

文献著录格式: 吕豪豪, 刘玉学, 杨生茂. 生物质炭化技术及其在农林废弃物资源化利用中的应用 [J]. 浙江农业科学, 2015, 56 (1): 19-22.

DOI 10.16178/j.issn.0528-9017.20150105

生物质炭化技术及其在农林废弃物资源化利用中的应用

吕豪豪, 刘玉学, 杨生茂*

(浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所 浙江省生物炭工程技术研究中心, 浙江 杭州 310021)

摘要: 随着科学技术不断进步和农村经济快速发展, 包括农作物秸秆在内的各种农林废弃物总量和种类显著增加, 农林废弃物的高效处理及资源化利用已成为制约农业可持续发展的一个难题。生物质炭化技术是近年来新兴的农林废弃物资源化利用新技术。该技术主要通过将农林废弃物生物质炭化并以稳定的碳形式固定形成新型的生物炭产品。生物炭不仅在固碳减排、改良土壤与肥料增效方面具有良好作用, 而且在土壤修复与水污染处理等一系列环境资源领域中也具有广阔的应用前景。本文阐述了我国农林废弃物资源化利用的现状以及生物质炭化及生物炭物理化学性质特征, 重点探讨生物炭产品在农业及环境资源领域的应用现状与发展前景, 并对生物炭技术领域及其在未来农业及环境中的应用进行展望, 旨在为农林固体废弃物高效资源化提供新的思路, 为农林废弃物的高效循环利用提供新的模式。

关键词: 农林废弃物; 生物质炭化; 固碳减排; 生物炭; 多孔性结构

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 0528-9017(2015) 01-0019-04

随着科学技术不断进步和农村经济快速发展, 农作物产量不断提高、农产品加工产业迅速发展以及新农村建设不断展开, 包括农作物秸秆在内的各种农林废弃物总量和种类呈上升趋势, 特别是近十年来, 随着农村城市化进程步伐的加快, 农民生活水平明显提高, 对于可用作燃料和肥料的农林废弃物利用率越来越低, 农林废弃物的高效处理处置及资源化利用已成为制约农业可持续发展的一个难题。中国拥有丰富的农作物秸秆及其他废弃生物质资源, 然而, 由于技术、传统和观念等因素的制约, 我国废弃生物质利用率较低。据调查, 我国秸秆还田量仅为 15% 左右, 而直接燃烧或废弃的量却超过了 50%。秸秆的大量燃烧或废弃, 不但造成生物质资源的严重浪费, 而且增加了温室气体排放, 造成对环境污染或潜在污染加剧。国家相继出台了一系列支持鼓励秸秆生态循环利用的相关政策、法规, 但由于秸秆本身存在的数量大、密度低与分散度高等固有特点, 收集难、储运难、利用效益低等特性成为制约秸秆等生物质资源利用的主要原因。因此, 寻求高效、低碳、生态、环保的废弃

生物质处理技术成为必然。近 10 年来, 农业废弃物利用技术的研究和投入逐年增加, 但集中处置的基础设施和技术规范还远未到位, 农林废弃物日益增多与处理技术滞后的矛盾, 已成为制约农村生态建设的瓶颈因素之一。

生物质炭化技术是近年来新兴的农林废弃物资源化利用新技术。生物质炭化主要通过将农林废弃物生物质炭化并以稳定态生物炭的形式固定下来形成新型的生物炭产品。生物炭产品不仅在固碳减排、改良土壤与肥料增效方面具有良好作用, 其在土壤修复与水污染处理等一系列环境资源领域中也均具有广阔的应用前景。因此, 本文阐述我国农林废弃物资源化利用现状与处理处置难题, 简要介绍生物质炭化及其生物炭产品的特殊物理化学性质, 重点探讨生物炭产品在农业及环境资源领域的应用现状与前景, 并对生物炭技术领域及其在未来农业及环境中的应用进行展望。旨在为农林固体废弃物变“废”为“宝”, 减少和消除环境污染隐患提供新的思路, 为区域农业废弃物的高效循环利用提供新的模式。

收稿日期: 2014-10-15

基金项目: 浙江省科技厅国际科技合作专项 (2013C24023); 杭州市科技计划项目 (20130533B45); 宁波市科技计划项目 (2013C910005); 浙江省“三农六方”科技协作项目

作者简介: 吕豪豪 (1981-), 男, 浙江平阳县, 助理研究员, 博士, 从事生物质炭化与生物炭新产品开发、生物炭环境行为等研究工作。E-mail: lvhao_1026@126.com。

