

玉米秸秆生物质炭基肥的结构与性质表征<sup>①</sup>刘长涛<sup>1</sup>, 侯建伟<sup>2</sup>, 索全义<sup>1\*</sup>, 史李萍<sup>1</sup>

(1 内蒙古农业大学草原与资源环境学院, 呼和浩特 010019; 2 铜仁学院乌江学院, 贵州铜仁 554300)

**摘要:** 为了解玉米秸秆生物质炭基肥的结构与性质, 通过实验室自制玉米秸秆生物质炭基肥, 研究生物质炭添加量对炭基肥的形貌特征、pH、表面官能团种类和元素组分的影响。结果表明: 玉米秸秆生物质炭具有丰富的孔隙结构, 化学肥料添加量越大, 结构表面无序化程度越高; 总孔容和平均孔径的变异范围分别为 2.1~3.3 cm<sup>3</sup>/kg 和 2.7~3.2 nm, 平均为 2.8 cm<sup>3</sup>/kg 和 2.9 nm。生物质炭化后, C-O-C、-COOH、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub> 消失, 化学肥料并不影响生物质炭缓释载体原有的分子结构, 只是影响其元素含量。与未加化肥的生物质炭对照相比, 炭基肥中 C、H 元素含量降低, 而 N、O 元素含量升高, 变幅分别为 47.7%~68.4%、20.2%~28.2%、59.5%~82.6% 和 164.0%~228.8%, 平均为 59.4%、24.1%、71.9% 和 196.5%; 而元素组分的 H/C、O/C 和 (N+O)/C 都有所增大。总之, 化学肥料存在于生物质炭表面和孔隙之中, 其添加并未改变生物质炭的骨架结构和官能团种类, 而元素组分含量和原子比(H/C、O/C 和(N+O)/C) 的改变将可能更有利于增强生物质炭基肥的保水与吸附性能。

**关键词:** 生物质炭基肥; 形貌特征; pH; 官能团; 元素组分

**中图分类号:** S152.4 **文献标识码:** A

生物质炭是通过热解过程从生物质中获得的富含碳元素的固体物质, 具有羟基、羧基、脂族双键等亲水基团和芳香化结构<sup>[1]</sup>, 拥有丰富的多孔结构和较大的比表面积<sup>[2]</sup>。生物质炭独特的结构决定了它拥有特殊的性质, 例如改良土壤、改善土壤环境等<sup>[3-5]</sup>。而且生物质炭还可以通过炭-负效应将大气中的碳长期固定起来<sup>[6]</sup>, 并且随着生物质炭施入到土壤中, 起到长效的“碳汇”作用。虽然在生物质炭降解的方式和时间长短上存在一定争议, 但不可否认它比没有炭化的有机质稳定性高, 更耐降解<sup>[7]</sup>。但生物质炭也有不足之处, 它自身所含矿质养分含量有限, 满足不了作物生长发育的需求, 为弥补该缺陷, 生物质炭基肥应运而生。生物质炭基肥是将生物质炭作为载体, 与肥料混合制成的一种长效肥料<sup>[8]</sup>。生物质炭基肥将生物质炭和普通化肥有机结合起来, 具有改良土壤、提高化肥利用率、稳定增产、减少化肥使用次数和数量、降低环境污染等优点, 具备较高的研究价值, 具有良好的发展前景<sup>[9]</sup>。统计发现, 最新研究成果重点阐述了生物质炭对农田土壤理化性质、微生物、作物生长和产量的影响, 以及生物质炭基肥对肥料养分、作物

生长和产量的影响, 而对生物质炭基肥结构与性质表征的研究鲜见报道。由此, 本文以玉米秸秆生物质炭基肥为研究对象, 探究生物质炭不同添加比例炭基肥的形貌特征、表面官能团及元素组分, 以期对生物质炭基肥的缓释性能及在农业中的应用研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

**生物质炭** 选用辽宁金和福有限公司生产的生物质炭, 炭化原材料为玉米秸秆粉末, 炭化温度 500℃, 炭化时间 6 h。

**肥料:** 选用内蒙古耕宇化肥有限公司生产的磷酸一铵(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 11-44-0)、硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 含 K<sub>2</sub>O 510 g/kg)。

