

孙家婉,张振华,赵玉萍,等. 生物炭改性及其在农田土壤重金属修复中的应用研究进展[J]. 江苏农业科学,2022,50(10):9-15.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2022.10.002

生物炭改性及其在农田土壤重金属修复中的应用研究进展

孙家婉^{1,2}, 张振华², 赵玉萍¹, 樊广萍², 高岩², 卢信²

(1. 淮阴工学院, 江苏淮安 223001; 2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏南京 210014)

摘要:当前农田土壤重金属污染现象十分严重,给农产品与食品安全带来严重威胁。生物炭因其特殊的结构及表面活性,加之原材料来源广、制备简单且环保,故在农田土壤重金属修复中受到越来越多的关注及应用,但初始生物炭对土壤重金属的固持效果还未达到理想状态。因此,对生物炭进行各种改性以提高其对重金属的固持效率已成为土壤污染修复领域的一个研究热点。综述国内外在生物炭热解前、共热解和热解后(化学浸渍、物理球磨和辐照)等多种改性方法与吸附、络合反应、沉淀等修复重金属机制方面的研究进展;并从改性生物炭的应用对农田土壤中重金属及其他理化性质、生物性状和农作物生长的影响等方面来诠释改性生物炭的研究意义;最后提出了可将生物炭磁性改性与共裂解、球磨改性等技术有机结合,在未来实践中利用磁性技术将施用时间较长、吸附饱和的生物炭进行回收,实现改性生物炭安全、高效、灵活应用,为改性生物炭的后续研究和应用提供理论基础和技术支撑。

关键词:生物炭;农田应用;土壤;重金属;改性;修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2022)10-0009-07

我国是以种植业为主的农业大国,而当前农田土壤重金属污染现状不容乐观,并对农产品与食品安全产生一定的威胁。污染农田土壤的重金属主要以镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铅(Pb)和铬(Cr)这5种元素为主,其中Cd污染风险及危害最大^[1]。农田土壤中污染重金属来源主要为污水排放、大气沉降、固废倾倒、农资过度施用等,土壤中重金属含量超标对农作物成分、人体健康和生态系统都会产生严重危害^[2]。因此,关于农田土壤中重金属污染的修复研究已成为当前土壤污染修复领域的研究热点之一,常用的修复方法主要可以分为物理、化学和生物修复。其中,以生物炭作为钝化剂的化学修复方法因其原材料种类多、来源广且有助于“碳达峰、碳中和”而倍受关注。

生物炭是指以稻秆、玉米秆等农林生产废弃物以及动物粪便及淤泥等为原料,在极度缺氧、高温条件(300~900℃)下热解形成的一种多孔富炭类的固体材质。大多的生物炭pH值呈碱性并且拥有较大的比表面积、孔隙度和丰富的官能团,对土壤中的重金属元素具有很好的吸附、固定效果。此外,生物炭含有大量的含碳、氮、钾等的有机物和无机物,施入土壤中既能提高营养元素的比例,促进农作物更好的生长,又能改善其物理、化学和生物性质^[3]。生物炭由于生产制备简单易行、成本低廉、修复土壤效果显著等优良特性,已逐渐成为农田土壤污染修复和改良的热门材料,对降低土壤重金属的生物有效性和重金属的迁移性都有一定的效果^[4-5]。但目前的研究发现,生物炭在简单制备后的吸附效果并没有达到理想水平,还有较大的提升空间。研究表明,化学、物理和生物改性能极大地提高生物炭的利用率和吸附效果,原因是改性生物炭具有新结构和表面性质,能够提高其修复效果和增加环境效益^[6]。因此,关于改性生物炭的制备及应用等已成为当前的研究热点。本文通过综述改性生物炭的多种改性方法、重金属修复机制及其在农田土壤应用中的影响等方面来诠释改性生物炭的作用及未来研究方向,以期对改性生物炭的后续研究和应用提供参考。

收稿日期:2021-08-04

基金项目:国家重点研发计划(编号:2018YFD0800306-5);江苏省农业科技自主创新项目[编号:CX(20)1010];江苏省农业科学院科研基金(编号:6111637)。

作者简介:孙家婉(1995—),女,江苏连云港人,硕士研究生,研究方向为化学工程,E-mail:1304853905@qq.com;共同第一作者:张振华(1962—),男,江苏太仓人,博士,研究员,研究方向为土壤改和修复,E-mail:zhenhuaz70@hotmail.com。