通信作者: 杨生茂。E-mail: yangshengmao@263.net。

1 农林废弃物资源化利用现状

我国农林业生产和农村生活产生大量生物质废弃物,资源化处理压力日益增大。我国农作物秸秆数量大、种类多、分布广。据统计,2010年各类秸秆可收集量约为7亿t,综合利用率70.6%,其中13个粮食主产区约为5亿t,约占全国总量的73%。

目前已基本形成了农林秸秆肥料化、饲料化、基料化、原料化、燃料化多元利用的格局。但总体来讲,农林废弃物资源化程度低,综合利用企业规模小,缺乏骨干企业带动,产业化发展缓慢。相当一部分农林废弃物没有得到有效资源化利用,既浪费资源,又造成环境污染,农作物秸秆的随意堆放、无序焚烧成为政府控制大气质量和农村环境治理中最为棘手的问题。农林废弃物燃烧产生大量CO₂等温室气体,严重影响空气质量,每年在秋季种植之前的秸秆燃烧,造成多个城市发生阴霾天气,交通堵塞、机场瘫痪屡屡发生;我国约有1/4的秸秆被燃烧,大约产生50 Tg的CO₂温室气体排放,严重影响农村及城乡人居环境质量,成为我国非能源利用中最重要的温室气体释放源。因此农林废弃物的有效处理及资源化利用成为我国农村环境保护的棘手难题和亟待解决的瓶颈问题。以往欧美发达国家利农林废弃物资源化多通过沼气利用、食用菌栽培、堆肥还田等进入农田循环的生态模式。但随着全球变化形势日益严峻,减缓气候变化的需求日益强烈,农业生物质废弃物炭化技术应运而生,已经成为国际社会和环境科技界广泛认可的增加农田固碳,减少废弃物堆弃和温室气体排放的新途径。

2 生物质炭化及生物炭物理化学性质特征

2.1 生物质炭化

生物炭(biomass-derived black carbon或biochar)是由生物质在完全或部分缺氧的情况下经高温裂解而产生的一类高度芳香化难溶性富碳物质。自然产生的生物炭主要来源于自然界的森林和草原火灾、农田的秸秆燃烧,都向大气排放细的黑炭颗粒,较重地留在了土壤表面。按照炭化方式,生物质炭化技术一般分为热解炭化、水热炭化和闪蒸炭化技术等。

热解炭化是指原料在厌氧或缺氧条件下的干馏热裂解过程。根据原料的加热速率、停留时间和热

解温度不同可进一步分为缓慢热解和快速热解。缓慢热解是一种比较传统的热解方式,一般是将生物质置于300℃以上缺氧条件下热解。加热速度缓慢,气体停留时间一般在5~30min,气体分离速度较慢。快速热解对原料的含水率要求较高,一般要求含水率<10%(湿重)。快速热解传热迅速,能快速地将小颗粒生物质原料迅速升温到400~500℃,蒸汽的停留时间也较短。但有的时候“快”和“慢”具有不确定性,不易准确区分。关键是看蒸汽和气溶胶等成分的分离状况,或者是否发生二次反应产生含碳固体物质。

水热炭化是将生物质悬浮在相对较低温度(180~350℃)密闭容器中反应从而获得生物炭的生物质炭化技术,通过水热炭化可在反应结束后制备得到炭-水-浆混合物。水热炭化相比热解法来说方法较为温和,固型生物炭可通过固液分离获得,但与热解或气化的生物炭相比,水热法得到的生物炭稳定性更低,前者以芳香烃结构为主,后者以烷烃结构为主。

闪蒸炭化是指在高压条件下(1~2MPa),在生物床底部高压点火,火通过炭化床逆着通入的气流向上移动的现象。反应时间一般低于30min,在反应器内的温度一般在300~600℃。该过程制得的产物以气态和固态为主。值得注意的是,通过闪蒸炭化和缓慢热解获得的典型的固态物质的产率比通过气化和快速热解的高。

2.2 生物炭的物理特性

不同的炭化原料、工艺和方法产生的生物炭性质差异较大,生物炭的环境效应与其物理特性密切相关,特别是在土壤生态系统中。土壤系统因其土壤类型、矿物组成、有机质等不同有其自身独特的物理结构特性,生物炭这一外源物质的输入必然直接或间接地影响土壤生态系统的结构和功能。例如生物炭的多孔、颗粒结构势必改变土壤的物理结构特性。同时,土壤物理结构的变化也会影响土壤的化学和生物学特性,这些作用最终都会影响植物的生长。因此,了解生物炭的物理特性至关重要。

总体而言,生物炭是一类孔隙发达的多孔材料,随原料和制备条件的不同存在明显的差异。生物炭的总孔容随温度的升高呈先增加后降低的趋势,且以微孔为主。大比表面积也是生物炭的一大特色。生物炭的大比表面积主要是由其微孔结构所致。600℃热解栎树和竹质材料制备的生物炭比表面积分别为154.6 m²·g⁻¹和137.7 m²·g⁻¹。罗煜

