

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

韩剑宏¹, 李艳伟¹, 姚卫华¹, 张连科¹, 余维佳², 焦丽燕³

[1. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 包头市辐射环境管理处, 内蒙古 包头 014010; 3. 晖泽水务(青州)有限公司, 山东 青州 262500]

摘要: [目的] 研究不同温度制备的玉米秸秆和污泥基生物质炭不同施加量对盐碱土壤基本理化性质的影响, 为盐碱土改良及土壤污染物质的生态修复等方面的研究提供科学依据。[方法] 以质量比 5:2 的玉米秸秆和剩余活性污泥为原料, 分别在 300, 350, 400, 450, 500 °C 共 5 个不同温度条件下热解制备生物质炭, 通过扫描电镜、元素分析和红外光谱对其性质及结构进行分析, 并通过培养试验研究其对盐碱土壤基本理化性质的影响。[结果] 随着热解温度的升高, 生物质炭微观结构越发达, 比表面积越大, 表面官能团的种类和数量也产生了显著性变化; 同时随着热解温度逐渐升高, 生物质炭 C 含量不断增加, 而 O, H 和 N 含量却逐渐降低; 添加玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭能够显著增加盐碱土壤中有机碳含量, 而土壤中总氮、总磷、有效磷、速效钾含量变化幅度较小; 水溶性盐含量降低明显; 加入生物质炭后大幅度提高了土壤阳离子交换能力, 添加量越大, 阳离子交换量越大; 但生物质炭对土壤 pH 值影响不大。[结论] 玉米秸秆和污泥基生物质炭提高了土壤养分含量和肥力指标, 降低了土壤盐碱性。玉米秸秆和污泥基生物质炭可用于盐碱土壤的改良。

关键词: 生物质炭; 盐碱土壤; 玉米秸秆; 剩余活性污泥; 热解温度; 改良

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2017)04-0092-07

中图分类号: S156.4, X53

文献参数: 韩剑宏, 李艳伟, 姚卫华, 等. 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. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2017.04.016; Han Jianhong, Li Yanwei, Yao Weihua, et al. Co-pyrolysis preparing biochar with corn straw and sewage sludge and its effects on saline soil improvement[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2017, 37(4):92-98. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2017.04.016

Co-pyrolysis Preparing Biochar with Corn Straw and Sewage Sludge and Its Effects on Saline Soil Improvement

HAN Jianhong¹, LI Yanwei¹, YAO Weihua¹, ZHANG Lianke¹, YU Weijia², JIAO Liyan³

[1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology,

Baotou, Inner Mongolia 014010, China; 2. Baotou Radiation Environment Management, Baotou,

Inner Mongolia 014010, China; 3. Huize Water(Qingzhou) Co. Ltd., Qingzhou, Shandong 262500, China]

Abstract: [Objective] Five types of biochar were prepared by corn straw and sludge at different temperature, the effects of different biochar applications on basic soil physical and chemical properties were examined to provide scientific basis for the improvement of saline alkali soil and the ecological restoration of soil pollution. [Methods] Five types of biochars were prepared by corn straw and sewage sludge at the temperatures of 300, 350, 400, 450, 500 °C, the structure and properties of biochars were characterized by scanning electron microscope(SEM), element assay and fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). A laboratory incubation study was conducted to examine the effects of biochar on the basic physical and chemical properties in

收稿日期: 2016-11-02

修回日期: 2016-12-21

资助项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目“秸秆污泥生物炭对内蒙古沿黄滩地盐碱地土壤肥力的影响”(2016MS0405), “油料作物生物炭对包头铁矿区农田土壤中铅的稳定化研究”(2016MS0221); 内蒙古科技大学产学研合作培育项目(CXY201603)

第一作者: 韩剑宏(1966—), 女(汉族), 内蒙古自治区包头市人, 博士, 教授, 主要研究方向为水资源管理与水污染控制技术。E-mail: hjhlpm@163.com.

