田仁强, 谢胜禹, 李春星, 等. 鸡粪与农林废弃物共热解对生物炭中残留重金属和抗生素的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11): 2619–2631. TIAN Ren-qiang, XIE Sheng-yu, LI Chun-xing, et al. Effect of co-pyrolysis of chicken manure and agricultural or forestry wastes on residual heavy metals and antibiotics in biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11): 2619–2631.

鸡粪与农林废弃物共热解对生物炭中 残留重金属和抗生素的影响

田仁强1,2, 谢胜禹1,2, 李春星1, 曹志洪3, 余广炜1, 汪 印1*

(1.中国科学院城市环境研究所,中国科学院城市污染物转化重点实验室,福建 厦门 361021; 2.中国科学院大学,北京 100049; 3.中国科学院南京土壤研究所,南京 210008)

摘 要:为了消减畜禽粪污资源化利用过程中面临的重金属和抗生素污染风险,利用不同农林废弃物(竹屑、木屑、米糠和稻壳)在600℃下共热解的方式对鸡粪进行安全处置。结果表明:鸡粪与农林废弃物共热解所得生物炭的产率、灰分和挥发分降低,N和S的含量减少,固定碳、C和H的含量增加;随着农林废弃物添加比例的升高,共热解所得生物炭的pH、电导率和阳离子交换量降低。鸡粪与竹屑、木屑、米糠和稻壳共热解可以显著降低生物炭中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb(除鸡粪木屑炭中的As和Pb之外)的含量,其中Cu和Zn的下降最为显著;鸡粪与竹屑共热解可以促进As向残渣态转化,鸡粪木屑炭中Ni和Cd的生物可利用态比例降低,鸡粪米糠炭中Cu和鸡粪稻壳炭中Zn的残渣态比例升高;共热解所得的生物炭中所有重金属的浸出浓度都远低于标准USEPA 1993的浓度限值,不会产生浸出毒性;鸡粪与农林废弃物共热解的中试试验结果与实验室结果相似。中试共热解所得的生物炭中4种典型抗生素泰乐菌素(TYL)、四环素(TC)、磺胺嘧啶(SDZ)和磺胺甲恶唑(SMX)的去除率均达到了100%。

关键词:鸡粪;农林废弃物;热解;重金属固化;抗生素分解

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)11-2619-13 doi:10.11654/jaes.2019-0308

Effect of co-pyrolysis of chicken manure and agricultural or forestry wastes on residual heavy metals and antibiotics in biochar

TIAN Ren-qiang^{1,2}, XIE Sheng-yu^{1,2}, LI Chun-xing¹, CAO Zhi-hong³, YU Guang-wei¹, WANG Yin^{1*}

(1.CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: To reduce the risk of heavy metals and antibiotics pollution in the process of resource utilization of livestock feces, chicken manure, and agricultural or forestry wastes (bamboo chips, sawdust, chaff, and rice husk) were co-pyrolyzed at 600 °C for the safe disposal of chicken manure. The results showed the co-pyrolysis of chicken manure and agricultural or forestry wastes could reduce the biochar yield, ash content, and volatile matter; the content of N and S decreased, and the content of fixed carbon, C, and H increased. The pH, electrical conductance, and cation exchange capacity of biochar obtained by co-pyrolysis decreased with the increase in the proportion of agricultural or forestry wastes. Co-pyrolysis of chicken manure with bamboo sawdust, sawdust, chaff, and rice husk could significantly reduce the total

收稿日期:2019-03-21 录用日期:2019-07-04

作者简介:田仁强(1991—),男,贵州铜仁人,硕士研究生,从事固体废弃物资源化利用研究。E-mail;rqtian@iue.ac.cn

^{*}通信作者:汪 印 E-mail:yinwang@iue.ac.cn

基金项目:美丽中国生态文明建设科技工程专项(XDA23030301);中日政府间国际科技创新合作重点项目(2016YFE0118000);天津市重点研发计划项目(16YFXTSF00420)

Project supported: The Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA23030301); The China-Japanese Research Cooperative Program (2016YFE0118000); The Scientific and Technological Major Special Project of Tianjin City (16YFXTSF00420)

2620 农业环境科学学报 第38卷第11期

concentration of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb (except As and Pb in biochar derived from co-pyrolysis of chicken manure and sawdust). Among them, the decrease in Cu and Zn was the most significant. Co-pyrolysis of chicken manure and bamboo chips could promote the transformation of As to the residual fraction. The proportion of bioavailable forms of Ni and Cd in biochar derived from co-pyrolysis of chicken manure and sawdust decreased. The residual fractions of Cu in chicken manure-chaff biochar and Zn in chicken manure-rice husk increased. The leaching concentrations of all heavy metals in all co-pyrolysis biochars were far below the concentration limit of USE-PA 1993, which indicated no leaching toxicity. The results of the pilot-scale test were similar to those of the laboratory-scale test. The removal rates of tylosin, tetracycline, sulfadiazine, and sulfamethoxazole in the pilot biochars were all 100%.

Keywords; chicken manure; agricultural or forestry wastes; pyrolysis; heavy metals immobilization; antibiotics decomposition

畜禽养殖业的规模化发展导致了大量的畜禽粪污产生。据统计,我国自2015起每年产生的畜禽粪污均超过38亿t,而综合利用率至2017年仅为60%左右^[1]。由于缺乏有效治理和不合理利用,含有大量病原微生物、抗生素及重金属的畜禽粪污已经成为主要的环境污染源之一^[2-3]。特别是抗生素,其进入动物体内后,代谢率很低,大约30%~90%的抗生素会以原药或代谢物的形式进入动物尿液和粪便^[4]。畜禽粪污的减量化、无害化处理和资源化利用对生态环境的改善具有非常重要的战略意义。

目前,畜禽粪污的处理主要有堆肥、厌氧发酵等 方法,但这些方法仍存在产物中残留重金属对土壤和 农产品的二次污染现象以及抗生素去除不完全的问 题[5-6]。热解是近年来新发展的禽畜粪污安全处理方 式,其产生的焦油及热解可燃气可作为补充燃料,实 现热解过程的能量自给,而固相产物"生物炭"具有广 阔的应用潜力□。生物炭可以用来吸附水体或土壤 中的污染物;可以提高土壤团聚体直径、含水量和微 生物量,提高作物产量,极大降低农田温室气体排放 量;作为肥料缓释剂可以提高肥料的使用效率;还可 以将碳封存于土壤中,从而减少碳排放,有效减缓气 候变暖[8-12]。热解处理后,畜禽粪污的体积被显著降 低,病原微生物被完全消除,大多数重金属被沉淀或 络合在生物炭中門。禽畜粪污具有较高的含水率和 灰分,从2015年开始,本团队在浙江华腾牧业有限公 司开展了猪粪与农林废弃物共热解的示范生产,既解 决了猪粪含水率高的问题又增加了热值更高的辅料, 已成功运行三年。猪粪米糠生物炭的品质及生物炭 有机肥获得了长三角地区的欢迎和认可,CCTV7(农 业频道)于2017年3月8日播出生产现场,生物炭有 机肥得到了国环的有机认证,被列为可用于有机农场 的纯有机肥,是无重金属超标、无抗生素残留的优质 有机肥[13]。张子豪等[14]研究了猪粪与玉米芯共热解 对生物炭品质的影响,发现共热解生物炭与纯猪粪炭相比具有更低的灰分和pH,更高的比表面积和总孔隙率。Meng等[15]研究表明,添加稻秆可以显著降低猪粪生物炭中Cu和Zn的浓度,同时促进Cu和Zn的稳定态转化。

