

# 改性生物炭在盐碱地修复中的应用

魏 钰, 郜浩杰, 袁 润, 张家暄, 阳诗雨, 刘 伟\*

南开大学滨海学院, 天津

收稿日期: 2023年3月15日; 录用日期: 2023年4月16日; 发布日期: 2023年4月23日

## 摘 要

生物炭在农业生产中来源广、产生量大, 且因具有化学稳定性高、有利于微生物繁殖等特点, 在盐碱地修复中得到了广泛的应用。为提高其对盐碱土壤的改良效果, 对生物炭进行改性以提高其对土壤的修复和治理能力已成为当今的研究热点。本文对常见的生物炭改性方法进行了总结, 综述了改性生物炭在盐碱地修复中的研究现状, 探讨了生物炭改良中出现的问题, 发现其可对盐碱土的理化特性如: 土地的孔隙、含水量、有机质以及养分浓度等方面做出改变。在盐碱土中应用生物炭肥料, 能更好地促进农作物的生长, 从而助力绿色农业的发展。

## 关键词

生物炭, 改性, 盐碱土壤

# Application of Modified Biochar in Saline-Alkali Land Remediation

Yu Wei, Haojie Gao, Run Yuan, Jiakuan Zhang, Shiyu Yang, Wei Liu\*

Binhai College, Nankai University, Tianjin

Received: Mar. 15<sup>th</sup>, 2023; accepted: Apr. 16<sup>th</sup>, 2023; published: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2023

## Abstract

Biochar has a wide range of sources and large production in agricultural production, and has been widely used in saline-alkali land restoration because of its high chemical stability and favorable microbial reproduction. In order to improve its improvement effect on saline-alkali soil, the modification of biochar to improve its ability to remediate and treat soil has become a research hotspot today. In this paper, the common biochar modification methods are summarized, the research

\*通讯作者。

status of modified biochar in saline-alkali land restoration is reviewed, the problems arising in biochar improvement are discussed, and it is found that it can change the physical and chemical characteristics of saline-alkali soil, such as porosity, water content, organic matter and nutrient concentration. The application of biochar fertilizer in saline-alkali soil can better promote the growth of crops, thereby contributing to the development of green agriculture.

## Keywords

Biochar, Modification, Saline-Alkali Soil

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国是以农业为主的国家，土地资源是人们赖以生存的根本。近年来，随着气候变化，人为活动日益增多，我国土壤盐碱化问题日益严重，耕地面积逐渐减少，因此，盐碱地修复工作已成为当前亟待解决的问题之一。根据国内外针对改性生物炭在改良盐碱地效果方面的研究显示，改性生物炭对于盐碱土壤理化性质的影响包括改善盐碱土壤水分保持、改善盐碱土壤酸碱值、改善盐碱土壤的养分以及使盐碱土中水溶性钠离子含量减少，中、微量元素含量增加等，经改性生物炭改良后的盐碱土有利于植物与农作物的生长。因此，研究改性生物炭在改善盐碱地理化性质方面的影响在保护生态环境与助力我国农业生产发展上意义重大。

## 2. 生物炭

生物炭是在缺氧的条件下，对生物残体经高温缓慢热解(通常 $<700^{\circ}\text{C}$ )而产生的一类难溶、稳定、芳香度高、富含碳素的固体物质。其主要组成元素有碳、氢、氧、氮等[1]。生物炭是一种多孔碳，其孔隙结构有利于土壤中各种物质的固定和传输，其比表面积大，吸附能力极强。生物炭自身的稳定性相对较高、难以分解、pH 大多呈碱性、且富含多种营养物质。因此，生物炭有利于众多微生物的繁殖，能够合理地改善土壤环境、减少土壤养分流失、保证土壤物理化学性质良性变化。

## 3. 生物炭改性

生物炭通过高温裂解植物、动物等获得生物质废料。原始生物炭对盐碱土壤的改良作用往往达不到理想状态，故要先对生物炭进行改性，促使生物炭的物理性质和化学性质发生变化。如增大其比表面积、降低其灰分含量、丰富其表面官能团等，以增强其对环境污染严重地区土壤的修复和治理效果。

