

磷酸二氢钙与生物质共热解提高生物炭固碳效果

李飞跃^{1,2}, 张 丽¹, 李孝良^{1,2}, 谢 越^{1,2}, 王 艳^{1,2}, 汪建飞^{1,2*}

(1. 安徽科技学院资源与环境学院, 凤阳 233100; 2. 农业部生物有机肥创制重点实验室, 蚌埠 233000)

摘 要: 以木屑和牛粪为生物质原材料, 通过添加磷酸二氢钙与生物质原材料共同热解制备生物炭, 研究其对生物炭形成过程中碳保留量及稳定性的研究, 以期为提高生物炭的固 C 能力提供新思路, 为全面了解生物炭固碳减排效果提供理论参考。结果表明, 与不添加磷酸二氢钙制备的生物炭相比, 添加磷酸二氢钙制备的木屑和牛粪生物炭碳保留量则分别提高了 31.3% 和 26.1%。尽管与不添加磷酸二氢钙制备的生物炭相比, 添加磷酸二氢钙制备的牛粪生物炭被过氧化氢氧化损失 C 的量增加了 8.8 倍, 但添加磷酸二氢钙制备的木屑生物炭被过氧化氢氧化损失 C 的量减少了 93.1%。此外, 添加磷酸二氢钙制备的木屑和牛粪生物炭还降低了其微生物好氧矿化损失 C 的量, 降幅分别为 90.3% 和 72.8%。可见, 通过添加磷酸二氢钙对生物质原材料进行共热解, 达到了对生物炭进行以固“C”为目的的设计效果, 并且效果取决于生物炭原材料的类型。

关键词: 生物质; 矿物质; 碳; 磷酸二氢钙; 化学氧化; 微生物矿化; 碳固定

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.029

中图分类号: S156.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-12-0201-05

李飞跃, 张 丽, 李孝良, 谢 越, 王 艳, 汪建飞. 磷酸二氢钙与生物质共热解提高生物炭固碳效果[J]. 农业工程学报, 2016, 32(12): 201—205. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.029 http://www.tcsae.org

Li Feiyue, Zhang Li, Li Xiaoliang, Xie Yue, Wang Yan, Wang Jianfei. Biomass co-pyrolysis with calcium dihydrogen phosphate improving carbon fixation of biochar[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(12): 201—205. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.029 http://www.tcsae.org

0 引 言

中国碳排放量巨大, 以化石燃料和水泥生产碳排放量为例, 2013 年其排放量已达到 99.8×10^8 t (以 CO_2 当量计)^[1]。此外, 在 2014 年 APEC 会议上, 中方首次正式提出 2030 年左右中国碳排放达到峰值, 并计划到 2030 年将非化石能源在一次能源中的比重提高到 20%, 政府固碳减排压力空前巨大, 亟需采取有效的固碳减排技术。

农业废弃物直接施用到土壤后被有机物被微生物分解转化为二氧化碳排放出去。因此, 近年来废弃生物质制备生物炭技术, 引起了各国研究者的广泛关注, 一方面, 生物质向生物炭热解转化过程中产生的生物能源产品 (生物油和生物混合气) 可有效减少化石燃料的碳排放; 另一方面, 生物炭输入土壤后除能起到碳封存外, 还能起到改善土壤环境质量、减少土壤温室气体排放、减少化肥使用量、促进作物增产等作用, 被认为是一种

有效的固碳减排新途径^[2-5]。

Woolf 等研究表明, 应用生物炭技术, 每年至少可以减少人类 12% 的温室气体排放总量^[6]; 姜志翔等指出, 把中国农林废弃物转化为生物炭, 每年温室效应净潜力 (以 CO_2 当量计) 达 5.32×10^8 t^[7]; 李飞跃和汪建飞研究表明, 把中国主要粮食作物秸秆全部转化为生物炭, 可减少中国约 13% 的碳排放量^[8]。可见, 利用生物炭固碳潜力大且前景好。

