**CARBON TECHNIQUES**炭素技术

生物炭在铀污染土壤修复中的应用研究进展

吕鹏 1， 王光辉 1,2， 胡德玉 1 (1.东华理工大学 水资源与环境工程学院，江西 南昌 330013； 2.核资源与环境国家重点实验室，江西 南昌 330013) 摘 要 ：作为一种吸附固定材料，生物炭在土壤修复中所具有的良好应用前景使其成为环境等领域的关注热点。 本文总结了生 物炭的性质与制备方法，生物炭作为土壤改良剂在土壤固定修复中的应用情况，并从热解温度、生物质选取和改性方式等方面 分析了生物炭对土壤中铀和伴生重金属的吸附影响，从配位作用、化学还原、离子交换、静电作用和物理吸附作用阐明了生物 炭对土壤中铀的吸附作用机制。针对生物炭作为土壤改良剂所存在的局限性，建议今后应从生物炭吸附持久性、选择性和毒理 性等方面加大研究力度。

关键词：生物炭；铀；土壤修复；影响因素；吸附机制 中图分类号 ：TQ424.1；X53 文献标识码 ：A 文章编号 ：1001-3741(2021)01-01-08

DOI：10.14078/j.cnki.1001-3741.2021.01.001

Research progress in the application of biochar as an  
amendment for remediation of uranium contaminated soils  
Lyu Peng1, Wang Guang-hui1,2, Hu De-yu1

(1.Faculty of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Jiangxi  
Nanchang 330013, China; 2.State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, Jiangxi Nanchang  
330013, China )

**Abstract:** As an adsorption -fixing material, biochar has been an excellent and reliable application prospect to remediate soil. The properties and preparation of biochar were reviewed by this paper, and then summarized the application of biochar as an amendment in soil remediation. Subsequently, the effects of biochar on the adsorption of uranium and associated heavy metals in soil were ana - lyzed from these aspects,e.g., pyrolysis temperature, biomass selection and modification methods. Finally, the mechanisms of adsorp - tion of uranium in soil by biochar were explained from coordination, chemical reduction, ion exchange, electrostatic interaction and physical adsorption. Undoubtedly, the present biochar had limitation as a soil amendment. Hence, this paper suggested a few refer - ences to future studies, such as biochar adsorption durability, selectivity and biochar toxicology.

**Key words** : Biochar; uranium; soil remediation; influencing factors; adsorption mechanism

铀矿开采、核能发电和核燃料处理等核工业活 动［1］，使周围的土壤不可避免的遭受放射性核素铀 的污染［2］，从而对生态环境和人体健康构成潜在威 胁［3］。 铀通过生物圈进入食物链，最终进入人体，以 化学毒性和内部辐射两种方式危害人体［4］，引起慢 性或急性中毒或导致各种疾病，包括突变、畸形等， 当人体日均摄取铀计量每千克体重超过 0.05 mg 时 ，甚至会引起癌症［5］。 铀矿开采过程中，其周边土

基金项目：国家自然科学基金（41761069），江西省自然基金

重点项目（20181ACB20004,2020BABL203027）

作者简介：吕鹏（1995-），男，硕士研究生，主要从事土壤修

复研究。

通讯作者：王光辉, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事光 催化

与 土壤修复研究，E-mail: wgh68611@163.com。

收稿日期：2020-05-25壤往往伴随着铀和重金属的复合性污染［6］,且人为 铀浓缩或地质过程会使其天然丰度发生改变,因此 土壤铀污染修复不容忽视。 目前修复土壤中铀污染 的方法主要分为物理、化学 和生物 3 种,其 中物理 方法主要涉及异位修复、电动修复和热解吸；化学 方法主要包括试剂淋洗技术、固定/稳定化技术和玻 璃化技术；生物方法则是利用微生物（细菌和真菌） 和超累积植物进行修复［7］。 在实际应用中,对于高铀 土壤 的修复 , 关键是选用适当的试剂进行化学淋 洗,例如在富氧土壤中用碳酸氢盐、强无机酸、弱有 机酸和柠檬酸从土壤中去除铀,但对于大规模和低 铀污染土壤,该方法成本过高,且可能会造成二次 污染［8-9］。 近年来,生物炭由于其具有多孔结构和丰 富的表面官能团,吸附重金属效率高［10］,且制备成本 低［11］,成为吸附土壤中放射性核素铀的热门材料。

本文总结了生物炭的制备方法，通过整合生物 炭对土壤中铀污染修复的研究现状，详细分析了影 响生物炭吸附固定土壤中铀和伴生重金属的因素， 并对吸附机制和持久性进行探讨，最后针对生物炭 作为土壤改良剂的应用给出建议。

1. 生物炭材料的制备

生物炭是一种富含碳的材料，可以利用各种有 机废物，如农业废弃物、工业废弃物与城市污水污 泥制备［12］。 生物炭所含官能团主要包括羧基、酚羟 基、羰基、醇基和内酯基等，这些官能团对于土壤 pH值与阳离子交换量(CEC)的调节具有重要作用。 生物炭的元素组成主要包括C、H、O以及少量灰分 (N、P、K、Ca、Mg),生物炭的元素组成最终由炭化温 度决定，碳含量与炭化温度的高低呈正相关，氢、氧 官能团含量与炭化温度呈负相关［13］。 生物炭的产量 同样与炭化温度有关,如 Suliman 等［14］将花旗松和 杨树木材炭化，发现生物炭产量在328~411七范围 内急剧下降，在411~467七范围内变化不大。