等对芒草生物炭的分析结果表明, 350 °C 和 700 °C 的芒草炭都具有多孔结构, 比孔容分别为 $5.35 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.95 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。经过 650 °C 的热解处理, 棉秆炭的比表面积由棉秆的 $1.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $224.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在土壤中保持上百年的生物炭仍然可以观测到明显的孔隙结构。孔隙和比表面积大, 可以作为微生物生长的载体, 从而改变土壤的生物群落结构。生物炭还可以提高土壤含水率, 改变土壤的厌氧环境, 从而在一定程度上实现 CH_4 等温室气体减排。

2.3 生物炭的化学特性

生物炭的环境效应与生物炭的化学组成及特性密切相关。不同的生物质材料和炭化条件可影响所制得生物炭的化学特性。

生物炭通常呈碱性, 高温生物炭的碱性主要由无机碳酸盐贡献, 无机阴离子的存在也是低温生物炭呈碱性的原因之一。

从工业分析的角度, 生物炭包括灰分、挥发分和固定碳三种成分。干燥的生物炭在一定温度下隔绝空气加热后产生的气体或蒸汽称为挥发分 (VM), 而将生物炭完全燃烧至恒重后的残渣定义为灰分 (Ash), 固定碳则是除了灰分和挥发分之外剩余的部分 (100-VM-Ash, \%)。因原料以及制备工艺和方法的多样化, 生物炭灰分、挥发分和固定碳组成变化范围非常大。生物炭的灰分含量主要取决于制备原料, 其含量大小基本符合以下规律: 畜禽粪便 > 草本生物质 > 木本原料。

通过工业分析可以初步判断生物炭中的有机质含量, 但是要详细了解生物炭的环境行为和效益, 特别是生物炭中碳素的归趋, 对生物炭中各种元素组成进行详尽的测定分析非常必要。碳、氢、氧作为生物质的主要成分, 在热解的过程中, 氢和氧主要以水、碳氢化合物、焦油蒸汽、 H_2 、 CO 、 CO_2 形式损失掉, 而碳的损失率相对较小。因此, 经过热解后生物炭的碳含量可从生物质初始的 40% ~ 50% 提高到 70% ~ 80% 的水平, 对于灰分含量低的生物炭碳含量甚至高达 90%, 而氢、氧所占质量比逐渐降低。一般而言, 随着炭化温度的上升, 生物炭的碳含量越高, 芳香化程度也越高。

生物质中除了碳、氢、氧、氮等大量元素外, 还含有钾、钠、钙、镁、磷、铁、硅、铝等组成生物灰分的无机元素, 以及铜、镍、锌等微量元素。炭化过程对养分的浓缩和富集使得生物炭中磷、钾等养分含量普遍高于其制备原料。生物炭因

原料、制备条件的不同, 各种养分元素的含量也存在很大差异。

3 生物炭材料在环境资源领域的应用

生物炭具有良好的多孔性物理结构和特殊的化学组成。生物炭特殊的物理和化学性质赋予的全新功能被较好地应用于固碳减排、改良土壤与肥料增效、环境保护等领域。

为应对全球气候变化, 减缓温室效应, 碳捕捉和储存技术 (carbon capture and storage, CCS) 的研发迫在眉睫。CCS 技术已经作为前沿技术被列入国家中长期科技发展规划和中国应对气候变化科技专项行动。由于生物炭具有多芳香环结构, 使其表现出高度的生物化学和热稳定性, 很难被微生物所降解利用, 因而能够在土壤存留很长的时间。放射性碳年代测定的研究表明, 生物炭在欧洲黑钙土中已经保存了 1 160 ~ 5 040 年, 在海洋沉积物中甚至可以保存 2 400 ~ 13 900 年。因此, 生物炭对土壤稳定的惰性有机碳库具有重要贡献, 已被认为是大气 CO_2 的重要储库。生物炭运用于农业土壤所具有的巨大的固碳效应对于缓解全球气候变化具有重要作用, 已经受到国内外学者的强烈关注和热切期盼, 并吸引一系列研究开始对其固碳潜力进行估算。这些估算主要采用了生命周期评价 (life cycle assessment, LCA) 的方法: 从生物炭的制备、运输到施用的整个过程来计算评估其物质转化、能量消耗及固碳减排效果。利用生命周期评价方法估算玉米秸秆和庭院垃圾制备生物炭过程的减排潜力的研究, 结果表明, 每吨生物质原料可固定约 850 kg 当量 CO_2 , 而且其中 62% ~ 66% 是与生物炭的碳持留效应有关的。我国每年各类秸秆可收集量约为 7 亿 t, 综合利用率 70.6%。因此, 如若将生物炭固碳技术进行推广, 将产生显著的温室气体减排效应。

