

改性木质素粘结生物质炭包膜尿素肥料性能试验

秦丽元 王秋静 蒋恩臣 罗立娜 高忠志

(东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 采用包膜造粒的方法, 分别以乙醇和木醋液溶解木质素作为粘结剂制备生物质炭包膜尿素肥料, 并通过扫描电镜、傅里叶红外光谱和差热分析对其性能进行表征。发现木质素没有发生化学变化, 但是木醋液溶剂使木质素团状结构更好地展开, 差热分析结果显示木质素木醋液粘结剂玻璃化温度阶梯状态消失, 能在较宽温度范围保持黏流态, 黏度比乙醇处理后高 300%。对 2 种粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料的成粒性能进行比较, 发现以木质素木醋液粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料具有 269.4% 的包膜率和 94.83% 的成粒率, 粒径分布均匀且合格粒径比重高达 80%; 所有粒径的力学性能均满足要求, 缓释性能也更优异。木质素溶于木醋液粘结性能比溶于乙醇性能好, 更适用于生物质炭包膜尿素肥料的制备。

关键词: 木质素; 乙醇; 木醋液; 粘结剂; 生物质炭包膜尿素; 性能试验

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)05-0171-06

Study on Biochar Coated Urea Fertilizer with Lignin Adhesive
Modified by Different Solvents

Qin Liyuan Wang Qiuqing Jiang Enchen Luo Li'na Gao Zhongzhi

(College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Many straws and wastes should be treated effectively every year in China. The improper treatments of these wastes have caused severe environmental pollutions. At the same time, with the growing energy demand of the world, biomass conversion technologies have attracted considerable attention because they effectively convert biomass into renewable energy products. It's found that the biochar, as the main product of pyrolysis technology, could improve the properties of the soil and stay for a long time in the soil. The biochar has a good prospect working as the soil amendment, but difficult to transport, storage and use directly. Therefore, molded biochar was necessary and it could be used as the fertilizer carrier. The biochar-based urea fertilizer can reduce nutrient release rate and improve efficiency of fertilizers, as well as environmental benefits of soil. Thus, the ethanol and wood vinegar were chosen to dissolve the lignin which were used as adhesive during preparing the biochar coated urea fertilizer. The properties of biochar coated urea with different lignin adhesive were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), viscometer and differential scanning calorimetry (DSC) methods. The universal testing machine and homemade leaching equipment were used to analyze the biochar coated urea's mechanics and slow-release property. The experimental results showed that there is no obvious chemical reaction in the two solutions, and the lignin-wood vinegar adhesive had a better surface properties and the viscosity value is 300% higher than lignin-ethanol

收稿日期: 2015-12-30 修回日期: 2016-02-16

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD06B04)、黑龙江省青年科学基金项目(QC2015049)、中国博士后科学基金项目(2012M520698)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12531002)、黑龙江省博士后基金项目(LBH-Z12031)、东北农业大学博士启动基金项目(2012RCB97)和东北农业大学青年才俊项目(14QC36)

作者简介: 秦丽元(1982—), 女, 副教授, 主要从事生物质能源转化和利用研究, E-mail: qinliyuan2006@163.com

通信作者: 蒋恩臣(1960—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能源转化和利用研究, E-mail: ecjiang@sina.com

adhesive. Comparing with the biochar coated urea of different adhesives, it is found that the lignin-wood vinegar adhesive biochar coated urea has a higher coated and granulation rates which are up to 269.4% and 94.83% respectively; the particle size distribute uniform and qualified rate is almost up to 80%; the mechanics and slow release properties are superior too. Hence the lignin-wood vinegar adhesive had a better performance on the viscosity and surface properties than lignin-ethanol adhesive, which is more suitable for the preparation of biomass carbon coated urea.