目前，常用的生物炭制备方法是热解法，即限 氧升温炭化法。 热解可以描述为在无氧或限氧环境 条件下，生物质被加热升温引起分子分裂产生生物 炭、生物油(可凝性挥发分能被快速冷却成可流动 的液体)［13］和气态产物的过程。热解根据升温速率和 固相停留时间的不同可分为快速、 常规和慢速热 解，其他的热解类型有加氢热解、超热解、高脱灰率 热解、甲醇热解和微波热解等［15］。 不同的热解类型 由于操作条件(加热温度、加热速率和停留时间)的 不同而制成的产物也不同。 Shaheen 等［16］研究发现， 当生物质热解温度为400~700 *V,*加热速率为0.1~ 1 V/s时，有助于生物炭的生成，而不是产生焦油和 气态产物。 热解温度的峰值同样会影响生物炭的性 质，如Manya等呵研究表明*，*峰值温度的升高可能 会导致生物炭产生更高的芳香性，更高的碳含量和 更高的孔隙度，并且高温炭化比低温炭化能产生更 大的比表面积(BET)。

除热解制备生物炭的方式外，还包括气化和水 热炭化法，见表1。关于气化法，You等何认为，气化 可以定义为热化学过程，即在高温(> 500 V)和缺 氧条件下， 将来自于含碳材料的热转移到合成气 (H2和CO的混合物)、焦油和生物炭中。Hansen等凹 研究表明，气化的生物炭通常含有大量的矿物质和 稳定碳，气化生物炭的固碳可以起到降低碳排放的 作用。在气化过程中，Oh等㈣发现，气化过程需要的 温度比热解和烘焙高得多，一般要求温度要维持在 500 V以上。关于水热炭化,Garlapalli等㈣认为，水热 炭化(HTC)是将生物质(优选湿废物生物质)处理成 固体富碳产物的热化学过程,HTC的处理温度(180~ 260 V)，相比热解(>400 V)和气化(>500 V)温度较 低，但要求相对较高的压力(1~5 MPa)。

1. 影响生物炭性状的因素

近年来，生物炭作为土壤改良剂的应用越来越 广，因为它对于土壤肥力的提升和质地的改良具有 极大的效应，包括提高持水率、pH值、阳离子交换 量(CEC)和固碳率以及吸附土壤中有机和无机污染 物等方面［23］。当生物炭作为土壤吸附剂时，生物炭性 状能够直接影响其吸附性能和修复效果。 影响生物 炭性状的因素主要为生物质来源和热解温度。 2.1 生物质来源

制备生物炭的生物质来源主要为农、林废弃物 以及家禽粪便和市政垃圾， 不同生物质炭的固炭 率、灰分率、pH值、比表面积和元素含量各有不同， 不同生物质类型的生物炭性状对比见表2［25-26］。由表 2 可以看出， 林业和农业类生物炭的固定炭和 C 元 素占比较高，这可能与农、林业炭的高木质纤维素 含量有关［27］。 C 是生物炭的关键元素，富碳生物炭施 入土壤可以提高土壤有机碳含量，提高土壤的稳定 性并保留更多的养分，从而更宜于植物生长。C能够 建立与其他元素(0、H)相连的官能团，如 C **—** 0，— COOH等。生物炭吸附铀的机制与含有C，O的官能 团有关，如吴素强［28］发现，改性椰果生物炭之所以能 够吸附水溶液中的铀，其主要原因为UO22+与一OH、 —COOH和C **—** O官能团的络合；Tan W等㈣研究 表明，锯末生物炭能够吸附土壤中的铀，主要因素 为生物炭表面高凝聚态的一COO基团与铀酰离子

| 制备方法 | 加热速度/(V/min) | 加热温度 /V | 停留时间/min | 压力 | 优点 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 快速热解［16］ | 快(>100) | 400~600 | <0.5 | 真空大气压(1~2 MPa) | 高含氧量、低热值 |
| 慢速热解［16］ | 慢( 6~60 ) | 400~700 | >30 | 大气压 | 高固炭率(>50%) |
| 气化[18-21] | 中等 | 700~1100 | 30~60 | 大气压 | 高CEC、高固炭率 |
| 水热炭化［22］ | 慢(<10) | 180~260 | >60 | 高于大气压(1~5 MPa) | 低灰分、高固炭率 |

表 **1** 制备生物炭不同方法的对比

Table 1 Comparison of different methods for manufacturing biochar

的络合作用。 由此可知，在土壤修复领域，固定炭较 高的林业与农业生物质炭具有较高的应用前景。 污 泥炭的灰分较高，灰分与生物炭中碱性金属的含量 呈正相关关系，若生物炭中富含Ca,K,Mg,Na,Si等 无机离子则更易与重金属离子发生离子交换， 从而 达到吸附的效果［30］。此外，生物炭pH值的升高主要 源于灰分中的 SiO2、Al2O3 和 CaO 等碱性物质［31］。 但 灰分高反映了官能团数量的减少,这可能会影响生 物炭对铀和重金属离子的络合能力［32］。 比表面积与 物理吸附能力密切相关 , 而且比表面积越大就意味 着生物炭表面能负载更多的官能团,有利于生物炭 改性。 各生物炭比表面积大小对比关系：林业垃圾＞ 农业垃圾＞市政垃圾＞家畜垃圾,说明林业类生物炭 的物理吸附能力较强, 具有更高的改性应用前景。

