

制备条件对生物质炭特性及修复重金属污染农田土壤影响研究进展^①

刘冲^{1,2}, 吴文成¹, 刘晓文^{1*}, 南忠仁²

(1 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655;

2 兰州大学资源环境学院西部环境教育部重点实验室/甘肃省环境污染预警与控制重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 生物质炭是生物质废弃物在限氧条件下热解产生的多孔、低密度的富碳材料。前体物质和热解条件在很大程度上决定了生物质炭的表面积和阳离子交换量, 影响生物质炭将重金属污染物吸附到其表面的能力, 从而影响重金属在农田土壤中的迁移。本文从生物质炭的前体物质种类及热解条件对生物质炭的特性、改良土壤以及修复重金属污染农田土壤的影响等方面进行综述, 并提出生物质炭修复重金属污染农田土壤研究的未来发展趋势。

关键词: 生物质炭; 改良; 重金属; 修复; 固定

中图分类号: X171.5

农田土壤重金属污染影响农作物生长和农产品质量、危害人类和动物健康, 因此受到人们的广泛关注^[1-2]。曾希柏等^[1]指出我国农田土壤重金属污染程度总体良好, 大部分污染土壤属于中、低度污染。如何在保证农产品安全生产并改善农业生态环境的前提下对重金属中轻度污染农田土壤进行修复, 从而实现我国农业的高效、安全和可持续发展^[1]是当前急需解决的问题之一。

20 世纪中叶, 亚马逊黑土(Terra preta)的发现揭开了生物质炭研究的序幕^[3]。自 Hilton 和 Yuen^[4]发现生物黑炭对农药的良好吸附效果之后, 关于生物质炭对污染物质在土壤环境中的迁移、归趋以及生物有效性影响的研究逐渐受到关注。生物质炭对重金属污染土壤的修复过程不会造成二次污染, 修复后的土地不会产生污染反弹现象^[5]。将生物质炭作为一种土壤改良剂施入受污染农田土壤, 不仅为农林废弃生物质资源化利用提供新的思路, 而且对防治农田土壤养分流失、缓解农业面源污染具有重要的现实意义。

国内外学者在研究生物质炭修复重金属污染土壤时均采用在不同制备条件下制作的生物质炭。然而, 前体物质的种类、热解参数如温度^[6-10]、停留时间^[11]、加热速率^[12]、保护气流量、压力、反应容器、

样品前处理以及后处理等^[13]均会对生物质炭的结构等特性产生影响。本文系统总结了制备条件对生物质炭特性及修复重金属污染农田土壤的影响, 提出生物质炭修复重金属污染农田土壤研究的未来发展趋势, 为优化生物质炭制备条件、提高生物质炭修复重金属污染农田土壤的效果提供借鉴。

1 生物质炭的前体物质

制备生物质炭的前体物质多来源于农林废弃物, 包括植物组织(如秸秆和木屑等)和生物质废弃物等(如动物粪便和城市污泥)^[14-15]。前体物质的种类在很大程度上决定了生物质炭的物理化学性质, 如产率、孔隙结构、表面性质、pH、养分含量以及重金属的含量和组成等特性^[16-21], 从而影响生物质炭在环境中的行为、功能以及归趋, 最终影响其对污染土壤中重金属的吸附和固定作用。

生物质主要由木质素、纤维素、半纤维素组成, 还有少量有机提取物如蛋白质、酚类、油类等以及无机矿物组分^[22]。木质纤维类生物质是最为主要的制备原料, 其纤维素和木质素含量较高, 在 20%~40%; 而草本类生物质的木质素含量较低, 一般在 10%~40%^[23]。在同等热解条件下, 木质素含量高的生物质

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178209, 91025015, 41501337)和中央高校基本科研业务费专项(lzujbky-2015-138, lzujbky-2015-214)资助。

* 通讯作者(liuxiaowen@scies.org)