通讯作者: 张连科(1980—), 男(汉族), 内蒙古自治区赤峰市人, 博士研究生, 副教授, 土壤化学与污染修复。E-mail: lkzhang@imust.cn.

saline soil. [Results] The element C content increased and the elements O, H, N gradually reduced when temperature increased. With the increase of biochar, the content of organic carbon in the saline soil was significantly improved; while the mineral nitrogen, phosphorus, available phosphorus and available potassium changed very little; the content of CEC in the saline soil was significantly improved, the pH value was slightly lower, the content of soluble salts decreased significantly. [Conclusion] Corn straw and sludge-based biochar can improve the saline soil nutrient content and fertility index, and can reduce the soil salt. Corn straw and sludge-based biochar can be used for the improvement of saline soil.

Keywords: biochar; saline soil; corn straw; municipal sludge; pyrolysis temperature; improvement

据联合国教科文组织和粮农组织不完全统计,世界上盐碱地面积达 $9.50 \times 10^8 \text{ hm}^2$ ^[1],中国盐碱土总面积约 $3.60 \times 10^7 \text{ hm}^2$,占全国可利用土地面积的 4.88%^[2],在耕地面积日趋减少,人口日益膨胀,可用淡水资源日趋匮乏的今天,盐碱地作为潜在耕地的后备资源,有着巨大的开发潜力。盐碱土物理化学性状恶劣,不仅导致土壤生产力降低,而且还会引发诸多环境问题^[3],因此,对盐碱土的改良显得愈发重要。目前,盐碱地改良措施方法主要有:物理方法^[4]、化学方法^[5]和生物方法^[6]。但是传统的盐碱治理模式已经无法满足改良的需要,物理方法虽然能有效降低土壤盐分,起效快,但是基础投资大、工程复杂^[7],化学措施施用改良剂,见效快但成本较高^[8],生物措施中远离杂交、基因工程培育耐盐种对技术要求高,经济投入大且见效慢,周期长^[9]。高效、经济的新技术、新材料、新方法是今后盐碱地改良研究的方向。生物质炭(biochar, BC)是指生物质在完全或部分缺氧的条件下以及相对较低的温度($<700 \text{ }^\circ\text{C}$)条件下,经热解炭化形成的一种含碳量极其丰富的、性质稳定的产物,本质属于黑炭的一种^[10]。生物质炭的稳定性以及良好的表面性状,使其具备在全球碳的生物地球化学循环、土壤改良及土壤污染物质的生态修复等方面得到应用的美好前景^[11]。大量理论与实践应用表明^[12-14],生物质炭有利于提高土壤肥力,促进农作物生长,增加作物产量。柯跃进等^[15]研究发现水稻秸秆生物质炭能够显著提高土壤 TOC, EOC 含量。王建俊^[16]研究中指出将污泥加工处理后作为农肥,对农作物必须的肥料组成,将增产效果,也可以对土

壤进行改良。前人大部分都是分别单独利用玉米秸秆和污泥制备生物质炭去对盐碱地的改良进行研究,采用玉米秸秆和剩余活性污泥共同作为热解材料制备生物质炭应用于盐碱地改良还鲜有研究。热解温度是生物质炭制备过程的重要影响因素^[17-18]。众多研究者认为热解温度能够显著影响生物质炭的表面性状,一般而言,随着温度升高,生物质炭的脂肪性减弱,芳构化和致密性加强。热解温度越高,生物炭具有更大的比表面积和孔隙度,具有更强的吸附能力。前人大部分都是分别单独利用玉米秸秆和污泥制备生物质炭去对盐碱土壤的改良进行研究,而本研究采用玉米秸秆和剩余活性污泥作为热解材料,在不同裂解温度条件下制备玉米秸秆和污泥共热解生物质炭,并利用材料 SEM 扫描、元素分析和红外光谱对制备的生物质炭进行了表征。通过室内培养试验,进一步研究了不同温度制备的玉米秸秆和污泥共热解生物质炭对盐碱土壤的 pH 值、基础养分、肥力指标及溶解性盐含量的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 原材料