生物炭总固碳效果取决于生物质向生物炭热解碳化和生物炭输入土壤实现碳封存这 2 个过程, 而热解碳化过程中如何制备出碳保留量高和稳定性强的生物炭产品显得尤为关键^[9]。围绕着生物质类型、热解工艺等因素对生物炭特性的影响已开展了大量地研究, 而添加矿物对生物炭特性的影响研究较少。Zhao 等研究表明, 用磷酸二氢铵处理后的玉米秸秆制备生物炭, 显著提高了生物炭的产率及比表面积^[10]。Jensen 等发现小麦秸秆浸渍氯化钾后热解, 增加了混合气和生物炭的产量, 减少了生物油产量^[11]。然而, 关于添加矿物与生物质共热解, 对生物炭中碳保留量及碳稳定性影响的研究, 相关报道较少。本人先前的研究表明, 磷酸二氢钙和碳酸钙与高岭土矿物相比, 能显著提高了水稻秸秆生物炭的稳定性, 然而, 对于不同生物质原材料, 其效果和机制有待做进一步的研究^[12]。因此, 本文提出通过添加磷酸二氢钙与不同生物质原材料进行共热解, 以固 C 为目的的人工设计, 对其影响碳保留量及碳稳定性的机理进行探究, 这对于全面认识生物炭固碳效果有着十分重要的科学研究意义。

收稿日期: 2015-09-12 修订日期: 2016-04-19

基金项目: 安徽高校自然科学研究重点项目 (KJ2015A195, KJ2015A188, KJ2016A178); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目 (gxyqZD2016213); 国家自然科学基金 (21507097); 安徽省自然科学基金项目 (1508085QD74); 农业部生物有机肥创制重点实验室开放课题 (BOFC2015KB05); 安徽省大学生创新创业训练计划项目 (AH201410879028)

作者简介: 李飞跃, 男, 讲师, 博士, 主要从生物炭及其环境效应方面的研究。凤阳 安徽科技学院资源与环境学院, 233100。

Email: lifeiyue0523@163.com

*通信作者: 汪建飞, 男, 教授, 博士, 主要从事有机肥料研发与应用方面的研究。凤阳 安徽科技学院资源与环境学院, 233100。

Email: wangjf007@ahstu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料

选取木屑和牛粪为生物质原材料, 风干破碎后过 100 目筛, 备用。选取磷酸二氢钙 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 作为矿物质共热解材料 (磷酸二氢钙可作为土壤肥料, 此外还常被用作土壤修复剂) 磷酸二氢钙购买于国药集团化学试剂有限公司, 纯度为分析纯。

1.2 生物炭的制备

分别将磷酸二氢钙与木屑和牛粪粉末按照质量比 1:4 混合均匀后 (该比例的选择利于生物质粉末和磷酸二氢钙粉末混合均匀, 热解充分), 放入自制的生物炭热解装置内, 在氮气氛围下, 采取阶梯式升温方式 (分别在 200、300、400、500 °C 温度下各热解 1 h), 制备细节详见李飞跃等^[9]。不加磷酸二氢钙的木屑和牛粪原材料制备的生物炭命名为 M-BC 和 N-BC, 添加磷酸二氢钙的木屑和牛粪原材料制备的生物炭分别命名为 M-MBC、N-MBC。

1.3 生物炭分析方法

1.3.1 生物炭的 pH 值、元素组成及比表面积测定

生物炭 pH 值、元素组成和比表面积测定参考文献中的方法^[13]。

1.3.2 生物炭碳保留量

生物炭的碳保留量 ($C_{\text{retention}}$) 计算公式如下^[14]

$$C_{\text{retention}} = \frac{C_{bc} \cdot M_{bc}}{M_{bm} \cdot C_{bm} + M_a \cdot C_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中 M_{bc} 为共热解后产生的固体残留物质量, g; M_{bm} 生物质质量, g; C_{bc} 为共热解后产生的固体残留物含碳量 (元素分析测定), %; C_{bm} 生物质原材料的碳含量, %, 木屑和牛粪原材料的碳质量分数分别为 44.4% 和 38.0%; M_a 为添加磷酸二氢钙质量, g; C_a 为添加物磷酸二氢钙含碳量 (本试验中含碳量为 0), %。

