

旱伞草水热炭的稳定性特征及固碳潜能

王雨婷, 陈冠益, 李磊, 崔孝强

引用本文:

王雨婷, 陈冠益, 李磊, 崔孝强. 旱伞草水热炭的稳定性特征及固碳潜能[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 639–647.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0728>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

玉米秸秆和小麦秸秆生物炭的热稳定性及化学稳定性

赵金凤, 陈静文, 张迪, GhoshSaikat

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 458–465 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1178>

生物质内源矿物对热解过程及生物炭稳定性的影响

顾博文, 曹心德, 赵玲, 赵英豪

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 591–597 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1160>

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>

双孢菇菌糠生物炭吸附 Pb^{2+} 机制及其环境应用潜力

张国胜, 程红艳, 张海波, 苏龙, 何小芳, 田鑫, 宁瑞艳

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 659–667 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0961>

互花米草生物炭的理化特性及其对镉的吸附效应

仇祯, 周欣彤, 韩卉, 张秋卓

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 172–178 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0810>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王雨婷, 陈冠益, 李磊, 等. 旱伞草水热炭的稳定性特征及固碳潜能[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 639–647.

WANG Y T, CHEN G Y, LI L, et al. Stability and carbon sequestration potential of hydrochar derived from *Cyperus alternifolius*[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(3): 639–647.



开放科学 OSID

旱伞草水热炭的稳定性特征及固碳潜能

王雨婷¹, 陈冠益^{1,2,3}, 李磊¹, 崔孝强^{1*}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300372; 2. 天津商业大学机械工程学院, 天津 300134; 3. 西藏大学理学院, 拉萨 850012)

摘要:为探究湿地植物旱伞草水热炭的稳定性特征与固碳潜能, 分别在 200、220、240 °C 和 260 °C 下制备旱伞草水热炭, 通过元素分析、红外光谱分析、X 射线衍射分析、热重分析及化学氧化分析方法分别探究了水热炭的理化性质及热稳定性和化学稳定性, 并对不同温度水热炭的固碳潜能进行评估。结果表明: 随着水热炭化温度升高, 水热炭产率下降, pH 值和灰分含量上升, H/C 和 O/C 降低, —OH、—C—O 等不稳定含氧官能团减少, 芳香化程度增加。热重分析和稳定性系数(R_{50})分析结果表明, 不同温度制备的水热炭的 R_{50} 值为 0.47~0.59。H₂O₂ 氧化试验表明, 中低温(220 °C)制备的水热炭的抗氧化性能最好, 其氧化后稳定碳含量为 54.14%。此外, 固碳潜能分析结果表明, 随着炭化温度的升高, 旱伞草水热炭的固碳系数在 30.21%~31.54% 范围内波动, 长期固碳潜能的 CO₂ 当量为 2.76~2.88 Mt·a⁻¹。研究表明: 200 °C 和 220 °C 制备的中低温水热炭具有较好的化学稳定性, 且在短期固碳效果上具有优势; 而 260 °C 制备的高温水热炭具有最佳的热稳定性和长期固碳潜能, 在固碳减排方面具有良好的应用前景。

关键词:旱伞草; 水热炭; 稳定性; 固碳

中图分类号: X173 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)03-0639-09 doi:10.11654/jaes.2021-0728

Stability and carbon sequestration potential of hydrochar derived from *Cyperus alternifolius*

WANG Yuting¹, CHEN Guanyi^{1,2,3}, LI Lei¹, CUI Xiaoqiang^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300372, China; 2. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 3. School of Science, Tibet University, Lhasa 850012, China)

Abstract: To explore the stability and carbon sequestration potential of hydrochar from wetland plants, hydrochars were prepared from *Cyperus alternifolius* L. (CA) at 200, 220, 240 °C, and 260 °C. Elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TG), and chemical oxidation were employed to explore the physicochemical properties and thermal and chemical stability of hydrochar and to further evaluate the carbon sequestration potential of hydrochar at different temperatures. The results showed that as the hydrothermal carbonization temperature increased, the yield of hydrochar decreased, the pH value and ash content increased, the H/C and O/C ratios decreased, the labile oxygen-containing functional groups such as —OH and —C—O decreased, and the aromatization degree increased. The results of the Thermogravimetric analysis and stability coefficient (R_{50}) showed that the R_{50} value of hydrochars prepared at different temperatures ranged from 0.47 to 0.59. The H₂O₂ oxidation trial showed that the hydrochar prepared at a medium-low temperature of 220 °C had the best oxidation resistance, with a stable carbon content of 54.14% after oxidation. In addition, the analysis results of the carbon sequestration potential showed that with increased carbonization temperature, the carbon sequestration coefficient of the hydrochar derived from CA fluctuated in the range of 30.21%~31.54%, and the CO₂ equivalent of

收稿日期: 2021-06-25 录用日期: 2021-10-08

作者简介: 王雨婷(1998—), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 主要从事生物炭固碳及环境效应方面的研究。E-mail: wyuting@tju.edu.cn

*通信作者: 崔孝强 E-mail: cuixiaoqiang@tju.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1903905)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2019YFC1903905)

the long-term carbon sequestration potential ranged from $2.76 \text{ Mt} \cdot \text{a}^{-1}$ to $2.88 \text{ Mt} \cdot \text{a}^{-1}$. The study showed that the medium-low temperature hydrochars prepared at 200°C and 220°C had good chemical stability and advantages in the short-term carbon sequestration effect, whereas the high-temperature hydrochar prepared at 260°C had the best thermal stability and long-term carbon sequestration potential, and good prospects for carbon sequestration and emission reduction.