**粘结材料** 杭州嘉力丰投资股份有限公司生产的壁纸胶。

### 1.2 造粒方法

将生物质炭、肥料、壁纸胶按照设置比例放入托盘中混合均匀, 喷洒少量水(表面湿润即可)不断揉压, 待材料粘结成型, 放入造粒机内挤压造粒(常州

基金项目: 国家自然科学基金项目(31260502)和内蒙古自然科学基金项目(2015MS0309)资助。

\* 通讯作者(paul98@sina.com)

作者简介: 刘长涛(1987—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 博士研究生, 主要从事土壤肥力与植物营养研究。E-mail: 815075951@qq.com

市永昌制粒干燥设备有限公司生产的 JZL-80 挤压造粒机), 风干备用。

### 1.3 试验设计

将磷酸一铵和硫酸钾两种化肥按照  $N : P_2O_5 : K_2O$  为 1 : 4 : 5 混合(混合肥料用于苜蓿栽培, 养分配比比例考虑苜蓿的营养特性)<sup>[10]</sup>, 然后根据质量比称取生物质炭, 制备生物质炭添加比例为 30%、40%、50% 的生物质炭基肥, 并以未添加化肥的生物质炭(造粒)为对照, 每个处理均设 5 次重复。

### 1.4 测定项目及方法

生物质炭基肥形貌特征采用日本日立公司生产的 S-530 型扫描电镜进行扫描; pH 采用 pH 计测定; 孔径孔径采用由 ASAP2020 全自动快速比表面积及介孔/微孔分析仪进行测定, 根据 BET 吸附方程求得结果; 红外光谱 (FTIR) 图采用傅里叶变换红外光谱仪 (NEXUS670, 美国) 测定, 测试条件: 采用 KBr 压片制样, 波数范围  $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $2.0\text{ cm}^{-1}$ ; 全 C、H 和 N 采用 CHN 元素分析仪(德国 Elementar, Vario Macro) 测定, 有机组分的元素组成通过扣除灰分(直接灰化法)含量得到并最终计算为质量分数, O 元素含量采用差量法计算, 样品平行测定 3 次, 用平均值计算有机质组分的 H/C、O/C 和 (O+N)/C 的原子比。

### 1.5 数据分析

数据处理利用 SAS9.0 进行方差分析(ANOVA)和显著性检验, Excel 计算数据置信区间及绘制图表, 利用 OMNIC8.2 和 ORIGIN V8.0 进行红外谱图的处理与制作。

理与制作。

## 2 结果与分析

### 2.1 玉米秸秆生物质炭基肥的形貌特征与 pH

由不同生物质炭基肥 800 倍的电镜扫描图片(图 1)可知, 玉米秸秆炭化后具有大量疏松的孔隙结构。未添加化肥的纯生物质炭孔隙结构清晰、表面干净, 而添加化肥后部分孔隙结构结晶状物质增多, 生物质炭显得更加无序, 且这种程度随着生物质炭添加量的增加而降低。结合表 1 可看出, 随着生物质炭添加比例的增大, 其总孔容和平均孔径显著增大( $P < 0.05$ ); 此外, 碱性的生物质炭与酸性的磷酸一铵(pH 3.8~4.2)及中性的硫酸钾(pH 6.8~7.2)造粒后的生物质炭基肥显酸性(pH 5.2~6.2), 但随生物质炭比例的增大酸性减弱。因此, 生物质炭基肥中化肥不仅仅是附着于生物质炭表面, 而且已经进入到生物质炭孔隙之中, 充分发挥了生物质炭的载体作用及提高生物质炭基肥 pH 的作用。这可能更有利于提高生物质炭基肥的缓释效果及降低酸性化学肥料对土壤的危害。

### 2.2 玉米秸秆生物质炭基肥的表面官能团

由红外谱图(图 2)可知, 玉米秸秆含有丰富的官能团,  $3\ 000 \sim 3\ 665\text{ cm}^{-1}$  的宽吸收峰来自羟基(-OH)的伸缩振动,  $2\ 927\text{ cm}^{-1}$  和  $2\ 856\text{ cm}^{-1}$  处分别为脂肪性  $CH_2$  的不对称和对称伸缩振动峰,  $1\ 700 \sim 1\ 740\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰主要是羧酸的 C=O 伸缩振动吸收,  $1\ 613\text{ cm}^{-1}$  处为芳环的 C=C 或 C=O 伸缩振动峰,  $1\ 440\text{ cm}^{-1}$  和

