失。

3.2 不同炭化温度对葡萄枝条炭物理性质的影响

本试验中葡萄枝条生物炭的物理性质主要以孔径度、pH、电导率和灰分为主。其中,随着温度的升高,孔径大小有着不同程度的升高,孔径大小决定比表面积,孔径度越大,比表面积越大,对土壤污染物能起到吸附、固定以及催化降解的作用,有利于土壤微生物的繁殖^[15]。Wang 等^[16]通过试验将油菜、玉米、花生等作物秸秆在不同温度下热解成生物炭后其 pH 呈碱性,本试验不同炭化温度处理 pH 均大于 7.0,且随着温度的升高 pH 也会相应升高,说明,pH 呈碱性主要是因为其碳酸盐成分的积累,碳酸盐质量分数越高,pH 越高。电导率和 pH 有着相同的变化趋势,随着炭化温度的升高电导率也在增加,生物炭中电导率的高低主要受溶质中盐质量分数的影响,温度越高,残留的无机盐物质也越多,尤其是钾、钠等易溶于水的碳酸盐。而灰分和挥发分呈反比,温度越高,挥发分减少,灰分不断上升,富营养灰分改善土壤质量的潜力也越大^[16]。

3.3 不同炭化温度对葡萄枝条炭中各元素含量的影响

本试验中,葡萄枝条炭的有机碳质量分数随着炭化温度的升高而降低,这与 Gheoghe 等^[17]的研究结果一致,有机碳升高是因为较高的炭化温度会

使有机物质大量而急速地分解,还有一部分分子量相对较小的有机物质转化为焦油的形式而损失。葡萄枝条炭中的全量养分质量分数均表现为随着炭化温度的上升而升高,钙、镁质量分数随着炭化温度的升高而相对富集^[18],这是因为生物炭随着炭化温度的升高,pH 升高,形成了更多的钙、镁磷酸盐和钾盐,钙、镁磷酸盐难溶于水,从而使生物炭中的全磷、全钾质量分数和钙、镁质量分数增加。

4 结论

本研究结果表明,随着炭化温度的升高葡萄枝条出发率逐渐下降并趋于稳定,当温度超过 600 ℃其出发率小于 30%,出发率的高低受温度影响较大。随着炭化温度的升高其孔径度、pH 和 EC 值均在不同程度地升高,当温度超过 450 ℃以后,孔径度增加,pH>7.0 且各处理均呈碱性,电导率也在不断上升,灰分随着温度的升高而升高。随着炭化温度的升高其有机碳含量和全氮含量逐渐下降,全磷和全钾含量逐渐上升,总养分逐渐增加且趋于稳定。钙、镁含量随着温度的升高先增加后降低,当温度达到 450 ℃时钙、镁含量最高,说明相对较低的温度条件更利于钙、镁含量的积累。

综上得出,在考虑葡萄枝条炭制备成本的前提下,炭化 1 h,相对较低的炭化温度(450 ℃)制备的生物炭更有利于农业利用,尤其是在宁夏地区综合性质较差的土壤上,具体实际应用中还应考虑土壤性质等因素,为生物炭的高效应用奠定基础。

参考文献:

[1] 陈再明,陈宝梁,周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报,2013,33(1): 9-19.

[2] 杜佳姚. 纳帕海高原湿地生物炭的制备及理化性质研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.

[3] 范行军. 气溶胶中类腐殖质的分离定量、化学表征和来源分析研究[D]. 广州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所),2015.

- [4] STEINER C, MELEAR N, HARRIS K, et al. Biochar as bulking agent for poultry litter composting [J]. Carbon Management, 2011, 2(3): 227-230.
- [5] 柳华贵, 方建军, 金陵, 等. 茄尼醇转化高产辅酶 Q10 菌株的分离鉴定与发酵条件的研究[J]. 微生物学报, 2008, 48(2): 157-163.
- [6] 郑悦. 生物炭与秸秆还田对盐碱地水稻土壤理化形状及产量的影响[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2015.
- [7] 张芙蓉, 赵丽娜, 张瑞, 等. 生物炭对盐渍化土壤改良及甜瓜生长的影响[J]. 上海农业学报, 2015, 31(1): 54-58.
- [8] 陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 等. 改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果[J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1842-1848.
- [9] 李冉, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2304-2311.
- [10] 胡红青, 黄益宗, 黄巧云, 等. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1676-1685.
- [11] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3562-3574.
- [12] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. 农业工程学报, 2016, 32(15): 204-212.
- [13] LEHMANN J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447(7141): 143-144.
- [14] 秦蓓, 徐万里, 姚红宇, 等. 炭化温度和时间对葡萄枝条炭和棉秆炭特性的影响[J]. 西北农业学报, 2017, 26(11): 1672-1680.
- [15] KHORRAM M S, ZHANG Q, LIN D L, et al. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 44: 269-279.
- [16] WANG T, CAMPS-ARBESTAIN M, HEDLEY M. The fate of phosphorus of ash-rich biochars in a soil-plant system[J]. Plant and Soil, 2014, 375(1): 61-74.
- [17] GHEORGHE C, MARCULESCU C, BADEA A. et al. Effect of pyrolysis conditions on bio-char production from biomass [C]//Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conf. on Renewable energy sources. University of La Laguna, Tenerife, Canary Islands Spain, 2009: 239-241.
- [18] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向[J]. 土壤, 2011, 43(6): 875-861.

Effects of Different Carbonization Temperatures on Characteristics of Grape Branch Charcoal

LIU Ju-lian, LI Li-dong, SI Hai-li, LIU Min, MIAN You-ming

(Institute of Agricultural Resources and Environment, Ningxia Academy of Agricultural Sciences, Yinchuan 750002, China)

Abstract: In order to explore the carbon production conditions of grape branches suitable for agricultural application, grape branches were extruded and granulated at 300, 450, 600, 750 °C and 1 hour after carbonization under hypoxic carbonization furnace, and the carbon yield, physical and chemical properties and elemental composition of grape branch particles after carbonization were determined. The biochar characteristics and elemental composition of grape branches under different carbonization temperatures were analyzed and their agricultural properties were evaluated. The results showed that, (1) With the increase of carbonization temperature, the carbon yield gradually decreased and tended to be stable. When the temperature exceeded 600 °C, the carbon yield was less than 30%, and the carbon yield was greatly affected by temperature. (2) With the increase of the carbonization temperature, the pore size, pH and EC values were increased in varying degrees, when the temperature was more than 450 °C, the pore size increases significantly, the pH reached 8.29 and continued to rise, conductivity and ash increased significantly with the increase of temperature. (3) With the increase of carbonization temperature, the contents of organic carbon and total nitrogen gradually decreased, while the contents of total phosphorus and total potassium gradually increased, and the total nutrients gradually increased and tended to be stable. The content of calcium and magnesium increased first and then decreased with the increase of temperature. When the temperature reached 450 °C, the content of calcium and magnesium was the highest, indicating that the relatively low temperature condition was more conducive to the accumulation of calcium and magnesium content. It can be seen that the biochar produced under the condition of relatively low carbonization temperature has better agricultural properties, that is the grape branch charcoal from, grape branches carbonized at 450 °C for 1 h is the most suitable for agricultural production.

Keywords: carbonization temperature; grape branch charcoal; the carbon rate; physical properties; nutrition