

长三角地区畜禽粪污资源化研究：有机酸协同水热联产高品质液体肥与生物炭

A New Route for Resource Utilization of Livestock Manure in the Yangtze River Delta: Co-production of Liquid Fertilizer and Biochar via Organic Acid-Synergized Hydrothermal Treatment

董波¹, 邓佳乐¹, 谭静薇¹

(1. 滁州职业技术学院 建筑工程学院, 安徽 滁州 239000)

DOI: <https://doi.org/10.71411/rae-2025-v1i2-986>

摘要：长三角地区畜禽养殖规模密集，粪污处理与资源化利用是区域农业可持续发展与生态环境保护面临的关键挑战。传统水热处理虽能实现粪污减量，但液相产物中氮素流失严重且有机物组分复杂，难以直接作为高品质液体肥；同时，固相生物炭的碳固定效率与稳定性有待提升。为此，本研究提出了一种有机酸协同水热处理新策略，旨在定向调控畜禽粪污中碳、氮元素的转化路径，实现高品质液体肥与稳定生物炭的协同联产。研究结果表明，低分子量有机酸（如乙酸）的引入，显著促进了木质纤维素的水解及后续的脱水、聚合反应。与传统水热处理相比，该方法使生物炭的固定碳含量提升了15.6%，同时有效调控了液相产物中可溶性有机氮向氨氮的转化路径，使液体肥中的速效氮比例增加了25.8%，并显著降低了其化学需氧量（COD）。该研究为长三角地区畜禽粪污的高值化、清洁化利用提供了一条兼具经济与环境效益的新路径，对推动区域农业循环经济发展和助力“双碳”目标具有重要的理论与实践意义。

关键词：畜禽粪污；水热转化；有机酸；液体肥；生物炭；长三角；资源化

Abstract: Intensive livestock farming in the Yangtze River Delta (YRD) region poses a critical challenge to regional agricultural sustainability and ecological protection due to the massive generation of manure. While conventional hydrothermal treatment (HTT) is effective for volume reduction, its aqueous product often suffers from severe nitrogen loss and complex organic composition, rendering it unsuitable for direct application as a high-quality liquid fertilizer. Concurrently, the carbon fixation efficiency and stability of the resulting solid biochar require improvement. To address

作者简介：董波（1983-），男，安徽天长人，副教授。

研究方向：建筑环境

基金：滁州职业技术学院校级自科基金：基于畜禽粪污资源化热制备有机液体肥的研究（ZKZ-2024-4）

these issues, this study proposes a novel strategy of organic acid-assisted hydrothermal treatment, aiming to directionally regulate the transformation pathways of carbon and nitrogen from livestock manure for the synergistic co-production of high-quality liquid fertilizer and stable biochar. The results demonstrate that the introduction of low-molecular-weight organic acids (e.g., acetic acid) significantly promoted the hydrolysis of lignocellulose and subsequent dehydration and polymerization reactions. Compared to conventional HTT, this method increased the fixed carbon content of the biochar by 15.6%. Simultaneously, it effectively modulated the conversion pathway of soluble organic nitrogen to ammonium nitrogen in the aqueous phase, increasing the proportion of readily available nitrogen in the liquid fertilizer by 25.8% while significantly reducing its chemical oxygen demand (COD). This research provides a new route with both economic and environmental benefits for the high-value, clean valorization of livestock manure in the YRD region. It holds significant theoretical and practical importance for advancing the regional agricultural circular economy and contributing to the national “dual carbon” goals.

Keywords: Livestock manure; Hydrothermal conversion; Organic acid; Liquid fertilizer; Biochar; Yangtze River Delta; Valorization

1 引言

长三角地区作为我国经济核心区，其高度集约化的畜禽养殖业在保障食品供给的同时，也产生了巨量的畜禽粪污，已成为制约区域农业绿色转型和可持续发展的关键瓶颈^[1, 2]。传统堆肥或厌氧发酵技术存在处理周期长、占地面

积大及产品附加值低等局限性，难以满足长三角地区高效、集约的处置需求^[3]。因此，探索经济高效、环境友好的粪污资源化新路径，对于推动区域乡村振兴和助力国家“双碳”目标具有重大意义。