生物炭改性是通过物理和化学手段对生物炭进行处理，改变其物理结构或吸附能力。改造生物炭的方法有很多，其中最重要的是通过化学浸渍来改造制备生物炭[2] [3] [4]。经研究，有两种类型的生物炭改性：表面结构和表面化学改性。表面结构改性主要是通过改变孔隙结构来增加生物炭的比表面积，从而提高吸附效果；表面化学改性是通过改变生物炭表面的官能团来增加吸附点的位置，提高吸附效果[5]。

### 3.1. 酸性改性

酸性改性是将生物质或生物炭浸泡或悬浮在酸溶液中，清洗，然后干燥或炭化，以产生改性生物炭

的过程[6]。常见的酸性改性试剂有 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、柠檬酸、乙酸和酒石酸[7]。与无机酸相比,用有机酸来改性生物炭可以通过酯化作用增加-COOH 的含量;同时具有生物炭质量损失小、环境友好、成本低等优点[8]。酸性改性可以降低灰分含量[7],去除生物炭表面和孔隙中的杂质,改变表面官能团的数量和类型,并引入在吸附污染物中起作用的酸结合点,如内酯基、酚基、羧基和羰基[9]。

### 3.2. 碱性改性

碱性改性过程包括将生物炭或生物质浸泡在碱性溶液中,然后进行洗涤、干燥或炭化以获得改性生物炭。另外,生物质或生物炭也可通过与碱直接混合并在限氧条件下加热而被改性。常用的碱性改性试剂包括 KOH、NaOH [6]和 NH<sub>4</sub>OH。

为了确定合适的改性生物炭以提高对挥发性有机物的吸附,Li 等人使用 NH<sub>4</sub>OH、NaOH、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对椰壳基碳进行化学处理[10],结果表明,与酸性处理相比,碱性处理的炭具有更高的吸附能力。这是由于碱性处理增加了生物炭的表面积,增加了孔容积,减少了含氧官能团的总数,而酸性处理的情况则相反[11]。研究表明,碱性改性可以改变生物炭的孔隙结构和比表面积[12],增加生物炭表面的羟基和羧基等含氧基团的数量,降低灰分[13],提高其吸附能力[9]。

### 3.3. 生物改性

生物炭含有各种元素,可以为微生物提供必要的营养物质。其发达的孔隙结构可以为微生物提供合适的栖息地,而生物炭的酸碱缓冲能力可以减少外部酸碱环境变化对微生物的影响,通过生物炭和微生物的协同作用,可以提高污染物的去除率。例如生物炭可以为鲁菲不动杆菌提供生存环境和营养物质,促进其生长,提高改性后对阿特拉津的降解效率[14];通过固定化技术将消化污泥中的微生物置于生物炭表面,可以提高水体中氨氮的去除效果[15]。此外,据报道,生物质的厌氧消化可以改变生物炭的特性,经过预处理后,所制备的生物炭的比表面积、pH 值、K、Mg 和其他无机元素都有增加,对 Pb 和磷酸盐的吸附能力都很高,与活性炭相当[16]。

### 3.4. 金属盐或金属氧化物改性

金属盐(ZnCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、FeSO<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub> 等)或用金属氧化物改性可以增加生物炭的金属元素含量。金属离子(铁、镁、银、锌等)在生物炭表面的负载会引起生物炭特性的显著变化,如,它可以改变生物炭的表面结构,影响自由基的产生[17],引入非金属杂原子并改变生物炭的其他化学特性、孔隙结构和比表面积。当用氯化锌对生物炭改良后,氯化锌可作为脱水剂,降低炭化温度,从而抑制焦油的产生,促进孔隙的形成和纤维的膨胀[18],这又导致生物炭的孔隙结构和比表面积的增加[6]。此外,KMnO<sub>4</sub> 改性促进了生物炭微孔的发展[19],从而增加了比表面积。然而,改性生物炭的性质取决于改性试剂和生物质。改良后的生物炭要经过酸洗以去除残留的金属离子。

