

## 综述与专论

## 碳基功能材料在土壤修复中的应用

陈子玲, 章梅, 史博文, 吴宇涵, 曹钰, 王慧君

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116)

**摘要:**为促进碳基材料在土壤改良与修复中的应用,从碳基材料的来源、理化特征和制备方式等 3 个方面进行了对比分析。粉煤灰和生物炭的理化性质更适宜在土壤改良和修复中应用,二者均能改善土壤理化性质,增强抗压强度,提高保水能力并间接影响土壤微生物。粉煤灰能够利用自身磁性提高土壤酶活性,而生物炭则以其独特的孔隙结构为微生物提供生长和繁殖的场所。

**关键词:**碳基材料;土壤改良;修复机理;粉煤灰;生物炭

**中图分类号:**X53      **文献标识码:**A      **文章编号:**1006-8759(2019)02-0001-04

THE APPLICATION OF CARBON-BASED FUNCTIONAL  
MATERIALS IN SOIL REMEDIATIONCHEN Zi-ling, ZHANG Mei, SHI Bo-wen, WU Yu-han,  
CAO Yu, WANG Hui-jun

(School of Environmental Science and Spatial Informatics, China University of Mining and  
Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** To promote the application of carbon-based materials in soil improvement and remediation, four kinds of carbon-based materials were analyzed and compared from their sources, physical and chemical characteristics and preparation methods. The results shows that fly ash and biochar performed better because they both improved the physicochemical properties, compressive strength and water holding capacity of soil, and influenced the microorganisms indirectly. Fly ash could enhance the enzyme activity of microorganisms with its magnetism. Biochar could provide special pore structure for microorganisms to grow and reproduce.

**Key words:** Carbon-based materials; Soil improvement; Remediation mechanism; Fly ash; Biochar.

原位物化修复技术已经成为土壤修复的主流技术之一,开发利用高效、经济和绿色的修复材料是该技术的关键。实践证明,碳基材料因稳定性好、来源丰富等优点已经逐渐被开发为不同类别污染场地的修复剂。由于不同碳基材料的来源、制备方式均不同,造成材料理化性质有很大差异,因此有必要系统比较碳基材料的理化性质差异,了解其土壤改良机理和影响因素,对后期优化碳基材料开发具有重要意义。本文综述了四种常用碳

基材料理化性质,选取粉煤灰和生物炭进行重点比较研究,分析其在土壤改良中的应用与改良机理方面的异同,为确定更适用于土壤改良与修复的功能材料提供理论和技术支持。

## 1 碳基材料及其理化特征

## 1.1 常见碳基材料

碳基材料是指以碳为基体的材料,其稳定性好,来源丰富。常见的碳基材料主要为:粉煤灰、生物炭、石墨烯、活性炭等。其具体来源和制备见表 1。

收稿日期:2018-11-19

第一作者简介:陈子玲(1996-),女,陕西汉中人。

表 1 不同碳基材料的来源

碳基材料	来源及制备
粉煤灰 <sup>[1]</sup>	粉煤灰是由火力发电厂锅炉所产生废弃物的主要成分。
生物炭 <sup>[2]</sup>	由生物质如木材、农作物废弃物、植物组织等在缺氧或无氧和相对温度较低(通常为 200℃到 700℃)条件下热解而成的产物。将富炭的木质原料进行碳化,在添加活化剂进行预活化,然后再升温进行活化,冷却后洗涤至中性后过滤、干燥,得到成品的活性炭。
活性炭 <sup>[3]</sup>	将富炭的木质原料进行碳化,在添加活化剂进行预活化,然后再升温进行活化,冷却后洗涤至中性后过滤、干燥,得到成品的活性炭。
石墨烯 <sup>[4,5]</sup>	通过机械法或化学法从石墨中剥离出来的单层六边形层状材料。

## 1.2 碳基材料的理化性质

由于不同碳基材料的来源不同、制备方式不同,其理化性质有很大的差异,如孔隙度、比表面积、组成成分等方面。

### 1.2.1 粉煤灰

粉煤灰在形成过程中,受到大量气体的冲击,使其出现大量孔洞,形成蜂窝状的微观形态(如图 1),使得粉煤灰容重降低,孔隙度增大,具有非常大的比表面积。粉煤灰分为 F 级和 C 级,F 级粉煤灰中的总钙含量较低,为 1%~12%,大多用于建筑行业 and 碳封存;C 级粉煤灰钙含量高,高达 30%~40%,是酸性矿山排水和酸性土壤潜在中和剂,大部分的粉煤灰呈碱性。