2.2 热 解温 度

热解温度对生物炭吸附性能的影响是多方面 的,除已知的热解温度的升高能够提高生物炭的灰 分率、pH值和比表面积之外，对生物炭表面电荷和 官能团的数量同样具有影响（表3）。如Tan Z等佝研 究发现，随着热解温度的升高（300~700七），生物炭 表面负电荷减小，盆栽实验中小麦Cd的富集量减 小，主要原因为随着热解温度提升，羟基含量减小， 从而导致生物炭表面负电荷减小,Z电位绝对值减 小，分子间引力增强，从而增加Cd+在土壤中的钝化 效果；Hong等网研究发现热解温度的增加提高了生 物炭的Z电位，施入土壤后，较高Z电位的生物炭能 够减小土壤胶体的负电荷，提高土壤胶体与重金属 离子的分子间引力，从而达到固定目的。Guilhen等［36］研究发现高温热解的生物炭对铀的吸附率低于低 温热解的生物炭，虽然高温热解有利于比表面积和 灰分的提升，但生物炭吸附铀的主要因素为表面的 羧基和羟基官能团与铀酰离子的配位络合，而低温 热解有助于保留含氧官能团。 由此可见，热解温度 对生物炭吸附性能的影响主要源于生物炭性状的 变化，但污染物质不同，决定生物炭吸附性能的关 键因素也不同，这就需要在制备生物炭时，结合实 际情况选择合适的热解温度。

表 **2** 不同生物质类型的生物炭性状对比

Table 2 Comparison of biochar properties of different biomass types

| 生物质类型 | 例子 | 固定炭/% | 灰分/% | SBET/（m2/g） | C | H | w/%  O | N |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 林业垃圾 | 松针、棉木 | 57~93 | 1~9 | 34~400 | 55~80 | 3~5 | 15~35 | 0.5~3 |
| 农业垃圾 | 稻壳、油菜 | 65~74 | 12~40 | 15~19 | 65~90 | 1~3.5 | 5~8 | 0.8~1.5 |
| 家禽垃圾 | 猪粪、牛粪 | 51~56 | 22~28 | 3~11 | 50~60 | 1.5~4 | 1~4 | 0.5~1.5 |
| 市政垃圾 | 污泥 | 22~30 | 67~80 | 5~14 | 25~50 | 1~5 | 20~40 | 2~5 |

表 **3** 不同热解温度对生物炭吸附铀和重金属的影响

Table 3 Effect of different pyrolysis temperatures on adsorption of uranium and heavy metals by biochar

| 生物质 | 热解温度/  弋 | pH 值 | SBET/  m2・ g-1 | 灰分/  % | z电位/ mV | 吸附  物质 | 吸附量/  mg/g | 吸附原因 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 稻壳［33］ | 300 | 7.85 | 4.54 | 29.92 | -40.33 | Cd | 1.19x2 | 热解温度上升，表面负 电 荷减小， |
|  | 500 | 9.65 | 15.27 | 40.83 | -38.87 |  | 1.91x2 | 固 定 Cd 能力 提 高 |
|  | 700 | 9.81 | 60.12 | 44.09 | -34.17 |  | 2.44x10-6 |  |
| 稻杆［34］ | 300 |  |  |  | -48 | Cd | 0.98x10-6 | 热解温度升高，表面 z 电位上升， |
|  | 500 |  |  |  | -45 |  | 1.70x10-6 | 分子间引力增强， 土壤胶体稳定 |
|  | 700 |  |  |  | -35 |  | 2.23x10-6 | 性提升 |
| 小麦秸秆［35］ | 400 | 8.15 |  | 34.95 |  | Cd | 2.89x10-5 | 重金属被生物炭表面— OH 、— |
|  | 500 | 9.55 |  | 30.81 |  |  | 3.87x10-5 | CH2 和 —CH 官能团钝化 |
|  | 600 | 10.1 |  | 25.10 |  |  | 3.91x10-5 |  |
| 猕猴桃果皮［36］ | 450 |  |  | 2.40 |  | U | 372 | 低温热解宜于含氧官能团生成 |
|  | 550 |  |  | 2.42 |  |  | 88 |  |
|  | 650 |  |  | 3.21 |  |  | 56 |  |
| 水葫芦［37］ | 300 |  | 4.77 | 43.33 |  | Zn | 1.98x10-4 | 温度升高，灰分提升，盐基离子增 |
|  | 500 |  | 7.34 | 46.88 |  |  | 3.56x10-4 | 多，官能团络合 |
|  | 700 |  | 36.16 | 54.84 |  |  | 4.07x10-4 |  |
| 小麦［38］ | 350 | 8.1 |  | 15.5 |  | Zn | 4.9 | 低温热解酚类官能团大量产生 |
|  | 450 | 10.1 |  | 15.7 |  |  | 4.0 |  |
|  | 650 | 10.3 |  | 17.9 |  |  | 2.5 |  |
| 杨树枝［39］ | 300 |  |  |  |  | Pb | 1.89x10-4 | 高温热解，盐基离子增多，离子交 |
|  | 500 |  | 219.38 |  |  |  | 2.06x10-4 | 换能力增强 |
|  | 700 |  | 256.86 |  |  |  | 2.38x10-4 |  |