1.3.3 生物炭的化学氧化稳定性

称取约含 0.1 g 碳的生物炭粉末, 放入 50 mL 玻璃试管内, 加入 7 mL 5% 的过氧化氢 (H_2O_2), 摇匀后放入恒温水浴锅内, 80 °C 温度下, 氧化 2 d。冷却后称质量, 并测定残留物中的含碳量, 每个样品重复 3 次。根据生物炭氧化前后碳的损失量, 来表征生物炭的化学氧化稳定性^[15-16]。

1.3.4 生物炭的微生物矿化稳定性

称取 0.2 g 生物炭和 2 g 洗净的石英砂, 放入 20 mL 真空玻璃瓶内, 分别加入 0.3 mL 营养液和接种液, 放入恒温培养箱内, 30 °C 温度下, 培养 60 d, 分别在培养开始的 1、5、12、24、36、48、60 d 进行采样测定。采样时密闭玻璃瓶, 用一定的方法使真空瓶内的空气被无二氧化碳的模拟空气所置换, 密闭 24 h 后, 采用气相色谱法测定真空瓶内 CO_2 的浓度。

CO_2 的排放速率计算公式如下^[4]

$$F = \frac{\rho \frac{dc}{dt} V \frac{273}{273+T}}{W} \quad (2)$$

式中 F 为 CO_2 的排放速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$; ρ 标准状态下 CO_2 -C

密度, $0.536 \text{ kg}/\text{m}^3$; dc/dt 单位时间内培养瓶内 CO_2 气体浓度增加量, $10^{-6}/\text{d}$; V 是培养瓶中气体的有效空间体积, m^3 ; W 培养瓶内生物炭的含碳质量, g; T 培养温度, °C。

CO_2 的累计排放量计算公式如下^[14]

$$S = \sum \left[\frac{(F_{i+1} + F_i)}{2} (t_{i+1} - t_i) \right] \quad (3)$$

式中 S 为 CO_2 的累计排放量, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{C})$; t_i 采样时的培养天数。

2 结果与分析

2.1 生物炭的物理化学性质

在生物质热解转化生物炭的过程中, 通过添加磷酸二氢钙, 改变了生物炭的基本理化性质 (表 1)。未改性生物炭的 pH 值为碱性, 而添加磷酸二氢钙改性后生物炭的 pH 值显酸性, 这可能是由于磷酸二氢钙显酸性的原因。改性后的木屑生物炭和牛粪生物炭的 C 含量分别比未改性生物炭提高了 4.1% 和 17.5%, 改性前后生物炭的 H 含量变化不明显, 改性后生物炭的 H/C 略小于未改性生物炭的 H/C。此外, 添加磷酸二氢钙矿物都增加了其对应生物炭的比表面积, 其中 M-MBC 的比表面积与 M-BC 相比, 增加了近 4 倍, 然而 N-MBC 的比表面积增加不明显。

表 1 生物炭的基本理化性质

Table 1 Properties of biochar

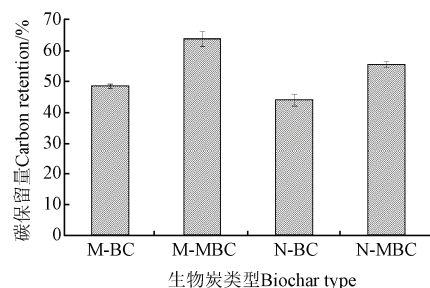
生物炭类型 Biochar type	pH 值	C/%	H/%	H/C	比表面积 Surface areas/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
M-BC	7.29	66.6±0.42	3.05±0.01	0.55	34.3±1.56
M-MBC	3.02	69.3±0.71	2.99±0.02	0.52	135±2.83
N-BC	9.67	40.0±1.13	2.16±0.03	0.65	9.33±0.57
N-MBC	6.58	47.3±0.14	2.21±0.01	0.56	10.1±0.49

注: M-BC、N-BC 分别为木屑生物炭和牛粪生物炭; M-MBC、N-MBC 分别为与磷酸二氢钙共热解的木屑生物炭和牛粪生物炭, 下同。

Note: M-BC and N-BC were biochar derived from pyrolysis of sawdust and dairy manure respectively. While M-MBC and N-MBC were biochar derived from pyrolysis of sawdust and dairy manure with $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, respectively, the same as below.