### 1.2.2 生物炭

生物炭主要由芳香烃和单质碳或具有石墨结构的碳组成,一般含有 60%以上的碳元素<sup>[6]</sup>。它含有丰富的孔隙结构(如图 2),较大的比表面积且表面含有较多的含氧活性基团<sup>[7]</sup>。此外,生物炭具有阳离子交换量高、显碱性、表面带负电荷等特性。粉煤灰与生物炭理化性质对比见表 2。

### 1.2.3 石墨烯

石墨烯是一种呈蜂巢状排列的单层碳原子结构,具有优良的物理化学性能,可以吸附和脱附各种原子和分子。石墨烯厚度薄,表面平整。由于其质软,在基底上沉积会形成大量褶皱,根据褶皱可将石墨烯显现出来<sup>[8]</sup>(如图 3)。

### 1.2.4 活性炭

活性炭是一种多孔碳,堆积密度低,比表面积大(如图 4),具有很强的吸附性能,被广泛用于污水处理、净化饮用水、脱硫脱硝、室内空气净化等领域<sup>[9]</sup>。

由表 2 可知,碳基材料具有高孔隙率、巨大的比表面积、疏水性和独特的结构形态等特点,它们对许多强疏水性和非极性有机污染物(如 PAHs, PCBs, 二噁英等)有很强的吸附亲和力,但考虑到成本、获取途径以及处理后的回收问题,因此选择在受到重金属污染的土壤中加入粉煤灰,利用粉

煤灰的质地和多孔结构性质可以固化土壤中的重金属,减少对植物的危害。同时土壤中加入生物炭,通过其自身性质直接修复土壤,增强土壤中微生物的活性,进而增强微生物对土壤中有机污染物的降解能力,更快更好地修复受污染土壤。

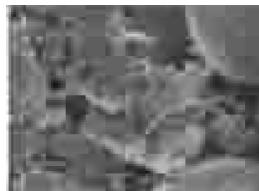
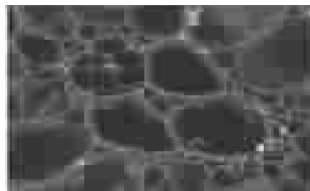
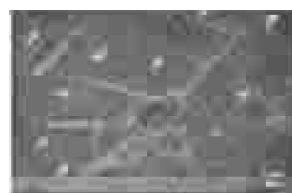
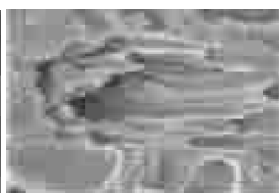
图 1 粉煤灰扫描电镜图<sup>[10]</sup>图 2 450℃下水稻秸秆生物炭扫描电镜<sup>[11]</sup>图 3 石墨烯扫描电镜图<sup>[8]</sup>图 4 活性炭扫描电镜图<sup>[12]</sup>

表 2 碳基材料理化性质对比

	粉煤灰	生物炭	石墨烯	活性炭
孔隙率	一般 50%~80%	高孔隙率;	高孔隙率,孔结构分布范围广	高孔隙率
比表面积	800~19 500 3 400 cm <sup>2</sup> /g (氮吸附法) 1 180~6 530 3 300 cm <sup>2</sup> /g (透气法)	平均 124.83 m <sup>2</sup> /g	理论比表面积达 2 630 m <sup>2</sup> /g	比表面积一般为 765 m <sup>2</sup> /g
酸碱性	碱性 pH 约为 6.5~12.3	碱性 平均 pH 为 9.15	-	酸性
组成	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、MgO 和未燃的碳	固定碳 水分、灰分	碳	碳和少量氧、氢、硫、氮、氯

## 2 碳基材料在土壤改良中的应用

从材料理化特性分析可知,粉煤灰和生物炭更适宜用在土壤改良和修复中。二者都能改善土壤的结构,提高土壤保水能力,为植物生长提供必要的微量营养元素。同时粉煤灰和生物炭是治理修复酸性土壤的良好碳基材料。