Key words: lignin; ethanol; wood vinegar; adhesive; biochar coated urea; performance test

引言

将农林废弃物加工成生物质炭或炭肥还田可增加我国碳储备、低碳减排、减缓温室效应,更符合生物质转化利用因地制宜原则^[1-3]。已有研究表明生物质炭能够改善土壤理化特性、有利于植物根系生长,并能够在土壤中长期留存,有较强抵抗微生物分解和促进土壤养分循环能力,可以作为长效的土壤改良剂存在^[4-8]。但目前生物质炭还田多是与无机肥或有机肥共混施用,对于方便运输和施用的成型肥料加工工艺研究较少。在常用成型方法中包膜造粒法具有能耗低、操作简便、产量高等优点,更适合产业化生产生物质炭肥料^[9-12]。

如果将生物质炭作为膜材料制备生物质炭包膜肥料,将在减缓肥料养分释放的同时提高肥料的利用率,而且能带来良好环境效益^[13]。而制备生物质炭包膜肥料粘结剂的性质尤为重要。木质素作为含量丰富的天然高分子有机物,分子结构中包含多种芳香基、羟基、醛基等基团,具有较好的化学活性,同时可再生、可降解、无毒。木质素本身具有一定粘性,但是受到结构中芳香环上空位较少等限制,作为粘结剂在实际应用过程中多需要再次处理加工,限制了木质素的广泛使用^[14]。本文根据木质素溶于有机物的性质选用乙醇和木醋液 2 种溶剂制备木质素粘结剂,并检测 2 种粘结剂的基本性质。同时对 2 种粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料性能进行对比研究,分析较优粘结剂结构和机理,得到性能稳定、缓释效果好的生物质炭包膜尿素肥料,为生物质炭和木质素以及环境友好型缓释肥料的研究和应用提供科学依据。

1 材料及方法

1.1 试验原料

木质素,购于常州山峰化工公司,其木质素质量分数大于等于 90%;尿素(大庆石化,总氮质量分数大于等于 46.4%);无水乙醇(北京化工,分析纯)。热解生物质炭、木醋液由东北地区水稻秸秆去杂、粉碎后在自行研制的变螺距连续热解反应装置

上 400℃ 热解制得^[15],所得生物质炭粉碎过 48 目筛后备用。木醋液 pH 值为 2.37,含水率为 90.30%,其主要成分为酸类、酚类、酮类等。生物质炭及木质素的元素分析如表 1 所示。

表 1 热解生物炭和木质素元素分析
Tab.1 Element analysis of pyrolysis biochar andlignin

原料	元素分析(质量分数)			
	C	H	O	N
热解生物炭	76.94	3.45	17.82	1.79
木质素	61.95	5.65	30.70	1.70

1.2 粘结剂和生物炭包膜尿素的制备

木质素乙醇(LE)粘结剂:木质素与乙醇按照质量比 1:10 进行配制,溶解后待用;木质素木醋液(LV)粘结剂:木质素与稀释 10 倍后的木醋液按照质量比 1:10 进行配制,摇匀后待用。

生物炭包膜尿素的制备:造粒前,过筛尿素及生物质炭粉在 45℃ 下干燥 24 h 后备用,每次取 500 g 尿素进行造粒试验。尿素颗粒放入圆盘造粒机中,运转过程中用高压喷枪添加粘结剂,同时造粒圆盘中添加过筛的生物质炭粉,间隔 1 min 重复此过程至制备的包膜尿素干至不再粘炭粉为止,所得包膜尿素 45℃ 干燥 2 h 后冷却筛分。造粒工艺流程和得到的包膜尿素如图 1 所示。

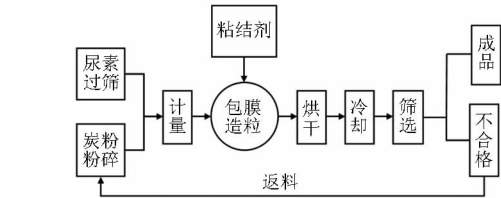
1.3 试验方法及设备

1.3.1 粘结剂性能测定

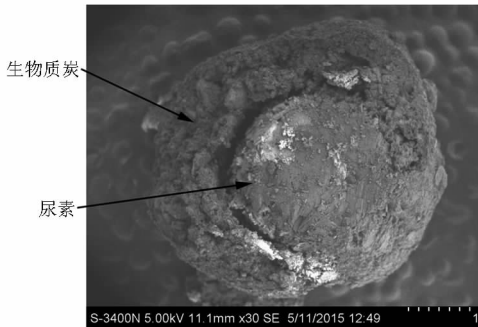
黏度测定:用黏度计(上海越平 NDJ-5S 型)在转速 60 r/min 条件下,用 1 号转子进行测试,每个试样测 3 次取平均值。