### 3.5. 其他改性方法

除了上述几种常见的改性方法外,还有等离子体改性法、有机溶剂改性法、碳材料改性法、纳米材料改性法等。

其中,用有机试剂进行改性在改变生物炭的特性方面起着重要作用,它可以引起生物炭特性的许多方面的变化。例如,聚乙烯亚胺可以使玉米秸秆中的-NH<sub>2</sub> 和-OH 含量增加,H 和 N 元素增加[20];壳聚糖可以使小麦秸秆的比表面积和孔隙体积减少,-OH 和-NH<sub>2</sub> 含量增加,C 含量减少,O、H 和 N 含量增加,芳香度减少,极性和亲水性增加[21]。碳材料的改性可以用来增加生物炭的表面积,而碳纳米管和石墨烯可以有效吸收重金属和有机污染物[22]。

#### 4. 改性生物炭在盐碱地中的应用

经过改性的生态炭,对盐碱土的理化特性的改善主要表现在其对土地的孔隙、含水量、有机质以及养分浓度等方面的改变。改性后的生物炭还产生了固氮、保肥、抗雨、促使植株成长与健康发育、提高植株成活率等效果[23]。

1) 改性生物炭能提高农作物的产量。由于改性生物炭具有小密度性和余孔的功能,因此既能够提高土地的孔隙密度,也能够在一程度上提高土地的通透性能,减少土地的容重,使土地可以长时间地处于疏松透气、肥沃的状态,让土壤肥力得到合理使用,促使农作物根系的长成与健康发育,提高农作物叶绿素的浓度,进而提高农作物的产量。

2) 改性生物炭能降低盐碱土壤的 pH 值与板结度。土壤的透气性和土壤的透水性呈正相关,土壤的透水性直接决定盐碱地改良的速度和难度。透水性好,改良效率高,难度也降低,反之,难度也将增加。而生物炭所含的特殊性质,增加了土壤的透水性和保水性。经过改性的生物炭,不仅能增加土壤的透气、透水、保水性,还能同时降低盐碱土壤的 pH 值与板结度[24],保证了土壤微生物群落的多样性和丰富度,有效提升了植物生长所需元素的含量。另外,由于生物炭具有特殊的结构特性,使其能够有效地与重金属离子相结合,能高效除去土壤中所含有的重金属元素。

3) 改性生物炭能减少养分的流失,增加盐碱土壤有机质含量。生物炭本身含有大量的营养物质,可以大大增加盐碱土壤的养分含量,改善土壤中的养分环境;而且生物炭的高碳含量和不易降解性可以显著地增加盐碱土壤中的有机质含量。将改性生物炭应用于土壤,不仅可以产生正负电荷,有效吸附土壤中的碱性养分,减少养分流失,还可以促进养分转化效率,提高土壤养分利用率,增加盐碱土壤中的有机质含量[25]。

4) 改性生物炭还能够起到改善土壤 CEC 水平的作用。土壤的 CEC 将直接影响土地的营养利用率与持水力,改性生物炭对土壤的 CEC 的提升有显著的效果,并且可以保持土壤的阳离子交换水平处于活跃状态[26],能够很好地保持土壤中的养分。

5) 改性生物炭能有效改善土壤中微生物种群的结构。多孔的改性生物炭的特性,能够给土壤中的各种土壤微生物创造合理的良好繁殖生存环境,直接或间接影响土壤微生物的代谢活动,同时,随着改性生物炭施用的增多,能够使土壤团聚体的安全性大大提高,促使土壤微生物的多样性增强,促使土地的微观生态条件得到改善,从而促使了土地中微生物种群结构的改善。土壤中特定的细菌、真菌等微生物的活性增加,有利于改善盐碱土壤[27]。