1. 优化生物炭方法

3.1 生物炭改性

近年来改性生物炭材料吸附土壤中铀和重金 属的典型研究见表 4， 生物炭改性的目的主要为增 加比表面积，改变灰分率，提升官能团丰度，以提高 生物炭的吸附能力。 由表 4 可知，生物炭改性主要 指化学改性，化学改性对生物炭比表面积、pH值和 官能团丰度影响显著。 如磷改性后的锯末生物炭孔 径减小㈣,而KMnO4改性后的榕树根生物炭孔径增 大[40]。孔径与生物炭表面粗糙程度有关，若孔径增大 则微孔减少，比表面积减小，表面变得更加粗糙；反 之则微孔增加介孔减少，比表面积增大表面变得更 加平整。生物炭化学改性后pH值普遍提高，其施入 酸性土壤后能中和土壤酸度， 土壤溶液 pH 值对 U 和重金属离子的迁移性影响明显， 若土壤呈酸性， 则土壤溶液中H+离子较多,U与重金属离子能够通 过H+离子，与土壤颗粒中带有负电荷的位点结合， 从而随液体流动迁移，反之则土壤溶液中H+离子较 少，U与重金属离子载体减少而不易迁移[41]。化学改 性可以明显提高生物炭表面官能团的丰度，有利于 对目标污染物的吸附。 Tan W 等[29]研究发现磷改性 锯末生物炭(PBC)负载了磷酸氢钙、磷酸二氢钾等 含磷物质，该物质能使土壤中的铀失活，经 PBC 静 态吸附后土壤淋滤液的铀浓度明显降低证明了这 一点。Shen等㈣用MgO改性玉米芯生物炭(MBC)， 发现MBC的0—H基团增强，O—H基团能够与Pb 络合形成Pb(0H)2沉淀，经MBC处理后，土壤的Pb 毒性浸出浓度降低了 3.98 mg・L-1。

3.2 生物炭交联与负载

将生物炭作为基体与其他功能材料进行交联 或负载，该方式可以发挥多种材料的优势而取长补 短。由表4可知，El等的用甘蔗渣生物炭负载镍/钻 双金属氧化物(MB@BC)，发现MB@BC表面成功负 载了 NiO—C02O3晶体,双金属晶体通过离子交换作 用增强了生物炭吸附铀的能力。 Lei 等[44]将动物源生 物炭交联植物灰分组成碱性复合材料(A-BC)，发 现 A-BC 羧基含量提升，施入土壤后，土壤有机质 提升,pH值增加，通过BCR有序提取实验发现，经 A-BC吸附固定后，土壤的Cd可交换态降低了12%, 残渣态提升了 15%，原因为 A-BC 提高了土壤的硅 含量，硅能够降低Cd在土壤中的迁移性。

| 材料 | SBET/  m2 • g-1 | pH 值 | 孔径/ | | 吸附  物质 | 吸附情况 | 吸附原因 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| nm | 官能团 |
| 锯末 BC[29] | 46.31 |  | 26.38 | C**—**O，C—O—C | U | 浸出液3.65 mg-kg-1 BC表面含P官能团使 | |
| 磷改性 BC[29] | 192.32 |  | 5.62 | 富含 P 官能团 | 浸出液3.34 mg-kg-1 U失活 | |
| 玉米芯 BC[42] | 0.07 | 7.17 |  | 芳香族 C—H、C**—**C、C—O—C  基团较多 | Pb | TCLP 9.22 mg-L-1  TCLP5.24mg・L-1 | MgO 包覆 BC 增强 BC  的沉淀作用，降低浸出 |
| 氧化镁改性 BC[42] | 26.56 | 10.45 |  | O—H 基团增强 |  |
| 榕树根 BC[40] | 686 |  | 8 | 含 O—H、C—O—C、C—O 基团 |  | 吸附率 69% | O **—** U **—** O 与 MnO2 之 |
| KMnO4 改性 BC[40] | 284 |  | 21 | O—H 基团增强 ，Mn—O 基 | U | 吸附率 82% | 间通过路易斯酸碱作 |
|  |  |  |  | 团出现 |  |  | 用形成 Mn—O—U 键 |
| 稻壳 BC[45] | 158 | 8.64 |  | 出现羟基、Si—0—C、 |  | Cu 酸溶态 41%，Cd | Cu/Cd 与 BC 表 面 的 |
|  |  |  |  | Si—H 基团 | Cu、 Cd | 酸溶态 20.5% | 酚、羧、羟和羰基官能 |
| 磷改性稻壳 BC[45] | 379 | 9.11 |  | P—CH3、P—0H、和 Si— |  | Cu 酸溶态 26%，Cd | 团 的 络 合 ，Cu—P、 |
|  |  |  |  | O—P 基团 |  | 酸溶态 6.1% | Cd—P基团沉淀 |
| 甘蔗渣 BC[43] | 879.1 |  | 6.56 | 碳质非晶态结构 |  | 吸 附 率 24%~40% | 金属氧化物与 U 离子 |
| BC 负载镍/钴金属 | 657.5 |  | 6.76 | 存在 NiO-Co2O3 晶体结构 | U | 吸附率 65%~70% | 交换，配位作用 |
| 氧化物[43] |  |  |  |  |  |  |
| 动物源 BC[44] |  | 9.15 |  | 羧基，酚类较少 |  | Cd 可交换态由 36% | A-BC 在水 稻 根 部 积 |
| 碱性灰分 @BC |  | 8.92 |  | SOC 上升，羧基含量升高 | Cd | 降 至 24%；残渣 态 | 累 阻 碍 Cd 在 土 壤 中 |
| 复合材料[44] |  |  |  |  |  | 由 23%升至 38% | 的转运 |