形貌和结构分析:用扫描电镜(SEM,日本岛津 S-3400N 型)对 2 种粘结剂涂层后的干燥样进行观察,分析木质素在经过溶剂处理后结构的变化。用远红外扫描仪(FTIR, PerkinElmer Spectrum On 型)对 2 种粘结剂涂层干燥样观察,根据图谱分析不同溶剂对木质素性能的影响。

差热分析:对木质素及 2 种溶剂涂层干燥样用差热分析仪(DSC,美国 TA 公司 Q20DSC 型)进行检测,其量程为 25~225℃,加热速度为 20℃/min,



(a) 造粒工艺流程图



(b) 生物质炭包膜尿素肥料

图 1 生物质炭包膜尿素肥料制备流程图及其形貌
Fig.1 Preparation process and morphology of biochar coated urea

氮气保护气,在该温度范围内,木质素未发生热分解。根据曲线变化分析溶剂对木质素性能影响。

1.3.2 生物质炭包膜尿素肥料性能测定

成粒率和包膜率:用生物质炭包膜尿素肥料的成粒率和包膜率来评价粘剂的包膜粘结性能。成粒率是指粒径超过 2.0 mm 的合格包膜尿素占生产总量百分比;生物质炭包膜尿素肥料的包膜率计算公式为

$$C = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中 C——生物质炭包膜率,%

m_1 ——生物质炭包膜尿素肥料的质量,g

m_0 ——尿素的质量,g

力学性能测试:用质构仪 (SMSTA, XTplus 型) 测量不同粒径生物质炭包膜尿素肥料抗压力值,每种试样重复 5 次,结果取平均值。

缓释性能测试:用自制的沙柱淋溶设备进行淋

溶试验,选用直径 4 cm、高 30 cm 的 PVC 管装入高 20 cm 过筛石英砂作为沙柱,在每只 PVC 管里加粒径为 3.2 ~ 4.0 mm 的生物质炭基尿素 2.0 g 左右,覆上高 5 cm 的石英砂,用 50 mL 去离子水进行淋洗,通过测定淋洗液中尿素含量计算尿素淋失量,间隔 24 h 淋溶一次,至淋洗液中检测不出尿素为止^[16]。

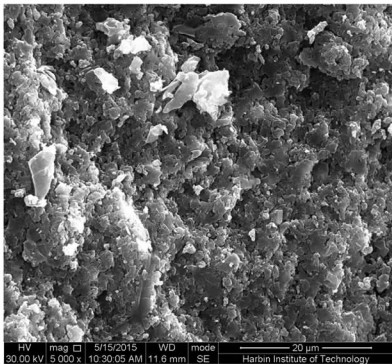
2 试验结果分析

2.1 不同溶液处理木质素粘剂的结构

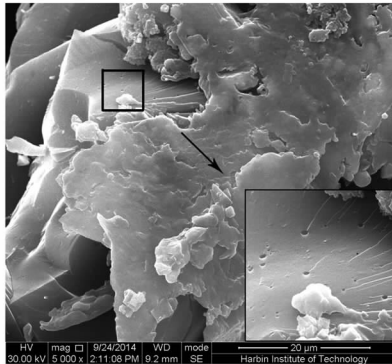
对木质素原样及 2 种溶剂处理后涂层干燥样进行形貌分析,结果如图 2 所示。其中图 2a 为放大的未经溶液处理的木质素样品结构图,从图中可以看出样品表面呈现明显木质素颗粒堆叠形貌,表面粗糙,颗粒分布随机;图 2b 为木质素溶于乙醇溶液后的涂层干燥样,从图中可以看出样品表面已经不能观察到明显颗粒,均为成型的块状物质,表面结构平滑但不够平整,有层状结构且表面有干燥乙醇过程中留下的气孔;图 2c 为木质素溶于木醋液溶液的涂层干燥样,除了涂层时形成的痕迹外,样品表面光滑、无颗粒,表面也无气孔,涂层表面性质良好。