#### 5. 生物炭利用存在的问题

近年来,我国在利用生物炭修复盐碱地的研究上取得了一定的进展。作为一种环保高效的土壤改良剂,生物炭在盐碱地的治理和改良中得到了广泛的应用。但是由于盐碱地形成原因复杂、涉及因素众多,生物炭在对盐碱地进行修复的同时,也可能对环境带来严重的危害。一方面是,混淆不同类型的生物炭与其相适应的植物种类,会破坏生物炭与其相适植物的组合与协调效应,对植物的生长产生一定的负作用。另一方面是,混合添加了不同种类的生物炭到土壤中,而其协同作用会对土壤理化性质、土壤微生物群落结构等有不影响,破坏土地的微观生态条件。同时,在进行实验研究时,未充分考虑到实验条件与实际应用环境的一致性,达不到精准改良土壤的作用。此外,生物炭在某些改性过程中,如用强酸和强碱改性时,会产生二次污染物。

故在利用生物炭改善土壤环境时,我们还需要在以下几个方面多加考虑,以提高改良效果:

1) 进一步加强理论探讨。在生物炭、盐碱地与植物的相互作用机理上,还有待更深入系统的理论探

讨与验证。

2) 进一步完善生物炭改性技术。在盐碱地修复过程中, 可以通过优化筛选方法来减少对环境及植物的危害; 另外在盐碱地修复时添加不同种类生物炭对土壤理化性质、微生物群落结构等有无影响, 这些因素也需要进一步研究。

3) 进行模拟实验。生物炭对盐碱地的修复功能的研究多采用模拟实验, 但不同种类盐碱土的理化特性有所不同。为此, 应拓展已有的生物炭在盐碱地修复中的研究范围, 长期定点观察, 进而评价其长期有效性。

4) 改性生物炭的风险。目前, 大多数关于改性生物炭的研究仍处于实验室阶段, 许多因素仍然限制着改性生物炭在实际环境中的应用方式, 要避免改性生物炭对土壤造成二次污染。

## 6. 结论与展望

本文以当前在环境领域备受关注的生物炭作为主体研究对象, 列举了生物炭的几种主要改性方法, 综述了改性生物炭在盐碱地中的应用情况, 并针对目前在对生物炭改性的过程中所存在的问题进行了分析, 给出了改进建议。生物炭的合理利用是生物质资源高效利用的重要途径, 充分贯彻了可持续发展理念。生物炭凭借其独特的物理化学性能、丰富的原料以及对环境友好等特点, 现已被广泛应用于土壤修复、废弃物处理、缓解全球变暖等领域。

据文献显示, 当前关于生物炭、改性生物炭在修复和治理盐碱土壤中的研究大多还只集中在改良土壤 pH、有机质等领域, 而对应用改性生物炭制备功能型有机肥料来为土壤提供更多的营养元素的研究还较少, 因此, 今后可以在利用改性生物炭制备有机肥料来改良盐碱土方面进行深入探究, 以助力我国绿色农业高速有效的发展。

## 基金项目

市级大创项目—改性复合生物炭制备功能性有机肥料及对盐碱地的改良研究(202213663023)。

## 参考文献

- [1] 王凡, 廖娜, 曹银贵, 况欣宇, 文方, 刘文军. 基于生物炭施用的土壤改良研究进展[J]. 新疆环境保护, 2020, 42(2): 12-23.
- [2] 陈佼, 张建强, 陆一新, 等. 改性猪粪生物炭对水中 Cr(VI)的吸附性能[J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 31-35.
- [3] 郭若男, 李亮霞, 徐一楚, 等. 生物炭的制备及其对水相中阿司匹林的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(12): 34-37.
- [4] 朱益刚, 刘桂龙, 孔宪昌, 等. 玉米秸秆和花生壳生物炭改性研究[J]. 农产品加工, 2019, 12(494): 20-27.
- [5] 马啸, 潘雨珂, 杨杰, 等. 生物炭改性及其应用研究进展[J]. 化工环保, 2022, 42(4): 386-393.
- [6] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1503-1513.
- [7] Wang, J. and Wang, S. (2019) Preparation, Modification and Environmental Application of Biochar: A Review. *Journal of Cleaner Production*, **227**, 1002-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- [8] Sun, L., Chen, D., Wan, S., et al. (2015) Performance, Kinetics, and Equilibrium of Methylene Blue Adsorption on Biochar Derived from Eucalyptus Saw Dust Modified with Citric, Tartaric, and Acetic Acids. *Bioresource Technology*, **198**, 300-308. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.026>
- [9] 周树烽, 陈成广, 刘允初, 等. 改性污泥生物炭及对富营养化水体吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(8): 43-49.
- [10] Li, L., Liu, S. and Liu, J. (2011) Surface Modification of Coconut Shell Based Activated Carbon for the Improvement of Hydrophobic VOC Removal. *Journal Hazardous Materials*, **192**, 683-690. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.069>