### 2.1 粉煤灰在土壤改良中的应用

粉煤灰在改良土壤中的应用具有十分广阔的前景,可以改善土壤理化性质和生物学性质<sup>[13]</sup>。王祎玮<sup>[14]</sup>等研究表明,粉煤灰施入土壤后,可以改善土壤的理化性质,提高土壤养分状况;王娟<sup>[15]</sup>等研究表明粉煤灰作为土壤改良剂,可以增加土壤容重,提高土壤持水性能和保温能力,调节土壤 pH,改善土壤营养状况。

#### 2.1.1 粉煤灰对土壤结构的影响

粉煤灰颗粒组成多为微细的玻璃状颗粒,密度小、孔隙大,相当于砂质土。将适量粉煤灰施加

到粘质土壤中,一方面可以优化土壤颗粒粒度组成,改善土壤结构;另一方面,可改善土壤自身农用性质<sup>[16]</sup>。有研究表明,以体积为基准时(体积比),土壤的堆积密度会随粉煤灰的添加而增大,直到粉煤灰的添加率到达 20%,超过了这个数值则会下降。此外,粉煤灰中的硅酸盐矿物和炭粒具有多孔性,是土壤本身的硅酸盐类矿物所不具备的,可以作为气体、水分和营养物质的“储存库”<sup>[17]</sup>。用粉煤灰处理的土壤也更易破碎(松散),并且在干燥时不如未处理的土壤坚实,同时可以促进水和根渗入硬/紧密土壤层。

### 2.1.2 粉煤灰对土壤性质的影响

将粉煤灰施入土壤后,pH 值的变化程度取决于土壤初始的 pH 值、粉煤灰 pH 值、土壤缓冲能力及粉煤灰中和能力<sup>[16]</sup>。有研究发现,在酸性红壤中的粉煤灰每增加 3.1%(重量百分比)时,pH 上升 0.1。Islam, Shriful<sup>[18]</sup>的小试实验中,证实粉煤灰可以有效增加黏土强度,抗压强度最高增加 5%。粉煤灰中含有铁、锰等营养元素,可以为植物生长提供养分,从而提高作物产量<sup>[19,20]</sup>。

### 2.1.3 粉煤灰对土壤保水能力的影响

粉煤灰的特殊形态与微观结构使其具有良好的持水与蓄水功能。同时,粉煤灰具有稳定的热效应,重量损失较少,这是维持土壤湿度水平的理想条件<sup>[21]</sup>。Kumar, Kaushal<sup>[22]</sup>等人的实验中表明,在 100℃~400℃时粉煤灰失重为 0.26%,而在 400℃~700℃时,总失重为 1.01%,证明了粉煤灰具有稳定的热效应。尽管粉煤灰主要为玻璃质,但从炉膛出来的原灰表面有大量的 Si-O-Si 键,经与水作用后,颗粒表面将出现大量的羟基,使其具有明显的亲水性<sup>[10]</sup>。

### 2.1.4 粉煤灰对土壤微生物的影响

粉煤灰主要是通过影响土壤理化性质来间接影响土壤中微生物与酶的活性,其自身理化性质也可能会影响土壤中微生物生长繁殖。在红壤中以占土壤质量 2%的比例施用粉煤灰,能够明显提高红壤的呼吸作用,促进酶转化,提高磷酸酶等活性,增强微生物的生物活性,有利于土壤中各种生化反应的进行,而对过氧化酶等有抑制作用<sup>[23]</sup>。粉煤灰对微生物生物量的影响受时间长短的影响,并且随着植物的存在而显著增加<sup>[24]</sup>。

## 2.2 生物炭在土壤改良中的应用及改良机理

生物炭是由富含碳的生物物质在无氧或缺氧条

件下经过高温裂解生成的一种具有高度芳香化、富含碳素的多孔固体颗粒物<sup>[25]</sup>,是一种多功能材料,不仅可以改良土壤、增加肥力、吸附土壤或污水中的重金属和有机污染物,而且对碳氮具有较好的固定作用<sup>[26]</sup>,施加于土壤,可以减少二氧化碳、甲烷等温室气体的排放,减缓全球变暖。