Keywords: *Cyperus alternifolius*; hydrochar; stability; carbon sequestration

近年来,由于温室气体过量排放引起的全球变暖等气候问题给人类的生存和发展带来严峻的挑战。2019年,中国碳排放量达 10.175 Gt , 占全球碳排放量的 27.9% ^[1]。基于此,我国政府在第75届联合国大会上提出,中国将于2030年前达到碳排放峰值,于2060年前实现碳中和^[2]。2021年7月16日,我国碳排放权交易市场上线交易正式启动,为实现碳达峰目标与碳中和愿景跨出了重要一步^[3]。我国目前正面临巨大的固碳减排压力,因此迫切需要发展有效的固碳减排技术。生物炭是生物质在隔氧或缺氧条件下经热解形成的富碳固体产物,其在土壤中高度的稳定性使其对原料中的碳具有显著的封存效应,而且能够抑制土壤中温室气体的排放并通过促进作物增产进一步固碳^[4]。因此,生物炭在农业固碳减排和缓解温室效应方面具有重大潜力。

生物炭的固碳效果主要受其自身稳定性及应用环境的共同影响,因此系统理解生物炭的稳定性对于评价其固碳能力具有重要的参考价值。现有研究表明,生物炭的稳定性主要取决于其原料性质、制备技术以及温度等关键工艺参数^[5-7]。赵金凤等^[5]的研究结果表明,木质素含量较高的玉米秸秆生物炭的热稳定性优于同温度下制备的小麦秸秆生物炭,而木质素和纤维素含量低、灰分含量高的小麦秸秆生物炭的化学稳定性更强。李刘军等^[6]的研究表明,高温玉米秸秆生物炭(700°C)因其不稳定性含氧官能团总数减少和烷基链趋于芳香化而热稳定性最强,但中温生物炭(500°C)对 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的抗氧化性最强。鲁涛等^[8]基于生物炭培养降解研究亦指出在 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 范围内,高温制备的污泥生物炭降解速率更慢,稳定性更强。尽管目前关于生物炭的稳定性已经开展了一些研究,但其主要聚焦于以农作物秸秆等为原料制备的热解生物炭,而对于以湿地植物为原料的生物炭涉及较少,且关于采用水热碳化技术制备的水热生物炭的稳定性也是鲜有研究。我国湿地总面积高达 $5\,360.26 \text{ 万 hm}^2$, 其中人工湿地面积为 674.59 万 hm^2 ^[9], 人工湿地运行过程中会产生大量湿地植物残体,将其焚烧或堆肥处理都会释放大量的温室气体,而利用湿地植

物制备生物炭可被视为一种有前景的资源化方式和固碳减排策略。考虑到湿地植物较高的含水率,采用热解技术制备生物炭将产生较大的能量损耗,而水热碳化技术则可以在较低温度下直接处理高含水量的湿地植物生物质以获得水热生物炭。然而,目前鲜有关于湿地植物水热炭稳定性的研究,尤其关于不同水热碳化温度对于湿地植物水热炭稳定性的影响机制更是尚未明晰,有待于进一步探究。

旱伞草(*Cyperus alternifolius* L.)是人工湿地中常见的挺水植物,生物量大、适应性强,对污水中氮、磷等具有良好的去除效果,种植面积较大^[10-12]。基于此,本研究以典型湿生植物旱伞草为原料,利用水热碳化技术在不同温度($200\sim 260^\circ\text{C}$)下制备水热炭,采用多种分析表征技术解析其结构和性质,基于稳定性系数(R_{50})、元素指标分析(O/C)和抗氧化性分析(H_2O_2 氧化)三方面探究制备温度对水热炭稳定性的影响机制,并对不同温度旱伞草水热炭的固碳潜能进行评估,为湿地植物水热炭在固碳减排中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 水热炭的制备

本试验所用原料旱伞草(*Cyperus alternifolius* L.)为莎草科莎草属多年生草本植物,取自浙江省杭州市临安人工湿地。旱伞草在该人工湿地中种植面积较大,作为典型的挺水植物,其株高可达 150 cm 左右,生物量大,收割后可作为燃料或动物饲料。本研究所用旱伞草于7月份其生长旺盛期收割,将收割后的旱伞草原料用自来水洗净后自然风干,在 80°C 下干燥 24 h ,而后磨成粉末待用。水热碳化反应在 2 L 高压搅拌反应釜(4520 Series, Parr Instruments, 美国)中进行,将上述旱伞草粉末样品与去离子水以 $1:10$ 的比例混合,以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至预设温度(200 、 220 、 240°C 和 260°C),保温 2 h 后自然降至室温,所得水热炭样品按照反应温度分别命名为 CA200、CA220、CA240 及 CA260。

1.2 水热炭理化性质分析

水热炭产率测定:水热炭产率为制备所得水热炭

质量与旱伞草原料质量之比。

水热炭 pH 测定:将水热炭与去离子水以 1:20(g:mL)的比例置于玻璃瓶中,摇匀后在 25℃下于恒温振荡器中振荡 24 h,样品取出后用 pH 计(PB-10, Sartorius, 德国)测定液体 pH,每个处理样品 3 个重复。

水热炭灰分测定:准确称取 0.400 0 g 水热炭样品于瓷坩埚中,敞口置于马弗炉内,于 750℃下灰化 5 h,冷却至室温后称取质量。灰分含量为灰化后剩余样品质量与水热炭的质量之比,每个处理样品 3 个重复。

水热炭元素含量测定:运用 CHN 元素分析仪(Vario MICRO, Elementar, 德国)进行水热炭中 C、H、N 元素含量的测定,O 元素含量通过差减法扣除灰分后计算得出,每个处理样品 3 个重复。

水热炭表面官能团分析:运用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700, ThermoFisher, 美国)进行分析,将待测水热炭粉末和 KBr 粉末混合研磨,压片后上机测试。测试条件为扫描波数范围 4 000~500 cm⁻¹,分辨率 2 cm⁻¹,扫描累加次数 32。

水热炭物相分析:采用 X 射线衍射仪(X'Pert Pro, PANalytical, 荷兰)测定,工作管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描角度 2θ 为 10°~80°,步长为 0.026°。

1.3 水热炭稳定性分析

1.3.1 水热炭热稳定性分析

采用热重分析仪(TGA/DSC 1/1100, Mettler-Toledo, 瑞士)测定水热炭样品的热重-差热(TG-DTG)曲线。称取 3~4 mg 旱伞草水热炭样品,在空气气氛下以 10℃·min⁻¹的加热速率由 25℃升温到 800℃,每个处理样品 3 个重复。根据温度与样品质量关系绘制 TG 曲线,求导绘制 DTG 曲线。