为研究 2 种不同溶剂对木质素结构的影响,对木质素及 2 种溶液处理后粘剂涂层干燥样进行红外光谱分析,其结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,经过乙醇、木醋液溶解后木质素的涂层干燥样品没有出现新的峰,可见未发生化学反应,未产生新的基团。图 3 中木质素于 3 415 cm^{-1} 有一个吸收峰,其为分子间氢键 O—H 伸缩振动吸收峰,所以经过乙醇和木醋液处理之后,木质素分子内部羟基之间氢键结构被破坏,羟基缔合程度降低,吸收峰分别向高波数方向偏移到了 3 367 cm^{-1} 和 3 379 cm^{-1} 的位置,促进了木质素由缔合态向游离态转变^[17],并且除了该峰发生偏移,其余峰位置基本无变化。

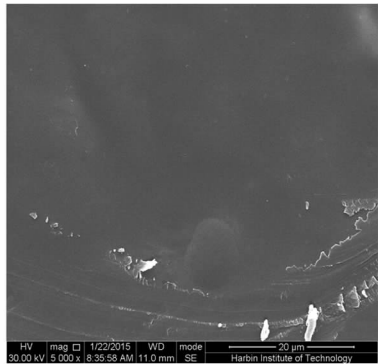
通过扫描电镜和红外光谱分析可知木质素分子



(a) 木质素原料



(b) 木质素乙醇干燥样



(c) 木质素木醋液干燥样

图 2 木质素粘剂不同处理后结构

Fig.2 Lignin adhesive's structure with different treatments

结构本身中含有众多的羟基基团,使其分子内和分子间形成众多的氢键链接,木质素分子聚集成为团状结构。而经过乙醇或木醋液溶解后,其分子构象展开,使其涂层样干燥后的样品表面致密平滑。但红外光谱分析没有出现新的峰位,所以认为是木质素分子内及分子间氢键作用消失所致^[18]。

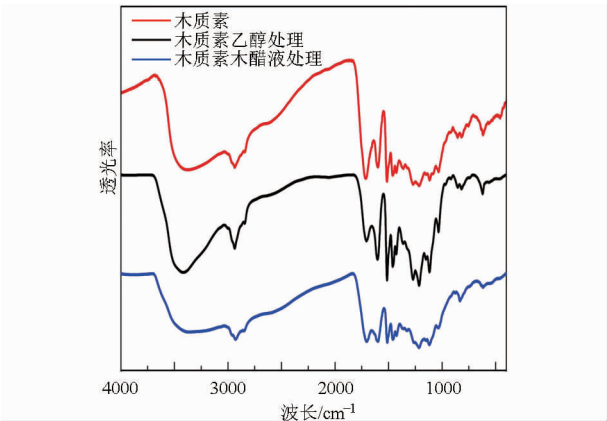


图 3 木质素粘结剂不同处理后红外光谱
Fig. 3 Lignin adhesive's FTIR with different treatments

2.2 不同溶液处理木质素粘结剂的性能

经过乙醇和木醋液溶解后得到的 2 种木质素粘结剂都呈棕褐色,经黏度计测量相同浓度条件下两者黏度不同,其中 LE 粘结剂为 $(3.10 \pm 0.01) \text{ mPa} \cdot \text{s}$, LV 粘结剂为 $(12.43 \pm 0.01) \text{ mPa} \cdot \text{s}$,以木醋液为溶剂的 LV 粘结剂的黏度比以乙醇为溶剂制备的 LE 粘结剂高 300%。

木质素是无定形的热塑性高分子材料,玻璃化温度作为重要性质参数直接影响其使用性能和工艺性能。用差热分析仪对木质素原料及乙醇、木醋液处理后的木质素干燥样进行差热分析,获得结果如图 4 所示。

差热分析得到木质素原料的阶梯化的起点为玻璃化温度 114℃,玻璃化阶段的阶梯变化明显。在 175℃ 到 200℃ 时有 3 个主要吸热峰,这个阶段的峰由木质素熔化吸热产生,此时木质素由不稳定状态变为黏流态;木质素乙醇干燥样也有阶梯形的玻璃