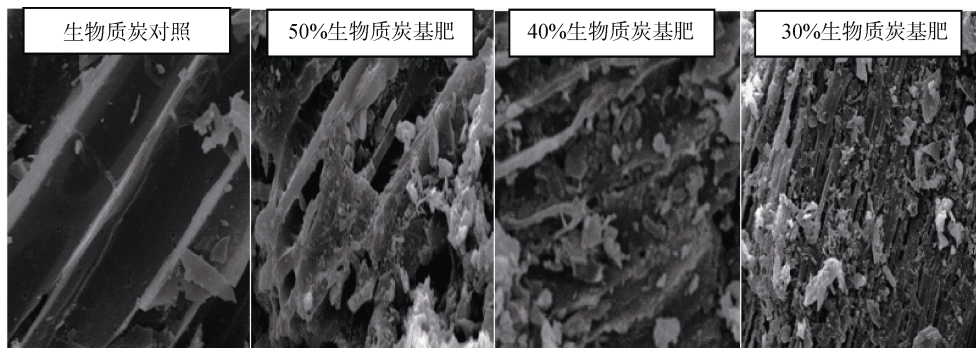


图 1 玉米秸秆生物质炭基肥的形貌特征(800 倍)

Fig. 1 Morphology features of maize straw biochar-based fertilizers

表 1 玉米秸秆生物质炭基肥的孔隙孔径

Table 1 Total pore volume and average pore diameter of maize straw biochar-based fertilizers

炭基肥处理	总孔容( $\text{cm}^3/\text{kg}$ )	平均孔径(nm)	pH
生物质炭对照	$3.7 \pm 0.02\text{ a}$	$3.4 \pm 1.0\text{ a}$	$8.22 \pm 0.02\text{ a}$
30% 生物质炭基肥	$2.1 \pm 0.3\text{ d}$	$2.7 \pm 0.6\text{ c}$	$5.20 \pm 0.02\text{ d}$
40% 生物质炭基肥	$3.0 \pm 0.2\text{ c}$	$2.9 \pm 0.2\text{ c}$	$5.59 \pm 0.01\text{ c}$
50% 生物质炭基肥	$3.3 \pm 0.5\text{ b}$	$3.2 \pm 0.4\text{ b}$	$6.20 \pm 0.03\text{ b}$

注: 表中同列不同小写字母表示处理间差异在  $P < 0.05$  水平显著。

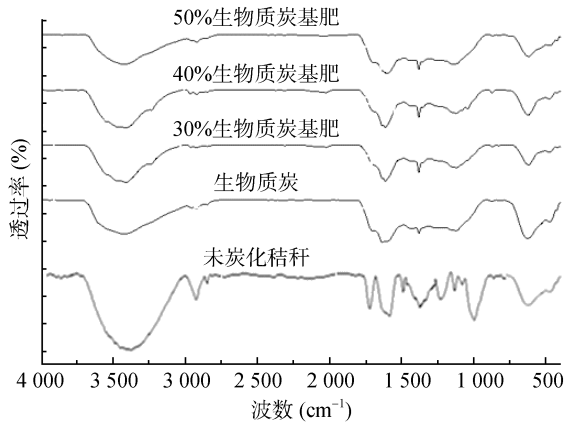


图 2 玉米秸秆生物质炭基肥的红外谱图  
Fig. 2 FTIRs of maize straw biochar-based fertilizers

1 375  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为木质素中的芳香性 C=C 和 O-H 振动, 1 247  $\text{cm}^{-1}$  和 1 040  $\text{cm}^{-1}$  处为纤维素或半纤维素的 C-O-C 振动吸收峰, 466 ~ 1 081  $\text{cm}^{-1}$  之间为 Si-O-Si 的振动吸收峰。