以往的研究主要集中在禽畜粪污(特别是猪粪) 热解处理对生物炭的理化性质和重金属钝化方面,而 对热解过程中抗生素的去除研究还很少涉及。因此, 本文从实验室小试到中试规模将鸡粪与不同农林废 弃物(竹屑、木屑、米糠和稻壳)进行共热解处理,探究 共热解所获生物炭的理化性质以及对鸡粪中重金属 形态变化和抗生素去除的影响,以期为畜禽粪污的安 全处理和生物炭的农业土地利用提供更全面的理论 与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

鸡粪取自福建省漳州市某养鸡场,竹屑、木屑、米 糠和稻壳取自福建省厦门市周边地区。原料经 105 ℃干燥后,鸡粪粉碎过100 目筛,竹屑、木屑、米糠 和稻壳粉碎过60目筛后保存备用,原料的基本性质 如表1所示。实验室热解时,称取40g样品,使用固 定床石英反应器进行无氧热解。热解升温速率 15 ℃·min⁻¹, 热解终温为600 ℃, 停留时间为45 min, 氮气流速为80 mL·min-1。热解完成后自然冷却至室 温,将固相产物保存于干燥器中备用。依据所添加农 林废弃物的种类和比例制备生物炭,各种共热解生物 炭记为CXY,其中C表示鸡粪,X表示添加的农林废 弃物种类(B:竹屑、S:木屑、C:米糠、R:稻壳),Y表示 农林废弃物的添加比例,例如鸡粪中添加10%的竹 屑共热解所得的生物炭记为CB10,添加30%的米糠 共热解所得的生物炭记为CC30;另外,纯鸡粪炭记为 C100,纯废弃物炭记为X100,如纯竹屑炭记为B100。

中试试验是在日处理能力为2.0 t的外热式热解 转炉装置中进行,转炉长6.0 m,热解管直径300 mm, 其示意图和外观图片如图1所示。中试试验生物炭 分别记为Pilot-CB85、Pilot-CS92、Pilot-CC85和Pilot-CR85。启动升温时,由燃烧火盆燃烧生物质颗粒给 外加热炉膛预热升温,当热电偶检测到炉膛温度达 600 ℃时,启动进料螺旋向热解内管连续供入鸡粪与 农林废弃物的混合料,物料在管内的停留时间约为 45 min, 生物炭产品从出料口连续流出并密封冷却。 产生的热解气回送至外加热炉膛完全燃烧,为热解提 供热量。稳定运行阶段,调控进料、辅助燃料、供风参 数使热解内管内的温度保持在600±50 ℃。燃烧尾气 经水洗降温、除尘后外排。

1.2 测定指标及方法

样品的工业分析参照《固体生物质燃料工业分析 方法》(GB/T 28731-2012)测定。热值由氧弹热量计 (XRY-1A+,上海)测定。pH值参照《木质活性炭试 验方法 pH 值的测定》(GB/T 12496.7—1999)进行测 量,测pH的溶液用电导率仪(Cond 3110 and Tetracon 325,Germany)测定电导率(EC)。生物炭的元素组成 用元素分析仪(Vario MAX, Germany)测定。生物炭

的氮气吸脱附曲线用化学吸附仪(Tristar 3000, USA) 测定,并通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计 算比表面积(SBET)。利用傅立叶红外光谱仪(iS10, USA)测量样品的表面官能团,干燥样品与KBr以1: 100的比例混合、研磨、压片后测试;用扫描电子显微 镜(SEM, S-4800, Japan)分析生物炭的微观形貌, SEM的工作电压为5kV,工作电流为10mA,样品在 检测前进行喷金处理。

重金属的总量:将0.10g样品加入混酸(HNO3: HClO₄: HF=5:5:2, V/V/V)体系,用石墨消解仪(GST 25-20, China)进行消解,消解液过滤定容后,用电感 耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500CX, USA)检测Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb的含量[16]。

重金属的形态:参照欧洲标准测试分析委员会提 供的BCR连续提取法,重金属的形态分为弱酸提取 态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态 (F4)。称取 0.50 g样品,用醋酸溶液(20 mL 0.11 mol· L-1)、氯化羟胺溶液(20 mL 0.5 mol·L-1)、双氧水(10 mL)和醋酸铵溶液(25 mL 1 mol·L⁻¹)进行逐级提取, 提取液经过离心、过滤、定容后用ICP-MS进行检测; 将逐级提取后的固相残渣干燥,经消解、过滤、定容后

表1 原料的基本性质

Table 1 Basic properties of the raw materials

原料 Materials	工业分析/%,干基 Proximate analysis/%,dry			热值/J·g ⁻¹ ,干基 Calorific value/	重金属浓度/mg·kg ⁻¹ ,干基 Concentrations of heavy metals/mg·kg ⁻¹ ,dry							
	Ash	VM	FC	$J \cdot g^{-1}$, dry	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
鸡粪	21.25	67.47	11.28	16 702	55.50	27.07	1 024.27	1 992.78	9.54	0.26	5.63	
竹屑	2.22	74.64	23.13	20 959	3.04	1.18	2.82	30.92	0.33	0.15	1.52	
木屑	1.99	83.72	14.29	19 257	13.02	1.07	9.23	28.83	5.54	0.13	20.43	
米糠	8.25	79.99	11.76	20 870	2.80	2.89	11.22	67.49	0.83	0.34	0.45	
稻壳	12.38	71.17	16.45	17 288	18.55	1.19	4.37	45.06	0.41	0.11	1.23	

注:Ash,灰分;VM,挥发分;FC,固定碳。下同。

Note: Ash, ash content: VM, volatile matter: FC, fixed carbon. The same below.

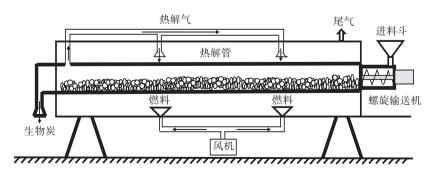




图1 中试规模的热解转炉示意图和设备照片

Figure 1 Schematic diagram of the pilot-scale pyrolysis rotary furnace and its picture

用ICP-MS测得重金属F4态的含量[16]。

重金属的浸出毒性:用毒性浸出试验(TCLP)对 生物炭中重金属的浸出毒性进行测量,即采用pH值 为2.88的乙酸溶液,液固比为20:1,在室温下振荡18 h后,离心、过滤和定容,用ICP-MS进行检测[17]。

阳离子交换量(CEC):采用氯化钡-硫酸交换法 测量[18]。具体步骤如下:称取1.0g(质量为Wo)样品放 入50 mL 离心管(质量为 W)中,加入20 mL 0.5 mol·L⁻¹ 氯化钡溶液,搅拌5 min,8000 r·min-1离心5 min,弃去 上清液,加入20 mL氯化钡溶液重复1次;加入20 mL 超纯水,搅拌1 min,离心弃去上清液,重复数次至无 氯离子.60 ℃烘干后离心管与样品总质量为G:加入 25 mL 0.1 mol·L-1硫酸溶液(滴定10 mL硫酸溶液所消 耗氢氧化钠溶液的体积为A)并振荡15 min,离心后 取10 mL上清液,加入10 mL超纯水和一滴酚酞指示 剂,用nmol·L⁻¹氢氧化钠溶液滴定至溶液转为红色并 数分钟不褪色,所用氢氧化钠溶液的体积为B。CEC (cmol·kg⁻¹)的计算公式为:

$$CEC = \frac{100n}{W_0} \left[2.5A - \frac{B(25 + G - W - W_0)}{10} \right]$$
 (1)