水热处理 (Hydrothermal Treatment, HTT) 技术因其对高含水率生物质的普适性、反应速率快等优点，在有机固废处理领域展现出巨大潜力^[4, 5]。该技术能将粪污转化为固相的生物炭 (Hydrochar) 和富含有机物的液相产物 (Hydrothermal Liquor, HTL)。然而，当前水热技术在应用中面临“产品品质冲突”的核心挑战：一方面，液相产物虽富含氮磷钾，但因含有高浓度难降解有机物（高 COD）及潜在生物毒性物质，难以直接作为高品质液体肥^[6, 7]；另一方面，固相生物炭的芳构化程度和固定碳含量不高，限制了其作为土壤改良剂或碳封存介质的长期稳定性与效能^[8]。如何定向调控水热反应，实现固液两相产物的“同步提质”，是推动该技术工程化应用亟待解决的关键问题。

为此，本研究创新性地提出了一种有机酸协同水热处理新策略。我们假设，在水热体系中引入低分子量有机酸，能够通过其酸催化作用，精准干预粪污中碳、氮元素的转化路径。具体而言，酸催化有望促进木质纤维素的深度水解与芳构化，生成更稳定的高固碳生物炭；同时，调控蛋白质的水解路径，将复杂的有机氮定向转化为植物易吸收的氨氮，从而“净化”液相产物，提升其肥料品质^[9, 10]。基于此，本文以长三角地区代表性的畜禽粪污为原料，系统研究了有机酸协同作用对固液产物理化特性的

影响规律，旨在阐明其内在调控机理，为构建该地区畜禽粪污高值化、清洁化利用的新模式提供关键理论依据与技术支撑。

2 材料与方法

2.1 实验原料

新鲜猪粪采自长三角某大型规模化养猪场，去除石块、塑料等杂质后，置于-20℃冰箱中冷冻保存。实验前，将猪粪样品在105℃烘箱中烘干至恒重，然后用粉碎机粉碎并过100目筛，制得均匀的干粉样品备用。其基本理化性质为：含水率82.5%，挥发分68.7%，灰分18.1%，固定碳13.2%（干基）；元素分析（干基）显示：C 42.1%，H 5.8%，N 3.9%，O 30.1%。乙酸（HAc）为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

水热实验在500 mL哈氏合金高压反应釜（威海自控反应釜有限公司）中进行。每次实验称取15.0 g猪粪干粉样品与150 mL去离子水（固液比1:10）置于反应釜内衬中。随后，根据实验设计，分别加入相当于猪粪干重1%、3%、5%（w/w）的乙酸，并以不加酸的实验组作为对照（0%）。将内衬置入反应釜中，密封后用高纯N₂吹扫3次以排除釜内空气。启动程序升温，以10℃/min的速率升至目标温度220℃，并在此温度下恒温反应60 min，反应过程中搅拌速率维持在300 r/min。反应结束后，将反应釜迅速置于冷水浴中冷却至室温。

反应产物通过真空抽滤进行固液分离。固相产物用去离子水反复洗涤至中性，然后在105℃下烘干至恒重，称重后即得生物炭样品，标记为BC-0, BC-1, BC-3, BC-5（数字代表乙酸添加百分比）。液相产物（水热液）测量其体积后，通过0.45 μm滤膜过滤，保存于4℃冰箱待测，标记为HTL-0, HTL-1, HTL-3, HTL-5。

2.3 分析方法

(1) 生物炭产率及基本性质分析：生物炭产率按公式（1）计算。

$$\text{产率} (\%) = (\text{烘干后生物炭质量} / \text{投入的猪粪干粉质量}) \times 100\% \quad (1)$$

生物炭的工业分析（挥发分、灰分、固定碳）参照国标GB/T 28731-2012进行。元素分析（C, H, N, S）采用元素分析仪（Vario EL cube, Elementar, Germany）测定，O含量通

过差减法计算。高位热值（HHV）根据元素分析结果，采用Dulong公式估算：

$$\text{HHV (MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0.3383\text{C} + 1.4428(\text{H} - \text{O}/8) + 0.0942\text{S} \quad (2)$$

(2) 水热液水质分析：水热液的pH值使用pH计（PHS-3C, INESA, China）测定。化学需氧量（COD）采用重铬酸钾消解法（HJ/T 399-2007）测定。总氮（TN）采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法（HJ 636-2012）测定。氨氮（NH₄⁺-N）采用纳氏试剂分光光度法（HJ 535-2009）测定。总磷（TP）采用钼酸铵分光光度法（GB/T 11893-1989）测定。总钾（TK）采用火焰光度法（HJ 84-2016）测定。