采用 HARVEY 等^[13]提出的生物炭稳定性系数(R_{50})对旱伞草水热炭的稳定性进行评估。该方法原理为通过热重分析试验加速模拟生物炭的分解过程,计算公式为:

$$R_{50} = T_c / T_g \quad (1)$$

式中: T_c 和 T_g 分别为水热炭和石墨氧化 50% 时的温度,℃,该值取自扣除水分和灰分校正后的水热炭和石墨 TG 曲线。

1.3.2 水热炭化学稳定性分析

水热炭的化学稳定性采用 H₂O₂ 氧化法测定^[14]。称取 0.1 g 碳当量(指碳元素含量为 0.1 g 时对应的水热炭的质量)的水热炭于 40 mL 玻璃瓶中,加入 7 mL 5% 的 H₂O₂,在 80℃下恒温 48 h,而后在 105℃下干燥 12 h,每个处理样品 3 个重复。水热炭中的化学稳定碳

($\mathcal{E}$)表示为氧化反应后残留的碳,按公式(2)^[14]计算:

$$\mathcal{E} = \frac{M_r \times C_r}{M_i \times C_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_i 和 M_r 分别为氧化处理前、后水热炭的质量,g; C_i 和 C_r 分别为氧化处理前、后水热炭的碳含量,%。

1.4 固碳潜能

生物炭的固碳潜能即生物质转化为生物炭后施加到土壤,经多年后的最终碳保留量。本试验采用 CS 系数对水热炭的固碳潜能进行评估^[15]:

$$CS = M \times Y \times C_b \times R_{50} / (M \times C_r) \quad (3)$$

式中: M 为原料旱伞草的质量,g; Y 为水热炭的产率,%; C_b 为水热炭中碳元素的含量,%; R_{50} 为水热炭的稳定性系数; C_r 为原料旱伞草中的碳元素含量,%。

为衡量单位面积旱伞草转化为水热炭的长期固碳潜能,采用公式(4)测算:

$$CS_a = CS \times C_r \times Y_b \quad (4)$$

式中: CS_a 为每公顷旱伞草水热炭的长期固碳潜能,kg·hm⁻²; C_r 为原料旱伞草中的碳元素含量,%; CS 为公式(3)所得的旱伞草水热炭固碳系数,%; Y_b 为旱伞草的产量,kg·hm⁻²。

全国人工湿地中旱伞草转化为水热炭的长期固碳量计算公式为:

$$CS_A = CS_a \times S_A / 10^9 \quad (5)$$

式中: CS_A 是全国旱伞草水热炭的长期固碳量,Mt·a⁻¹; CS_a 为公式(4)求得的旱伞草水热炭的长期固碳潜能,kg·hm⁻²; S_A 为全国人工湿地中旱伞草的年种植面积,km²·a⁻¹。

水热炭的长期固碳潜能的 CO₂ 当量计算公式为:

$$E_{CO_2} = CS_A \times M_{CO_2} / M_C \quad (6)$$

式中: E_{CO_2} 为水热炭的长期固碳潜能的 CO₂ 当量,Mt·a⁻¹; CS_A 是公式(5)所得的全国旱伞草水热炭的长期固碳量,Mt·a⁻¹; M_{CO_2} 为 CO₂ 的相对分子质量,数值为 44.0; M_C 为碳元素相对原子质量,数值为 12.0。

1.5 数据分析

利用 SPSS 22.0 软件对数据进行单因素方差分析(One-way ANOVA),并采用 Tukey HSD 法进行各处理间(不同制备温度)相应指标均值的显著性差异检验,采用 Pearson 系数分析相关性($P < 0.05$ 或 $P < 0.01$)。利用 Origin 2018 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同温度制备水热炭的理化性质

2.1.1 水热炭基本理化性质

4 种温度下制备的旱伞草水热炭的基本理化性

质如表1所示。随着水热碳化温度的升高(200~260 ℃),早伞草水热炭的产率在55.33%~33.79%范围内逐渐降低,最大降幅可达21.54个百分点。水热炭的pH和灰分含量分别随制备温度的升高而呈显著($P<0.05$)和极显著($P<0.01$)增加的趋势。不同温度制备的水热炭的pH间有显著差异($P<0.05$),但始终维持在酸性范围内(4.98~5.53)。早伞草水热炭CA260的灰分含量为12.65%,分别比CA200、CA220和CA240增加了6.83、5.60个和4.28个百分点。随着水热碳化温度的升高,水热炭中C和N元素含量呈极显著增加的趋势($P<0.01$),分别由CA200的50.53%和1.34%增至CA260的67.45%和2.33%;而H和O元素含量则逐渐降低,分别由CA200的5.87%和36.44%降至CA260的5.22%和12.35%;相应地,水热炭的H/C原子比随制备温度升高而逐渐减小,从CA200的1.39降至CA260的0.93。随着水热碳化温度的升高,水热炭的稳定性指标之一的O/C原子比由CA200的0.54降低到CA260的0.14,水热炭的稳定性逐渐增强。

2.1.2 水热炭红外光谱(FTIR)分析

如图1所示,不同水热碳化温度所制备的早伞草水热炭表面均具有较丰富的官能团,但也存在一定差异。在FTIR图中,3 690~3 000 cm^{-1} 是—OH的伸缩振动峰,2 921 cm^{-1} 和2 852 cm^{-1} 处为—CH₂的伸缩振动峰,随着水热碳化温度的升高,—OH的伸缩振动峰逐渐减弱;1 697 cm^{-1} 和1 600 cm^{-1} 处为芳香环C=C和C=O的伸缩振动峰,随温度升高该区吸收峰逐渐增强;1 456~1 367 cm^{-1} 范围内的峰强度很弱,可能是—CH₂的其他振动峰;1 160~1 032 cm^{-1} 范围内的峰是C—O的伸缩振动峰,随着水热碳化温度的升高峰强度逐渐减弱。