抗生素的热分解特性:抗生素的热失重用热重分 析仪(TG209F3, 耐驰)测量, 称取10 mg抗生素, 在60 mL·min⁻¹氮气吹扫和20 mL·min⁻¹氮气气氛下,以 15 ℃·min⁻¹的速率从室温升至900 ℃,恒温10 min 后 结束。

抗生素的检测:样品中的抗生素用固相萃取-超 高效液相色谱串联质谱法检测[19]。具体步骤为:将 6.45 g 柠檬酸、13.75 g Na₂HPO₄和 37.2 g Na₂EDTA・ 2H₂O溶于500 mL超纯水中得到EDTA-McIlvaine缓 冲液,将甲醇与乙腈按体积比3:2进行混合。在50 mL 离心管中分别称取干燥的鸡粪(0.5 g)和生物炭 (1.0 g),加入 100.0 μg·L⁻¹混合标准溶液 1 mL并放置 12 h, 使生物炭与标准溶液充分混合。放置 12 h 后加 人15 mL萃取剂(EDTA-McIlvaine缓冲液:甲醇和乙 腈混合液=1:1,V/V),避光处涡旋振荡1 min,超声处 理 15 min, 8000 r·min⁻¹ 离心 10 min。将上清液过滤 (0.45 μm)到棕色玻璃瓶中,用10 mL萃取剂再次萃 取,并重复两次。依次用10 mL甲醇、10 mL水活化 HLB(6 cc/500 g, waters)固相萃取柱,将3次萃取所得 的上清液用超纯水稀释至500 mL并缓慢通过 HLB 固 相萃取柱,用10 mL甲醇(含0.1%甲酸)进行洗脱,将 洗脱液氮吹至小于0.1 mL后用甲醇定容至1 mL,过 0.22 μm滤膜后用超高效液相色谱串联三重四极杆质 谱仪(ABI 6500, USA)检测目标抗生素的浓度。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的理化性质

生物炭的理化性质如表2所示。生物炭的产率、 灰分和挥发分随着农林废弃物添加比例的增加而降 低,固定碳含量呈相反的趋势。这是因为添加的农林 废弃物含有较高的纤维素、半纤维素和木质素等有机 物,热解时这些有机物发生裂解反应,大量挥发分被 析出,同时高温下脂肪族碳被分解并向更稳定的芳香 族碳转化,导致生物炭产率下降,残留在生物炭内的 挥发分减少,而固定碳升高[20]。从元素分析结果可 知,随着农林废弃物的添加,共热解所得生物炭中N 和S的含量减少,C和H的含量增加,O的含量大于 C100中的含量,但随着农林废弃物添加比例的升高 变化不明显。这是因为添加的农林废弃物富含有机 质,这些有机质在热解过程中除了生成小分子气相产 物外,还发生 C元素的缩合和石墨化反应,形成了碳 氧型碳链[21]。N和S含量降低可能是由于C元素的相 对增加所导致。共热解所得生物炭的灰分降低是因 为所添加的农林废弃物灰分比鸡粪少(表1),生物炭 产率降低所产生的无机盐富集作用小于低灰分农林 废弃物产生的稀释作用:生物炭的灰分降低,使其可 溶性盐的含量减少,EC降低,提高了生物炭的安全 性[22]。生物炭样品中pH最高的是鸡粪炭C100 (12.90),最低的是竹屑炭B100(10.15),都呈碱性,均 可作为酸性土壤的一种潜在改良剂[23]。共热解所得 生物炭的比表面积有的升高,如鸡粪稻壳炭;有的降 低,如鸡粪竹屑炭、鸡粪木屑炭和鸡粪米糠炭。

生物炭样品的傅立叶红外光谱如图2所示。基 于以前的研究,我们发现C100、CB70、CB90和B100 分别在3452、3124、2890、1590、1402、1460、1060、780 cm⁻¹处具有相似的吸收峰,这分别对应着ν(-OH)、 $\nu(-NH)_{\lambda}\nu(-OH)_{\lambda}\nu(-CH)_{\lambda}\nu(C=C)_{\lambda}\delta(-OH)_{\lambda}\delta(-CH)_{\lambda}$ ν (C-OH)和 δ (Ar-H)^[24-27]。与C100相比, 竹屑的添加 增加了 $\nu(C=C)$ 的吸收强度,说明鸡粪与竹屑共热解 所得生物炭中的 C=C 增多; 吸收峰 δ (-OH)、 δ (-CH)、 $\nu(C-OH)$ 和 $\delta(Ar-H)$ 的强度降低,说明竹屑的添加促 进了醇和烷烃的分解。生物炭中可以看到典型的含 碳结构官能团吸收峰,例如 2890 cm⁻¹处的 ν (-CH)、 1590 cm⁻¹ 处的 ν (C=C)和1060 cm⁻¹处的 ν (C-OH)[27]。 这些典型含碳官能团的存在说明生物炭中的碳主要 以碳氢型碳链和碳氧型碳链的形式存在[21]。

2.2 重金属的变化

2.2.1 重金属的总量变化

重金属污染是畜禽粪污资源化利用的关键限制因素之一,对热解过程中重金属的总量和存在形态变化进行研究是生物炭安全利用的重要组成部分。表3列出了生物炭样品中重金属的浓度,同时列出了《农用污泥污染物控制标准》(GB 4282—2018)中重金属的浓度限值作为本文讨论的参考值。

从表 3 所示的结果可以看出,鸡粪炭 C100 中,除 $Cu(1.379.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $Zn(3.902.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 超过了

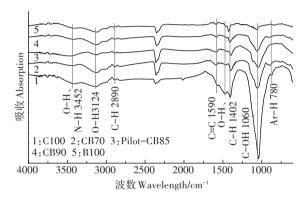


图 2 生物炭样品的红外光谱

Figure 2 The FTIR spectra of the biochar samples

各自的浓度限值之外,其他种类重金属的浓度都在浓度限值以内。这是由于饲料中Cu和Zn的浓度较高,未被吸收的Cu和Zn排入粪便,并经过热解进一步富集所导致[28-29]。

鸡粪中添加竹屑、木屑、米糠和稻壳,随着添加比 例从10%增至30%,鸡粪竹屑炭中Cu和Zn的浓度分 别从 1 262.97 mg·kg⁻¹和 3 324.87 mg·kg⁻¹降为 984.53 mg·kg⁻¹和2450.86 mg·kg⁻¹, Cr、Ni、Cd和Pb的浓度也 有不同程度的降低:鸡粪木屑炭中Cu和Zn的浓度分 别从 1 224.27 mg·kg⁻¹和 2 812.32 mg·kg⁻¹降到 1 043.72 mg·kg⁻¹和2623.39 mg·kg⁻¹, Cr、Ni和Cd的浓度也有 所降低,但As和Pb的浓度均有不同程度的升高;鸡 粪米糠炭和鸡粪稻壳炭中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb 的浓度都随米糠或稻壳添加比例的增加而降低。鸡 粪木屑炭中 As 和 Pb 随木屑添加比例的增加而升高, 是因为木屑中 As 和 Pb 的浓度较高,分别为 5.54 mg· kg⁻¹和 20.43 mg·kg⁻¹(见表 1),其中 As 的浓度小于鸡 粪(9.54 mg·kg⁻¹),但木屑的灰分少、有机质含量高, 热解过程中木屑的质量损失率大,这可能是As的浓 度增加的原因之一。对于Pb,其在木屑中的浓度大 于鸡粪中的(5.63 mg·kg-1),共热解过程中Pb富集在 生物炭中导致了其浓度的升高。与C100相比,鸡粪