通信作者:卢信,博士,副研究员,研究方向为环境污染控制与修复。E-mail:lxideng@126.com。

1 生物炭改性方法

生物炭改性是指将生物质或生物炭经化学、物理、生物等方法处理以增加其比表面积、孔隙度和表面官能团,从而提高其对重金属的吸附固持效果的方法。改性方式可以分为热解前、共热解和热解后改性处理,热解前改性就是对生物质材料进行化学处理后烘干再热解;共热解大多为物理处理,将改性剂混合生物质或者热解时通入改性气体;热解后则是将制备好的未改性生物炭进行物理、化学等处理。

1.1 热解前预处理改性

热解前预处理改性是指在生物质材料热裂解前,采用化合物溶液浸渍生物质,干燥后再热解成最终的改性生物炭的方法。此法可以在生物炭表面引入大量的化合物,增加生物炭与重金属的反应活性。赵敏等将花生壳浸渍于硅酸钠溶液中再热解后,花生壳生物炭表面引入了二氧化硅,更有助于 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 反应生成羟基磷酸钙,提高了生物炭与金属离子的反应活性^[7]。胡龙龙将芦苇秸秆与磷按一定质量比例混合后,将秸秆分别在磷酸二氢钾、羟基磷灰石溶液浸渍后再热解制成磷酸盐改性生物炭,其对溶液中 Pb^{2+} 的吸附能力较原生物炭增加了 25%^[8]。Chu 等研究表明,通过 H_3PO_4 预处理后, H_3PO_4 中的 H^+ 通过 H^+ 催化过程促进生物炭微孔的生成;有机磷酸桥通过磷酸根的交联保护碳骨架免受微孔塌陷,因此改性后的生物炭的比表面积是未经预处理的 80 ~ 120 倍,孔隙结构更丰富^[9]。张明明将水葫芦生物质用 FeCl_3 溶液浸泡后热解制成磁性水葫芦生物炭,其对 Cr^{6+} 的吸附能力是原始生物炭的 4 倍,并且具备磁性能,可作为水处理回收工程中的净化剂材料^[10]。Zhang 等将稻草浸渍于硫酸亚铁溶液后再热解成为生物炭,其结构分析结果表明,与原生物炭相比,改性生物炭带有特殊的含铁结构和矿物晶体结构,施加到土壤后生物炭中富集的镉含量达到 25.5 mg/kg,是未改性的 1.79 倍^[11]。

1.2 共热解改性

共热解改性法是将改性剂与粉碎后的生物质充分混合热解或者在裂解燃烧时通入某种气体来实现对生物炭性质改变的方法。气体改性是在生物质热解过程中通入气体,气体分子与炭表面物质结合转化,使得生物炭得到有利于与吸附物反应的

物质而达到改性的目的。通入的气体主要有水蒸气、 CO_2 、 O_3 及 NH_3 等一系列具有活化作用的气体^[12-13]。夏靖靖等将六亚甲基四胺和 CO_2 用于废弃松木屑生物炭的共裂解改性中,结果表明,改性生物炭对镍离子和铜离子的吸附率都超过了 95%,高于原生物炭的 43.47%^[14]。张越等通过氨气对生物质进行共裂解改性,发现改性后的生物炭较未改性的比表面积、孔隙结构和表面官能团都有显著优化,对镉的吸附较其他改性方法优势更大^[15]。王申宛等以椰壳和方解石为原料(质量比为 2 : 1)采用共热解法制备复合生物炭,发现椰壳和方解石在热解温度为 400 ~ 700 °C 的紧密结合,改善了生物炭的比表面积、官能团等性质^[16]。高瑞丽将油菜秸秆和磷矿粉按比例进行共热解,结果表明,与未改性生物炭相比,加入低比例磷矿粉制成的改性生物炭施入土壤中可以显著提高土壤的 pH 值和土壤速效磷的含量,对土壤中重金属的钝化效果也较未改性生物炭更为显著^[17]。

1.3 热解后改性

1.3.1 化学浸渍 王申宛等通过浸渍的方式在生物炭表面引入大量的官能团,增加其比表面积、表面官能团数量和种类、金属阳离子以增加表面官能团阳离子交换能力^[18]。赵明静的研究表明,将生物炭用碱液改性处理后,其对 Pb^{2+} 的吸附率由原本的 13% 提高至 98%^[19];通过 NaOH 改性稻壳生物炭,改性后的生物炭对 Cd^{2+} 的吸附是未改性前的 3 倍左右^[20]。程婉艺采用锰、铁、钛和硅等 4 种元素对玉米秸秆生物质进行改性,发现改性后的生物炭表面形貌与未经改性的初始生物炭相比更加疏松多孔,高倍放大下可见颗粒物附着,比表面积均有所提高^[21]。吴福飞等研究发现,经过铁元素改性的棉花秸秆生物炭,可有效降低土壤深层 As 的含量,有利于土壤中 As 可迁移态向稳定态转变^[22]。王曦通过氧化物 H_2O_2 对生物炭进行改性,发现生物炭氧含量得到增加,较磷酸改性生物炭表面含氧官能团数量增多,且比表面积也要大很多,孔隙更为发达;钝化试验结果表明, H_2O_2 改性生物炭在吸附固持污染土壤中的铬具有相对稳定的优势^[23]。