### 2.2.1 生物炭对土壤酸度的影响

施入生物炭可以中和酸性土壤,提高土壤 pH,同时能使土壤中重金属的形态发生改变,降低土壤中 Pb 和 Cd 的酸可提取态含量,从而降低重金属的生物有效性,表现出很好的固定效果。

### 2.2.2 生物炭对土壤理化性质的影响

张伟明等通过实验发现施入生物炭以后土壤总孔隙度提高了 9%~13%,通气孔隙度提高了 0.2~2.7 倍<sup>[27]</sup>。由于生物炭本身的多环芳香结构,使得其具有化学和生物稳定性。而经过施加生物炭的土壤,作物的产量以及矿物质元素的利用率均有提高。并且生物炭表面含有大量的含氧官能团,使得生物炭呈现亲水、疏水性能以及对酸碱的缓冲能力<sup>[28]</sup>。

### 2.2.3 生物炭对土壤保水能力的影响

由于生物炭有极其复杂的孔隙结构,其对土壤的保水能力,与其多孔结构和吸附能力有关。有研究表明生物炭的吸湿能力比其它土壤有机质要高一个数量级<sup>[29]</sup>。生物炭使土壤的孔径和分布发生变化,进而改变了土壤水分的流动途径,渗滤模式及停留时间<sup>[30]</sup>。另外,持水性还与热解温度有关,热解温度越高,生物炭的持水性越弱,尤其对于砂质土壤的持水能力有较为显著的效果<sup>[31]</sup>。

### 2.2.4 生物炭对土壤微生物的影响

生物炭本身不能为微生物提供生长繁殖所需的养分,但生物炭可以改善土壤的理化性质,孔隙度和容重,改善微生物的生长环境,其独特的孔隙结构还可以为微生物提供生长和繁殖的场所<sup>[32]</sup>。施用了生物炭后的土壤其微生物活性增强,促进土壤中有害物的降解及失活,以达到对土壤修复与治理的目的。韩光明<sup>[33]</sup>等实验表明添加生物炭能够非常显著地提高土壤细菌、真菌以及放线菌的数量和微生物量,且能促进氮代谢微生物的活性。

分别施加粉煤灰和生物炭对土壤改良具有积极的作用,但作用机理不尽相同。国外有研究表明,在土壤中同时施加粉煤灰和生物炭,可以提高

土壤酶活性。Masto 研究发现,在粉煤灰和生物炭共同作用下,土壤酶如脱氢酶活性(+60.7%),碱性磷酸酶(+32.2%),荧光素水解酶活性(+12.3%)和微生物生物量(+25.3%),同时将有有机物质吸附到矿物表面,使土壤中的水、空气和营养物相互作用更加密切<sup>[34]</sup>。

### 3 结论

碳基材料在土壤改良中具有广阔的应用前景。粉煤灰、生物炭、石墨烯、活性炭四种碳基材料中,粉煤灰和生物炭的理化性质更适宜在土壤改良和修复中应用。

粉煤灰与生物炭均能改善土壤理化性质,增强土壤抗压强度,提高保水能力,同时,能间接地影响土壤中微生物,其中粉煤灰利用其自身磁性,改变某些细菌酶的活性,而生物炭则以其独特的孔隙结构,为微生物提供生长和繁殖场所,都达到对土壤修复与治理的目的。