表2 制备生物炭的主要技术指标

Table 2 Main technical indices of the produced biochar samples

样品	产率	工业分析 Proximate analysis/%				元素分析	Ultimate a	- "П	EC/	S_{BET} /		
Samples Yield/9	Yield/%	Ash	VM	FC	N	С	S	Н	0	- рН	$mS \cdot cm^{-1}$	$m^2 {\color{red} \bullet} g^{\scriptscriptstyle -1}$
C100	35.60	51.57	10.95	37.48	2.16	42.50	0.82	1.00	1.95	12.90	12.15	13.63
CB10	35.57	49.66	10.44	39.90	1.63	43.02	0.77	1.10	3.81	12.16	8.57	9.86
CB20	35.12	45.32	9.99	44.69	1.46	46.69	0.71	1.11	4.71	11.98	7.33	9.79
CB30	34.45	41.37	9.89	48.74	1.42	51.55	0.67	1.25	3.75	11.93	6.61	9.71
CB50	33.66	32.07	8.76	59.17	1.13	60.78	0.41	1.34	4.27	11.67	5.62	8.60
CB70	32.43	21.98	8.19	69.82	0.89	70.93	0.26	1.48	4.46	11.18	4.42	4.97
CB90	32.24	11.80	7.65	80.55	0.65	81.79	0.22	1.66	3.89	10.71	3.15	_
B100	30.97	6.30	7.86	85.84	0.47	86.15	0.14	1.72	5.23	10.15	1.91	_
CS10	35.07	50.24	10.28	39.49	1.61	41.59	1.01	1.13	4.43	12.10	7.79	10.91
CS20	34.04	45.94	9.45	44.61	1.58	45.81	0.90	1.18	4.59	11.93	6.62	10.76
CS30	33.39	40.56	9.36	50.08	1.55	50.13	0.88	1.30	5.58	11.66	5.56	10.65
CC10	34.84	50.79	10.90	38.32	1.99	41.14	0.94	1.12	4.03	11.66	7.18	10.09
CC20	33.09	49.58	10.47	39.94	1.83	42.72	0.86	1.13	3.88	11.60	6.84	9.80
CC30	32.87	47.04	9.80	43.16	1.78	44.97	0.74	1.18	4.29	11.46	5.94	7.25
CR10	35.39	51.18	10.59	38.23	1.48	41.37	0.81	1.09	4.08	11.93	7.32	13.21
CR20	35.32	48.85	10.00	41.15	1.47	43.34	0.73	1.10	4.52	11.46	5.62	14.21
CR30	35.30	46.65	9.27	44.08	1.37	46.09	0.65	1.11	4.13	11.30	5.03	15.92

注:O=100-(C+H+N+S+Ash)。下同。

Note: O=100-(C+H+N+S+Ash). The same below.

中农林废弃物的添加比例至30%时共热解所得的生物炭中Cu和Zn的浓度都大幅降低,但仍然超过了各自的浓度限值,而Cr、Ni、As、Cd和Pb的浓度低于参考标准的限值。随着鸡粪中竹屑添加比例的升高,鸡粪竹屑炭中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb的浓度进一步降低,CB70中Cu和Zn的浓度分别降至499.61 mg·kg⁻¹和1193.02 mg·kg⁻¹,已经降到浓度限值以内,CB90中Cu和Zn的浓度为353.95 mg·kg⁻¹和364.85 mg·kg⁻¹,而B100中Cu和Zn的浓度更低,为12.73 mg·kg⁻¹和64.00 mg·kg⁻¹。

共热解所得生物炭中重金属的浓度降低是因为 所添加的农林废弃物中相应重金属的含量较低,产生 了稀释作用^[30]。同样,共热解生物炭中个别重金属的 浓度随着农林废弃物添加比例增加而升高,是因为所 添加的物质中该重金属具有较高的浓度所致,所以在 本研究范围内应该选用竹屑、米糠和稻壳等各种重金 属含量都低的农林废弃物作为辅料。鸡粪与农林废 弃物共热解所得生物炭中大部分重金属的浓度随废 弃物添加比例的增加而降低,这有利于通过选择不同 农林废弃物和添加比例,控制生物炭中重金属的浓 度,从而实现无二次污染、安全利用的目标。

2.2.2 重金属的形态变化

重金属的生物可利用度和毒性主要与其化学形态有关,BCR连续提取法测定的重金属四种形态中,从F1态到F4态毒性依次降低,其中弱酸提取态(F1)和可还原态(F2)很容易被植物吸收,属于生物可利用态,可氧化态(F3)在长期使用中存在一定的风险,残渣态(F4)则属于相对稳定的重金属形态[16]。研究不同种类和比例的农林废弃物与鸡粪共热解对所得生物炭中重金属存在形态的影响,可指导实际的生物炭生产,对鸡粪的无害化处理和资源化利用具有重要的实际意义。

从图 3 所示的生物炭样品中不同重金属的形态 分布来看, 随着鸡粪中竹屑的添加比例从 10% 升至

表3 生物炭样品中重金属的浓度(包括中试生物炭样品)

Table 3 Total concentrations of heavy metals in biochar samples (including the pilot-scale biochar samples)

样品	重金属浓度 Concentrations of heavy metals/mg·kg ⁻¹										
Samples	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb				
C100	135.02±3.75	40.36±0.39	1 379.52±23.29	3 902.11±77.71	14.77±1.05	0.27±0.03	2.22±0.10				
CB10	131.77±5.01	38.15±2.39	1 262.97±16.15	3 324.87±48.64	13.53±1.68	0.22±0.01	2.18±0.05				
CB20	128.11±1.40	37.90±2.10	1 134.75±14.35	2 354.86±13.82	12.55±1.36	0.20±0.01	2.10±0.02				
CB30	114.05±4.00	36.64±0.78	984.53±5.77	2 450.86±12.64	11.56±1.02	0.17±0.01	2.01±0.01				
CB50	99.05±0.86	32.55±0.22	866.71±14.26	2 080.78±29.97	9.71±0.05	0.11±0.01	1.73±0.01				
CB70	70.86±0.23	22.97±0.12	499.61±22.44	1 193.02±18.14	6.73±0.03	0.08 ± 0.00	1.68±0.01				
Pilot-CB85	61.25±1.03	19.85±0.06	386.42±11.38	592.56±5.76	6.07±0.06	0.07 ± 0.00	0.97±0.00				
CB90	53.88±0.05	9.71±0.03	353.95±8.13	364.85±8.11	3.07±0.01	0.06 ± 0.00	0.80 ± 0.01				
B100	44.53±0.07	3.08±0.01	12.73±1.00	64.00±9.89	0.91±0.01	0.02 ± 0.00	0.72 ± 0.00				
CS10	120.21±5.12	36.96±2.47	1 224.27±14.50	2 812.32±48.54	15.85±1.25	0.25 ± 0.00	3.75±0.02				
CS20	112.80±2.57	35.21±1.21	1 147.17±21.08	2 712.40±33.12	17.56±1.03	0.19±0.00	6.77±0.05				
CS30	101.69±1.20	33.05±0.95	1 043.72±14.88	2 623.39±9.64	19.30±0.46	0.18 ± 0.00	12.68±0.51				
Pilot-CS92	24.42±1.46	5.65±0.03	324.16±8.41	590.97±9.46	15.14±1.20	0.19±0.00	24.13±1.02				
CC10	127.68±9.55	39.56±0.03	1 270.98±8.63	3 582.33±45.56	14.43±1.31	0.26±0.01	2.14±0.02				
CC20	124.37±4.48	37.62±0.05	1 181.14±11.64	3 377.94±30.02	14.35±0.10	0.19±0.01	1.79±0.02				
CC30	104.21±3.27	34.58±0.21	1 062.64±10.41	3 144.38±33.50	12.85±0.05	0.18 ± 0.00	1.45±0.01				
Pilot-CC85	21.39±0.05	21.54±0.48	249.10±4.21	758.60±10.07	2.43±0.01	0.08 ± 0.00	0.81±0.01				
CR10	138.04±0.56	38.97±0.19	1 259.22±7.79	3 515.49±24.65	14.65±0.03	0.21±0.00	0.17±0.00				
CR20	135.13±0.78	35.59±0.05	1 103.82±23.20	3 310.96±33.35	14.34±0.08	0.21±0.00	0.14±0.00				
CR30	135.09±1.51	29.87±0.03	967.59±9.93	2 911.77±19.02	14.02±0.10	0.15±0.00	0.13±0.00				
Pilot-CR85	27.37±1.31	34.38±1.89	382.10±9.12	685.63±10.45	3.14±0.54	0.19±0.00	0.13±0.00				
限值	500	100	800	1200	30	3	300				