1.3.2 机械球磨 机械球磨法是指通过外部机械力的作用,使硬质研磨球等研磨介质对原生物炭或其他改性剂进行强烈的撞、碾磨和搅拌的改性方式^[24]。球磨技术运用在生物炭改性中,与其他改性方式相比,更加简单易行且环保,不需要大量化学

试剂浸泡后反复清洗、晾晒等复杂步骤,改性效果良好且稳定性强,对于环境的可持续发展和解决污染问题具有广阔的前景^[25]。梁婷研究发现,苧麻热解制备原始生物炭后再经球磨制备改性生物炭,球磨前后的生物炭元素未发生变化,生物炭表面官能团的种类未变,但是数量明显增多,比表面积也成倍增加^[26]。马少强研究发现,通过球磨粒径逐渐变细直至成纳米颗粒,纳米生物炭的比表面积和孔容积较原生物炭显著增加,故提高了生物炭对土壤中铜离子的固定效果^[27]。

1.3.3 辐照 辐照改性是指利用波长范围在 100~400 nm 之间的紫外光照射生物质炭的一种改性方式。紫外光能量比可见光强,辐照的效果比较温和,容易进行量化控制。紫外光辐射会引起物质本身发生结构变化,一定波长下会导致生物炭表面积增大,含氧官能团增多,孔隙结构发生改变,生物炭的吸附性能得以提高^[13]。李桥等通过紫外辐射改性椰壳生物炭的研究表明,紫外辐照改性可以显著提高生物炭的酸性官能团和比表面积,对土壤中 Cd 的钝化修复效果是未经辐照的 3.2 倍^[28]。

2 改性生物炭对重金属的固定机制

生物炭对重金属的固定机制决定了生物炭钝化重金属的效率,生物炭对重金属的钝化从来不是单一的机制。改性会增大生物炭对重金属的固定能力,且增加生物炭对重金属的固定机制种类,从而达到最终提升生物炭对重金属的固定效果。生物炭的固定机制是由生物炭的表面理化性质决定的,生物炭从原料的选择、制备的条件、改性的方法不同决定了生物炭的表面理化性质的差异,因此生物炭的固定机制也大有不同,大致可分为吸附、络合反应、共沉淀和离子交换等机制。

2.1 吸附机制

生物炭是由多层石墨烯堆积而成,具有丰富的表面官能团和孔隙结构^[29],这些性质使生物炭与重金属离子之间产生范德华力以此去除重金属^[30]。生物炭表面电荷性质对其吸附性产生作用,具有高度芳香化,分布高度密集的 π 电子,通过 π 键作用吸附重金属。暴露 d 轨道的金属,生物炭表层结构的 π 电子可作为电子供体与其接触的电子受体发生 $\pi-\pi$ 电子作用^[29]。甘超通过氯化氢改性在原生物炭中引入了 Zn 后,改性生物炭较原生物炭表征中羟基(—OH)、羧基(—COOH)的数量有明显的

提高,2 个基团与氢离子作用形成了 $-\text{OH}^{2+}$ 、 $-\text{COOH}^{2+}$ 正电官能团,再与六价铬产生静电吸附形成 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子,使得改性生物炭对六价铬的吸附量是未改性的 2 倍^[31]。

2.2 络合反应

生物炭表面含有种类丰富的含氧官能团,例如—COOH、—OH 和 $\text{C}=\text{O}$ 等,这些官能团与重金属络合反应形成稳定态的金属配合物依附于生物炭表面,由此降低了重金属的可迁移性和生物有效性^[29,32]。王志朴等以污泥与棉杆共热解制备污泥基生物炭,发现该生物炭可促进土壤中 Cr 由弱酸可提取态、可还原态向可氧化态、残渣态转化,并降低了 Cr 的浸出毒性。原因是污泥基生物炭表面的有机含氧官能团,如羧基、羟基等,能通过络合作用与土壤中的 Cr 形成金属配合物,实现对 Cr 的吸附固定^[33]。通过改性的方式可以增加生物炭的含氧官能团,促进生物炭对重金属的钝化效果。张苏明用铁基改性椰壳生物炭,改性后的生物炭表面较未改性新增了一 COOH,促进了表面络合作用,对砷的钝化效果提高了 238 倍^[32]。