作者简介: 刘冲(1990—), 男, 陕西宝鸡人, 硕士研究生, 研究方向为环境污染机理与控制修复。E-mail: 18394187118@163.com

原料制备的生物质炭具有更高的产率,如橄榄壳等^[24]。生物质炭中灰分含量取决于生物质原料的灰分含量^[25-26]。一般,相同制备条件下,草本植物制备的生物质炭灰分含量高于木材废弃物制备的生物质炭,而低于动物粪便或污泥类生物质炭^[17]。

不同前体物质制备的生物质炭的重金属含量以及对重金属污染土壤的修复效果存在差异。Qiu 等^[21]报道了 12 种生物质炭重金属含量的差异,发现相同热解条件下动物排泄物生物质炭重金属浓度显著高于植物残体生物质炭。Yuan 等^[27]研究了 9 种生物质炭对酸性土壤改良效果,发现与非豆科植物秸秆相比,豆科植物秸秆制备的生物质炭能够更显著地提高土壤 pH 和肥力。Wang 等^[28]研究发现草本植物生物质炭对 Pb 的吸附能力强于木本植物生物质炭。由于生物质炭前体物的来源广泛,因此在生物质炭的制备中,应坚持以农林废弃物循环利用为出发点,尤其是植物残体的利用。

2 生物质炭的热解条件

2.1 热解温度

生物质炭的基本物理性质变化如挥发性物质的释放、中间体的产生以及中间熔化物的挥发均受温度控制,因而温度是影响生物质炭制备的最主要因素^[29]。生物质在较低温条件下热解时蒸发出部分物理吸附水、CO₂和 CO,产生无定形炭;随着热解温度的升高,挥发性物质、高沸点物质以及难降解的多芳香烃类不断产生,生物质炭中的 C、N 总量与 H/C 比值减小,芳香化程度增大^[30-32],稳定性越来越高。热解过程中随着温度升高生物质炭中的有机酸热解并不断生成灰分,碳酸盐的总量和对总碱含量的贡献度均随其热解温度的升高而增加^[6],导致生物质炭的 pH 也随之增大^[6,33]。同时,随着热解温度的升高,生物质炭的孔隙、比表面积^[34-36]以及碱性基团^[37]均会随之提高,生物质炭表面酸性基团、总官能团^[35-36,38]以及官能团密度减少。

研究发现,低温热解在废弃生物质制备生物质炭方面具有广阔前景^[39]。低温(400℃)条件下制备的生物质炭产率较大^[40],微孔分布均匀、孔道规则,且对重金属离子有更强的吸附能力^[34]。而高温(500℃)热解生物质炭的产率较低^[24,41],且易导致生物质炭中多环芳烃含量上升,从而使生物质炭成为潜在的环境污染源。因此,考虑到热解的成本、生物质炭的产率以及修复效果,热解过程中温度一般控制在 350 ~ 500℃。

2.2 升温速率

升温速率对前体物质的炭化过程及生物质炭的性质均有重要影响。升温速率较慢时会增加生物质热裂解在低温区的停留时间,促进纤维素和木质素的裂解反应,导致焦炭产率的增加,且能够很好维持生物质炭的孔性结构。随着升温速率的增加,热解反应向高温区推进,前体物质的失重率不断增加^[42],生物质炭的产率不断降低。在较高的升温速率下,生物质炭会产生较多的分裂结构,生物质炭颗粒中形成较大的孔洞且存在一些小尺寸的颗粒结构^[43]。

许细薇等^[44]考察了升温速率对油茶壳热解的影响,发现原料样品的质量损失在水分损失阶段随着升温速率的增大而减小,最大降解速率峰值在主热解阶段随着升温速率的增大,整体向高温区偏移,主要是由于升温速率过快,不利于生物质内外部的能量及时转换,从而提高了反应温度;有机热解失重约占总失重的 80%。然而,欧阳赣等^[45]研究发现升温速率对毛竹炭的最终产率基本没有影响。

快速热裂解通常以能源物质(混合气和生物油)为主导产品,生物质炭为副产品^[46]。慢速热解可以生产更多的生物质炭,且其中 N、P、K、Na、Ca 和 Mg 含量较高,可提高作物产量和土壤肥力,具有更高的农业利用价值^[47]。因此,在将生物质炭应用于重金属污染农田土壤修复时,应以慢速热解制备生物质炭为主。