注:限值来自《农用污泥污染物控制标准》(GB 4282-2018)。

Note: Limited value from Control Standards of Pollutants in Sludge for Agricultural Use (GB 4282-2018).

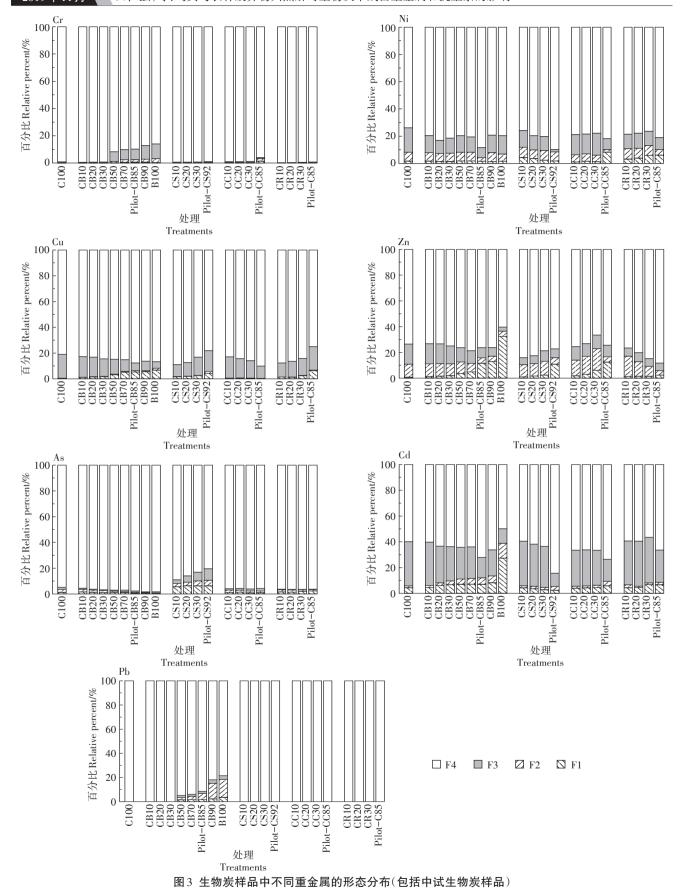


Figure 3 Speciation distributions of different heavy metals in biochar samples (including the pilot-scale biochar samples)

2626 农业环境科学学报 第38卷第11期

90%,鸡粪竹屑炭中As的残渣态比例升高,生物可利 用态(F1+F2)比例下降,说明鸡粪与竹屑共热解可以 促进鸡粪中的As向残渣态转化:鸡粪竹屑炭中Cu的 生物可利用态随竹屑添加比例的增加而升高,残渣态 比例增加,F3态显著降低;而Cr、Zn、Cd和Pb的生物 可利用态随竹屑添加比例的增加而升高,残渣态的比 例降低; Ni 的形态变化不明显。与纯竹屑炭 B100 相 比,鸡粪竹屑炭中Cr、Cu、Zn、Cd和Pb的生物可利用 态比例都降低, 这从另一个角度说明了鸡粪与竹屑共 热解比纯鸡粪或纯竹屑单独热解具有很大优势,即共 热解有利于减少所得生物炭中重金属的含量,降低竹 層中 Cr、Cu、Zn、Cd和Pb的生物可利用态比例。鸡粪 与木屑共热解,生物炭中Ni和Cd的生物可利用态比 例降低,但Cu、Zn和As的生物可利用态比例上升,残 渣态比例下降,Cr和Pb的变化不明显;鸡粪米糠炭中 Cu的残渣态比例升高,Zn的残渣态比例下降,生物 可利用态比例升高,其他种类重金属的形态变化不 明显;鸡粪稻壳炭中Zn的残渣态比例增加,生物可利用态比例下降,其他重金属的形态变化不明显。总体而言,鸡粪与竹屑、木屑、米糠和稻壳共热解对所得生物炭中重金属的形态分布虽然有不同作用,但影响不大。

2.2.3 重金属的浸出特性

为了进一步明确生物炭中不同重金属的环境毒性,采用TCLP方法对重金属的浸出毒性进行评估。从表4的结果可以看出,对于鸡粪竹屑炭,随着竹屑的添加比例从10%增加到90%,生物炭中Zn的浸出浓度逐渐升高,Cu和Ni的浸出浓度先升高后降低,Cr、As、Cd和Pb的浸出浓度变化不明显。鸡粪木屑炭中Cu、Zn和As的浸出浓度随木屑添加比例的增加而升高,鸡粪米糠炭中Cu和Zn的浸出浓度随米糠添加比例增加而升高,鸡粪稻壳炭中Ni、Cu和Zn的浸出浓度也随稻壳添加比例的增加而升高,其他重金属的浸出浓度变化不明显。与C100相比,共热解所得的

表4 不同生物炭样品中重金属的TCLP浸出浓度(包括中试生物炭样品)

Table 4 Leaching concentrations of different heavy metals in biochar samples for TCLP tests (including the pilot-scale biochar samples)