2.1.3 水热炭X射线衍射分析(XRD)

不同温度下制备水热炭的XRD分析结果如图2所示,CA200和CA220样品在 $2\theta=15.5^\circ$ 、 22.5° 和 34.4° 处呈现出3个比较显著的峰,是纤维素I的特征峰,其中在 15.5° 和 22.5° 附近是纤维素的晶面衍射特征峰。随着水热碳化温度升高,在 2θ 为 15.5° 附近的峰基本消失, 22.5° 附近的峰呈变宽趋势,纤维素结晶态

表1 不同温度早伞草水热炭的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of hydrochars derived from CA at different temperatures

温度 Temperature/℃	产率 Yield/%	pH	灰分 Ash/%	元素组分 Component/%				原子比 Atomic ratio		
				N	C	H	O	H/C	O/C	(O+N)/C
200	55.33	4.98±0.03d	5.82±0.24D	1.34±0.03D	50.53±0.22D	5.87±0.03a	36.44	1.39	0.54	0.56
220	46.46	5.10±0.02c	7.05±0.18C	1.57±0.05C	54.80±0.51C	5.64±0.08b	30.94	1.23	0.42	0.45
240	36.82	5.20±0.05b	8.37±0.21B	2.12±0.08B	63.34±0.68B	5.35±0.04c	20.82	1.01	0.25	0.28
260	33.79	5.53±0.06a	12.65±0.52A	2.33±0.07A	67.45±0.40A	5.22±0.05d	12.35	0.93	0.14	0.17

注:不同大写字母和小写字母分别表示不同温度处理间差异达1%和5%显著水平($n=3$)。下同。
Note: Different capital letters and lowercase letters indicate significant differences among different temperature treatments at 1% and 5% levels, respectively($n=3$). The same below.

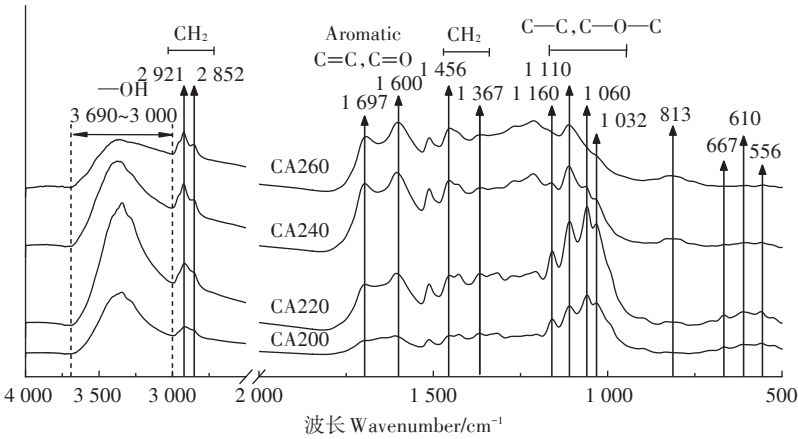


图1 不同温度早伞草水热炭的红外光谱图

Figure 1 FTIR spectra of hydrochars derived from CA at different temperatures

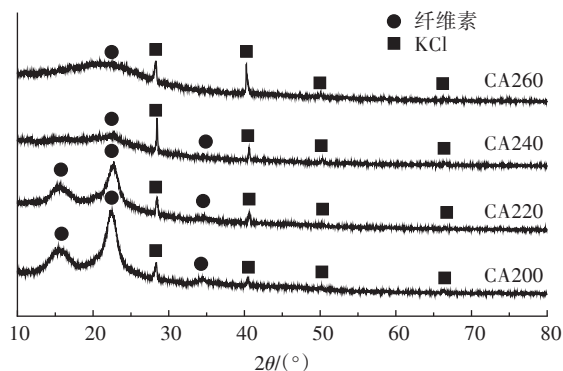


图2 不同温度旱伞草水热炭的XRD谱图

Figure 2 XRD patterns of hydrochars derived from CA at different temperatures

逐渐被破坏。在所有旱伞草水热炭的XRD谱图中都出现了KCl的衍射特征峰(2θ 为 28.3° 、 40.2° 、 50.2° 和 66.6°),且随着水热碳化温度的升高,KCl衍射特征峰在一定程度上有所增强。

2.2 水热炭稳定性及固碳潜能分析

2.2.1 热稳定性分析

如图3所示,不同温度下制备的旱伞草水热炭的热重曲线呈现出较大的差异。水热炭的TG-DTG曲线可分为4个质量损失阶段:在初始升温阶段($<200^\circ\text{C}$),水热炭质量损失速率较缓慢,约减少原始质量的 $2.6\%\sim 3.7\%$;在第二阶段($200\sim 350^\circ\text{C}$),低温水热炭CA200和CA220质量损失速率远高于高温水热炭(CA240和CA260),分别在 311.5°C 和 312.5°C 达到最大质量损失峰,最大质量损失率为 $0.71\%\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $0.66\%\cdot^\circ\text{C}^{-1}$,而在碳化较为完全的高温水热炭的DTG曲线中并未有此质量损失峰;在第三阶段($350\sim 550^\circ\text{C}$),低温水热炭CA200和CA220仍出现了明显的质量损失峰,而高温水热炭CA240和CA260的最大质量损失峰进一步后移到 457.5°C 和 470.0°C ;在第四阶段($550\sim 800^\circ\text{C}$),水热炭的质量损失速率较低,热重曲线基本趋于稳定。

基于上述热重分析结果,本研究利用稳定性系数(R_{50})对不同温度下制备的旱伞草水热炭的稳定性进行了进一步比较。如表2所示,随着水热碳化温度的升高,旱伞草水热炭的 R_{50} 值从0.47增加至0.59,高温水热炭的热稳定性要优于低温水热炭。