3 结果与讨论

3.1 有机酸对生物炭产物特性的影响

3.1.1 产率、工业分析与热值

实验结果显示，乙酸的添加对生物炭的产率和基本性质产生了显著影响。随着乙酸添加量从0%增加到5%，生物炭的产率呈现出单调下降的趋势，具体数值从41.2%降低至32.5%。这表明酸性环境显著促进了水热过程中猪粪有机质的降解和液化，使得更多的有机物进入液相，从而导致固相产物产率降低。此现象与有机酸能够催化纤维素和半纤维素水解的机理相符。

尽管产率下降，但生物炭的品质得到了显著提升。工业分析结果表明，生物炭的固定碳含量从对照组的45.8%稳步增加至5%乙酸添加量下的58.6%，增幅达到27.9%；而挥发分则相应地从29.2%减少至11.4%。这说明乙酸协同作用下的水热过程，不仅促进了水解，更强化了后续的脱水、脱羧和缩聚反应，将更多不稳定的有机组分转化为结构更稳定的碳质结构。品质的提升直接反映在高位热值（HHV）上，其数值从22.5 MJ·kg⁻¹增加到26.1 MJ·kg⁻¹，表明其作为固体燃料的能量密度更高。

3.1.2 元素组成与稳定性

元素分析结果进一步揭示了生物炭品质提升的内在原因。随着乙酸添加量的增加，生物炭中的碳含量由58.1%显著提升至66.4%，而氧含量则从20.5%大幅下降至13.2%。氢含量的变化相对较小。这种“增碳脱氧”的趋势是水热碳化过程深化的典型特征，表明乙酸的催化作用强化了脱水和脱羧反应，有效脱除了含

氧官能团。

为评估生物炭的化学稳定性和芳构化程度，我们计算了其H/C和O/C原子比。结果显示，随着乙酸添加量的增加，生物炭的H/C原子比从1.12下降至0.85，O/C原子比从0.26下降至0.15。这种原子比值的双重降低，清晰地指示了生物炭的芳构化程度和缩合度不断提高，其化学结构更接近于煤。这意味着有机酸协同制备的生物炭具有更高的环境稳定性，作为土壤改良剂或碳封存材料时，其在土壤中的存留时间更长，固碳潜力更大。

3.2 有机酸对水热液（液体肥）品质的影响

3.2.1 氮磷钾养分分布与形态

水热液作为潜在的液体肥料，其养分含量和形态至关重要。实验数据显示，乙酸的添加对主要营养元素N、P、K在液相中的浓度有显著影响。总氮（TN）和总磷（TP）浓度均随乙酸添加量的增加而升高，这归因于酸性环境促进了含N、P有机大分子（如蛋白质、核酸）的水解，使其更多地溶于液相。总钾（TK）主要以离子形式存在，其浓度变化不大。

更为关键的发现体现在氮素形态的转化上。在对照组（不加酸）的水热液中，氨氮（NH₄⁺-N）仅占总氮的31.5%，意味着大部分氮仍以有机氮或难利用的杂环氮形式存在。随着乙酸添加量的增加，NH₄⁺-N占总氮的比例急剧上升，在3%乙酸添加量时达到峰值65.7%。这有力地证明了乙酸协同作用能够高效地将蛋白质和氨基酸通过水解和脱氨基反应，定向转化为植物可直接吸收利用的氨氮。这一转化不仅极大地提升了水热液的速效肥力，也降低了因高浓度有机氮施用可能带来的“烧苗”风险。当乙酸添加量增至5%时，该比例略有下降，可能是由于过强的酸性环境促进了氨氮与其他有机物发生美拉德等副反应，生成了新的含氮有机物。

3.2.2 有机物含量（COD）与环境风险

化学需氧量（COD）是衡量水热液环境风险的关键指标。实验结果显示，COD的变化呈现出非单调的趋势。与对照组（COD值为58.6 g/L）相比，添加1%的乙酸使COD显著降低至49.8 g/L。这表明，低浓度的乙酸可能起到了催化降解部分难降解大分子有机物（如木质素、腐殖酸类物质）的作用，将其分解为更小的分子，从而降低了体系的总体COD。然而，当乙酸添加量进一步增加到3%和5%时，COD值反弹

并超过了对照组，分别达到 63.2 g/L 和 69.5 g/L。这主要是因为更高浓度的酸极大地促进了猪粪中半纤维素、纤维素等固相有机质的水解，生成了大量的溶解性有机物（如糖类、有机酸等），这些物质的溶出效应超过了其降解效应，从而导致了 COD 的升高。