样品			重金属浓度Co	ncentrations of heav	vy metals/mg•L ⁻¹		
Samples	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
C100	< 0.01	< 0.01	0.02	0.03	0.01	< 0.01	ND
CB10	ND	0.01	0.05	0.03	< 0.01	< 0.01	ND
CB20	ND	0.01	0.05	0.03	< 0.01	< 0.01	ND
CB30	ND	0.01	0.09	0.04	< 0.01	< 0.01	ND
CB50	< 0.01	0.03	0.19	0.20	< 0.01	< 0.01	< 0.01
CB70	0.01	0.05	0.32	0.65	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Pilot-CB85	0.01	0.05	0.25	0.74	< 0.01	< 0.01	< 0.01
CB90	0.01	0.03	0.27	0.73	< 0.01	< 0.01	< 0.01
B100	< 0.01	0.01	0.03	0.75	< 0.01	< 0.01	< 0.01
CS10	ND	0.01	0.05	0.02	0.01	< 0.01	ND
CS20	ND	0.01	0.06	0.03	0.02	< 0.01	ND
CS30	ND	0.01	0.08	0.11	0.04	< 0.01	ND
Pilot-CS92	ND	< 0.01	0.92	0.45	0.01	< 0.01	ND
CC10	ND	0.01	0.01	0.02	0.01	< 0.01	ND
CC20	ND	0.01	0.02	0.07	0.01	< 0.01	ND
CC30	ND	0.01	0.02	0.18	< 0.01	< 0.01	ND
Pilot-CC85	ND	0.01	0.05	0.45	< 0.01	< 0.01	ND
CR10	ND	0.01	0.04	0.03	0.01	< 0.01	ND
CR20	ND	0.02	0.07	0.07	0.01	< 0.01	ND
CR30	ND	0.04	0.09	0.09	0.01	< 0.01	ND
Pilot-CC85	ND	0.03	0.12	0.19	0.01	< 0.01	ND
限值	5	5	_	5	5	1	5

注:限值源自《毒性特征浸出程序和特征危险废弃物》(USEPA,1993);ND,未检出。

Note: Limited value from Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Characteristic Hazardous Wastes (USEPA, 1993); ND, not detected.

生物炭中Ni、Cu和Zn的浸出浓度升高,这可能是由 干农林废弃物的添加增大了生物炭的孔结构,限制了 重金属在生物炭中的吸附和再稳定能力[31]。但是,鸡 粪与竹屑、木屑、米糠和稻壳共热解,所得生物炭中重 金属的浸出浓度都很低,变化幅度小,且远低于标准 限值,对环境的毒性低。

2.3 中试试验

2.3.1 中试生物炭的理化性质

中试所用的鸡粪和农林废弃物的基本参数见表 5。由表5可知,中试鸡粪的含水率为83.77%,而竹 屑、木屑、米糠和稻壳的含水率低于10%。由于鸡粪 的含水率较高,其单独热解时需要进行初步脱水,利 用低含水率的农林废弃物与鸡粪混合,可以避免脱水 环节而简化处理工艺,同时农林废弃物具有的高热值 可以为热解过程提供能量,减少外加能源的消耗[11]。

表 5 中试原料的基本性质

Table 5 The properties of the raw materials in the pilot-scale experiment

原料	工业分析 Proximate analysis/%								
Materials	含水率 Moisture content	Ash	VM	FC					
鸡粪	83.77	3.45	10.95	1.83					
竹屑	7.25	2.04	68.53	22.18					
木屑	6.90	1.83	76.86	14.41					
米糠	8.43	7.57	73.44	10.56					
稻壳	9.21	11.37	65.34	14.08					

由 2.2.1 和 2.2.2 节的试验结果可知, 当鸡粪中竹 屑的添加比例超过70%时,鸡粪竹屑炭中所有重金 属(特别是Cu和Zn)的含量低于《农用污泥污染物控 制标准》(GB 4282-2018)的浓度限值,且各种重金 属的稳定固化效果较好,浸出浓度低。由于相同添 加比例之下鸡粪木屑炭、鸡粪米糠炭和鸡粪稻壳炭 中Cu和Zn的浓度与鸡粪竹屑炭中Cu和Zn的浓度 变化趋势相同,所以中试试验时将农林废弃物的添 加比例定在70%以上。为了使混合料的含水率达到 中试设备正常运转的要求(40% 左右),将鸡粪与农 林废弃物进行均匀混合,然后用日处理2.0 t的外热 式热解转炉(图1)进行热解,中试热解的工艺参数 见表6。反应温度为600 ℃,反应时间为45 min,中试 装置连续生产出的生物炭的主要技术参数如表7所 示。

与实验室固定床石英反应器热解所得的生物炭 相比,中试生物炭 Pilot-CB85 的灰分和固定碳在 CB70与CB90之间,而挥发分、pH和EC略低于CB90, 与实验室结果相似,Pilot-CB85的表面官能团与实验 室结果相似(图2)。中试生物炭的元素分析结果也 与实验室结果相似。Pilot-CS92、Pilot-CC85和Pilot-CR85比实验室结果具有更低的灰分、pH和EC,这是 由于中试热解时木屑、米糠和稻壳的添加比例更高。 阳离子交换量CEC是样品中全部水解性酸和交换性 盐基(K+、Na+、Ca2+、Mg2+、NH4、H+、Al3+等)的总量,其大 小直接反映了样品的保肥、供肥性及缓冲能力[32]。中

表 6 中试热解工艺参数

Table 6 Technical parameters of the pilot-scale experiment

参数	鸡粪+竹屑	鸡粪+木屑	鸡粪+米糠	鸡粪+稻壳
Parameters	Chicken manure+Bamboo chips	Chicken manure+Sawdust	Chicken manure+Chaff	Chicken manure+Rice husk
鸡粪质量/kg	20.00	70.80	19.60	19.40
农林废弃物质量/kg	20.00	144.70	20.00	19.62
农林废弃物的比例/%,干基	85.11	92.14	85.09	85.09
混合料含水率/%	45.11	32.15	46.11	45.89
中试生物炭标记	Pilot-CB85	Pilot-CS92	Pilot-CC85	Pilot-CR85

表7 中试生物炭样品的主要技术指标

Table 7 Main technical indices of the pilot-scale biochar samples

样品	工业分析 Proximate analysis/%			元素分析 Ultimate analysis/%						EC/	CEC/	S _{BET} /
Samples	Ash	VM	FC	N	С	S	Н	0	рН	$mS \cdot cm^{-1}$	$mol \cdot kg^{-1}$	$m^2 \! \cdot \! g^{\scriptscriptstyle -1}$
Pilot-CB85	19.09	7.14	73.77	0.65	75.83	0.25	1.62	2.56	10.48	2.81	1.04	462.12
Pilot-CS92	10.78	8.56	80.66	0.81	81.51	0.43	1.74	4.74	10.44	1.14	1.44	576.79
Pilot-CC85	34.88	4.14	60.98	1.40	58.51	0.10	1.55	3.55	10.36	2.05	0.41	2.42
Pilot-CR85	36.55	6.11	57.34	0.56	60.40	0.13	1.24	1.12	10.56	2.41	0.97	274.56

试生物炭 Pilot-CS92的 CEC 达到 1.44 mol·kg⁻¹, CEC 最小的是 Pilot-CC85(0.41 mol·kg⁻¹), 具有较高 CEC 的中试生物炭可以作为土壤改良剂使用,同时,中试生物炭比表面积较高(除 Pilot-CC85 外),可以提高土壤的孔隙度,改善土壤环境^[33-34]。

鸡粪竹屑生物炭和中试生物炭样品的扫描电镜图如图4所示。与C100相比,CB70、CB90和B100的表面孔隙度较少,这和鸡粪与竹屑共热解所得生物炭比表面积比纯鸡粪炭小的结果一致。与实验室结果相比,中试生物炭Pilot-CB85、Pilot-CS92和Pilot-CR85的比表面积远大于小试生物炭,这可能是因为中试热解采用的是转炉,物料在里面一直搅动,具有更好的传热条件,使各部分热解更充分,而且中试热解过程中产生的水蒸汽进一步与生物炭反应,起到了一定的活化作用。从Pilot-CB85扫描电镜图也可以看出,其块状结构比小试热解所得的生物炭小,孔隙结构更加丰富。Pilot-CS92和Pilot-CR85的扫描电镜图与Pilot-CB85相似,也具有较高的比表面积。Pilot-CC85颗粒结构较大,颗粒表面较为致密,比表面积小。