2.2 生物炭的碳保留量

生物炭的碳保留量的变化趋势如图 1 所示, 磷酸二氢钙改性后的木屑和牛粪生物炭的碳保留量, 也比其未改性生物炭的碳保留量分别提高了 31.3% 和 26.1%。



注: M-BC、N-BC 分别为木屑生物炭和牛粪生物炭; M-MBC、N-MBC 分别为与磷酸二氢钙共热解的木屑生物炭和牛粪生物炭, 下同。

Note: M-BC and N-BC were biochar derived from pyrolysis of sawdust and dairy manure respectively. While M-MBC and N-MBC were biochar derived from pyrolysis of sawdust and dairy manure with $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, respectively, the same as below.

图 1 生物炭的碳保留量

Fig.1 Carbon retention of biochar

2.3 生物炭的化学稳定性

木屑生物炭被过氧化氢氧化后,高达 67.4%的碳损失了;而磷酸二氢钙改性后的木屑生物炭的稳定性显著增强,只有不到 5%的碳损失了,碳损失量与未改性的相比减少了 93.1%,相反,改性后牛粪生物炭的碳损失量与未改性的相比却提高了超过 8.8 倍(图 2)。可见,磷酸二氢钙改性生物炭的化学稳定性取决于生物炭原材料的类型。

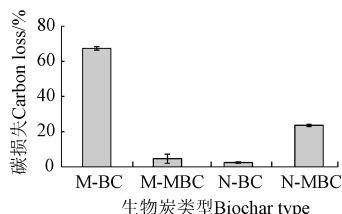
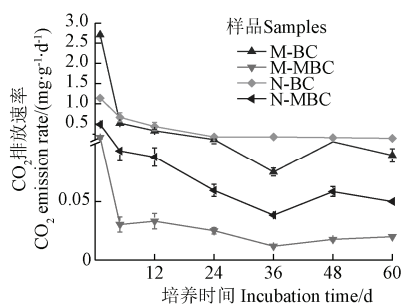


图 2 生物炭化学氧化碳损失量

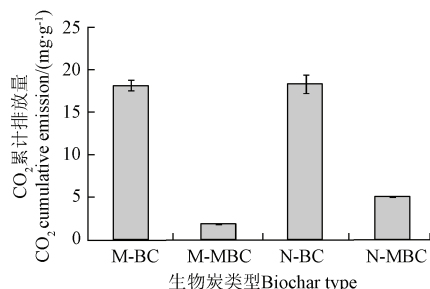
Fig.2 Carbon loss from modified and unmodified biochar through chemical oxidation

2.4 生物炭的微生物矿化稳定性

在好氧培养条件下,生物炭的 CO_2 排放速率变化趋势相一致,即第 1 天 CO_2 的排放速率最高, M-BC、N-BC、M-MBC 和 N-MBC 的排放速率分别为 2.71、1.14、0.49、0.17 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$, CO_2 排放速率在 12 d 内迅速降低并且在以后的 48 d 内保持相对稳定(图 3a)。改性生物炭的 CO_2 排放速率大于相对应的未改性生物炭 CO_2 排放速率。可见,磷酸二氢钙改性生物炭能够抑制其 CO_2 排放速率。



a. CO_2 排放速率
a. CO_2 emission rate



b. CO_2 累计排放量
b. CO_2 cumulative emission

图 3 生物炭好氧培养 60 d 内 CO_2 排放速率和累计排放量
Fig.3 CO_2 emission rate and cumulative emission of biochar under aerobiotic condition during 60 d incubation period

在整个 60 d 的好氧培养时间内, CO_2 累计排放量的顺序为 $\text{N-BC} > \text{M-BC} > \text{N-MBC} > \text{M-MBC}$, 其中未改性生物炭 M-BC 和 N-BC 的 CO_2 累计排放量分别为 18.2 和 18.4 mg/g , 相当于生物炭内 1.82%和 1.84%的碳被微生物矿化为 CO_2 (图 3b)。和未改性生物炭相比, 改性后生物炭 M-MBC 和 N-MBC 的 CO_2 累计排放量分别为减少了 90.3%和 72.8%(图 3b)。由此可见, 磷酸二氢钙矿物添加有利于其改性生物炭抵抗好氧微生物的降解。