表**4**不同改性与负载方式对生物炭（**BC**）吸附铀和重金属的影响

Table 4 Effect of different modification and supporting methods on adsorption of uranium and heavy metals by biochar

1. 生物炭吸附土壤中铀的机制

铀是一种阳离子放射性核素，主要以UO22+离子 形式存在，生物炭上的主体基团框架和客体放射性 核素之间具有强亲和力，该亲和力的大小对于放射 性核素的有效去除非常重要。 增强结合亲和力的非 共价性相互作用涉及配位作用、静电作用和化学还 原等［46］。 除此之外， 吸附机制还包括离子交换、物理 作用和土壤钝化。

4.1 表面配位

配位作用是指生物炭表面的一些官能团(以含 O、S、N、P 的官能团为主，如磷酸盐、羟基和羧基等) 原子上的孤电子对与土壤溶液中铀离子的外层空 轨道形成配位键，从而形成特定的络合物［47］。放射性 核素在生物炭表面的配位主要分为内层配位与外 层配位。内层配位主要为放射性核素与BC表面的 02-或0H-形成化学键，该过程受pH值影响明显；外 层配位主要通过静电吸附和氢键作用吸附放射性 核素［48］。 由表 3 和表 4 可知，低温热解猕猴桃生物 炭、磷改性锯末生物炭和水葫芦生物炭等材料吸附 铀机制具有共性，即生物炭表面的含氧、磷等元素 的官能团与铀离子的配位作用，这也证明了表面配 位作用对于吸附土壤中铀的重要性。

4.2 化学还原

铀是多价的， 自然存在有+3、+4、+5、+6 价态， 但只有四价和六价态铀在环境中普遍存在。 四价 铀，由于其溶解度受少量可溶性氧化物(如铀素体 (U02))的极大控制，因此相对不溶。相比之下，六价 铀具有较高的溶解性，主要以铀酰二价U02+的形式 存在于土壤溶液中。U(VI)在土壤中的精确形态是决 定U(VI)在环境中迁移转化的关键因素之一跑。因 此*,*如何利用生物炭材料将U(VI)还原为U(IV)值得 研究。将U(VI)还原为U(IV)的方法主要有金属氧化 物还原法佝和微生物还原法网。生物炭还原U(VI)的 方法主要为金属氧化物改性，在反应过程中，改性 生物炭表面的活泼金属(Fe、Al、Mg等)作为电子供 体将失去电子，而U02+作为氧化剂得到电子被还原 为 U4+［52］。

4.3 离子交换

离子交换是指生物炭表面电离的质子与土壤 中的铀离子发生离子交换的反应［53］。 当生物炭施入 土壤后，生物炭中盐基离子(K、Ca和Mg等)能够提 高土壤的盐基离子的饱和度， 进而通过离子交换作 用吸附并固定土壤中的铀，最终达到降低土壤中铀 迁移性的目的［54］。 Ashry 等［55］研究发现，牛骨生物炭 富含磷酸盐基团，在实验条件下，UO2+取代Ca2+融入 到磷酸盐中，从而使U(VI)固定在生物炭表面。王红 等㈣用杨树枝制备生物炭吸附土壤中的Pb与Zn， 通过红外光谱与 X 射线衍射分析吸附机理得知，高 温热解的生物炭表面富含SiO2、MgCl2等盐基离子， 金属阳离子能与铀离子产生置换吸附位点的效果， 从而产生离子交换效应。

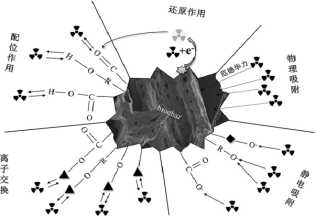
4.4 物理吸附

物理吸附为材料表面吸附位点与铀离子之间 通过范德华力的吸引，而不是通过两者之间化学键 的结合。 生物炭材料通常会表现出较好的物理吸附 能力，主要是因为其具有较高的比表面积和丰富的 孔隙结构㈣。比表面积(BET)、空隙体积(PV)和空隙 半径(PR)是衡量生物炭物理吸附能力的重要指标。 由已有研究可知， 其大小主要受生物炭的制备来 源、热解温度和改性方式的影响［29,33,35］。由表 3和表 4 可知，热解温度的提升，改性方案的实施大都会提 高生物炭材料的比表面积，比表面积的大小通常与 生物炭材料吸附铀的能力呈正相关关系。 夏雯［37］研 究发现，高比表面积生物炭吸附土壤中 Zn 和 Pb 的 能力高于低比表面积生物炭吸附能力 8%~11%。 但 有学者指出，生物炭材料吸附铀的能力与其比表面 积的大小并没有明显关系，如 Li 等［40］研究发现经高 锰酸钾改性后的生物炭比表面积减小了 1/3， 但吸 附铀能力却增加了 13%，与物理作用相比，官能团 与铀酰离子的络合更关键 ， 高锰酸钾改性后 ， 生 物 炭中 O—H 基团 得到增加， Mn—O 基团 出现， 从而 增强了生物炭与铀的络合能力。 由此可以看出，研 究生物炭的物理吸附能力需要针对吸附对象具体 问题具体分析。