2.3.2 中试生物炭中重金属的变化

中试生物炭中重金属的含量和浸出浓度见表3和表4。与C100相比,Pilot-CB85、Pilot-CC85和Pilot-CR85中所有重金属的浓度都降低,特别是Cu和Zn的浓度明显降低;Pilot-CS92中除As和Pb外,其他重金属的浓度都降低,这是因为木屑中As和Pb的含量较高,热解过程中产生了富集作用。由于鸡粪中

Cu和Zn的浓度较高,农林废弃物的添加产生的稀释作用明显,中试生物炭中Cu和Zn的含量大幅下降。但对于鸡粪中浓度较低的重金属,其共热解所得生物炭中的浓度受到添加废弃物的稀释作用与热解产生的富集作用共同影响,变化幅度较小。

中试生物炭中重金属的形态分布如图 3 所示。中试生物炭中 Cr、Cu、As 和 Pb 的形态分布与实验室结果相似,Ni 和 Cd 的残渣态比例升高,Zn(除 Pilot-CS92之外)残渣态比例也升高。与实验室结果相比,中试生物炭中 Ni、Cu 和 Zn 的浸出浓度有所增加,Pilot-CB85 的试验结果与实验室结果相似,Pilot-CS92、Pilot-CC85 和 Pilot-CR85 的结果与实验室结果的变化趋势相符,其他重金属的浸出浓度与实验室结果相似。中试生物炭中所有重金属的浸出浓度都在限值以内,不会产生浸出毒性。

2.3.3 中试生物炭中抗生素的去除

畜禽粪污中的抗生素污染越来越受到关注,传统的堆肥和厌氧发酵处理难以彻底去除抗生素的污染^[2,6]。为了探明热解对抗生素残留的影响,本研究对4种典型的兽用抗生素:泰乐菌素(TYL)、四环素(TC)、磺胺嘧啶(SDZ)和磺胺甲恶唑(SMX)进行了提取和分析。

纯鸡粪和中试热解所得的 Pilot-CS92 中 TYL、TC、SDZ 和 SMX 的加标回收率分别为 73.40%、101.96%、111.70%、43.64% 和 62.29%, 46.31%、76.66%、110.38%,说明此方法对样品中的4种抗生素具有较好的提取效果。用同样的方法对鸡粪和所有

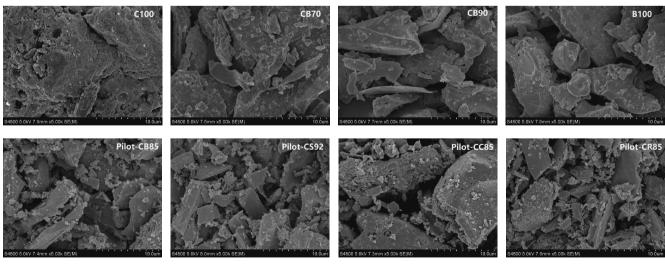


图 4 生物炭样品的电镜图

Figure 4 SEM pictures of the biochar samples

中试生物炭中的4种抗生素进行了提取和测量,结果 显示鸡粪中TYL、TC、SDZ和SMX的浓度分别为3.44、 3 181.13、3.71 μg·L⁻¹和 0.89 μg·L⁻¹, 而所有中试生物 炭中均未检出这4种抗生素,说明热解过程完全去除 了这4种抗生素,为了进一步明确这4种抗生素的热 分解行为,对其进行了热失重分析,4种抗生素的热 失重曲线(TG)和微分失重曲线(DTG)如图5所示。

在150℃之前,4种抗生素均未出现失重峰,说明 这些抗生素尚未发生分解。随着温度的升高,4种抗 生素在200~400 ℃之间都出现了最大失重峰, 这意味 着它们在此温度区间内发生了剧烈的热分解反应,生 成了气相产物,导致质量损失。温度升高到500℃左 右时,TYL的DTG曲线基本稳定,质量不再随着温度 的升高而减少;到600℃时,TC、SDZ和SMX虽然持续 微弱质量损失,但它们的DTG曲线已接近并稳定在 0%・℃-1。这说明在600℃时,4种抗生素的热分解残 余物已经具有很高的稳定性,热解已经去除了其较为 活泼的结构。抗生素热解残余物主要为含碳基团裂 解缩聚而形成的残碳,其主要元素组成为C与H,该 部分碳对环境已经没有危害性[35]。

结论

- (1)鸡粪与农林废弃物在600℃下共热解所得生 物炭的产率、灰分和挥发分降低,固定碳含量增加,与 纯鸡粪热解相比,共热解所得生物炭中N和S的含量 减少,C、H和O的含量增加,pH、EC、CEC和SBET随着 农林废弃物添加比例的升高而降低。
- (2) 随着竹屑、米糠和稻壳的添加, 共热解所得 生物炭中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd和Pb的含量降低, 当添加比例大于70%时,鸡粪竹屑牛物炭中所有 重金属的含量都低于《农用污泥污染物控制标准》 (GB 4282-2018)的浓度限值: 鸡粪木屑牛物炭中 Cr、Ni、Cu、Zn和Cd的浓度随木屑添加比例的升高而 降低,但As和Pb的浓度有所增加;鸡粪与竹屑、木 層、米糠和稻壳共热解对重金属存在形态的影响各有 不同,但影响不大;共热解所得的生物炭中Cr、Ni、 Cu、Zn、As、Cd和Pb的浸出浓度都远低于标准浓度限 值,不会产生浸出毒性。
- (3)鸡粪与农林废弃物共热解中试生物炭的理化 性质和重金属变化结果与实验室结果相似,中试共热

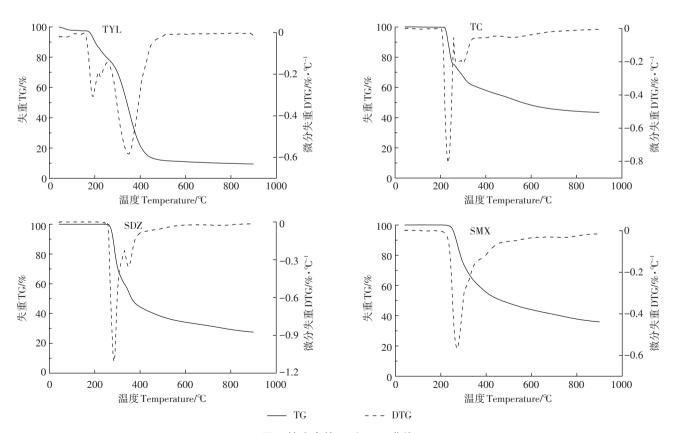


图 5 抗生素的TG和DTG曲线

Figure 5 TG and DTG curves of antibiotics

解所得生物炭中4种典型抗生素泰乐菌素(TYL)、四环素(TC)、磺胺嘧啶(SDZ)和磺胺甲恶唑(SMX)的去除率均达到了100%。

参考文献:

- [1] 赵馨馨, 杨 春, 韩 振. 我国畜禽粪污资源化利用模式研究进展 [J]. 黑龙江畜牧兽医, 2019(4):4-7.
 - ZHAO Xin-xin, YANG Chun, HAN Zhen. Research progress on the resource utilization mode of livestockand poultry feces waste in China[J]. *Heilongjiang Animal Science and Veterinary Medicine*, 2019(4):4-7.
- [2] Qiao M, Ying G G, Singer A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment[J]. *Environment International*, 2018, 110: 160-172.
- [3] Carthy G M, Lawlor P G, Coffey L, et al. An assessment of pathogen removal during composting of the separated solid fraction of pig manure
 [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(19):9059–9067.
- [4] Heuer H, Schmitt H, Smalla K. Antibiotic resistance gene spread due to manure application on agricultural fields[J]. Current Opinion in Microbiology, 2011, 14(3):236-243.
- [5] 赵 文,潘运舟,兰 天,等.海南商品有机肥中重金属和抗生素含量状况与分析[J]. 环境化学, 2017, 36(2):408-419.