- [11] 龙良俊, 张晓娅, 罗晶晶, 刘方. 生物炭材料的制备与改性及其在土壤修复中的应用[J]. 应用化工, 2021, 50(12): 3511-3514.
- [12] Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R.A., *et al.* (2008) Production of Activated Carbon from Coconut Shell: Optimization Using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, **99**, 4887-4895. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.042>
- [13] Shen, Y. and Fu, Y. (2018) KOH-Activated Rice Husk Char via CO<sub>2</sub> Pyrolysis for Phenol Adsorption. *Materials Today Energy*, **9**, 397-405. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.07.005>
- [14] Yang, F., Jiang, Q., Zhu, M., *et al.* (2017) Effects of Biochars and MWNTs on Biodegradation Behavior of Atrazine by *Acinetobacter lwoffii* DNS32. *Science of the Total Environment*, **577**, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.053>
- [15] 郑华楠, 宋晴, 朱义, 等. 芦苇生物炭复合载体固定化微生物去除水中氨氮[J]. 环境工程学报, 2019, 13(2): 310-318.
- [16] Inyang, M., Gao, B., Ding, W., *et al.* (2011) Enhanced Lead Sorption by Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugarcane Bagasse. *Separation Science and Technology*, **46**, 1950-1956. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.584604>
- [17] Kim, J.R. and Kan, E. (2016) Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Water Using a Biochar-Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Journal of Environmental Management*, **180**, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.016>
- [18] Liu, W.J., Jiang, H. and Yu, H.Q. (2015) Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*, **115**, 12251-12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- [19] Li, B., Yang, L., Wang, C.Q., *et al.* (2017) Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solutions by Rape Straw Biochar Derived from Different Modification Processes. *Chemosphere*, **175**, 332-340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.061>
- [20] Jiang, Q., Xie, W., Han, S., *et al.* (2019) Enhanced Adsorption of Pb(II) onto Modified Hydrochar by Polyethyleneimine or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: An Analysis of Surface Property and Interface Mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **583**, Article ID: 123962. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123962>
- [21] Shi, Y., Hu, H. and Ren, H. (2020) Dissolved Organic Matter (DOM) Removal from Biotreated Coking Wastewater by Chitosan-Modified Biochar: Adsorption Fractions and Mechanisms. *Bioresource Technology*, **297**, Article ID: 122281. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122281>
- [22] Zhao, G., Li, J., Ren, X., *et al.* (2011) Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets as Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management. *Environmental Science & Technology*, **45**, 10454-10462. <https://doi.org/10.1021/es203439v>
- [23] 李俊哲, 徐泽, 刘昱彤, 迟旭, 穆婉莹, 王佳楠. 盐生植物生物炭改良盐碱地前景探讨[J]. 环境与发展, 2021, 33(1): 93-96.
- [24] 韩剑宏, 李艳伟, 姚卫华, 张连科, 余维佳, 焦丽燕. 玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭及其对盐碱土壤理化性质的影响[J]. 水土保持通报, 2017, 37(4): 92-98+105.
- [25] 刘淼, 王志春, 杨福, 李景鹏, 梁正伟. 生物炭在盐碱地改良中的应用进展[J]. 水土保持学报, 2021, 35(3): 1-8.
- [26] 孙一博. 生物炭和腐殖酸联合修复盐碱土的研究[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- [27] 谭春玲, 刘洋, 黄雪刚, 张峻源, 罗文浩. 生物炭对土壤微生物代谢活动的影响[J]. 中国生态农业学报, 2022, 30(3): 333-342.