2.3 停留时间

反应的停留时间主要影响裂解过程中产生的二次挥发物在反应炉中的停留时间。生物质热裂解反应固相停留时间越短,裂解产生的固态产物比例就越小,气相停留时间主要影响二次裂解反应和固液气在产物中的分布。短的气相停留时间会减弱二次裂解反应而明显增加生物油的产率。故为了提高生物质炭的产率,在一定程度上要提高气相停留时间^[48]。

Peng 等^[49]研究了反应时间(2 ~ 8 h)对稻秆热解生物质炭性质的影响,结果表明,生物质炭的产率与灰分含量随着反应时间的延长而增加。李志合等^[50]研究发现,在生物质快速热解液化中,生物质颗粒原料反应时间越短,生物油液体产物所占的比例就越高,热解所得生物质炭所占的比例越小。然而,Zhang 等^[51]研究了温度和停留时间对生物质炭特性的影响,发现停留时间的变化对生物质炭的 pH 及形态未产生显著影响,Luo 等^[52]研究发现停留时间对生物质炭官能团结构未产生显著影响。

同一热解温度下,随热解时间的增加(1 ~ 2 h),生物质原料的热解程度增加,生物质炭产率降低,热

解时间再继续延长时,生物质炭的产率则基本没有变化。还有研究发现,随热解时间的增加,生物质炭的比表面积(SBET)先增加后减小。在恒定热解温度和升温速率等条件下,反应时间的延长会增加生物质炭的产量,对生物质炭的灰分含量及元素组成也有一定影响^[42]。因此,在将生物质炭应用于农田土壤重金属修复时,制备生物质炭应适当延长热解时间,以达到最佳修复效果与最大生物质炭产率。

2.4 裂解压力

裂解压力能够通过影响气相停留时间而影响生物质热裂解产物产量的分布以及颗粒大小和形状^[53]。当裂解压力较低时,挥发物迅速从颗粒表面离开,限制了二次裂解的发生,从而增加了生物油产量^[54]。生物质的热裂解速率随裂解压力的增加有明显的提高,反应也更激烈,而且挥发组分的停留时间增加,二次裂解较大,从而导致生物质炭的产率增加^[55]。

Mahinpey 等^[55]利用管式反应器研究了裂解压力(10 ~ 40 psi)对小麦秸秆生物质炭产率的影响,结果表明,随着压力的增加,小麦秸秆生物质炭表面逐渐形成多孔结构,生物质炭的产率不断提高。

2.5 保护气氛

载气(如 N₂、He 等)可以使热解反应器处于限氧或者厌氧的环境,其通过热解反应器的速率会影响挥发性物质在生物质炭中扩散^[56]。高 N₂ 速率下,生物质炭中挥发性物质含量更少,稳定 C 含量更高^[57]。随着气体流量的增加,生物油产率增大,不可凝气体产率变化不明显,生物质炭产率下降^[58]。

Luo 等^[52]考察了热解气氛(有氧、限氧、氮气)对生物质炭理化性质的影响,结果表明,在有氧条件下,生物质炭的产量随着热解温度与停留时间的增加而显著提高,而 N₂ 保护下停留时间对生物质炭的产量影响较小。

3 生物质炭对重金属污染农田土壤的修复

3.1 生物质炭对重金属在土壤中迁移的影响

生物质炭由于其碱性、表面官能团等能够提高土壤的 pH、增加土壤表面的活性吸附位点,使土壤对重金属离子的吸附能力增强。生物质炭表面带有大量的负电荷,金属离子能与生物质炭的表面电荷产生静电作用,从而影响其在土壤中的迁移转化。生物质炭的施用能降低污染土壤中重金属的迁移率,从而降低了重金属被作物吸收的风险。