(1) 供试玉米秸秆。在内蒙古西北部农区收集玉米秸秆,将其洗净、自然风干、粉碎过 2 mm 筛后于密封袋中备用;

(2) 供试污泥。将取自内蒙古某污水处理厂污泥泵房内剩余活性污泥于实验室内自然风干、磨细过 100 目筛后置于密封袋中备用,其基本理化性质详见表 1。

表 1 供试污泥理化性质

pH 值	含水率/%	挥发份含量/%	Cd 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cu 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Zn 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Pb 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
6.75	85.67	70.69	35.35	355.92	978.87	726.19

(3) 供试土壤。取自内蒙古包头市美岱沼(东经 $109^\circ 22' - 111^\circ 07'$, 北纬 $40^\circ 15' - 41^\circ 29'$)盐碱地表层土壤(0—20 cm)。

供试土壤所在地区属于半干旱中温大陆性季风气候,主要表现为冬季漫长而严寒,土壤冻结期约为 4.5~5 个月,夏季短暂而干燥,春秋干旱多风,年均

气温在 7.2 ℃, 平均风速 1.2 m/s, 年降水总量 421.8 mm, 年日照数 2 882.2 h。土样采集后除去石块和植

物残体, 自然条件下风干过 100 目筛备用, 其基本理化性质如表 2 所示。

表 2 供试土壤基本理化性质

总氮含量/ (g · kg ⁻¹)	总磷含量/ (g · kg ⁻¹)	有效磷含量/ (mg · kg ⁻¹)	速效钾含量/ (mg · kg ⁻¹)	有机碳含量/ (g · kg ⁻¹)	水溶性盐含量/ (g · kg ⁻¹)	CEC/ (cmol · kg ⁻¹)	pH 值
0.64±0.01	0.23±0.01	23.07±0.27	228.17±19.61	5.80±0.51	11.04±1.21	0.82±0.01	8.36±0.13

1.2 生物质炭的制备

玉米秸秆和污泥共热解制备生物质炭: 将供试玉米秸秆与污泥按质量比 5 : 2 混合均匀, 置于白玉坩埚中, 填满, 分别于 300, 350, 400, 450, 500 ℃ 温度下经管式电炉 (GWL-1700GA) 热解 3 h, 加热前通入氮气驱赶尽炉内空气, 形成氮气环境。冷却后, 过 20 目筛储存于干燥器中备用, 分别标记为 BC₃₀₀, BC₃₅₀, BC₄₀₀, BC₄₅₀, BC₅₀₀。

1.3 试验方法与数据分析

称取 50 g 风干土样于 250 ml 培养瓶中, 选用 BC₃₀₀, BC₃₅₀, BC₄₀₀, BC₄₅₀, BC₅₀₀ 生物质炭作为添加物, 按照 10, 20, 25 g/kg 添加量水平分别将生物质炭与土壤充分混匀, 同时设不添加生物质炭的对照 (CK)。加蒸馏水至田间持水量的 75%, 覆盖可透气的塑料薄膜, 在 25 ℃ 恒温恒湿条件下培养 30 d 后取样测定土壤中总氮、总磷、有效磷、速效钾、有机碳、水溶性盐含量、阳离子交换总量 (CEC) 和 pH 值。土壤基本理化性质测定参考土壤农化分析^[19]: 总氮采用凯氏定氮法; 总磷采用碱熔—钼锑抗分光光度法; 有效磷采用 0.5 mol/L 碳酸氢钠浸提—钼锑抗比色法; 速效钾采用 1 mol/L 醋酸铵浸提—火焰光度计法; 有机碳采用重铬酸钾氧化—外加加热法; 阳离子交换总量采用乙酸钠—火焰光度法测定; 溶解性盐含量采用质量法测定; pH 值采用电位法测定 (水土质量比 1 : 2.5)。