化阶段,吸热峰在 150℃ 到 200℃ 之间,木质素发生相变,在 195℃ 时有一个较高的吸热峰,这个阶段内木质素内部均匀变化,发生明显相变;与前 2 种粘结剂相比,木质素经木醋液溶解后更容易向黏流态转变,同时此阶段阶梯化不明显,从 175℃ 到 225℃ 之间出现吸热峰,该阶段玻璃化状态消失。在 175℃ 后发生相变,导热效果差,相变温度持续的范围较大。DSC 曲线中玻璃化温度的转变与分子运动相关,而分子运动又与分子结构有密切的关系。经过不同溶剂处理后木质素玻璃化温度变化,甚至阶梯化消失,一定程度上也表明木质素的分子结构发生变化^[19]。经过乙醇处理后木质素发生溶胀,加热过程中能迅速发生相变;而经过木醋液处理后木质素形成致密结构,导热困难,相变温度范围较大,在更宽的温度范围内保持黏流态,使其表现出较好的粘结性能。

2.3 2 种粘结剂制备包膜尿素性能比较

2.3.1 2 种粘结剂包膜尿素成粒性能

分别用以乙醇和木醋液为溶剂的木质素粘结剂通过圆盘造粒得到的生物质炭包膜尿素肥料,干燥后进行筛分并计算得到成粒率和包膜率,结果如表 2 所示。从表中可知 2 种粘结剂制备生物质炭包膜尿素肥料随着所用粘结剂含量增多,其包膜率和成粒率也随之增大;并且 LV 粘结剂性能更好,制备得到的生物质炭包膜尿素肥料成粒率和包膜率较木质素乙醇粘结剂的高。相同木质素含量条件下,木醋液粘结剂能更有效粘结炭粉,同时合格粒径包膜尿素产量高。随着木质素质量分数从 5% 增加到 15%,木质素在溶液中的状态从单分子状态逐渐变成单分子和聚集体共存状态,到最后以小型和大型聚集体为主。随着聚集体量的增多,黏度也随之增大。但仅从包膜率的角度来判定一种粘结剂的造粒性能并不全面,包膜率高并不意味着有效颗粒产量高,只有结合粒径分布才更具有说服力。

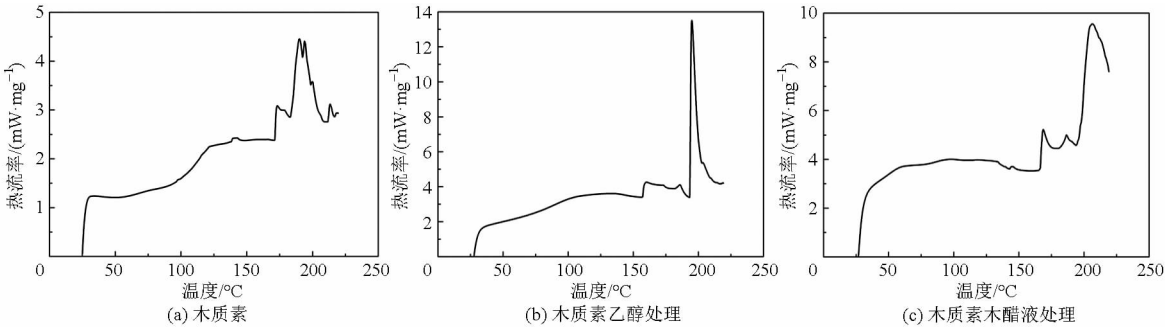


图 4 木质素粘结剂在不同处理后差热分析曲线
Fig. 4 Lignin adhesive's different scanning calorimetry (DSC) curves with different treatments