2.2.2 化学稳定性分析

本研究选用 H_2O_2 作为氧化剂评价旱伞草水热炭的化学稳定性。如表2所示,水热炭的化学稳定碳(AE)含量随其制备温度的升高呈现出先增加后降低

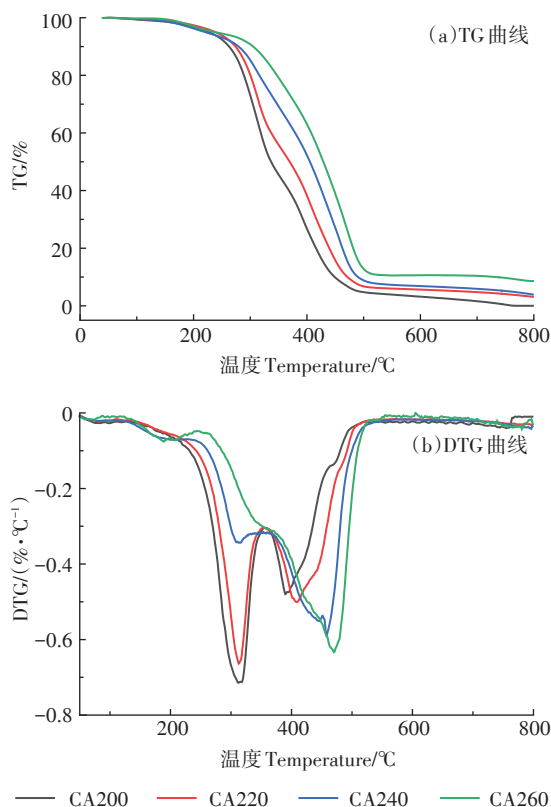


图3 不同温度旱伞草水热炭的TG曲线和DTG曲线

Figure 3 TG and DTG curves of hydrochars derived from CA at different temperatures

表2 不同温度旱伞草水热炭的稳定性系数(R_{50})和 H_2O_2 氧化后化学稳定碳(AE)含量

Table 2 Stability coefficient R_{50} and the contents of AE after H_2O_2 oxidation of hydrochars derived from CA at different temperatures

项目 Item	200 $^\circ\text{C}$	220 $^\circ\text{C}$	240 $^\circ\text{C}$	260 $^\circ\text{C}$
R_{50}	$0.47\pm 0.01\text{D}$	$0.51\pm <0.01\text{C}$	$0.56\pm <0.01\text{B}$	$0.59\pm 0.01\text{A}$
$\text{AE}/\%$	$50.82\pm 0.07\text{b}$	$54.14\pm 0.14\text{a}$	$48.78\pm 0.31\text{c}$	$46.85\pm 0.81\text{d}$

的趋势,不同水热碳化温度制备的水热炭的 AE 含量有显著差异($P<0.05$)。随着水热碳化温度从 200°C 升高至 220°C ,水热炭的 AE 含量从 50.82% 增加至 54.14% ;但随着水热碳化温度继续升高,高温水热炭中 AE 含量呈下降趋势,CA240和CA260的 AE 含量分别降至 48.78% 和 46.85% 。

2.2.3 固碳潜能分析

由表3可知,不同温度下制备的旱伞草水热炭的固碳系数(CS)差异较小,在 $30.21\%\sim 31.54\%$ 之间波动,以每公顷旱伞草为单位计量的固碳潜能(CS_a)在 $2\,539.22\sim 2\,651.16\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 范围内变化,CA260的 CS 和 CS_a 值显著高于其他温度制备的水热炭。依据估

表3 不同温度旱伞草水热炭的固碳特征

Table 3 Carbon sequestration characteristics of hydrochars derived from CA at different temperatures

温度 Temperature/°C	CS/%	CS _a /(kg·hm ⁻²)	水热炭产量 Hydrochar yield/(Mt·a ⁻¹)	碳产量 Carbon yield/(Mt·a ⁻¹)	CO _{2eq} / (Mt·a ⁻¹)	CS _λ / (Mt·a ⁻¹)	E _{CO₂} / (Mt·a ⁻¹)
200	30.61±0.36b	2 572.90±30.17b	3.21	1.62±0.01A	5.95±0.03A	0.76±0.01b	2.79±0.03b
220	30.21±0.26b	2 539.22±21.75b	2.70	1.48±0.01B	5.43±0.05B	0.75±0.01b	2.76±0.02b
240	30.61±0.20b	2 572.72±16.48b	2.14	1.36±0.01C	4.97±0.05C	0.76±0.00b	2.79±0.02b
260	31.54±0.29a	2 651.16±24.60a	1.96	1.32±0.01D	4.85±0.03D	0.79±0.01a	2.88±0.03a

注:CS,水热炭的固碳系数;CS_a,每公顷旱伞草转化为水热炭的固碳能力;CO_{2eq},水热炭中碳元素的CO₂当量;CS_λ,全国旱伞草水热炭的长期固碳量;E_{CO₂},水热炭的长期固碳潜能的CO₂当量。

Note: CS, the carbon sequestration coefficient; CS_a, carbon sequestration capacity converted into hydrochar per hectare of CA; CO_{2eq}, equivalent CO₂ in hydrochar; CS_λ, the long-term sequestration of hydrochar across the country; E_{CO₂}, equivalent CO₂ of long-term sequestered carbon in hydrochar.

算结果,我国现有人工湿地中旱伞草的水热炭年产量可达1.96~3.21 Mt·a⁻¹,短期固碳量可达1.32~1.62 Mt·a⁻¹,短期CO₂减排当量为4.85~5.95 Mt·a⁻¹,其随水热炭制备温度的升高而显著降低($P<0.01$)。作为评价水热炭固碳能力更为关键的指标,年产旱伞草水热炭的长期固碳潜能可达0.75~0.79 Mt·a⁻¹,长期CO₂减排当量为2.76~2.88 Mt·a⁻¹,高温水热炭CA260的长期固碳潜能显著高于其他温度制备的水热炭。