由图 2 可看出, 玉米秸秆炭化与未炭化所含的官能团有一定的差异, 同种官能团的振动形式也不同。生物质炭不仅有 -OH 的伸缩振动, 还有 -OH 面内变形和 C-O 或 C=O 的伸缩振动。同时还可发现, 生物质炭吸收强度或峰面积与炭化前也有差异, 因此可推测官能团在整个生物质炭分子组成上的含量不同。玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。C-O-C 存在于半纤维素和纤维素主链上, 醚键的逆对称和对称伸缩振动频率分别在 1 247  $\text{cm}^{-1}$  和 1 040  $\text{cm}^{-1}$ , 但生物质炭中未见其相关吸收峰, 说明半纤维素和纤维素在炭化过程中(500  $^{\circ}\text{C}$ )C-O-C 已经全部断裂。-COOH 的伸缩振动峰位于 1 820 ~ 1 648  $\text{cm}^{-1}$ , 在生物质炭中也未见其相关吸收峰, 这是因为 -COOH 的热稳定性较差, 炭化时易产生化学反应变成水和气体。-CH<sub>3</sub> 的不对称和对称伸缩振动峰值分别位于 2 972 ~ 2 953  $\text{cm}^{-1}$  和 2 882 ~ 2 862  $\text{cm}^{-1}$ , -CH<sub>2</sub> 的不对称和对称伸缩振动峰值分别位于 2 940 ~ 2 916  $\text{cm}^{-1}$

和 2 863 ~ 2 843  $\text{cm}^{-1}$ , 在生物质炭中同样未见其相关吸收峰, 说明在炭化过程中也已热解消失。

不同特征吸收峰可以解析为不同基团振动。由图 2 可知, 不同比例的肥料添加到生物质炭中并不影响生物质炭原有的分子结构特点。结合官能团红外光谱特征, 进一步分析认为, 在 3 400  $\text{cm}^{-1}$  左右有宽吸收峰, 表明生物质炭有大量的 -OH 存在; 在 1 602  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了芳环骨架或 C=O 的伸缩振动, 表明生物质炭表面存在芳环、酮类或醛类。由此可推断, 玉米秸秆生物质炭结构可能是以芳环骨架为主, 还可能含有芳香醚等官能团。

### 2.3 玉米秸秆生物质炭基肥的元素组分

玉米秸秆生物质炭化后, C、N 元素含量升高, 分别高于未炭化秸秆 45.1% 和 55.2%, 且生物质炭中有机组分的 C 元素含量最高, 达 600 g/kg 以上; 而 H 和 O 元素含量较未炭化秸秆分别降低了 13.4% 和 24.5%(表 2)。说明生物质在炭化过程中部分元素得到了浓缩与富集。

生物质炭中有机组分的原子比 H/C、O/C 和(N+O)/C 反映生物质炭样品的芳香性、亲水性和极性。由表 2 可得, 与未炭化秸秆相比, 生物质炭有机组分的原子比 H/C、O/C 和(N+O)/C 均减小, 表明玉米秸秆的升温裂解是一个芳香性增强、亲水性和极性减弱的过程。

在生物质炭基肥中, 由于所添加的生物质炭比例及化肥中含有 N、H 和 O 等元素使得元素组分发生变化。具体表现为, 与生物质炭比较, 生物质炭基肥中 C、H 元素含量降低, 分别降低了 47.7% ~ 68.4% 和 20.2% ~ 28.2%, 平均为 59.4% 和 24.1%; 而 N、O 元素含量升高, 分别升高了 59.5% ~ 82.6% 和 164.0% ~ 228.8%, 平均为 71.9% 和 196.5%。此外, 生物质炭基肥中的 H/C、O/C 和(N+O)/C 较生物质炭都有所增大, 表明生物质炭基肥削弱了生物质炭的芳香性, 而增强了生物质炭的亲水性和极性, 这将可能更有利于增强生物质炭基肥的保水与吸附作用。

表 2 玉米秸秆及其生物质炭、生物质炭基肥的有机组分元素组成和原子比

Table 2 Elemental compositions and atomic ratios of organic components in maize straw and its biochar and biochar-based fertilizers

指标	未炭化玉米秸秆	生物质炭	30%生物质炭基肥	40%生物质炭基肥	50%生物质炭基肥
C(g/kg)	437.9 ± 7.2 b	635.3 ± 5.8 a	200.7 ± 2.8 e	239.8 ± 3.9 d	332.4 ± 4.1 c
H(g/kg)	49.1 ± 3.1 a	42.5 ± 2.3 b	30.5 ± 1.8 e	32.4 ± 1.1 d	33.9 ± 2.1 c
O(g/kg)	278.5 ± 2.4 d	210.2 ± 3.3 e	383.9 ± 2.7 a	365.2 ± 3.1 b	335.2 ± 5.0 c
N(g/kg)	5.6 ± 0.9 e	12.5 ± 1.1 d	41.1 ± 0.6 a	37.1 ± 0.5 b	33.0 ± 1.4 c
H/C	0.11 b	0.07 c	0.15 a	0.14 a	0.10 b
O/C	0.64 d	0.33 e	1.91 a	1.52 b	1.01 c
(N+O)/C	0.65 d	0.35 e	2.12 a	1.68 b	1.11 c