 ZHAO Wen, PAN Yun-zhou, LAN Tian, et al. Analysis of heavy metalsand antibiotics content in Hainan commercial organic fertilizers[J].
- [6] Qian M, Wu H, Wang J, et al. Occurrence of trace elements and antibiotics in manure-based fertilizers from the Zhejiang Province of China [J]. Science of the Total Environment, 2016, 559:174-181.

Environmental Chemistry, 2017, 36(2):408-419.

- [7] 边潇潇, 张海鹏, 孙 翔, 等. 城市污泥热解及能量平衡分析[J]. 可再生能源, 2016, 34(5):765-770.
 - BIAN Xiao-xiao, ZHANG Hai-peng, SUN Xiang, et al. Pyrolysis and energy assessment of municipal sludge[J]. *Renewable Energy Resources*, 2016, 34(5):765-770.
- [8] Li J, Yu G, Pan L, et al. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 73;20–30.
- [9] Zhou H, Zhang D, Wang P, et al. Changes in microbial biomass and the metabolic quotient with biochar addition to agricultural soils: A metaanalysis[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2017, 239:80–89.
- [10] Adekiya A O, Agbede T M, Aboyeji C M, et al. Effects of biochar and poultry manure on soil characteristics and the yield of radish[J]. *Scientia Horticulturae*, 2019, 243:457–463.
- [11] 潘根兴, 卞荣军, 程 琨. 从废弃物处理到生物质制造业:基于热裂解的生物质科技与工程[J]. 科技导报, 2017, 35(23):82-93. PAN Gen-xing, BIAN Rong-jun, CHENG Kun. From biowaste treatment to novel bio-material manufacturing: Biomaterial science and technology based on biomass pyrolysis[J]. Science & Technology Review, 2017, 35(23):82-93.
- [12] Woolf D, Lehmann J, Lee D R. Optimal bioenergy power generation for climate change mitigation with or without carbon sequestration[J]. *Nature Communications*, 2016, 7:13160.

- [13] Zhou X, Qiao M, Su J Q, et al. Turning pig manure into biochar can effectively mitigate antibiotic resistance genes as organic fertilizer[J]. Science of the Total Environment, 2019, 649;902–908.
- [14] 张子豪, 袁巧霞, 代 佩. 畜禽粪便与秸秆混合热解制备生物炭研究[J]. 华中农业大学学报, 2019, 38(1):133-138.

 ZHANG Zi-hao, YUAN Qiao-xia, DAI Pei. Biochar fertilizer utilization characteristics of mixed pyrolysis of livestock manure and straw [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2019, 38(1):138-
- [15] Meng J, Liang S, Tao M, et al. Chemical speciation and risk assessment of Cu and Zn in biochars derived from co-pyrolysis of pig manure with rice straw[J]. Chemosphere, 2018, 200:344-350.
- [16] 谢胜禹, 余广炜, 李 杰, 等. 污泥水热联合热解处理对固相产物中重金属的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7):2114-2222.

 XIE Sheng-yu, YU Guang-wei, LI Jie, et al. Effects of hydrothermal treatment coupled pyrolysis on heavy metals in solid products from sewage sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(7):2114-2222.
- [17] Li J, Yu G W, Xie S Y, et al. Immobilization of heavy metals in ceramsite produced from sewage sludge biochar[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628/629:131-140.
- [18] 张彦雄, 李 丹, 张佐玉, 等. 两种土壤阳离子交换量测定方法的比较[J]. 贵州林业科技, 2010, 38(2):45-49.

 ZHANG Yan-xiong, LI Dan, ZHANG Zuo-yu, et al. A comparison study of two methods for mensuration of soil cation exchange capacity [J]. Guizhou Forestry Science and Technology, 2010, 38(2):45-49.
- [19] Huang Y, Cheng M, Li W, et al. Simultaneous extraction of four classes of antibiotics in soil, manure and sewage sludge and analysis by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with the isotope-labelled internal standard method[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(15): 3721.
- [20] Meng J, Tao M, Wang L, et al. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb–Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633;300–307.
- [21] Ho S H, Chen Y D, Yang Z K, et al. High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge [J]. Bioresource Technology, 2017, 246:142–149.
- [22] Corwin D L, Lesch S M. Application of soil electrical conductivity to precision agriculture[J]. *Agronomy Journal*, 2003, 95(3):455-471.
- [23] Zwieten L V, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1/2):235-246.
- [24] Agrafioti E, Bouras G, Kalderis D, et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101:72-78.
- [25] Tian R, Li C, Xie S, et al. Preparation of biochar via pyrolysis at laboratory and pilot scales to remove antibiotics and immobilize heavy metals in livestock feces[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19: 2891–2902.
- [26] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellu-

- lose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86:1781-1788.
- [27] You F T, Yu G W, Xing Z J, et al. Enhancement of NO catalytic oxidation on activated carbon at room temperature by nitric acid hydrothermal treatment[J]. Applied Surface Science, 2019, 471:633-644.
- [28]潘 寻, 韩 哲, 贲伟伟. 山东省规模化猪场猪粪及配合饲料中重金属含量研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1):160-165.

 PAN Xun, HAN Zhe, BEN Wei-wei. Heavy metal contents in pig manure and pig feeds from intensive pig farms in Shandong Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(1):160-165.
- [29] 王煌平,张 青,栗方亮,等. 热解温度对畜禽粪便生物炭重金属特征变化的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(4):1598-1605. WANG Huang-ping, ZHANG Qing, LI Fang-liang, et al. Effect of pyrolysis temperature on the characteristics change of heavy metals inbiochar derived from animal manure[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(4):1598-1605.
- [30] Jin J, Wang M, Cao Y, et al. Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals[J]. Bioresource Technology, 2017, 228; 218–226.

- [31] Huang H J, Yang T, Lai F Y, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 125:61–68.
- [32] 黄尚书, 叶 川, 钟义军, 等. 不同土地利用方式对红壤坡地土壤阳离子交换量及交换性盐基离子的影响[J]. 土壤与作物, 2016, 5 (2):72-77.
 - HUANG Shang-shu, YE Chuan, ZHONG Yi-jun, et al. Soil cation exchange capacity and exchangeable base cations as affected by land use pattern in sloping farmland of red soil[J]. *Soils and Crops*, 2016, 5 (2):72-77.
- [33] Tan Z, Lin Carol S K, Ji X, et al. Returning biochar to fields: A review [J]. *Applied Soil Ecology*, 2017, 116:1-11.
- [34] Oguntunde P G, Abiodun B J, Ajayi A E, et al. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana[J]. *Journal of Plant Nutritionn and Soil Science*, 2008, 171:591–596.
- [35] 李 杰,潘兰佳,余广炜,等.污泥中抗生素热解特性及动力学分析[J].环境工程学报,2017(9):5213-5219.
 - LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics analysis of several antibiotics in sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017(9):5213–5219.