3 讨论

3.1 不同水热碳化温度对水热炭理化性质的影响

生物炭的制备温度是影响其理化性质的关键因素之一。AGNIESZKA等^[16]和张伟明等^[17]综述了热解温度对于热解生物炭理化性质的影响,而本研究中旱伞草水热炭的理化性质同样受水热碳化温度的调控。随着水热碳化温度的升高,旱伞草水热炭的pH显著升高,这与热解生物炭的规律相同^[16-17],这主要是由于高温条件下水热炭中酸性含氧官能团的降解以及碱性灰分的集聚而导致^[18-19]。本试验中水热炭的灰分含量随制备温度的升高而极显著增加($P<0.01$,表1),且水热炭的灰分含量与pH呈极显著正相关($r=0.999$, $P<0.01$),同时FTIR分析显示水热炭中含氧官能团特征峰的强度也随温度升高而逐渐减弱(图1),这都与上述解释相吻合。本研究中旱伞草水热炭pH始终呈酸性,这与以象草^[20]和西瓜皮^[21]等为原料制备的水热炭趋势一致,但是却与湿地植物热解生物炭的碱性特征有较大差异^[22]。这是因为水热碳化过程促进了脱矿化反应,生物质中更多的金属转移到液相中,从而使水热炭的灰分含量较热解生物炭更低,同时水热炭中酸性官能团的保留率也更高^[19-20]。目前,国内关于生物炭改良土壤的研究多集中于利用热解生物炭对南方地区的红壤与黄壤等酸性土壤进行改

良^[23],考虑到水热炭pH呈酸性的特性,其在碱性土壤的改良应用上应具有很大潜能。与湿地植物美人蕉热解生物炭^[24]和核桃壳热解生物炭^[25]类似,旱伞草水热炭的H/C和O/C原子比都随制备温度升高而降低,表明水热炭的芳香性和疏水性同样随制备温度的升高而增强。这主要是因为高温水热碳化过程中湿地植物生物质中的含氧官能团如羧基、羟基和羰基等大量损失,而芳环结构则逐渐增加,与FTIR分析的结果一致(图1)。

3.2 不同水热碳化温度对水热炭稳定性的影响

根据不同温度制备的旱伞草水热炭的热重分析结果可知(图3),低温水热炭CA200和CA220的DTG曲线中仍有明显的半纤维素、纤维素和木质素的质量损失峰^[6,26],证实了其碳化并未完全。与之相比,高温水热炭CA240和CA260并未出现上述特征峰,且最大质量损失峰出现的温度远比CA200和CA220要高,因此碳化程度更完全的高温水热炭具有更强的热稳定性。此外,在CA200和CA220的XRD谱图中也发现了纤维素I的特征峰,但在CA240和CA260谱图中纤维素结晶态已经被破坏,这与热重分析的结果一致。赵金凤等^[5]的研究同样指出,与200℃下制备的玉米/小麦秸秆生物炭相比,500℃生物炭的热质量损失平台明显向右移动,因此高温生物炭具有更好的热稳定性。生物炭的稳定性可根据 R_{50} 系数值分为3个等级,A级: $R_{50}\geq 0.7$,非常稳定;B级: $0.7>R_{50}\geq 0.5$,中等稳定;C级: $R_{50}<0.5$,较不稳定^[13]。本试验中仅CA200的 R_{50} 值低于0.5,属于C级,较不稳定;CA220~CA260的 R_{50} 值均在0.5~0.7区间内,属于B级,具有中等稳定性。随水热碳化温度的升高,水热炭 R_{50} 值逐渐升高,也证实了碳化温度的升高对水热炭热稳定性具有增强作用,这与热重分析及FTIR分析所得的结果相吻合。WINDEATT等^[27]以8种农业

废弃物(椰子壳、椰子皮、棉秆、橄榄渣、棕榈壳、稻壳、甘蔗渣和小麦秸秆)为原料在 600 ℃制备的热解炭的 R_{50} 值在 0.46~0.61 范围内,与本试验所得的 R_{50} 值相近,表明旱伞草水热炭与农业废弃物制备的热解生物炭的稳定性相当,具有一定的固碳潜力。

SPOKAS^[28]提出的 O/C 方法也被广泛作为评价生物炭稳定性的指标,研究指出, O/C<0.2 时,生物炭的稳定性最好,其半衰期能达上千年; O/C 在 0.2~0.6 之间的生物炭半衰期在 100~1 000 a 之间;而 O/C>0.6 的生物炭半衰期小于 100 a。本试验中旱伞草水热炭的 O/C 随着温度的升高而逐渐降低, FTIR 分析结果也同样表明旱伞草水热炭中不稳定的含氧官能团随着制备温度的升高而逐渐减少。其中, CA200、CA220 和 CA240 的 O/C 为 0.25~0.54,稳定性均处于中等水平; CA260 的 O/C 为 0.14,稳定性最佳。这与热重分析和 R_{50} 分析得到的结论一致,均证明较高的水热碳化温度能够提高水热炭的稳定性。ZHENG 等^[29]以湿地植物芦竹为原料在 300~600 ℃制备的热解生物炭的 O/C 由 0.24 降至 0.11,趋势与本研究一致。如表 4 所示, CUI 等^[30]和 DAI 等^[31]在 500 ℃制备的旱伞草热解生物炭的 O/C 分别为 0.14 和 0.17,与本研究中在 260 ℃制备的旱伞草水热炭的 O/C (0.14) 相近,这表明旱伞草在 260 ℃制备的水热炭与其在 500 ℃制备的热解生物炭的稳定性相当,象草制备的水热炭和热解炭也同样如此^[20]。此外,以其他挺水湿地植物如芦苇、芦竹、象草和再力花为原料在 500 ℃制备的热解生物炭的 O/C 也在 0.12~0.16 之间(表 4),与本研究中 CA260 的 O/C 同样较为接近。因此,在 O/C 的评价体系下, 260 ℃制备的湿地植物水热炭可以与中温(500 ℃)下制备的同源热解生物炭具有相仿的稳定性。