3 讨论

3.1 生物炭的碳保留量

生物炭的碳保留量是衡量生物炭固碳能力的重要参数, 采用添加磷酸二氢钙矿物干预生物质热解碳化, 提高了生物炭的碳保留量(图 1), 减少了其热解过程中碳的损失量, 磷酸盐通常能够加剧生物质的脱水反应, 阻止左旋葡萄糖的产生, 以减少热解后续阶段 C、H、O 等元素以小分子形式的产物损失, 抑制副产物焦油的形成, 最终提高了生物炭的碳保留量^[14,17]。可见, 在生物质热解过程中添加磷酸二氢钙是一个减少热解过程中碳损失并提高生物炭碳保留量的有效手段。

3.2 生物炭的化学稳定性

生物炭的稳定性是衡量评价生物炭固碳能力的重要指标。先前的许多研究表明, 采用过氧化氢氧化法是一种简单、可靠、方便地评价生物炭稳定性的方法^[12,15-16,18]。本试验中, 磷酸二氢钙改性后的木屑生物炭(M-MBC)显著降低了生物炭的氧化损失量(图 2), 这可能是由于磷酸二氢钙提高了生物炭中稳定碳的比例所致, 使得其氧化损失量减少。此外, 有研究表明, 在生物质热解过程中磷酸盐能够促进产生热稳定的包含偏磷酸盐、C-O- PO_3 官能团和 C- PO_3 官能团等的含磷复合体, 这些官能团能够充当物理屏障或者阻碍碳的活性位点从而抑制生物炭的氧化分解^[19], 这很好的解释磷酸二氢钙改性的生物炭抗氧化性强的原因。值得注意的是, 磷酸二氢钙改性后的牛粪生物炭的氧化损失碳的量增加超过 8.8 倍(图 2), 这可能是由于牛粪生物炭中含有大量的金属元素^[20], 使其能够催化 H_2O_2 产生大量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 而羟基自由基具有较强的氧化性导致大量的碳损失。可见, 磷酸二氢钙改性生物炭的化学稳定性取决于生物炭原材料的类型。

3.3 生物炭的微生物矿化稳定性

生物炭在石英砂介质体系内培养试验, 被广泛的用来评价生物炭的抗微生物氧化稳定性, 其原理基于石英砂体系内排除了土壤天然的有机质的矿化分解, 使得在石英砂体系内测定的 CO_2 排放量等于生物炭的微生物矿化损失碳量^[21-23]。

如图 3a 所示, 生物炭微生物矿化培养期间, CO_2 排放速率在 12 d 内迅速降低并趋于稳定, 这一现象和以往的研究结论相似, 起始排放速率较高的原因是由于生物炭内存在部分微生物容易矿化分解的碳^[24-25]。在整个 60 d 的好氧培养时间内, 未改性生物炭内约 2%的碳被微生物

矿化为 CO_2 (图 3b), 以往的研究工作也得到了相似的结论, 即生物炭的损失量在 0.3% 至 3% 之间^[21,25-26]。H/C 通常被用来评价生物炭中碳的芳香化程度, 进而说明生物质的稳定性^[9,27-28]。和未改性生物炭相比, 所有改性后生物炭的 H/C 都相应的降低 (表 1), 表明通过磷酸二氢钙矿物添加前处理热解木屑和牛粪获得的改性生物炭的芳香化结构得到增强, 导致磷酸二氢钙改性的生物炭都降低了碳的矿化损失量 (图 3b)。这和磷酸二氢钙可以通过改变生物炭 C 组分的结构分布, 提高其芳香化程度来增强其抗化学氧化和微生物氧化的能力的结论相一致^[12]。

然而, 本试验只研究了一种矿物添加比, 需要进一步开展不同矿物添加比对生物炭固碳效果的影响; 此外, 本试验只是在试验室内模拟土壤短期培养条件下获得的试验结果, 下一步应当开展矿物改性生物炭在田间真实土壤中长期培养的研究。磷酸二氢钙共热解制备的生物炭 pH 值显酸性, 在应用土壤时应注意, 施用碱性土壤, 其施用土壤后对土壤及作物的影响 (正效应或负效应), 还有待于做进一步的研究。