4.5 静电吸附

生物炭通常为碱性， 本身的电动电势为负值， 当土壤与其混合后， 会在土壤中诱导浸灰效应，使 土壤表层带上更多的负电荷，带有正电荷的铀离子 与土壤之间的静电吸引力会增强，从而增强了铀离 子在土壤中的固定［57］。 静电吸附与土壤溶液 pH 值 密切相关，如 Jiang 等［58］研究发现，随着土壤溶液 pH 值的升高(3.5~5.0)，静电吸附对生物炭吸附Pb的 贡献大幅降低， 而非静电吸附的贡献作用明显提 升，这是因为土壤中的铀活性随pH值的降低而增 加，而低 pH 值的土壤表层所带负电荷较多，更有利 于生物炭在土壤中浸灰效应的诱导，进而有助于静 电吸附的进行。

生物炭对土壤中铀吸附不是单一的过程。 在吸 附前期， 配位与离子交换作用占据快速吸附过程， 随后在缓慢吸附阶段，表面共/再沉淀和物理作用占



A铀离子 A被还原的铀离子 «电子供体

♦ CO32\ SiO32 , PO43\ C1-, OH , SO/\*, SO3N ▲ Fe2\*, Ni2\ K\*, Mg2\*, Na\*

图 1 生物炭吸附土壤中铀离子的作用机制

Fig.1 Mechanism of biochar adsorpt uranium ions in soil 主导［59］，生物炭对铀酰离子的吸附机理见图1。 除了 对铀的直接作用外，生物炭可以通过改变土壤的氧 化还原电位和 CEC 等条件来间接增强对铀的钝化 作用［60］。

1. 生物炭作为土壤固定剂的不足与展望

生物炭的理化性质(物理结构、形态大小、化学 元素组成和非芳香烃结构)会受到土壤环境变化的 影响，如雨水侵蚀、气候变化和冻融循环等［61］。此外， 生物炭的稳定性影响着吸附持久性，如高鹏［62］对土 壤重金属再迁移行为进行研究，结果表明，生物炭 修复后，老化作用不仅能提高秸秆生物炭表面的氧 化性，增加含氧官能团，而且能增强生物炭表面的 破碎性。 破碎性的增强有利于促进生物炭内部碱性 金属离子的溶解，从而增添吸附位点，提高吸附性 能,最终降低Cd的毒性浸出浓度(TCLP)。但淋溶 作用却使生物炭吸附饱和后Cd的迁移率上升,主 要原因为流速增加有利于提高生物炭的电负性，增 强吸附离子强度，从而导致重金属Cd的活性增加。 由此可知，生物炭在吸附饱和后，其吸附持久性会 受到老化作用的增强和淋溶作用的降低影响，但在 地球化学基础上的微观机制尚不明确，有待进一步 研究。

影响生物炭性状的因素包括材料来源、制备温 度等方面。 对生物炭进行化学改性，或将其作为载 体进行交联负载，可以提高生物炭材料吸附固定的 性能。 生物炭材料通过配位作用，离子交换和官能 团的结合等机理吸附土壤中的铀，但生物炭在土壤 中吸附固定化的持久性尚不明确，生物炭材料在土 壤中的生态兼容性、选择性和可持续性的研究有待 深入探讨。 针对以上存在的不足，提出以下建议：

1. 虽然生物炭材料表现出良好的吸附性能， 但在复杂的土壤环境中，生物炭材料能否长期降低 铀的生物可利用性尚不明确， 所以在土壤沉积 物———孔隙水介质不断变化的情况下，应加强生物 炭吸附铀持久性的研究。
2. 由于 pH 值对土壤中铀的迁移性影响较大， 所以当生物炭材料用于土壤固定时，其修复效果因 土壤酸碱度的变化而存在差异，故应针对酸性土和 碱性土化学性状的不同，加强相关生物炭选择性吸 附的研究。
3. 相关研究指出，生物炭本身同样存在污染 物质，例如多环芳烃和多氯联苯等，且土壤中可能 会同时存在无机和有机污染并存的情形， 因此，如 何防止生物炭将土壤中有机污染物毒性放大的研 究很有必要。

参考文献：

1. Yi X, Chen C L, Ren X M, et al. Emerging natural and tailored materials for uranium -contaminated water treat - ment and environmental remediation[J]. Progress in Mate­rials Science, 2019, 103(1):180-234.
2. 孔 秋梅,冯志刚,马强,等.湖南某铀尾矿库周边土壤外源

铀输入机制的研究J].地球与环境，2017, 45(2)：135-144.

1. Vandenhove H, Hees M V, Winckel S V. Feasibility of phytoextraction to clean up low -level uranium -contami­nated soil [J]. International Journal of Phytoremediation, 2001, 3(3)：301-320.
2. 聂小琴,丁德馨,李广悦,等.某铀尾矿库土壤核素污染与

优势植物累积特征J].环境科学研究,2010, 23(6):719-

725.