H₂O₂法是常用的评估生物炭化学稳定性的方法之一,主要通过 H₂O₂强氧化性使生物炭中不稳定的碳被氧化损失^[5-6]。在本试验中,水热炭的化学稳定性先随制备温度的上升而提高,但随着温度的进一步提升其稳定性却开始下降,以 CA220 的化学稳定性最强。其原因是在低温(200 ℃和 220 ℃)制备的水热炭中仍留存有大量的抗氧化性较强的结晶态纤维素(图 2),但在高温(240 ℃和 260 ℃)下纤维素结构被破坏但尚未形成抗氧化性更强的稳定碳结构,从而容易被 H₂O₂氧化。有研究指出,·OH 自由基与无定形芳香碳的反应速度较其与脂肪族碳的反应速度快^[5],所以含有较多脂肪族碳的低温水热炭的抗氧化性要优于含有较多无定形芳香族碳的高温水热炭。李刘军等^[6]

表 4 湿地植物在 260 ℃制备的水热炭和 500 ℃制备的热解生物炭中的 O/C

Table 4 The O/C atomic ratio of hydrochars derived at 260 ℃ and pyrolytic biochars derived at 500 ℃ from wetland plants

原料 Feedstock	制备技术 Preparation technique	温度 Temperature/℃	O/C	参考文献 Reference
芦竹	热解	500	0.13	[32]
芦竹	热解	500	0.12	[29]
芦苇	热解	500	0.12	[33]
再力花	热解	500	0.16	[34]
再力花	热解	500	0.16	[31]
象草	热解	500	0.16	[20]
旱伞草	热解	500	0.14	[30]
旱伞草	热解	500	0.17	[31]
象草	水热碳化	260	0.16	[20]
旱伞草	水热碳化	260	0.14	本研究

的研究同样指出玉米秸秆热解生物炭的抗 H₂O₂氧化性随着制备温度的上升先增强后降低,与本研究水热炭的稳定性趋势一致。XU 等^[35]以污泥为原料在 300 ℃和 600 ℃制备的热解生物炭在 H₂O₂氧化后, ΔE 含量分别为 55.2% 和 68.1%,略高于试验中旱伞草水热炭的 ΔE 含量,这主要与生物炭的制备方式与原料种类有关。对比本研究中关于热稳定性和化学稳定性的分析结果可知,水热炭的化学稳定性与其热稳定性之间并无明显的相关性,之前关于玉米秸秆和小麦秸秆热解生物炭的热稳定性和化学稳定性的研究中也得到了相同的结论^[5]。

3.3 旱伞草水热炭的固碳潜能

为探究旱伞草水热炭施加到土壤经多年后的最终碳保留量,本研究采用 CS 系数对水热炭的固碳潜能进行了评估。ZHAO 等^[15]以动物粪便、污泥、农作物秸秆等 12 种废弃生物质为原料在 500 ℃制备了热解生物炭,其 CS 值在 21.1%~47.1% 之间,其中猪粪、麦秸等 7 种原料制备的生物炭的 CS 值低于本试验中的 CS (30.21%~31.54%),表明旱伞草水热炭具有较为可观的固碳潜能。据估算,我国人工湿地中旱伞草的种植面积约为 29.61 万 hm²^[22],旱伞草的最大水热炭年产量可达 1.96~3.21 Mt (表 3),与全球椰壳热解生物炭的产量相当^[27]。对比表 3 中水热炭的固碳特征,低温旱伞草水热炭 CA200 因其产率较高而在短期固碳效果上具有显著优势。高温水热炭 CA260 因其较强的稳定性而具有最为可观的长期固碳能力,显著优于其他温度制备的水热炭。根据相关性分析结果,本研究中旱伞草水热炭的 CS_A 与其 ΔE 含量和 R_{50} 值之间

均无显著相关性,表明水热炭的长期固碳潜能与其化学稳定性和热稳定性之间并无明显直接相关关系。这主要是因为在水热炭稳定性评价中并未考虑生物质制备水热炭过程中碳元素的固相保留率,而在评估长期固碳潜能时必须将其考虑在内。全国每年旱伞草水热炭的长期固碳潜能最高可达0.75~0.79 Mt,可抵消约1.3%的2019年CO₂全国年增长排放量^[1],表明旱伞草水热炭的固碳潜能十分巨大。此外,湿地植物在转化为水热炭的过程中需要消耗电力,造成能源消耗型CO₂排放,但水热炭化过程中也可产生生物油和合成气等能源副产物进行补充,本文对此暂未讨论,仍需要进一步研究。

4 结论

(1)水热炭化温度对于水热炭的理化性质具有明显的调控作用。随水热炭化温度的升高,旱伞草水热炭产率、H/C和O/C降低,而灰分含量及pH显著增加,含氧官能团减少,芳香化程度增加。

(2)水热炭的热稳定性和化学稳定性受制备温度影响的规律不同,其中旱伞草水热炭的热稳定性随水热炭化温度升高而增强,而在200℃和220℃下制备的中低温水热炭具有更好的化学稳定性。