马建伟等^[59]将竹炭施入 Cd 污染土壤 12 天后发现,可交换态 Cd 含量可降低 79.6%。Beesley 等^[60]施用硬木生物质炭可使土壤孔隙水中 Cd、Zn 含量分别降低 10 倍与 30 倍;Debela 等^[61]发现木质生物质炭可使 Cd、Zn 浸出减少 90% 以上。然而,Mackie 等^[62]将 750℃ 生产的硬木生物质炭施入 Cu 污染土壤后并未对土壤可交换态 Cu 含量以及植物组织 Cu 含量产生影响。

由于生物质炭的特性由前体物质与制备条件等决定,某种特定的生物质炭并不能普遍适用于不同污染类型的土壤修复。因此,在将生物质炭用于重金属污染土壤修复时,应充分考虑土壤的污染类型以及生物质炭的制备前体与制备条件等。

3.2 生物质炭对重金属生物有效性的影响

外源重金属进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种物理化学反应而迅速向其他形态转化,在一定条件下这种转化处于动态平衡之中。同时,土壤类型、土壤组分与性质、污染状况等因素都会影响重金属在土壤中的溶解度和移动性^[63],从而影响其化学形态。形态能够决定土壤中重金属对环境影响的生态毒理学意义^[64]。土壤中重金属不同的存在形态处于不同的能量状态,其在土壤中的迁移性不同,

表 1 施用生物质炭对土壤中重金属生物有效性的影响
Table 1 Effects of biochars amendment on bioavailabilities of heavy metals in soil

前体物质	制备条件	投加量	污染类型	对生物有效性的影响	文献
水稻秸秆	500℃, 30 min	50 g/kg	Cd/Cu/Pb	有效降低可交换态 Cd、Cu 含量;景天地上部重金属含量分别下降 20%、46%和 71%	[72]
甘蔗秸秆	700℃, 1 h	50 g/kg	Cd/Pb/Zn	Cd、Pb 和 Zn 的有效态分别降低 56%、50% 和 54%,并抑制 Cd、Pb、Zn 向地上部的迁移	[73]
硬木	750℃, 36 h	8 t/hm ²	Cu	对土壤 Cu 总量、DTPA 提取态,植物组织 Cu 含量、去除量未产生影响	[62]
修剪树枝	350 ~ 400℃	30 g/kg	Cd/ Pb/Zn	DTPA 提取态分别降低 71.1%、36%、14.2%;白头翁花的迁移系数分别下降 100%、68.8%、57.9%	[74]
粪便	500℃	30 g/kg	Cd/ Pb/Zn	DTPA 提取态分别降低 82.4%、37.5%、11.3%;白头翁花的迁移系数分别下降 85%、68.8%、76.5%	[74]
城市污泥	500℃, 6 h	50 g/kg	Cd/Cu/Pb/Zn/As	重金属可利用态分别降低 33%、54%、56%、31%、47%;芫菁对 Cd/Cu/Pb/Zn 的富集分别降低 29%、65%、91%、49%	[75]

有不同的迁移率和生物利用率,从而表现出不同的生物活性与毒性^[65-66]。

Sarwar 等^[67]将生物有效性定义为某种化学物质中可被受体细胞(植物、微生物等)吸收利用的一部分。土壤中被植物吸收的重金属称之为有效态重金属,为植物可吸收利用的主要形态^[68],故而在研究作物吸收累积重金属时应主要考虑有效态重金属含量。生物质炭施入重金属污染土壤后主要通过静电吸附、沉淀、表面络合或者协同作用^[69]影响重金属形态及其生物有效性。

Bian 等^[70]研究发现小麦秸秆生物质炭添加量为 40 t/hm² 时,水稻籽粒 Cd 含量降低了 20%~90%。Yuan 等^[71]发现热解过程减小了污泥生物质炭中 Pb、Zn、Ni、Cd、As、Cu 和 Cr 的浸出毒性,同时降低了微量元素 Mn、Fe、Zn 和 Cu 的生物有效性。

4 研究展望

1) 在将生物质炭施入农田土壤前应对重金属污染特征进行充分研究,要坚持因地制宜、在保障食品安全前提下治理修复成本最小的原则。就地选取最佳材料以及制备条件,以最低成本取得最佳修复效果。比如重金属轻中度污染的农田土壤可施加低温慢速热解制备的生物质炭^[76]。