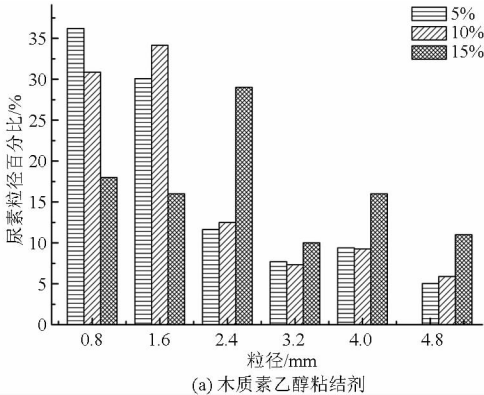
表 2 不同粘结剂的成粒率和包膜率比较

Tab.2 Granulation rate and envelope rate comparison of different binders

%

粘结剂 质量分数	木质素乙醇粘结剂		木质素木醋液粘结剂	
	成粒率	包膜率	成粒率	包膜率
5	63. 79	86. 60	87. 27	119. 10
10	70. 00	137. 60	93. 02	179. 90
15	82. 00	232. 67	94. 83	269. 40

对 2 种粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料进行筛分得到粒径分布如图 5 所示。从图 5a 可以看出 LE 随着木质素添加量的增多,粘结剂黏度增大,



粒径在 2.0 mm 及以上的中大颗粒所占的比例逐渐增多,合格粒径的炭肥颗粒所占的比例增大,图 5b 中粒径分布规律也相似。比较不同粘结剂的粒径分布发现,LV 粘结剂较 LE 粘结剂粘结性能更好,得到粒径分布较乙醇的均匀且规律性好,且合格粒径百分比高达 80%。

所以从生物质炭包膜尿素肥料的包膜率、粒径分布和合格粒径的产量等方面对 2 种粘结剂的性能比较可知,木质素木醋液粘结剂的成粒性能比木质素、木质素乙醇粘结剂的性能更好。

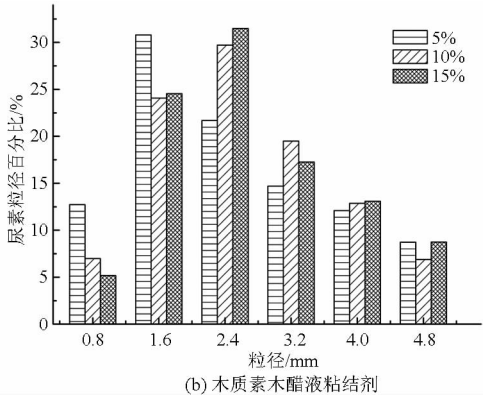


图 5 不同粘结剂生物质炭包膜尿素肥料产品粒径分布

2.3.2 2 种粘结剂包膜尿素力学及缓释性能

在运输、贮藏和施用过程中肥料要保持完整,所以制备的生物质炭包膜尿素肥料要求具有一定的抗压能力,而所选用粘结剂的性质将影响到生物质炭基尿素的性能^[13]。因此依据 GB 15063—2009 对这 2 种粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料按不同粒径进行抗压力测试,结果如表 3 所示。从表中数据可以看出,随着肥料粒径的增大,包膜尿素抗压力也随之增大。LV 粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料粒径在 2.0~4.8 mm 的范围内,其抗压力都大于 6 N,满足国家标准对于粒状肥料抗压力值的要求;而 LE 粘结剂制备的生物质炭包膜尿素粒径在 2.0~3.2 mm 范围的抗压力值小于 6 N,无法达到国家标准的要求。LV 粘结剂较 LE 粘结剂制备的生物质炭包膜尿素抗压力在不同粒径分布范围都高,且其平均值达到 15.81 N,增大 4.91 N。所以力学性能分析可以看出以木质素木醋液为粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料性能更优异。

对 2 种粘结剂制备的粒径在 3.2~4.0 mm 的生物质炭包膜尿素肥料进行缓释性能测试,其结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,以木质素乙醇为粘结剂得到的生物质炭包膜尿素肥料在第 6 次淋溶时,尿素淋溶完毕,而以木质素木醋液为粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料则是在第 7 次淋溶时尿素

淋完,且单次淋失量较小,缓释性能较好。这与通过扫描电镜观察到的其致密结构有直接关系^[20]。

表 3 不同粘结剂制备的生物质炭包膜尿素力学性能测试结果(抗压力)