2.3 沉淀作用

生物炭灰分中含有矿物成分,比如 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等,这些矿物成分与土壤中的重金属离子反应形成沉淀,以此来减少重金属在土壤中的生物有效性和迁移性。生物炭改性可通过引入矿物成分与重金属产生沉淀作用使其增加对重金属的钝化效果。采用溶磷菌对稻壳和淤泥生物炭进行改性,得到的改性生物炭中发现了碳酸盐和磷酸盐的存在,原因是溶磷菌可分泌酸和酶等物质,释放环境中的 C、P 等元素,使得改性生物炭处理中含有大量的溶解性 C 源和 P 源,最终与土壤重金属形成碳酸盐和磷酸盐沉淀,从而达到修复的目的^[34]。

2.4 离子交换

离子交换的本质是生物炭表面带负电基团与溶液中的正电荷发生静电作用,由基团表面与离子间的库仑力引起,这种交换是可逆或近于可逆的,属于非专性吸附,吸附能力较低。离子交换反应进行得很快,主要受盐浓度的影响。不同金属离子的交换能力取决于本身的吸持力,所以当多种金属离子共存时,生物炭对各种离子的吸附能力不同^[35]。王申宛等采用 NaOH 改性稻壳生物炭时发现,与未改性生物炭相比,氢氧化钠改性生物炭表面碱性含

氧官能团增多,使得生物炭与 Cd^{2+} 之间的离子交换和沉淀作用增强,吸附能力提高^[16]。

3 改性生物炭应用对农田土壤的影响

3.1 对农田土壤中重金属的影响

3.1.1 直接作用 按国际通用的土壤重金属形态分布法,将土壤中的重金属分为酸可提取、可还原、可氧化和残渣等 4 种形态^[36]。中低污染农田土壤重金属修复的目标是通过一定的修复手段将具有迁移性和生物有效性的酸可提取态、可还原态、可氧化态转化为稳定、不具有生物有效性的残渣态^[37-38]。生物炭的理化性质决定了其对重金属的吸附作用,改性生物炭与生物炭相比,表面性质更丰富,吸附效果更好^[39]。通过对锰改性后的玉米秸秆生物炭进行红外光谱分析可知,改性生物炭更具有芳构化,富含羧基,可以与 Cd 反应形成配位化合物^[40]。刘书四将盐酸改性棕榈生物炭施入土壤中,并对土壤中重金属镉和砷的赋存形态进行监测,发现添加改性生物炭较未添加生物炭的土壤镉和砷的酸提取态含量分别降低了 51.2%、23.6%,镉和砷含量分别降低了 18.8%、71.4%,减轻了土壤重金属污染危害^[41]。梁婷将铈锰改性麦秆炭施用到砷污染土壤中,研究发现砷的迁移性减弱,土壤中的砷由有效态向稳定态转化;同时,高毒性三价砷也逐渐氧化为低毒性五价砷,毒性减弱,土壤重金属 As 的危害降低^[26]。

3.1.2 间接作用 生物炭对土壤中的重金属不仅有直接钝化作用,还可以通过改变土壤中的某些性质来达到对重金属的间接固定作用。例如,生物炭经过改性,微孔和比表面积都有很大的增加,有利于土壤中微生物的生存与繁殖^[34]。虽然微生物并不能直接降解重金属,但是通过对微生物群落的调节,可以间接改变土壤的物理化学性质,从而改变重金属的存在形态,使其有效性下降^[42-43]。乔鑫通过 $\text{NaOH} + \text{Mg}^{2+}$ 联合改性稻壳生物炭,发现改性后的生物炭 pH 值提高、比表面积和孔容增加,碱性官能团增多,可以增加生物炭对微生物的吸附固定量,以达到生物炭与重金属协同优化吸附的作用^[44-45]。

3.2 对农田土壤理化性质的影响

3.2.1 酸碱度 常见的酸性土壤伴随的都是肥力低下,钾、钙和镁等盐基离子含量较低,保肥力下降,对作物的生长产生负面效应^[46]。金修宽研究表

明,土壤中长期施入氮、磷、钾肥会降低土壤的 pH 值,使其加速酸化^[47]。生物炭灰分中含有大量的钾、钙、镁等以氧化物、碳酸盐等形式存在的矿质元素,使得生物炭通常呈碱性,是天然的酸性土壤改良剂^[48]。大量研究表明,将改性生物炭施入土壤后,土壤中交换性酸总量与未添加生物炭相比显著降低,可见生物炭的添加可以有效提高土壤 pH 值,改善酸性土壤的理化性质,最终提高作物产量^[41,49];酸性较强的土壤中施入碱性生物炭效果更佳,将生物炭与有机肥混合施用,既能改善土壤 pH 值,又可提高作物的品质^[50]。