2) 由于土壤中的吸附点位可能会被有机质或其他污染物占据,因此在将生物质炭应用于大田试验之前,应充分了解生物质炭固定重金属的能力及其随时间变化的情况。同时,生物质炭在土壤中对重金属的长期作用效果还有待进一步的试验研究,从而系统评价生物质炭对土壤重金属污染的长期影响。

3) 生物质炭对重金属修复的研究大都集中在某种或某类前体物制备的生物质炭,而针对多种重金属并存的复合污染的土壤,很难找出一种钝化剂能够降低所有重金属离子的生物活性。因此,应注重开发各种形式的生物质炭复合材料,如各种生物质炭复合或生物质炭与其他吸附剂复合。比如生物质炭和肥料混施或复合施用时,生物质炭延长肥料养分的释放期^[77-79],降低养分损失^[80],减少化肥施用量^[81],反之肥料消除了生物质炭养分不足的缺陷。

参考文献:

[1] 曾希柏,徐建明,黄巧云,等.中国农田重金属问题的若干思考[J].土壤学报,2013,50(1):186-194
 [2] Robson T C, Braungardt C B, Rieuwerts J, et al. Cadmium contamination of agricultural soils and crops resulting from sphalerite weathering[J]. Environmental Pollution, 2014, 184: 283-289

[3] Kleiner K. The bright prospect of biochar[J]. Nature Reports Climate Change, 2009: 72-74
 [4] Hilton H W, Yuen Q H. Soil adsorption of herbicides, adsorption of several pre-emergence herbicides by Hawaiian sugar cane soils[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1963, 11(3): 230-234
 [5] 戴静,刘阳生.生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J].土壤通报,2013,44(6):1520-1525
 [6] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresource technology, 2011, 102(3): 3488-3497
 [7] Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physico-chemical characteristics of biochar[J]. Bioresource technology, 2012, 107: 419-428
 [8] Wang P, Zhan S, Yu H, et al. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue)[J]. Bioresource technology, 2010, 101(9): 3236-3241
 [9] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247-1253
 [10] 侯建伟,索全义,梁桓,等.炭化温度对沙蒿生物炭形貌特征和化学性质的影响[J].土壤,2014,46(5):814-818
 [11] Peng X, Ye L L, Wang C H, et al. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China[J]. Soil and Tillage Research, 2011, 112(2): 159-166
 [12] Haykiri-Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed[J]. Renewable Energy, 2006, 31(6): 803-810
 [13] Downie A. Biochar production and use: Environmental risks and rewards[D]. Sydney: University of New South Wales, 2011
 [14] Mohan D, Pittman C U, Bricka M, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310(1): 57-73
 [15] Uchimiya M, Cantrell K B, Hunt P G, et al. Retention of heavy metals in a Typic Kandudult amended with different manure-based biochars[J]. Journal of environmental quality, 2012, 41(4): 1138-1149
 [16] Özçimen D, Ersoy-Meriçboyu A. A study on the carbonization of grape seed and chestnut shell[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11): 1041-1046
 [17] Novak J M, Lima I, Xing B, et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand[J]. Annals of Environmental Science, 2009, 3(1): 195-206
 [18] Mukherjee A, Zimmerman A R, Harris W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars[J]. Geoderma, 2011, 163(3): 247-255