1. Sheppard S C, Sheppard M I, Gallerand M O, et al.

Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005, 79(1):55-83.

1. 苏峰丙.含磷化合物对尾矿污染土壤铀及伴生重金属钝

化的应用基础研究[D].绵阳:西南科技大学,2018.

1. Prakash D, Gabani P, Chandel A K, et al. Bioremediation: a genuine technology to remediate radionuclides from the environment[J]. Microbial Biotechnology, 2013, 6(4): 349­360.
2. Radu A D, Panturu E, Woinaroschy A, et al. Experimen­tal design and process optimization for uranium polluted soils decontamination by acid washing [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2015, 226(5):2-17.
3. Ebbs S D, Norvell W A, Kochian L V. The effect of acid­ification and chelating agents on the solubilization of ura - nium from contaminated soil [J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(6):1486-1494.
4. Nelissen V, Saha B K, Ruysschaert G, et al. Effect of dif­ferent biochar and fertilizer types on N2O and NO emis- sions[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2014, 70:244 - 255.
5. Alam M S, Gorman-Lewis D, Chen N, et al. Mechanisms of the removal of U (VI) from aqueous solution using biochar: A combined spectroscopic and modeling ap­proach [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(22):13057-13067.
6. Wang B, Wan W, Wang J. Effect of ammonia concentra­tion on fermentative hydrogen production by mixed cul- tures[J]. Bioresource Technology, 2009, 100 (3):1211 - 1213.
7. 王彤彤. 柠条生物炭的制备与 Al 改性及吸附性能研究 [D]. 西安: 西北农林科技大学, 2017.
8. Suliman W, Harsh J B, Abu -Lail N I, et al. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties [J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 84:37-48.
9. Mohan D, Pittman Jr C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/ biomass for bio -oil:a critical review [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3):848-889.
10. Shaheen S M, Niazi N K, Hassan N E E, et al. Wood - based biochar for the removal of potentially toxic ele­ments in water and wastewater: a critical review[J]. Inter - national Materials Reviews, 2019, 64(4):216-247.
11. Many a J J. Pyrolysis for biochar purposes: a review to es­tablish current knowledge gaps and research needs [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (15): 7939-7954.
12. You S, Ok Y S, Chen S S, et al. A critical review on sus­tainable biochar system through gasification: energy and environmental applications [J]. Bioresource Technology, 2017, 246:242-253.
13. Hansen V, Muller-St觟ver D, Ahrenfeldt J, et al. Gasifica­tion biochar as a valuable by-product for carbon seques­tration and soil amendment [J]. Biomass and Bioenergy, 2015, 72:300-308.
14. Oh J I, Lee J, Lee T, et al. Strategic CO2 utilization for shifting carbon distribution from pyrolytic oil to syngas in pyrolysis of food waste [J]. Journal of CO2 Utilization, 2017, 20:150-155.
15. Garlapalli R K, Wirth B, Reza M T. Pyrolysis of hy­drochar from digestate: Effect of hydrothermal carboniza­tion and pyrolysis temperatures on pyrochar formation [J]. Bioresource Technology, 2016, 220:168-174.
16. Wiedner K, Rumpel C, Steiner C, et al. Chemical evalu­ation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale[J]. Biomass and Bioenergy, 2013, 59:264-278.
17. Lahori A H, Guo Z Y, Zhang Z Q, et al. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal -con­taminated soils: Prospects and challenges [J]. Pedosphere, 2017, 27(6):991-1014.
18. Zheng Y, Yang Y, Zhang Y, et al. Facile one-step syn­thesis of graphitic carbon nitride-modified biochar for the removal of reactive red 120 through adsorption and pho-

tocatalytic degradation[J]. Biochar, 2019, 1(1):89-96.

1. Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review[J]. Chemosphere, 2014, 99:19-33.
2. Wang M, Zhu Y, Cheng L, et al. Review on utilization of biochar for metal -contaminated soil and sediment reme­diation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 63: 156-173.
3. 仇祯. 互花米草生物炭对镉污染土壤的修复作用及机 制[D].上海:华东师范大学,2019.
4. 吴素强.改性椰壳生物炭对铀(VI)的吸附研究[D].衡 阳：南华大学，2019.
5. Tan W, Wang Y, Ding L, et al. Effects of phosphorus modified bio -char on metals in uranium -containing soil [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2019, 230(35):2-10.
6. 于长江. 生物炭复合材料的制备及其对重金属离子的 吸附行为和机制研究[D].昆明:昆明理工大学，2018.
7. Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. Soil Science, 2009, 174(2):105-112.
8. Li J, Liang N, Jin X, et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different a­gricultural wastes[J]. Chemosphere, 2017, 171:66-73.
9. Tan Z, Yuan S, Hong M, et al. Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384:121370.
10. Hong M, Zhang L, Tan Z, et al. Effect mechanism of biochar's zeta potential on farmland soil's cadmium im- mobilization[J]. Environmental Science and Pollution Re­search, 2019, 26(19):19738-19748.
11. 刘瑞凡.小麦秸秆生物炭修复污染土壤重金属Pb、Cd 的研究[D].西安:西安科技大学,2018.
12. Guilhen S N, Masek O, Ortiz N, et al. Pyrolytic tempera­ture evaluation of macauba biochar for uranium adsorp­tion from aqueous solutions [J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 122: 381-390.
13. 夏雯.生物炭的制备及对土壤重金属吸附特性研究[D]. 南京:南京师范大学, 2016.
14. Qian T T, Wu P, Qin Q Y, et al. Screening of wheat straw biochars for the remediation of soils polluted with Zn (II) and Cd (II)[J]. Journal of hazardous materials, 2019, 362: 311-317.
15. 王红, 夏雯, 卢平，等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的 吸附特性[J].环境科学，2017, 38(9):3944-3952
16. Li N, Yin M, Tsang D C W, et al. Mechanisms of U (VI) removal by biochar derived from Ficus microcarpa aerial root: a comparison between raw and modified biochar[J]. Science of The Total Environment, 2019, 697:134115.
17. Kiran B R, Prasad M N V. Biochar and rice husk ash as­sisted phytoremediation potentials of Ricinus communis L.