4 结 论

在生物质热解转化生物炭的过程中, 通过添加磷酸二氢钙对其热解行为进行干预, 使得生成共热解生物炭的碳保留量和碳稳定性的等参数发生变化。共热解后木屑和牛粪生物炭的碳保留量分别提高了 31.3% 和 26.1%; 共热解后木屑生物炭的化学稳定性明显增强, 但共热解后牛粪生物炭的化学稳定性却明显减弱; 共热解后生物炭的微生物矿化稳定性都明显增强。可见, 通过添加磷酸二氢钙对生物质原材料热解行为进行干预, 初步达到了提高生物炭碳保留量及稳定性的效果。

参 考 文 献

- [1] Le Quéré C R, Moriarty R, Andrew R, et al. Global carbon budget 2014[J]. *Earth System Sciences Data*, 2014, 7: 521—610.
- [2] 李飞跃, 梁媛, 汪建飞, 等. 生物炭固碳减排作用的研究进展[J]. *核农学报*, 2013, 27(5): 681—686.
Li Feiyue, Liang Yuan, Wang Jianfei, et al. Biochar to sequester carbon and mitigate greenhouses emission: A review[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2013, 27(5): 681—686. (in Chinese with English abstract)
- [3] Lehmann J. A handful of carbon [J]. *Nature*, 2007, 447: 143—144.
- [4] Li Feiyue, Cao Xinde, Zhao Ling, et al. Short-term effects of raw rice straw and its derived biochar on greenhouse gas emission in five typical soils in China[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2013, 59(5): 800—811.
- [5] Crane-Droesch A, Abiven S, Jeffery S, et al. Heterogeneous global crop yield response to biochar: A meta-regression analysis[J]. *Environmental Research Letters*, 2013, 8(4): 44—49.
- [6] Woolf D, Amonette J E, Alayne Street-Perrott F, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change [J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 1—9.
- [7] 姜志翔, 郑浩, 李锋民, 等. 生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估[J]. *环境科学*, 2013, 34(6): 2486—2492.
Jiang Zhixiang, Zheng Hao, Li Fengmin, et al. Preliminary assessment of the potential of biochar technology in mitigation the greenhouse effect in China[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6): 2486—2492. (in Chinese with English abstract)
- [8] 李飞跃, 汪建飞. 中国粮食作物秸秆焚烧碳排放量及转化生物炭固碳量的估算[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(4): 1—7.
Li Feiyue, Wang Jianfei. Estimation of carbon emission from burning and carbon sequestration from biochar producing using crop straw in China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(4): 1—7. (in Chinese with English abstract)
- [9] 李飞跃, 汪建飞, 谢越, 等. 热解温度对生物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 Feiyue, Wang Jianfei, Xie Yue, et al. Effect of pyrolysis temperature on carbon retention and stability of biochar [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2015, 31(4): 266—271. (in Chinese with English abstract)
- [10] Zhao Xuchen, Ouyang Wei, Hao Fanghua, et al. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147: 338—344.
- [11] Jensen A, Dam-Johansen K, Wojtowicz M A, et al. TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis[J]. *Energy Fuels*, 1998, 12(15): 929—938.
- [12] Li Feiyue, Cao Xinde, Zhao Ling, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(19): 11211—11217.
- [13] 李飞跃, 谢越, 石磊, 等. 稻壳生物炭对水中氨氮的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1221—1226.
Li Feiyue, Xie Yue, Shi Lei, et al. Adsorption of ammonia nitrogen in wastewater using rice husk derived biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(3): 1221—1226. (in Chinese with English abstract)
- [14] Zhao L, Cao X, Zheng W, et al. Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: reducing carbon loss and improving biochar stability[J]. *Plos One*, 2014, 9(12): 115373—115373.
- [15] Crombie K, Mašek O, Sohi S P, et al. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods[J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2): 122—131.
- [16] Cross A, Sohi S P. A method for screening the relative long-term stability of biochar [J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2): 215—220.
- [17] Dumanli A G, Windle A H. Carbon fibres from cellulosic precursors: a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(10): 4236—4250.
- [18] Mašek O, Brownsort P, Cross A, et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar[J]. *Fuel*, 2013, 103: 151—155.