(3)不同温度制备的水热炭的固碳特征有所差异,在200℃下制备的低温旱伞草水热炭在短期固碳效果上具有优势,而在260℃下制备的高温水热炭具有最佳的长期固碳潜能,在固碳减排方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] FRIEDLINGSTEIN. The global carbon budget 2020, earth system science data[EB/OL]. (2021-05-17). <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>.
- [2] 新华社. 习近平在第七十五届联合国大会一般性辩论上发表重要讲话[N/OL]. (2020-09-22)[2021-08-09]. http://www.gov.cn/xinwen/2020-09/22/content_5546168.htm. Xinhua News Agency. Xi delivered an important speech at the general debate of the 75th session of the United Nations General Assembly[N/OL]. (2020-09-22)[2021-08-09]. http://www.gov.cn/xinwen/2020-09/22/content_5546168.htm.
- [3] 新华社. 全国碳排放权交易市场上线交易正式启动[N/OL]. (2021-07-16)[2021-08-09]. http://www.gov.cn/guowuyuan/2021-07/16/content_5625574.htm. Xinhua News Agency. Online trading on the national carbon emissions trading market was officially launched[N/OL]. (2021-07-16)[2021-08-09]. http://www.gov.cn/guowuyuan/2021-07/16/content_5625574.htm.
- [4] XIAO X, CHEN B L, CHEN Z M, et al. Insight into multiple and multi-level structures of biochars and their potential environmental applications: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5027-5047.
- [5] 赵金凤, 陈静文, 张迪, 等. 玉米秸秆和小麦秸秆生物炭的热稳定性及化学稳定性[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 458-465. ZHAO J F, CHEN J W, ZHANG D, et al. Thermal stability and oxidation resistance of biochars derived from corn stalk and wheat stalk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 458-465.
- [6] 李刘军, 赵保卫, 刘辉, 等. 热解温度对玉米秸秆生物炭稳定性的影响[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(9): 258-262. LI L J, ZHAO B W, LIU H, et al. The effect of pyrolysis temperature on the stability of corn stover biochar[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2020, 48(9): 258-262.
- [7] NAISSE C, ALEXIS M, PLANTE A, et al. Can biochar and hydrochar stability be assessed with chemical methods[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 60: 40-44.
- [8] 鲁涛, 袁浩然, 王亚琢, 等. 热解温度对污泥生物炭稳定性及养分淋溶特性影响[J]. 化工学报, 2015, 66(7): 2664-2669. LU T, YUAN H R, WANG Y Z, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar stability and leaching properties of nutrients contained in biochar[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(7): 2664-2669.
- [9] 中国报告网. 2017年全国湿地总面积数据统计表[R/OL]. (2019-08-28)[2021-08-09]. <http://data.chinabaogao.com/nonglinmuyu/2019/ORT444002019.html>. China Report. 2017 national wetland total area data table[R/OL]. (2019-08-28)[2021-08-09]. <http://data.chinabaogao.com/nonglinmuyu/2019/ORT444002019.html>.
- [10] 张云潇, 徐佳敏, 卢少勇, 等. 风车草对低污染水体氮磷的净化效能[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 735-745. ZHANG Y X, XU J M, LU S Y, et al. Purification effect of *Cyperus alternifolius* L. on low-polluted water[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(5): 735-745.
- [11] THONGTHA S, TEAMKAO P, BOONAPATCHAROEN N, et al. Phosphorus removal from domestic wastewater by *Nelumbo nucifera* Gaertn. and *Cyperus alternifolius* L.[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 137: 54-60.
- [12] 杨皓然. 湖南省常见水生植物的耐污与去污能力比较研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2016: 21-40. YANG H R. A comparative study on the ability of pollution and decontamination of common plants in Hunan Province[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2016: 21-40.
- [13] HARVEY O R, KUO L J, ZIMMERMAN A R, et al. An index-based approach to assessing recalcitrance and soil carbon sequestration potential of engineered black carbons (biochars)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3): 1415-1421.
- [14] CROSS A, SOHI S P. A method for screening the relative long-term stability of biochar[J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2): 215-220.
- [15] ZHAO L, CAO X D, MASEK O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 256/257: 1-9.
- [16] AGNIESZKA T, ZOFIA S, PATRYCJA B. Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects[J]. *Re-*

- views in *Environmental Science and Bio/Technology*, 2020, 19(1): 191–215.
- [17] 张伟明, 修立群, 吴迪, 等. 生物炭的结构及其理化特性研究回顾与展望[J]. 作物学报, 2021, 47(1): 1–8. ZHANG W M, XIU L Q, WU D, et al. Review of biochar structure and physicochemical properties[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2021, 47(1): 1–8.
- [18] CUI X Q, LU M, KHAN M B, et al. Hydrothermal carbonization of different wetland biomass wastes: Phosphorus reclamation and hydrochar production[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 106–113.
- [19] KAMBO H S, DUTTA A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 359–378.
- [20] CUI X Q, YANG X E, SHENG K C, et al. Transformation of phosphorus in wetland biomass during pyrolysis and hydrothermal treatment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 16520–16528.
- [21] CHEN X J, LIN Q M, HE R D, et al. Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 236–243.
- [22] 崔孝强. 水体修复植物基生物炭的环境应用及其机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 23–38. CUI X Q. The environmental applications and corresponding mechanism of biochar derived from aquatic eco-remediation plants[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 23–38.
- [23] 张林, 林庆毅, 张梦阳, 等. 生物炭对不同土壤改良及生态效应影响的研究进展[J]. 中国农学通报, 2019, 35(15): 54–58. ZHANG L, LIN Q Y, ZHANG M Y, et al. A review on biochar: Effect on soil improvement and ecology[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2019, 35(15): 54–58.
- [24] CUI X Q, FANG S Y, YAO Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 517–525.
- [25] 李飞跃, 汪建飞, 谢越, 等. 热解温度对生物质炭碳保留量及稳定性的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(4): 266–271. LI F Y, WANG J F, XIE Y, et al. Effects of pyrolysis temperature on carbon retention and stability of biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(4): 266–271.
- [26] YANG H P, YAN R, CHEN H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2006, 86(12): 1781–1788.
- [27] WINDEATT J H, ROSS A B, WILLIAMS P T, et al. Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 146: 189–197.
- [28] SPOKAS K A. Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O:C molar ratios[J]. *Carbon Management*, 2010, 1(2): 289–303.
- [29] ZHENG H, WANG Z Y, DENG X, et al. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 463–471.
- [30] CUI X Q, HAO H L, HE Z L, et al. Pyrolysis of wetland biomass waste: Potential for carbon sequestration and water remediation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 173: 95–104.
- [31] DAI Z M, MENG J, MUHAMMAD N, et al. The potential feasibility for soil improvement, based on the properties of biochars pyrolyzed from different feedstocks[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(6): 989–1000.
- [32] WANG Z Y, ZHENG H, LUO Y, et al. Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174: 289–296.
- [33] PENG P, LANG Y H, WANG X M. Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 90: 225–233.
- [34] TAO Q, LI B, LI Q Q, et al. Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from *Thalia dealbata*[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659: 1448–1456.
- [35] XU X B, HU X, DING Z H, et al. Effects of copyrolysis of sludge with calcium carbonate and calcium hydrogen phosphate on chemical stability of carbon and release of toxic elements in the resultant biochars [J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 76–85.