3.2.2 持水能力 土壤水分含量是评价土壤生产力的重要指标之一。土壤中施加生物炭可以增加土壤孔隙,从而起到对土壤保水的作用,并且生物炭自身丰富的孔隙结构、强大的吸附性能使其加入土壤后能够使土壤变得疏松且具有团聚力。生物炭保水性的效果大小取决于生物炭的类型、施用量与土壤质地^[51]。通过氯化镁对花生壳生物炭进行改性,将改性生物炭以 1% 的施入量添加至土壤中,发现土壤保水能力比未改性的生物炭处理增加了 8.7%^[52];铁和聚丙烯酰胺复合改性生物炭与较单一铁改性相比,吸水性增加了 7.73%,疏水基团更多,对土壤中的持水能力更强^[53]。

3.2.3 土壤养分 生物炭中富含各类植物生长所需的矿质营养元素,如磷、钾、钙、铁等,施加至土壤中可有效增加土壤养分从而提高作物产量。此外,生物炭本身还具有高度羧酸酯化、芳香化结构和脂肪族链状等典型有机结构特征,施入土壤后可以显著增加、丰富土壤有机基团种类及含量,利于土壤的养分保留,避免养分流失^[54]。Gao 等研究表明,将铁锰改性生物炭施加于污染土壤后,小麦产量提高,并且小麦籽粒中淀粉、蛋白质含量及铁、锰、钾、钙等矿物质的含量也有所提高^[55]。

近年来,我国化肥施用量逐年增加,然而农田土壤对氮、磷肥的利用率最高仅能达到 50% 左右,肥料利用方式的不合理不仅造成资源浪费,更造成土壤板结、环境污染等。陈领等研究表明,施用氯化镁改性的生物炭可以增强土壤的固肥作用^[48];Li 等用聚丙烯酰胺改性生物炭替代化肥中 30% 的化学磷 (PSB) 处理显著降低了双季稻、稻麦轮作和蔬菜种植径流中磷组分的浓度,分别减少了 41.1%、29.7%、37.8% 的总磷损失^[56];高海英等进行长期定位试验发现,与常规施肥相比,连续 4 年施用炭基

复合肥的土壤中有有机碳含量提高了 27.6%, 全氮含量提高了 75.6%^[57]。土壤中施入改性生物炭, 增加了土壤中氮磷的含量, 有助于植物对土壤中营养成分的吸收^[58]。

3.3 对农田土壤中生物性状的影响

由于生物炭本身特殊的物理化学性质, 施用到土壤中可降低土壤的容重和通气性, 促进微生物生长。原因是丰富的孔隙为微生物提供了生存场所, 生物炭本身富含碳源、微量元素等, 可为微生物生长提供各类养分, 从而提高微生物群落多样性, 改变土壤中本来的微生物群落构成^[59]。在土壤中施入一定量的生物炭, 给微生物创造了较好的生存条件, 微生物有助于将有机磷转化为更容易被农作物吸收和利用的无机磷。李振伟用 MgCl_2 改性花生壳生物炭, 发现改性后的生物炭较未改性处理表面酸性官能团数量增加, 施入土壤后微生物的固定量、生命活力和数量较其他改性方法好^[60]。

3.4 对农田土壤中农作物生长的影响

生物炭通过钝化土壤重金属、阻断营养元素流失来改善土质, 促进植物生长, 增加作物的产量并减少农作物对重金属的吸收和累积, 最终降低农产品污染风险。王瑞峰研究表明, 土壤中添加 NaOH 改性的木屑生物炭, 小白菜的鲜质量较未添加生物炭的处理增加了 25.3%, 提高了小白菜的产量^[61]。与未改性生物炭相比, 酸洗改性生物炭更有利于玉米植株的生长及其体内有机物的积累^[62]; 土壤中分别施用未改性生物炭与脲胺改性生物炭, 结果表明, 改性生物炭可以通过降低土壤中镉的有效性, 缓解镉向生菜体内转移, 从而促进生菜的生长; 与未施生物炭处理对比, 施用生物炭处理生菜的鲜质量、根系长度、直径、表面积、总体积及根尖数均有所增加, 生菜的光合作用增强, 抗氧化活性和还原酶活性有所提高^[63]。

4 总结与展望

4.1 针对土壤性质和污染重金属种类设计生物炭改性方案

我国土壤资源辽阔, 地理、气候、地貌复杂, 污染物种类及污染程度各异, 有针对性地选择符合各地土壤性质和污染状况的生物炭改性方式, 有利于提高土壤污染修复效果和生物炭使用效益。开展修复工作前, 应充分掌握修复目标土壤及周边污染源信息, 采用重金属直接钝化或通过改变其土壤理

化性质间接作用于重金属, 以抑制或阻断农作物对污染重金属的吸收, 达到污染修复的目的。生物炭的改性目标不应仅限于对重金属的修复效果, 更应当把农田土壤作为一个整体, 通过对生物炭的改性使其在实现修复目标的基础上, 更有利于农作物的生长与生产^[64]。