注：表中同行不同小写字母表示不同处理间差异在  $P < 0.05$  水平显著。

### 3 讨论

生物质炭作为化学肥料的缓释载体,通过诸多因素影响其理化性质,进而影响生物质炭基肥的缓释效果。本研究以玉米秸秆为原料,对比分析了不同生物质炭添加量炭基肥的结构与性能。结果表明,化学肥料并不影响生物质炭原有的骨架结构和官能团种类,但会通过化学元素的带入改变生物质炭的元素组分含量和原子比。玉米秸秆炭化与未炭化所含的官能团有一定的差异,同种官能团的振动形式也不同。生物质炭不仅有-OH 的伸缩振动,还有-OH 面内变形和 C-O 或 C=O 的伸缩振动,这与一些<sup>[11-12]</sup>研究不一致,说明形成条件和物料可一定程度影响生物质炭的结构性质。因此,应选取不同生物质,在多种炭化条件下进行炭化制备生物质炭基肥,然后评价其缓释效果。王群等<sup>[13]</sup>对比分析了植物基(玉米秸秆、小麦秸秆和青草等)生物质炭和固废基(猪粪、蛋壳和污泥等)生物质炭结构性质差异,结果表明两类生物质炭的 pH 相近(均在 8.0 ~ 10.0),植物基生物质炭的 C 含量(56.8% ~ 60.0%)远高于固废基生物质炭(13.4% ~ 39.1%),孔隙结构发达于固废基生物质炭。因此通过了解这些生物质炭的结构性质差异可为炭基肥的缓释效果做出优劣预测。

生物质炭基肥赋予肥料养分缓释性,生物质炭的多孔结构可以吸附肥料养分,提高肥料利用率<sup>[14-17]</sup>。基于该原因,Khan 等<sup>[18]</sup>将含 N、P、K 的肥料溶液浸入到木炭中,制备出木炭基缓释肥,该肥在蒸馏水和模拟的土壤溶液中养分淋失缓慢。而本研究以掺混法制备生物质炭基肥,发现生物质炭基肥的 O/C 和(N + O)/C 较纯生物质炭分别提高了 2.06 倍 ~ 4.79 倍和 2.17 倍 ~ 5.06 倍,30% 生物质炭的炭基肥增幅最大,说明其亲水性和极性最大,缓释效果也可能将更好。

目前,基于生物质炭的一系列优点,生物质炭及炭基肥受到越来越多的关注和研究。生物质炭及其应用的相关研究大多集中在作物生长、作物产量、肥力利用率及土壤肥力上,而通过生物质炭、肥料组成及生物质炭基肥性质的研究揭示炭基肥缓释效果的研究鲜见报道,因此在这方面有必要进行更加广泛和深入的研究。

### 4 结论

玉米秸秆生物质炭具有丰富的孔隙结构,可以作为生物质炭基肥料的载体;化肥颗粒与生物质炭的结合使得生物质炭基肥料的结构出现无序性,但随着生

物质炭添加量的增加,生物质炭基肥料的无序性结构有所改善,而且孔容孔径有所增加;玉米秸秆生物质炭呈碱性,与酸性化学肥料混合制备炭基肥时会发生酸碱中和反应,pH 不同于两种原料;生物质炭基肥料含有的官能团与生物质炭表面官能团相似,且受化肥添加量影响较小;生物质炭基肥中元素组成会受炭含量的影响,随着 H/C、O/C 和(N + O)/C 增大,削弱了生物质炭的芳香性,而增强了生物质炭的亲水性和极性。