- [19] Rosas J M, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, et al. Kinetic study of oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons[J]. *Carbon*, 2012, 50(4): 1523–1537.
- [20] Zhao Ling, Cao Xinde, Wang Qun, et al. Mineral constituents profile of biochar derived from diversified waste biomasses: implications for agricultural applications[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(2): 545–552.
- [21] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1294–1301.
- [22] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11): 1477–1488.
- [23] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(8): 846–853.
- [24] Novak J M, Busscher W J, Watts D W, et al. Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiudult [J]. *Geoderma*, 2010, 154(3/4): 281–288.
- [25] Hamer U, Marschner B, Brodowski S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7): 823–830.
- [26] Lehmann J. Bio-energy in the black[J]. *Frontier in Ecology and the Environment*, 2007, 5(7): 381–387.
- [27] Maroto-Valer M M, Andrésen J M, Snape C E. Verification of the linear relationship between carbon aromaticities and HC ratios for bituminous coals[J]. *Fuel*, 1998, 77: 783–785.
- [28] Schimmelpfennig S, Glaser B. One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1001–1013.

Biomass co-pyrolysis with calcium dihydrogen phosphate improving carbon fixation of biochar

Li Feiyue^{1,2}, Zhang Li¹, Li Xiaoliang^{1,2}, Xie Yue^{1,2}, Wang Yan^{1,2}, Wang Jianfei^{1,2*}

(1. College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China;

2. Key Laboratory of Bio-organic Fertilizer Creation, Ministry of Agriculture, Bengbu 233000, China)

Abstract: Turning biomass wastes into biochar under low temperature and limited oxygen conditions has recently proven as a promising approach for long term carbon sequestration. In order to reveal the effects of mineral addition which is a pretreatment of biochar production on carbon retention and stability of biochar and provide an creative idea for further improvement of carbon sequestration potential by turning biomass into biochar. Calcium dihydrogen phosphate using as a typical mineral was added to sawdust and dairy manure feedstock at the ratio of 20% for biochar formation through co-pyrolysis treatment under lab condition, a typical slow pyrolysis process, heated in a Muffle Furnace at a speed of approximately 20 °C/min under limited oxygen and held at 200 to 500 °C with every other 100 °C for 1 h. Moreover, two reliable methods were applied to test biochar stability: One was a simulated long-term stability method using chemical oxidation treatment to assess the labile fraction of C in biochar samples after hydrogen peroxide (H₂O₂) oxidation, this method was to determine the chemical stability of biochar; The other was simulated mineralization experiment to test the biochar's microbe-resistance stability, this method was to evaluate the biological stability of biochar in terms of microbial mineralization rate under simulated soil microbial conditions in a lab-scale experiment. The carbon retention was defined as the proportion of the original carbon, which was from plant photosynthesis by sequestering the CO₂ from atmosphere in feedstock, retained in the biochar after the pyrolysis. Compared with the original biochar, modified biochar produced with calcium dihydrogen phosphate addition to sawdust and dairy manure were increased by 31.3% and 26.1%, respectively; With H₂O₂ oxidation, the carbon loss of modified biochar produced with calcium dihydrogen phosphate addition to sawdust was reduced by 93.1%, compared with its unmodified biochar. However, the carbon loss of the dairy manure modified biochar was increased nearly 9 times, compared with the unmodified biochar. The cumulative CO₂ emission during 60-d aerobic incubation were 1.77 mg/g for sawdust modified biochar and 5.00 mg/g for dairy manure modified biochar, which were decreased by 90.3% and 72.8% compared with their unmodified biochar, respectively. Our results indicated that calcium dihydrogen phosphate was effective in increasing carbon retention and strengthening biochar stabilization, which provided a novel idea for exploring and producing the designated biochar with high carbon sequestration capacity and stability.

Keywords: biomass; minerals; carbon; calcium dihydrogen phosphate; chemical oxidation; microbe mineralization, carbon sequestration