4.2 优化改性生物炭钝化剂配方, 在修复的同时改善土壤性质

生物炭中不仅含有碳、氮等有机成分, 其中还存在较丰富的无机矿物质, 对于生物炭功能的影响至关重要。将有机肥料与具有吸附性的生物炭及其他材料(如各种黏土矿物、纳米材料、菌剂等)按比例复配成复合生物炭, 合理施用既对农田土壤重金属的污染修复有良好的效果, 又可以减少化肥的使用; 就优化土壤性质而言, 土壤污染对微生物群落的影响非常大, 改性生物炭可以在修复污染的同时对土壤微生物群落组成和多样性进行调节, 更可以通过对生物炭的生物改性来驱动土壤功能。

4.3 生物炭改性的方法要简单实用, 才能降低生产成本, 推动产业化

选择生物炭作为重金属钝化剂, 除了它本身效果显著, 更是因为制备生物炭的原材料价廉且来源丰富, 如秸秆、淤泥和废弃物等, 废物利用的同时也可以起到固碳减排、环境保护的作用。从制备技术研发到推广应用, 成本是最需要考虑的问题。对生物炭进行改性, 不仅要提高生物炭的吸附作用, 还要求改性方法具有推广价值。生物炭进行改性的各处理方法, 均能够在不同程度上改变生物炭孔隙结构及表面性质, 进而提高生物炭对污染物的吸附、固持能力。然而, 热解前预处理改性、共裂解改性、化学浸渍改性等方法几乎全都严重依赖于化学过程, 这些方法普遍存在操作过程复杂、成本偏高且易产生有害废物等缺点。相比之下, 改性中的机械球磨法, 具有操作简单、成本低廉、无次生污染等优点, 有利于工厂化操作与大规模的生产应用。将生物炭技术与纳米技术相结合, 可制造出具有更强环境应用能力的新型材料, 不仅可以提高对生物质能源的利用, 增加其经济价值, 又能避免化学改性带来的污染危害。目前, 有关球磨改性技术在生物炭改性中应用的研究仍处于起步阶段, 在后续研究中, 可通过完善制备工艺, 提高生物炭吸附性能, 对于未来生物炭大规模应用于环境污染修复具有重要的意义。

4.4 在提高生物炭钝化效果的同时,要避免和防止产生土壤的二次污染

生物炭施入土壤中会释放本身自带的有机和无机物质,也包括重金属和多环芳烃。有些改性方式在提高生物炭重金属钝化效果的同时,其制备过程、产品等可能会给环境带来新的污染。而且,生物炭施入土壤后难以回收,故当生物炭作为土壤的一部分供农作物生长时,生物炭的原料选择就变得非常重要。因此,在对生物炭原材料进行严格把控的基础上,采用合适的生物炭制备及改性技术,充分发挥生物炭功能性的同时,尽可能避免其可能产生的负面效应。

4.5 在追求高效益的基础上,必须关注长期影响及效应

生物炭应用于农田土壤污染修复是非常高效、便捷的方案,但大多数研究仅报道其短期效应,生物炭施入后对土壤的长期影响还有待考证。比如,随着施用时间延长,被生物炭所钝化的重金属是否会改变形态再次释放?长期多次施用后生物炭的累积是否会严重降低土壤中碳的生物利用率?因此,在利用生物炭优势的同时,也不能忽视其长期施用可能给土壤带来的负面影响。尤其是改性生物炭,有些改性方法带来的短暂效果是非常显著的,但长期影响尚不明了。在未来的研究中,可将生物炭磁性改性与共裂解、球磨改性等技术有机结合,以期在未来修复实践中利用磁性技术将施用时间较长、吸附饱和的生物炭进行回收,真正实现改性生物炭安全、高效、灵活应用。

参考文献:

- [1] 陈世宝,王 萌,李杉杉,等. 中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J]. 地学前缘,2019,26(6):35-41.
- [2] 刘 磊,王宇峰,丁 文,等. 浅析我国农田土壤重金属污染修复现状[J]. 科技创新导报,2019,16(15):131-135.
- [3] 周 媛. 秸秆生物炭改良土壤和修复重金属污染的效能与机制[D]. 北京:北京林业大学,2020.
- [4] 王兴利,王晨野,吴晓晨,等. 重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 化学与生物工程,2019,36(2):1-7,11.
- [5] 赵青青,陈蕾伊,史 静. 生物质炭对重金属土壤环境行为及影响机制研究进展[J]. 环境科学导刊,2017,36(2):12-18.
- [6] Trifunovic B, Gonzales H B, Ravi S, et al. Dynamic effects of biochar concentration and particle size on hydraulic properties of sand[J]. Land Degradation & Development, 2018, 29(4):884-893.
- [7] 赵 敏,张小平,王梁嵘. 硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性[J]. 环境科学,2021,42(11):5433-5439.
- [8] 胡龙龙. 不同磷基生物炭磷释放特征及其对污染土壤铅的钝化

研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2020.