### 参考文献

- [1]赵璐. 关于粉煤灰综合利用的现状与前景展望分析[J]. 内蒙古煤炭经济, 2016(17):65-66.
- [2]戴中民. 生物炭对酸化土壤的改良效应与生物化学机理研究[D]. 浙江大学, 2017.
- [3]郭玉强. 活性炭的制备、改性及其在锂硫电池中的应用[D]. 海南大学, 2014.
- [4]甘信宏, 滕应, 任文杰, 等. 磺化石墨烯对土壤中镉的异位淋脱修复效果[J]. 土壤, 2017(第1期):135-140.
- [5]李丽娜, 滕应, 任文杰, 等. 石墨烯施用后对土壤酶活性及土壤微生物群落的影响[J]. 土壤, 2016(1):102-108.
- [6]李飞跃. 生物质炭固碳作用及其对土壤温室气体排放特征的影响[D]. 上海交通大学, 2015.
- [7]Chen B, Chen Z, Lv S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2):716-723.
- [8]Min H P, Choi J Y, Yoon S M, et al. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation [J]. *Proceedings of SPIE - The International Society*, 2009, 21 (22) :2328-2333.
- [9]李冬, 陈蕾, 夏阳, 等. 生物炭改良剂对小白菜生长及低质土壤氮磷利用的影响[J]. 环境科学学报, 2014(09):2384-2391.
- [10]刘莉, 杨尽, 苏小丽. 粉煤灰在土壤改良中的机理研究[J]. 安徽农业科学, 2010(31):17512-17513.
- [11]张伟明. 生物炭的理化性质及其在作物生产上的应用[D]. 沈阳农业大学, 2012.
- [12]刘守新, 陈曦, 张显权. 活性炭孔结构和表面化学性质对吸附硝基苯的影响[J]. 环境科学, 2008(05):1192-1196.
- [13]Ukwattage N L, Ranjith P G, Bouazza M. The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon) [J]. *Fuel*, 2013(109):400-408.
- [14]王祎玮, 侯迎迎, 王祖伟. 粉煤灰在土壤改良和污染治理中的研究进展[J]. 资源节约与环保, 2014(10):142-143.
- [15]王娟, 熊又升, 张志毅, 等. 粉煤灰在土壤改良和污染治理中研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012(30):14811-14813.
- [16]赵吉, 康振中, 韩勤勤, 等. 粉煤灰在土壤改良及修复中的应用与展望[J]. 江苏农业科学, 2017(2):1-6.
- [17]廖润华. 环境治理功能材料[M]. 北京:中国建材工业出版社, 2017.
- [18]Islam S, Hoque N, Uddin M, et al. Strength development in clay soil stabilized with fly ash [J]. *Jordan Journal of Civil Engineering*, 2018,12(2):188-195.
- [19]Lee H, Ha H S, Lee C H, et al. Fly ash effect on improving soil properties and rice productivity in Korean paddy soils[J]. *Bioresource Technology*, 2006(No.13):1490-1497.
- [20]Mishra M, Sahu R K, Padhy R N. Growth, yield and elemental status of rice (*Oryza sativa*) grown in fly ash amended soils.[J]. *Eco-toxicology*, 2007(No.2):271-278.
- [21]LIM S, LEE D, KWAK J, et al. Fly ash and zeolite amendments increase soil nutrient retention but decrease paddy rice growth in a low fertility soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016(No.3):756-766.
- [22]Kumar K, Kumar S, Gupta M, et al. Characteristics of fly ash in relation of soil amendment [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017,4 (2, Part A):527-532.
- [23]卢升高, 俞劲炎. 土壤磁学[M]. 南昌:江西科学技术出版社, 1991.
- [24]Singh K, Pandey V C, Singh B, et al. Effect of fly ash on crop yield and physico-chemical, microbial and enzyme activities of sodic soils [J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2016 (11) :2433-2440.
- [25]袁帅, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J]. 植物营养与肥料学报, 2016(05):1402-1417.
- [26]Agegnehu G, Srivastava A K, Bird M I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review[J]. *Applied Soil Ecology*, 2017:156-170.
- [27]张伟明. 生物炭的理化性质及其在作物生产上的应用[D]. 沈阳农业大学, 2012.
- [28]袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011(4):779-785.
- [29]李正兴, 李海福. 生物炭对土壤理化性质影响的国内外研究现状分析[J]. 农业开发与装备, 2015(02):61-67.
- [30]Chen Y, Yoshiyuki S, Masahiko T. Influence of biochar use on sugarcane growth, soil parameters, and groundwater quality [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010,48 (7):526-530.
- [31]文曼, 郑纪勇. 生物炭不同粒径及不同添加量对土壤收缩特征的影响[J]. 水土保持研究, 2012(1):46-50.
- [32]勾芒芒, 屈忠义. 生物炭对改善土壤理化性质及作物产量影响的研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2013(05):1-5.
- [33]韩光明, 孟军, 曹婷, 等. 生物炭对菠菜根际微生物及土壤理化性质的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2012(5):515-520.
- [34]Masto R E, Ansari M A, George J, et al. Co-application of biochar and lignite fly ash on soil nutrients and biological parameters at different crop growth stages of Zea mays [J]. *Ecological Engineering*, 2013,58(Supplement C):314-322.