- [19] DiBlasi C, Signorelli G, Di Russo C, et al. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(6): 2 216–2 224
- [20] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} , Cd^{2+} 的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(5): 1 001–1 008
- [21] Qiu M Y, Sun K, Jin J, et al. Metal/metalloid elements and polycyclic aromatic hydrocarbon in various biochars: The effect of feedstock, temperature, minerals, and properties[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 298–305
- [22] Mohan D, Upitman C, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(3): 848–889
- [23] Christian D G. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(2): 662–663
- [24] Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2004, 72(2): 243–248
- [25] Brewer C E, Unger R, Schmidt-Rohr K, et al. Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties[J]. *Bioenergy Research*, 2011, 4(4): 312–323
- [26] Abdullah H, Wu H. Biochar as a fuel: 1. Properties and grindability of biochars produced from the pyrolysis of mallee wood under slow-heating conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(8): 4 174–4 181
- [27] Yuan J H, Xu R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. *Soil Use & Management*, 2011, 27(1): 110–115
- [28] Wang S, Gao B, Zimmerman A R, et al. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 257–262
- [29] Lua A C, Yang T, Guo J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72(2): 279–287
- [30] 陆海楠, 胡学玉, 刘红伟. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(8): 11–14
- [31] Tsai W T, Liu S C, Chen H R, et al. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(2): 198–203
- [32] Krull E S, Baldock J A, Skjemstad J O, et al. Characteristics of biochar: Organo-chemical properties[M]//Lehmann J, Joseph S. *Biochar for environmental management: Science and technology*. London: Earthscan, 2009: 53–65
- [33] 尧少锋. 雷竹叶生物炭制备及其对微囊藻毒素 MCLR 吸附作用[D]. 杭州: 浙江大学, 2014
- [34] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 $Pb()$ 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1 851–1 857
- [35] 王震宇, 刘国成, Monica Xing, 等. 不同热解温度生物炭对 $Cd()$ 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2014, 35(12): 4 735–4 744
- [36] 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
- [37] 赵牧秋, 金凡莉, 孙照炜, 等. 制炭条件对生物炭碱性基团含量及酸性土壤改良效果的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(4): 299–303
- [38] Chen Z M, Xiao X, Chen B L, et al. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 309–317
- [39] Liu Z, Han G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis[J]. *Fuel*, 2015, 158:159–165
- [40] 陈玲桂. 生物炭输入对农田土壤重金属迁移的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学环境与资源学院, 2013
- [41] Brownsort P A. Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits[D]. Edinburgh: University of Edinburgh, 2009
- [42] 王茹, 侯书林, 赵立欣, 等. 生物质热解碳化的关键影响因素分析[J]. *可再生能源*, 2013, 31(6): 90–95
- [43] Haykiri-Acma H, Yaman S. Effect of the heating rate on the morphology of the pyrolytic char from hazelnut shell[J]. *International Journal of Green Energy*, 2009, 6(5): 508–511
- [44] 许细薇, 蒋恩臣, 王明峰, 等. 油茶壳热解特性及动力学分析[J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(8):118–123
- [45] 欧阳赣, 单胜道, 罗锡平, 等. 毛竹催化热解动力学研究[J]. *浙江农林大学学报*, 2012, 29(5): 680–685
- [46] 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]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2012
- [47] Mohanty P, Nanda S, Pant K K, et al. Evaluation of the physicochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2013, 104(11): 485–493
- [48] 徐义亮. 生物炭的制备热动力学特性及其对镉的吸附性能机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2013
- [49] Peng X, Ye L L, Wang C H, et al. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China[J]. *Soil & Tillage Research*, 2011, 112(2): 159–166
- [50] 李志合, 易维明, 高巧春, 等. 固体热载体加热生物质的闪速热解特性[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(8): 116–120
- [51] Jie Z, Jia L, Liu R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 288–291
- [52] Luo L, Xu C, Chen Z, et al. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types[J]. *Bioresource Technology*, 2015: 83–89
- [53] Cetin E, Moghtaderi B, Gupta R, et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars[J]. *Fuel*, 2004, 83(16): 2 139–2 150