生物质炭的基本性质分析: 生物质炭的官能团组成利用傅里叶红外光谱分析 (FTIR) (NEXUS 670, Thermo Nicolet, 美国), 比表面积测定采用 BET (3H-2000 A) 法, C, H, O, N 含量分别通过元素分析仪 (德国 Elementar 元素分析仪 vario MACRO) 测定。生物质炭灰分的测定参照木炭和木炭试验 (BG/T17664-1999) 进行^[20]。

所有试验 3 次重复, 利用 Excel 2010 对试验数据进行统计分析; 利用 Origin 8.0 制图。

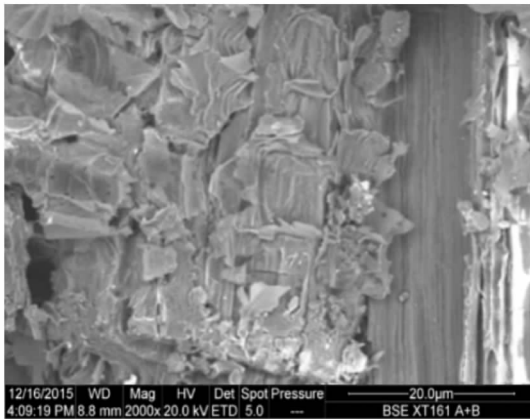
2 结果与讨论

2.1 不同温度制备生物质炭的性质及结构特征

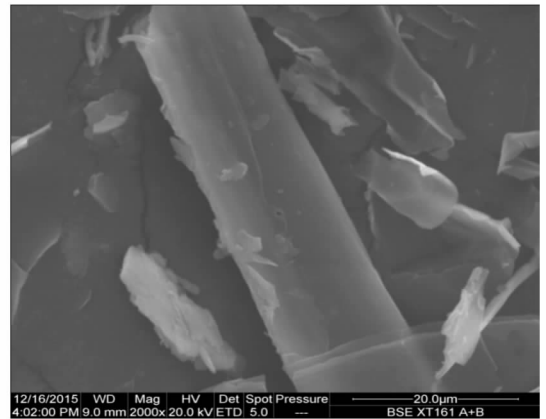
2.1.1 生物质炭微观结构与形态分析 由图 1 可以看出, 玉米秸秆、污泥混合物在碳化后, 原有主体结构

均得到了完整保留, 且在碳化以后形成的炭架结构更加明显清晰。原有生物质的部分不稳定、易挥发结构在热解过程中逐渐消失或形成微小孔隙结构^[21]。碳化后, 主体炭架结构特征非常明显, 孔隙结构丰富, 这种丰富的孔隙结构特征, 对生物质炭应用具有重要价值^[22]。玉米秸秆在碳化前表面结构略显杂乱, 骨架结构不突出, 而在碳化后无论从横切面结构还是纵表面结构, 其主体炭架结构均表现的很明显, 孔隙结构非常丰富^[23]。在 350 ℃ 条件热解时, 出现一些表面非常不平滑的细碎物质, 这些物质并没有与主体分离, 表面物质凹凸起伏会增加材料的表面积; 450 ℃ 热解温度制备的生物炭碳化后外围轮廓清晰, 孔隙结构变得非常丰富, 呈典型的维管束状; 到 500 ℃ 时, 产物表面变得十分粗糙并且出现较为明显的孔隙, 以及重新出现更大量的细碎物质, 表面不再像 450 ℃ 条件下那么整洁。黄华等^[24]对玉米秸秆生物质炭微观表面研究表明, 随着热解温度的升高, 玉米秸秆生物质炭表面形貌发生了较大的变化, 300 ℃ 热解所得生物质炭表面光滑, 没有明显纹理, 直到 700 ℃ 温度制备的生物炭才形成明显的鱼鳞形状, 而本研究混合生物质炭 BC₅₀₀ 表面已形成明显鱼鳞状, 具有较大的比表面积。