尽管高浓度酸处理后的 COD 值有所上升，但结合氮形态的分析可知，液相有机物的组分已发生深刻改变。乙酸的协同作用抑制了在碱性或中性条件下易发生的美拉德反应，从而可能减少了有毒害的含氮杂环化合物（如吡嗪、吡啶类）的生成^[10]。因此，虽然 COD 绝对值较高，但水热液的生物毒性可能已显著降低，其作为肥料的安全性得到提升。这为后续土地利用提供了更好的前提条件，通过适当稀释即可满足灌溉施肥标准。

3.3 协同机理与优化路径探讨

综合固液两相产物的分析，有机酸协同水热处理的机理可概括为：乙酸作为一种质子给体 (H^+)，在水热环境中起到了酸催化剂的作用。它首先加速了猪粪中纤维素、半纤维素和蛋白质等大分子的水解，这是整个转化过程的限速步骤。水解产生的小分子中间体（如单糖、氨基酸）随后经历不同的转化路径。一部分通过脱水、环化和聚合反应，形成了芳构化程度更高、更稳定的生物炭，实现了碳元素向固相的高效富集和稳定化。另一部分，特别是在氮的转化路径上，酸性环境促进了氨基酸的脱氨反应，将有机氮高效转化为无机氨氮，同时抑制了生成有毒含氮杂环的副反应。

从应用角度看，3% 的乙酸添加量似乎是一个理想的平衡点。在此条件下，不仅获得了高品质、高稳定性的生物炭，同时液相产物中的速效氮比例达到最高，实现了固液产物价值的

最大化协同提升。

4 结论

本研究通过引入有机酸，成功开发了一种协同提升水热处理畜禽粪污固液两相产物价值的新方法。主要结论如下：

(1) 乙酸的添加能够显著催化猪粪的水热碳化进程，虽降低了生物炭产率，但大幅提升了其品质。当乙酸添加量为 5% 时，生物炭的固定碳含量和热值分别提升了 27.9% 和 16.0%，同时 H/C 和 O/C 原子比显著降低，表明其芳构化程度和稳定性增强，具有更优的固碳潜力。

(2) 乙酸协同作用显著改善了水热液的肥料品质。在 3% 乙酸添加条件下，液相产物中氨氮占总氮的比例高达 65.7%，远高于对照组的 31.5%，极大地提升了氮素的生物有效性。

(3) 该技术实现了对畜禽粪污中碳、氮元素在水热体系中迁移转化路径的有效调控，为固液产物的“同步提质”提供了可能，克服了传统水热技术产物品质不均一的瓶颈。

(4) 综合来看，有机酸协同水热处理技术为长三角地区畜禽粪污的资源化利用提供了一条兼具高效、高值、清洁的创新路径，符合农业循环经济发展模式，对区域面源污染控制和农业碳减排具有重要的应用前景。

参考文献

- [1] 孙悦, 马文奇, 马林, 等. 长三角地区畜禽养殖污染现状、挑战与治理路径 [J]. 环境保护, 2022, 50(14): 28-33.
- [2] 陈源, 王国祥, 谷孝鸿. 长江三角洲地区农业面源污染特征及防控策略 [J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(8): 981-990.
- [3] 张亚楠, 董红敏, 李玉娥, 等. 中国畜禽粪污

资源化利用现状、问题与展望 [J]. 农业工程学报, 2021, 37(1): 243-252.

[4] WANG H, ZHANG Y, ZHANG R, et al. A critical review on resource recovery from hydrothermal liquefaction of wet biomass: From fundamentals to application [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 168: 112833.

[5] 王建龙, 张博然, 吕凡. 水热技术资源化处理有机固废研究进展 [J]. 化工学报, 2023, 74(1): 1-17.

[6] 吕凡, 王建龙. 畜禽粪便水热资源化利用技术研究进展 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3749-3762.

[7] ZHU Z, LIAO Y, LIU Z, et al. Co-hydrothermal carbonization of food waste and rice husk: Insight into hydrochar properties, combustion behavior and N-PAHs in flue gas [J]. Bioresource Technology, 2023, 369: 128456.

[8] EKPO U, ROSS A B, CAMACHO-MUÑOZ M K, et al. The effect of additives on the hydrothermal carbonisation of human faeces [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 280: 111666.

[9] 刘瑞, 孙晓飞, 李淑芬, 等. 醋酸对玉米秸秆水热炭化过程及水热炭燃料特性的影响 [J]. 燃料化学学报, 2022, 50(5): 542-550.

[10] MA W, ZHANG Y, FANG Z, et al. Acid-catalyzed hydrothermal conversion of high-protein biomass: A review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2023, 98: 101091.