- [54] Cetin E, Gupta R, Moghtaderi B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity[J]. *Fuel*, 2005, 84(10): 1 328–1 334
- [55] Mahinpey N, Murugan P, Mani T, et al. Analysis of bio-oil, biogas, and biochar from pressurized pyrolysis of wheat straw using a tubular reactor[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(5): 2 736–2 742
- [56] Antal M J, Grønli M. The art, science, and technology of charcoal production[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 53(1): 8–9
- [57] Lua A C, Yang T, Guo J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2004, 72: 279–287
- [58] 王鹏起, 常建民, 杜洪双, 等. 落叶松树皮喷动循环流化床快速热解的影响因素[J]. *林业科学*, 2009, 45(10): 126–129
- [59] 马建伟, 王慧, 罗启仕, 等. 电动力学-新型竹炭联合作用下土壤镉的迁移吸附及其机理[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1 829–1 834
- [60] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2 282–2 287
- [61] Debela F, Thring R W, Arocena J M. Immobilization of heavy metals by co-pyrolysis of contaminated soil with woody biomass[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(3): 1 161–1 170
- [62] Mackie K A, Marhan S, Ditterich F, et al. The effects of biochar and compost amendments on copper immobilization and soil microorganisms in a temperate vineyard[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 201: 58–69
- [63] 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 等. 成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及影响因素研究[J]. *地学前缘*, 2008, 15(5): 36–46
- [64] Wang S, Nan Z, Liu X, et al. Availability and speciation of Cu, Zn, and Pb added to irrigated desert soil[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2010, 19(4): 865–869
- [65] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. *环境科学*, 1996, 17(1): 89–92
- [66] Xian X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants[J]. *Plant and Soil*, 1989, 113(2): 257–264
- [67] Sarwar N, Malhi S S, Zia M H, et al. Role of mineral nutrition in minimizing cadmium accumulation by plants[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 90(6): 925–937
- [68] Wang P, Qu E, Li Z, et al. Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage or sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(3): 795–801
- [69] Tang J, Zhu W, Kookana R, et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(6): 653–659
- [70] Bian R, Chen D, Liu X, et al. Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: Results from a cross-site field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58: 378–383
- [71] Yuan H, Lu T, Huang H, et al. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2015, 20: 284–289
- [72] Lu K, Yang X, Shen J, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2014, 191: 124–132
- [73] Puga A P, Abreu C A, Melo L C A, et al. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 159: 86–93
- [74] Fellet G, Marmiroli M, Marchiol L. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468: 598–608
- [75] Khan S, Waqas M, Ding F, et al. The influence of various biochars on the bioaccessibility and bioaccumulation of PAHs and potentially toxic elements to turnips (*Brassica rapa* L.)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 243–253
- [76] 刘国成. 生物炭对水体和土壤环境中重金属铅的固持[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014
- [77] Khan M A, Kim K W, Mingzhi W, et al. Nutrient-impregnated charcoal: an environmentally friendly slow-release fertilizer[J]. *The Environmentalist*, 2008, 28(3): 231–235
- [78] 俞映惊, 薛利红, 杨林章, 等. 生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52(4): 759–767
- [79] 张伟明, 管学超, 黄玉威, 等. 生物炭与化学肥料互作的大豆生物学效应[J]. *作物学报*, 2015, 41(1): 109–122
- [80] Laird D, Fleming P, Wang B, et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(3): 436–442
- [81] 康日峰, 张乃明, 史静, 等. 生物炭基肥料对小麦生长、养分吸收及土壤肥力的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2014(6): 33–38

Influence of Production Conditions on Characteristics of Biochar and Remediation of Heavy Metals in Agriculture Soil: A Review

LIU Chong^{1,2}, WU Wencheng¹, LIU Xiaowen^{1*}, NAN Zhongren²

(1 *South China Institute of Environmental Science, MEP, Guangzhou 510655, China*; 2 *Key Laboratory of Western China's Environmental System (Ministry of Education), Gansu Key Laboratory for Environmental Pollution Prediction and Control, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: Biochars are carbon-rich and low-density materials which are pyrolyzed under limited oxygen atmosphere. The surface areas and cation exchange capacities are largely determined by precursor species and pyrolysis conditions, which influence biochars adsorption capability of heavy metals onto the surface, reducing the migration of contaminants in agricultural soils. We reviewed the effects of precursor species and pyrolysis conditions on characteristics, amelioration of soil and its immobilization on heavy metals in the soil. Furthermore, the future research direction in the remediation of heavy metals by biochar in agriculture soil was proposed.

Key words: Biochar; Amelioration; Heavy metals; Remediation; Immobilization