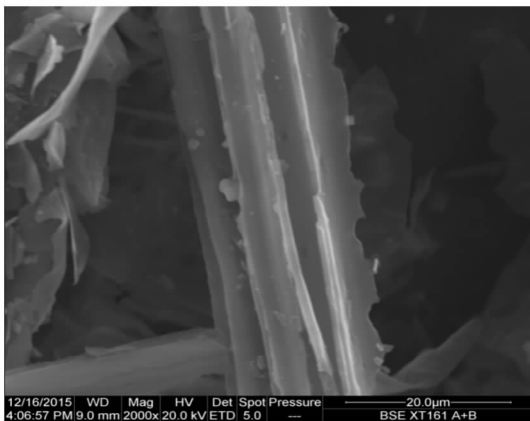
2.1.2 生物质炭元素组成及比表面积 不同热解温度制备的玉米秸秆和污泥共热解生物质炭物理化学性质列于表 3, 生物质炭含有植物生长所必需的一些营养元素和矿质元素。随着热解温度逐渐升高, 生物质炭 C 含量不断增加, 而 O, H, N 含量却逐渐降低, 这说明高温生物质炭的碳化程度更高。生物质炭元素含量随热解温度的变化规律同黄华等^[24] 研究结果一致, 但与单纯玉米秸秆生物炭相比, 本研究玉米秸秆基和污泥基生物炭 C, H, O, N 元素含量更高。高热解温度制备的生物质炭具有更大的比表面积, 说明热解温度越高, 越有利于生物质炭微孔结构的形成, 与姜秀艳等^[25] 制备的污泥基生物炭最大比表面积为 3.74 m²/g 相比, 本研究玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭具有更好的比表面积。随着热解温度的升高, 生物质炭 pH 值逐渐升高, 灰分含量也随着热解温度的升高而升高, 各种矿质元素以氧化物、硫酸盐、硅酸盐等形式存在于灰分中^[26]。



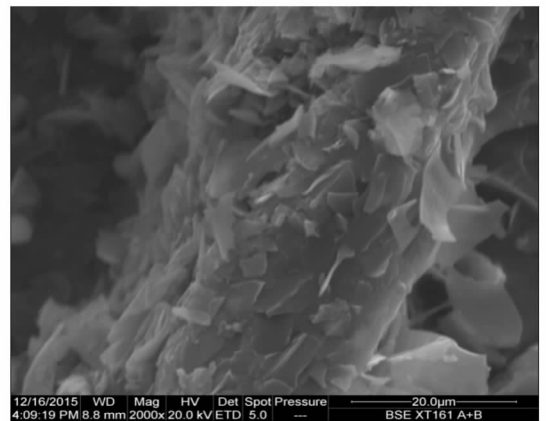
玉米秸秆碳化前微观表面扫描图



350 °C 混合生物炭微观表面扫描图



450 °C 混合生物炭微观表面扫描图



500 °C 混合生物炭微观表面扫描图

图 1 玉米秸秆、生物质炭电镜扫描图

表 3 不同温度制备的生物质炭基本性质

样品	C 含量/%	H 含量/%	O 含量/%	N 含量/%	pH 值	灰分含量/ %	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
BC ₃₀₀	60.04±0.01	4.59±0.01	38.04±0.01	2.11±0.01	7.96±0.01	31.04±0.01	83.69±0.01
BC ₃₅₀	62.52±0.01	4.23±0.01	38.52±0.01	1.45±0.01	8.01±0.02	35.47±0.01	117.25±0.01
BC ₄₀₀	63.66±0.01	4.04±0.01	37.13±0.01	1.31±0.01	8.07±0.02	38.40±0.02	166.91±0.01
BC ₄₅₀	65.13±0.01	3.84±0.01	39.66±0.01	1.28±0.01	8.13±0.01	41.72±0.01	220.25±0.02
BC ₅₀₀	66.43±0.01	3.62±0.01	40.43±0.01	0.98±0.01	8.15±0.01	46.33±0.03	230.52±0.02