Tab.3 Biochar coated urea with different binders' mechanical properties				
粘结剂	粒径范围/mm			N
	(2.0, 3.2]	(3.2, 4.0]	(4.0, 4.8]	
木质素乙醇(LE)粘结剂	5.46	11.88	15.32	10.89
木质素木醋液(LV)粘结剂	10.13	14.15	23.16	15.81

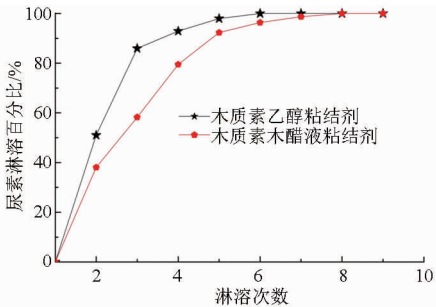


图 6 不同生物质炭包膜尿素肥料缓释性能

Fig.6 Different biochar coated urea's slow-release property

3 结论

以木质素为主料选择了 2 种溶剂对其处理后制

备粘结剂,并利用2种粘结剂对尿素进行包膜造粒,制备得到生物质炭包膜尿素肥料,通过性能分析和试验得到如下结论:

(1)2种溶剂溶解木质素制备粘结剂都能使木质素团状的分子结构展开,木质素分子内部羟基之间氢键结构被破坏,分子内及分子间氢键作用消失;2种溶剂都没有使木质素发生明显的化学变化。但是木质素木醋液粘结剂的涂层更平整致密且其黏度较木质素乙醇高300%。

(2)对用2种粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料的成粒性能进行分析发现:以木质素木醋液为粘结剂其粘结性能更好,制备的生物质炭包膜尿素

的包膜率较高、粒径分布更均匀,合格粒径百分比高达80%。

(3)对制备的生物质炭包膜尿素肥料的力学性能测试发现,以木质素木醋液为粘结剂制备的生物质炭包膜尿素不同粒径均抗压力值满足国标要求,平均值为15.81 N。但木质素乙醇粘结剂制备的生物质炭包膜尿素在粒径小于3.2 mm时抗压力值不能满足要求。

(4)缓释性能比较表明,以木质素木醋液为粘结剂制备的生物质炭包膜尿素肥料的单次淋失量更低,缓释效果更好。

参 考 文 献

- 1 陈温福,张伟明,孟军. 农用生物炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学,2013, 46(16):3324-3333.
CHEN Wenfu, ZHANG Weiming, MENG Jun. Advances and prospects in research of biochar utilization in agriculture[J]. *Science Agricultural Sinica*, 2013, 46(16):3324-3333. (in Chinese)
- 2 陈温福,张伟明,孟军. 生物炭与农业环境研究回顾与展望[J]. 农业环境科学学报,2014, 33(5):821-828.
CHEN Wenfu, ZHANG Weiming, MENG Jun. Biochar and agro-ecological environment: review and prospect[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):821-828. (in Chinese)
- 3 孟军,张伟明,王绍斌,等. 农林废弃物炭化还田技术的发展与前景[J]. 沈阳农业大学学报,2011, 42(4):387-392.
MENG Jun, ZHANG Weiming, WANG Shaobin, et al. Development and prospect of carbonization and returning technology of agro-forestry residue[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2011, 42(4):387-392. (in Chinese)
- 4 SCHMIDT M W, NOACK A G. Black carbon in soil and sediments: analysis distribution, implications, and current challenges [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3):777-794.
- 5 MARRIS E. Black is the new green[J]. *Nature*, 2006, 442:624-626.
- 6 TENENBAUM D. Bionchar: carbon mitigation from the ground up[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(2):70-73.
- 7 何绪生,耿增超,余雕,等. 生物炭生产与农用的意义及国内外动态[J]. 农业工程学报,2011, 27(2):1-7.
HE Xusheng, GENG Zengchao, SHE Diao, et al. Implications of production and agricultural utilization of biochar and its international dynamic [J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(2):1-7. (in Chinese)
- 8 高海英. 一种生物炭基氮肥的特征及其对土壤作物的效应研究 [D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012.
- 9 张阿凤,潘根兴,李恋卿. 生物黑炭及增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报,2009, 28(12):2459-2463.
ZHANG Afeng, PAN Genxing, LI Lianqing. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459-2463. (in Chinese)
- 10 赵世翔,姬强,李忠徽,等. 热解温度对生物质炭性质及其在土壤中矿化的影响[J]. 农业机械学报, 2015, 46(6):183-192.
ZHAO Shixiang, JI Qiang, LI Zhonghui, et al. Characteristics and mineralization in soil of apple-derived biochar produced at different temperatures[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(6):183-192. (in Chinese)
- 11 OGUNTUNDE P G, ABIODUN B J, AJAYI A, et al. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(4):591-596.
- 12 KOLB S E, FERMANICH K J, DORNBUSH M E. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73:1173-1181.
- 13 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.
WANG Jian, ZHANG Yanming, ZOU Hongtao, et al. Preparation and nutrient release characteristics of coated slow-release fertilizer with biochar[J]. *Soils*, 2013, 45(1):186-189. (in Chinese)
- 14 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- 15 蒋恩臣,苏旭林,王明峰,等. 生物质连续热解反应装置的变螺距螺旋输送机设计[J]. 农业机械学报,2013, 44(2):121-124.
JIANG Enchen, SU Xulin, WANG Mingfeng, et al. Design of variable pitch spiral conveyor for biomass continual pyrolysis reactor [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(2):121-124. (in Chinese)