### 参考文献:

- [1] Titirici M M, Thomas A, Yu S, et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(17): 4205-4212
- [2] Cornelissen G, Kukulska Z, Kalaitzidis S, et al. Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3632-3640
- [3] 李涛, 王小国, 胡廷旭. 生物炭对紫色土农田土壤 NO 排放的影响[J]. *土壤*, 2016, 48(5): 879-886
- [4] 王军, 施雨, 李子媛, 等. 生物炭对退化蔬菜地土壤及其修复过程中 N<sub>2</sub>O 产排的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(3): 713-723
- [5] 李露, 周自强, 潘晓健, 等. 不同时期施用生物炭对稻田 N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 排放的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52(4): 839-848
- [6] Glaser B, Parr M, Braun C, et al. Biochar is carbon negative[J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(1): 2
- [7] 张文玲, 李桂花, 高卫东. 生物质炭对土壤性状和作物产量的影响 [J]. *中国农学通报*, 2009, 25(17): 153-157
- [8] 康日峰, 张乃明, 史静, 等. 生物炭基肥料对小麦生长、养分吸收及土壤肥力的影响 [J]. *中国土壤与肥料*, 2014(6): 33-38
- [9] 魏春辉, 任奕, 刘峰, 等. 生物炭及生物炭基肥在农业中的应用研究进展 [J]. *河南农业科学*, 2016, 45(3): 14-19
- [10] 李静静, 李炜, 陈雅君, 等. 氮磷钾配比施肥对敖汉苜蓿产量和品质的影响[J]. *草业科学*, 2013(5): 723-727
- [11] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳敏, 等. 不同温度对黑碳表面官能团的影响[J]. *生态环境*, 2010, 19(3): 528-531
- [12] 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
- [13] 王群, 李飞跃, 曹心德, 等. 植物基与固废基生物炭的结构性质差异[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(8): 1-5
- [14] 王剑, 张砚铭, 邹洪涛, 等. 生物质炭包裹缓释肥料的制备及养分释放特性[J]. *土壤*, 2013, 45(1): 186-189
- [15] 陈琳, 乔志刚, 李恋卿, 等. 施用生物质炭基肥对水稻产量及氮素利用的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2013, 29(5): 671-675

- [16] 高海英, 何绪生, 陈心想, 等. 生物炭及炭基硝酸铵肥料对土壤化学性质及作物产量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(10): 1948–1955
- [17] Vaccari F P, Barontia S, Lugatoa E, et al. biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum-wheat[J]. *European Journal of Agronomy*, 2011, 34(4): 231–238
- [18] Khan M A, Kim K W, Mingzhi W, et al. Nutrient-impregnated charcoal: An environmentally friendly slow-re-lease fertilizer[J]. *The Environmentalist*, 2008, 28(3): 231–235

## Structure and Performance Characterization of Maize Straw Biochar-Based Fertilizer

LIU Changtao<sup>1</sup>, HOU Jianwei<sup>2</sup>, SUO Quanyi<sup>1\*</sup>, SHI Liping<sup>1</sup>

(1 *College of Grassland, Resources and Environment, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010019, China;*  
2 *Wujiang College, Tongren University, Tongren, Guizhou 554300, China*)

**Abstract:** In order to investigate the characteristics and structure of maize straw biochar-based fertilizer, this study self-prepared maize straw biochar-based fertilizer, and further identified the effects of biochar addition on appearance features, surface functional groups and compositions of biochar-based fertilizers. The results showed that there was an abundant pore volume, and the disorder surface was increased with increased amount of chemical fertilizer added. The total pore volume and average pore size were ranged in the range of 2.1–3.3 cm<sup>3</sup>/kg and 2.7–3.2 mm, and 2.8 cm<sup>3</sup>/kg and 2.9 nm, respectively. The C-O-C, -COOH, -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub> were disappeared after the biomass was carbonized, which implied that the chemical fertilizer only affected the elemental composition but didn't affect its original molecular structure of biochar. Compared with biochar, the biochar-based fertilizer had lower C and H contents and higher contents of N and O, which were in the range of 47.7%–68.4%, 20.2%–28.2%, 59.5%–82.6% and 164.0%–228.8%, respectively. For element components, there's an increase trend for H/C, O/C and (N+O)/C of biochar-based fertilizer. In conclude, chemical fertilizer has been adsorbed onto the pores of biochar without changing the framework, structure and functional group contents of biochar, however, the changes in element components can increase the water retention and adsorption capability of biochar-based fertilizer.

**Key words:** Biochar-based fertilizer; Appearance features; pH; Functional group; Element component