2.1.3 生物质炭红外光谱图及表面官能团特征 由不同温度制备的生物质炭(BC₃₀₀, BC₃₅₀, BC₄₀₀, BC₄₅₀, BC₅₀₀)的红外谱图可知,生物质炭表面官能团受热解温度影响较大,随温度的变化,各生物质炭表面官能团的种类产生了显著性变化,随着热解温度的升高,处于波数 3 600~3 200 cm^{-1} 的羟基(-OH)伸缩振动峰减小,含氧官能团羟基结构增加,使生物质炭具有更高的阳离子交换特性,也有利于细胞的黏附和增殖^[27]。BC₄₅₀, BC₅₀₀ 最为明显, BC₄₅₀, BC₅₀₀ 脂肪族 CH₂ 吸收峰(2 960~2 850 cm^{-1})消失,而处于 721~873 cm^{-1} 的芳香族 CH 振动峰则更加明显,这表明生物质炭 BC₄₅₀, BC₅₀₀ 中非极性脂肪族官能团减少,而芳香结构增加;当热解温度高于 450 °C 时,混合生物

质炭 C=O 键较易被热解生成气体或者液体副产物,所以羧基和酮类中 C=O 键(1 600~1 620 cm^{-1})于 450 °C 后显著减少;波数处于 1 385, 1 315 cm^{-1} 的酚羟基的 -OH 伸缩振动和羧基(-COOH)的 C-O 吸收峰,随热解温度的升高而逐渐减弱,直到 450 °C 以后消失。

2.2 不同温度制备的生物质炭对土壤理化性质的影响

2.2.1 生物质炭对土壤基础养分的影响 表 4 为不同温度制备的玉米秸秆和污泥共热解生物质炭在不同添加比例下对土壤养分的影响。同一裂解温度下,土壤中养分含量均随着添加量的增加而增加,添加生物质炭(300 °C)处理的土壤全氮、全磷、有效磷、速效钾和有机碳含量分别比对照增加 10.94%~21.88%,

34.78%~60.87%, 26.70%~138.49%, 42.99%~107.39%, 163.79%~535.52%, 有机碳含量提高幅度最大, 这和生物质炭本身含碳量很高有关。李明等^[28]通过对玉米秸秆炭对红壤性水稻养分影响的研究表明秸秆生物质炭处理的土壤有机碳、有效磷和速效钾含量均有所增加, 提高幅度分别为 26.1%, 20.6% 和 81.8%, 较本研究生物质炭对土壤有机碳、有效磷、速效钾含量提高幅度小。同一添加量的不同裂解温度间, 土壤全氮含量随着温度的升高比对照提高幅度呈下降趋势, 但仍大大提高了盐碱土壤中氮含量。随着温度的升高, 土壤全氮含量分别比对照增加 0.07~0.14, 0.05~0.11, 0.01~0.09, 0.01~0.09, 0.01~0.07 个单位, 裂解温度为 300 ℃ 时, 增加量最

大为 0.14 g/kg。土壤全磷、有效磷、速效钾和有机碳含量随着温度的升高比对照提高幅度由高到低依次为: $BC_{500} > BC_{450} > BC_{400} > BC_{350} > BC_{300}$, 当裂解温度为 500 ℃ 时, 土壤全磷、有效磷、速效钾含量分别比对照提高: 69.57%~91.30%, 34.33%~183.62%, 85.60%~130.31%, 有机碳含量是对照土壤的 3.44~9.98 倍。生物质炭能够产生正、负电荷, 有效吸附盐土中的养分, 降低盐土的淋溶损失, 同时生物炭本身含有植物生长所需的养分, 尤其是对土壤有机碳含量大幅度提高, 改善了土壤的养分环境, 大幅度提高了土壤中养分含量。总的来说, 玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭的添加显著提高了盐碱土壤的养分含量。