LIU Lixue, CHEN Haitao, HAN Yongjun. Determination and analysis of physical characteristics and fiber chemical composition of biogas residue [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(7): 277 – 280. (in Chinese)

18 张安琪,黄光群,张绍英,等. 好氧堆肥反应器试验系统设计与性能试验 [J]. 农业机械学报,2014,45(7):156 – 161.
ZHANG Anqi, HUANG Guangqun, ZHANG Shaoying, et al. Design and test on an axperimental aerobic composting reactor system [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(7):156 – 161. (in Chinese)

19 US Composting Council. Test methods for the examination of composting and compost [M]. Bethesda, MD: US Composting Council, 2002.

20 FATMA S, SALMA H, MOHAMED C, et al. Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 6900 – 6907.

21 GB/T 6434—2006 饲料中粗纤维的含量测定 过滤法[S]. 2006.

22 GB 7959—2012 粪便无害化卫生要求[S]. 2012.

(上接第 176 页)

16 苗晓杰,蒋恩臣,王佳,等. 对二甲氨基苯甲醛显色分光光度法检测水溶液中常微量尿素[J]. 东北农业大学学报,2011, 42(8):87 – 91.
MIAO Xiaojie, JIANG Enchen, WANG Jia, et al. Using spectrophotometry with para-dimethyl-amino-benzaldehyde as chromogenic agent to determine macro and micro urea in aqueous solution[J]. Journal of Northeast Agricultural University,2011, 42(8):87 – 91. (in Chinese)

17 邓永红,肖亮,冯鑫佳,等. 尿素对碱木质素溶液行为和吸附特性的影响[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2013, 41(1):95 – 99.
DENG Yonghong, XIAO Liang, FENG Xinxia, et al. The influence of urea on alkali lignin solution behavior and adsorption properties[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2013, 41(1):95 – 99. (in Chinese)

18 李文卓,王健龙,高铭鲜. 木质素/黏土复合材料对尿素分子的缓释作用[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2013, 37(1):91 – 95.
LI Wenzhuo, WANG Jianlong, GAO Mingxian. Slow releasing properties for urea molecules of composite materials made of lignin and clay[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition, 2013, 37(1):91 – 95. (in Chinese)

19 刘振海. 聚合物量热测定[M]. 北京: 化学工业出版社,2003.

20 张雯,耿增超,何绪生,等. 生物质炭基氮肥中试制备工艺与特性分析[J]. 农业机械学报,2014,45(3):129 – 133.
ZHANG Wen, GENG Zengchao, HE Xusheng, et al. Pilot preparation technology and properties of new biochar-based nitrogenous fertilizers[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014,45(3):129 – 133. (in Chinese)