生物炭在土壤肥力方面的作用, 最初由一位荷兰土壤学家在巴西亚马孙河流域发现。那里最肥沃的土壤中含有一种当地称之为 Terra Protia 的土壤, 据推测生活在巴西亚马孙河流域的土著居民, 早在 2 000 多年前就知道了利用生物炭改良土壤。目前的研究表明生物炭对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等不同形态存在的营养元素有很强的吸附作用, 并可促进 N 素的形态转化, 提高土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量, 且生物炭的多孔性也可进一步降低营养元素的淋失。生物炭可通过与无机或有机肥料复合形成炭基肥料及其系列

产品,这是目前生物炭功效实践应用的结果和生物炭技术的体现。炭基肥料是控缓释肥的一种,是把原来的无机肥料及其营养元素和生物炭按一定比例与工艺组合、加工生成,从而达到缓慢释放养分,增加肥效的目的。虽然生物炭基复合肥有良好的土壤改良和肥料增效效果,但目前炭基复合肥的产业化仍处于起步阶段。目前在北方,沈阳农业大学的陈温福院士团队已经研发以“半封闭亚高温缺氧干馏炭化新工艺”和“移动式组合炭化炉”为核心的生物炭制备技术,以及以生物炭基质缓释肥和土壤改良剂的技术,并率先在法库县达成意向,拟进行进一步的县域推广。浙江省生物炭工程技术研究中心作为国内较早成立的省级生物炭工程中心,主要依托浙江省农业科学院和国家林业局竹子研究开发中心,目前已对各种生物质炭化技术、工艺和炭基复合肥的生产、设备开发等方面进行了一系列富有成效的研究。通过与美国布莱蒙基金会、国家林业局竹子研究开发中心、浙江大学、浙江工业大学等国内外著名基金、高校、科研院所和企业的紧密合作,围绕我国丰富的农林废弃物资源,开发生物质能源的高效利用设备、生物质炭化设备及生物炭基复合肥系列。目前与企业合作已在国内开展了生物炭产业化,并与浙江布莱蒙农业科技股份有限公司合作开发出年生产能力达 1 万 t 的肥料生产设备,出口韩国;另外与浙江禾绿丰肥料科技有限公司合作生产的杨梅炭基肥料已成功进入市场。

生物炭不仅在固碳减排、土壤改良和肥料增效上具有显著的效果,随着对生物炭产品的深入开发,发现其在环境保护领域也具有良好的应用前景。生物炭对减少土壤养分流失、提高肥料利用

率、削减农药等有机污染物残留等方面具有良好的作用,为解决上述问题提供新的思路与治理途径。生物炭通过表面官能团及其多孔结构对营养元素的固持作用,一方面起到肥料增效的作用,另一方面即为减少化肥的流失和潜在流失风险,降低农业面源污染。此外生物炭可通过对农药类有机污染物以及 Cd、Pb、Cu 等重金属离子的吸附和迟滞作用,进而影响其迁移转化与生物有效性,最终起到污染土壤修复的作用。但目前该方向研究仍处于实验室研究阶段,要形成大规模、可操作的工程应用,还需要做更多更细致的研究,但土壤污染修复是一个新兴的产业,随着该方向研究的发展,其未来的潜力巨大。

4 小结

农林废弃生物质炭化技术在农业上的推广应用能够极大提高陆地生态系统固碳减排的潜力,改良土壤和肥料增效,净化水体,修复污染土壤,解决粮食安全和能源危机等。关于生物炭基础理论研究和生产应用方面在全国不同省份已经启动,特别是对废弃生物质热裂解生产生物炭工艺及参数,生物炭性质、特征研究正在稳步进行。但在全国层面目前仍未形成产业化推广的规模,且在生物炭大面积、长期还田环境安全性评估方面仍较为缺乏;我国生物炭与肥料复合及肥料效益改善,生物炭固碳潜力,减排效应估算与评价等等,仍缺乏系统全面和详实的基础资料;生物炭在环境保护领域的应用仍需进一步细化和挖掘潜在的机理,进一步切合未来土壤污染修复等新型环保产业的发展。

(责任编辑:袁醉敏)

欢迎订阅《浙江农业科学》杂志

订阅处:全国各地邮局 邮发代号:32-33

漏订者可向《浙江农业科学》编辑部订阅

编辑部地址:杭州市石桥路 198 号 邮编:310021 电话:0571-86404055