for lead -spiked soils [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 183:109574.

1. Shen Z, Zhang J, Hou D, et al. Synthesis of MgO -coated corncob biochar and its application in lead stabilization in a soil washing residue [J]. Environment International, 2019, 122:357-362.
2. El Naggar A M A, Ali M M, Maksoud S A A, et al. Waste generated bio -char supported co -nanoparticles of nickel and cobalt oxides for efficient adsorption of uranium and organic pollutants from industrial phosphoric acid [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 320(3):741-755.
3. Lei S, Shi Y, Xue C, et al. Hybrid ash/biochar biocom­posites as soil amendments for the alleviation of cadmium accumulation by Oryza sativa L. in a contaminated paddy field[J]. Chemosphere, 2020, 239:124805.
4. Zhang H, Shao J, Zhang S, et al. Effect of phosphorus - modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019:121349.
5. Wang X, Chen L, Wang L, et al. Synthesis of novel nano - materials and their application in efficient removal of ra - dionuclides [J]. Science China Chemistry, 2019, 62:933­967.
6. 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.
7. 梅徽阳.U(VI)在矿物/水界面作用机制研究[D].合肥:中 国科学技术大学, 2019.
8. Selvakumar R, Ramadoss G, Menon M P, et al. Chal­lenges and complexities in remediation of uranium con - taminated soils: a review[J]. Journal of Environmental Ra­dioactivity, 2018, 192:592-603.
9. Vodyanitskii Y N. Chemical aspects of uranium behavior in soils: a review [J]. Eurasian Soil Science, 2011, 44(8): 862-873.
10. Lakaniemi A M, Douglas G B, Kaksonen A H. Engineer­ing and kinetic aspects of bacterial uranium reduction for the remediation of uranium contaminated environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371:198-212.
11. Wall J D, Krumholz L R. Uranium reduction [J]. Annu Rev Microbiol, 2006, 60:149-166.
12. Epsztein R, Shaulsky E, Qin M, et al. Activation behavior for ion permeation in ion -exchange membranes: Role of ion dehydration in selective transport[J]. Journal of Mem­brane Science, 2019, 580:316-326.
13. Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review[J]. Chemosphere, 2014, 99:19-33.
14. Ashry A, Bailey E H, Chenery S R N, et al. Kinetic study of time-dependent fixation of U (VI) on biochar [J]. Jour­nal of Hazardous Materials, 2016, 320:55-66.
15. Vamvuka D, Dermitzakis S, Pentari D, et al. Valorization of Meat and Bone Meal through pyrolysis for soil amend - ment or lead adsorption from wastewaters [J]. Food and Bioproducts Processing, 2018, 109(1):148-157.
16. 鲁秀国,武今巾,过依婷.生物炭修复重金属污染土壤的 研究进展J].应用化工，2019, 48(5):1172-1177.
17. Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb (II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. Chemosphere, 2012, 89(3):249-256.
18. Scheidegger A M, Strawn D G, Lamble G M, et al. The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: a time-resolved XAFS study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62 (13):2233- 2245.
19. Oladele S O. Changes in physicochemical properties and quality index of an alfisol after three years of rice husk biochar amendment in rainfed rice -Maize cropping se- quence[J]. Geoderma, 2019, 353:359-371.
20. Hammes K, Torn M S, Lapenas A G, et al. Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil [J]. Biogeosciences, 2008, 5(5):1339-1350.
21. 高鹏. 生物炭修复后土壤重金属再迁移行为及驱动机 制研究[D].苏州:苏州科技大学，2018.

”\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>\*0\*<>・0・<>・0・<>・0

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!"

炭素相关书籍

5 2

5 2

彳 《炭素技术》合订本（1983年.1985-1989年.1991-2020年）； \

5 2

《新炭素材料入门》译文本（日）.《新炭素制品》译文本（日）.《电极制品生产》译文本（俄）.《炭材料石墨化》译文本

5 2

（俄）.《炭素工业用粘结剂的研究》译文本（日）.《煤沥青》译文本（俄）.《电极焙烧》译文本（俄）.《碳纤维入门》译文本

（日）.《石墨电极生产》.《炭相图谱》，光盘：《石油焦论文集》、《煤沥青论文集》；

资料： 石墨电极生产论文集———石墨化篇，2000-2001 年度炭素学会交流会论文汇编，2013-2019年度炭素学会交

5 2

流会论文汇编。

5 2

订购联系电话：0432-62749715

X /

7\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0\*0 W