- [9] Chu G, Zhao J, Huang Y, et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores[J]. Environmental Pollution, 2018, 240:1-9.
- [10] 张明明. 生物炭改性材料的制备及其对水体中六价铬的吸附机理研究[D]. 长沙:湖南大学,2016.
- [11] Zhang J Y, Tan Z X, Huang Q Y. Study on principles and mechanisms of new biochar passivation of cadmium in soil[J]. Biochar, 2021, 3(2):161-173.
- [12] 杨家鹏,蔡子睿,黄碧捷,等. 生物炭复合材料的制备及其应用研究[J]. 绿色科技,2020(24):209-212.
- [13] Zhang H C, Wang T, Zhang Y S, et al. Promotional effect of NH_3 on mercury removal over biochar thorough chlorine functional group transformation [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 257:120598.
- [14] 夏靖靖,刘 沅,童仕唐. 改性生物炭对 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附[J]. 化工环保,2016,36(4):428-433.
- [15] 张 越,林珈羽,刘 沅,等. 改性生物炭对镉离子吸附性能研究[J]. 武汉科技大学学报,2016,39(1):48-52.
- [16] 王申宛,钟 爽,郑丽丽,等. 共热解法制备方解石/生物炭复合材料及其吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 性能和机制的研究[J]. 复合材料学报, 2021, 38(12):4282-4293.
- [17] 高瑞丽. 磷与氧化改性生物炭对水体和土壤中铅的固定效果及机制[D]. 武汉:华中农业大学,2020.
- [18] 王申宛,郑晓燕,校 导,等. 生物炭的制备、改性及其在环境修复中应用的研究进展[J]. 化工进展,2020,39(增刊2):352-361.
- [19] 赵明静. 改性生物炭的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附作用[D]. 石家庄:河北师范大学,2017.
- [20] 任洁青,王朝旭,张 峰,等. 改性稻壳生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附性能研究[J]. 生态与农村环境学报,2021,37(1):73-79.
- [21] 程婉艺. 改性生物炭有机复合材料的制备及吸附性能的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2020.
- [22] 吴福飞,贾宏涛,董双快,等. 铁改性生物炭抑制土壤中 As 的迁移[J]. 农业工程学报,2020,36(6):215-222.
- [23] 王 曦. 不同改性木屑水热炭对土壤中铬稳定性研究[D]. 上海:东华大学,2020.
- [24] 刘 露. 机械球磨法改性生物炭材料研究进展[J]. 四川化工, 2019, 22(3):14-16.
- [25] 曹 钢. 球磨生物炭与 Cd 在饱和多孔介质中的交互作用[C]//中国土壤学会土壤环境专业委员会第二十次会议暨农田土壤污染与修复研讨会论文集. 合肥,2018:12-13.
- [26] 梁 婷. 钵锰改性麦秆炭对土壤砷的钝化作用及其机制探讨[D]. 北京:中国农业科学院,2020.
- [27] 马少强. 生物炭对 Cu^{2+} 和邻苯二甲酸二乙酯的吸附作用研究:粒径和老化作用的影响[D]. 北京:中国地质大学(北京),2019.
- [28] 李 桥,高屿涛,姜 蔚,等. 紫外辐照改性生物炭对土壤中 Cd 的稳定化效果[J]. 环境工程学报,2017,11(10):5708-5714.
- [29] 周 婷,周根娣,和苗苗. 生物炭对土壤重金属吸附机理研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版),2018,17(4):404-

- 410.
- [30]周世真. 改性生物炭的制备及其对重金属的吸附作用[D]. 石家庄:河北师范大学,2019.
- [31]甘 超. 改性生物炭的表征特性及其对 Cr(VI) 的吸附性能研究[D]. 长沙:湖南大学,2016.
- [32]张苏明. 铁基改性椰壳生物炭对锑稳定机理研究[D]. 新乡:河南科技学院,2021.
- [33]王志朴,热则耶,张大旺,等. 污泥基生物炭对土壤中 Cr 的固定效果与机制研究[J/OL]. 环境工程, (2021-04-16) [2021-07-04]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20210416.1039.002.html>.
- [34]陈颢明,胡亦舒,李 真. 溶磷微生物改性生物炭吸附重金属的机理研究[J]. 中国环境科学,2021,41(2):684-692.
- [35]张 凤. 生物炭和负载铁生物炭对镉、砷的吸附钝化效应与反应机制[D]. 长沙:湖南师范大学,2016.
- [36]庞文品,秦樊鑫,吕亚超,等. 贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J]. 应用生态学报,2016,27(5):1468-1478.
- [37]王雨薇,李 莉,王新爽. 鹿粪和菌肥对菜地土壤 Pb 和 Zn 生物有效性的影响[J]. 生态与农村环境学报,2019,35(2):234-241.
- [38]冯娜娜,吴景贵,胡 娟,等. 施用自然有机物料土壤中 Pb 的动态变化[J]. 东北农业科学,2016,41(1):64-67.
- [39]刘 立. 改性生物炭吸附固定重金属的研究进展[J]. 绿色科技,2017(16):81-84,87.
- [40]谭 笑. 锰改性生物炭材料的制备及其对镉砷污染土壤的修复效果研究[D]. 北京:北京化工大学,2020.
- [41]刘书四. 改性生物炭对水稻土壤中镉和砷生物有效性以及根际微生态的影响[D]. 广州:华南理工大学,2017.
- [42]田文钢,姚佳斌,蒋 尚,等. 生物修复技术处理重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境与发展,2020,32(12):34-35.
- [43]王 凤,王梦露,许 堃,等. 生物炭施用对棕壤重金属镉赋存形态及油菜吸收镉的影响[J]. 农业环境科学学报,2017,36(5):907-914.
- [44]乔 鑫. 生物炭基微生物固定化体的制备及其对水中无机氮的去除[D]. 太原:太原理工大学,2019.
- [45]陈伟光,盛光遥,张子岚,等. 生物炭协同微生物处理重金属废水研究进展[J]. 工业水处理,2021,41(6):127-133.
- [46]郜礼阳,林威鹏,张风姬,等. 生物炭对酸性土壤改良的研究进展[J]. 广东农业科学,2021,48(1):35-44.
- [47]金修宽. 农田水氮调控土壤酸化及其作用效应研究[D]. 保定:河北农业大学,2018.
- [48]陈 领,张青伟,杨秀才,等. 生物炭在铅、镉污染土壤修复中的研究进展[J]. 土壤科学,2018,6(4):108-114.
- [49]李 梦. 改性生物炭对污染土壤中镉、砷的钝化效果研究[D]. 北京:北京化工大学,2019.
- [50]季 鑫. 竹炭基有机肥对茶园酸性土壤改良的研究[D]. 杭州:浙江农林大学,2019.
- [51]于 博,于晓芳,高聚林,等. 秸秆全量深翻还田和施加生物炭对不同土壤持水性的影响[J]. 灌溉排水学报,2018,37(5):25-32.
- [52]李振伟,郑德康,卢晓伟. 镁改性花生壳炭对土壤肥力的固持作用[J]. 山东化工,2020,49(22):90-92.
- [53]智燕彩. 复合改性生物炭对硝态氮吸附及土壤氮素转化的影响[D]. 北京:中国农业科学院,2020.
- [54]武 玉,徐 刚,吕迎春,等. 生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 地球科学进展,2014,29(1):68-79.
- [55]Gao M L, Xu Y L, Chang X P, et al. Fe-Mn oxide modified biochar decreases phthalate uptake and improves grain quality of wheat grown in phthalate-contaminated fluvo-aquic soil[J]. Chemosphere,2021,270:129428.
- [56]Li F Y, Jin Y B, He S, et al. Use of polyacrylamide modified biochar coupled with organic and chemical fertilizers for reducing phosphorus loss under different cropping systems[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment,2021,310:107306.
- [57]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.
- [58]华露露. 铁改性生物炭对水体氮磷吸附机制及土壤改良效果研究[D]. 合肥:安徽建筑大学,2021.
- [59]兰玉书,袁 林,杨 刚,等. 钝化材料对农田土壤 Cd 形态及微生物群落的影响[J]. 农业环境科学学报,2020,39(12):2743-2751.
- [60]李振伟. 改性生物炭固定化微生物对石油污染土壤的修复研究[D]. 东营:中国石油大学(华东),2018.
- [61]王瑞峰. 生物炭对蔬菜中镉含量影响的研究[D]. 大庆:黑龙江八一农垦大学,2016.
- [62]郭大勇,商东耀,王旭刚,等. 改性生物炭对玉米生长发育、养分吸收和土壤理化性状的影响[J]. 河南农业科学,2017,46(2):22-27.
- [63]陈荣琪. 脲胺改性生物炭缓解生菜镉胁迫的机制[D]. 泰安:山东农业大学,2020.
- [64]Chen Z F, Pei J C, Wei Z D, et al. A novel maize biochar-based compound fertilizer for immobilizing cadmium and improving soil quality and maize growth[J]. Environmental Pollution,2021,277:116455.