表 4 不同生物质炭对土壤养分含量的影响

不同生物质炭处理	总氮含量/ (g · kg ⁻¹)	总磷含量/ (g · kg ⁻¹)	有效磷含量/ (mg · kg ⁻¹)	速效钾含量/ (mg · kg ⁻¹)	有机碳含量/ (g · kg ⁻¹)	
CK	0.64±0.01	0.23±0.01	23.07±0.27	228.17±19.61	5.80±0.51	
BC ₃₀₀	10 g/kg	0.71±0.01	0.31±0.01	29.23±0.11	326.27±25.41	15.30±1.01
	20 g/kg	0.73±0.01	0.36±0.01	31.02±0.23	357.56±31.44	29.59±0.84
	25 g/kg	0.78±0.02	0.37±0.02	55.02±0.51	473.21±31.02	36.86±0.81
BC ₃₅₀	10 g/kg	0.69±0.01	0.33±0.01	29.67±0.08	373.23±27.40	15.96±0.08
	20 g/kg	0.72±0.01	0.37±0.02	33.83±0.17	435.01±35.10	25.93±0.65
	25 g/kg	0.75±0.01	0.39±0.03	57.67±0.23	455.39±53.24	37.91±2.01
BC ₄₀₀	10 g/kg	0.66±0.02	0.34±0.01	37.71±0.06	379.71±17.54	21.76±0.84
	20 g/kg	0.72±0.01	0.38±0.01	49.52±0.21	467.41±9.57	31.92±1.23
	25 g/kg	0.73±0.03	0.39±0.01	58.10±0.65	501.78±33.56	39.91±2.01
BC ₄₅₀	10 g/kg	0.65±0.01	0.36±0.01	34.19±0.14	411.05±21.21	13.97±0.06
	20 g/kg	0.71±0.01	0.37±0.01	39.71±0.11	434.13±19.56	35.91±0.81
	25 g/kg	0.73±0.01	0.41±0.02	64.83±0.41	456.56±23.44	55.86±0.85
BC ₅₀₀	10 g/kg	0.65±0.02	0.39±0.01	30.99±0.21	423.49±37.41	19.95±0.54
	20 g/kg	0.69±0.01	0.43±0.01	53.14±0.53	476.38±13.45	39.93±0.68
	25 g/kg	0.71±0.01	0.44±0.02	65.43±0.45	525.48±37.84	57.86±0.94

注: 数据由 3 组平行试验所得平均值及误差值组成。下同。

2.2.2 生物质炭对盐碱土壤 pH 值的影响 土壤 pH 值可以综合反映土壤其他化学性质, 它与土壤微生物活性、土壤各种酶的活性、有机质的合成和分解、各种物质的转化以及土壤保肥保水的能力等有关^[29]。图 2 为 BC₃₀₀, BC₃₅₀, BC₄₀₀, BC₄₅₀, BC₅₀₀ 生物质炭分别以不同比例(10, 20, 25 g/kg)施加到盐碱土壤中对土壤 pH 值得影响。由图 2 可知, 施加玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭能够降低盐碱土壤 pH 值, 但降低幅度较小, 降低了 0.11~0.40 个单位。添加同一裂解温度制备的生物质炭, 对盐碱土壤 pH 值降低幅度随着添加量的增加而减小, 加入裂解温度为 300 ℃ 的生物质炭后盐碱土壤 pH 值分别降低了 0.40,

0.27, 0.17 个单位, 说明加入生物质炭能够小程度的降低土壤 pH, 但随着生物质炭添加量逐渐增加, 土壤 pH 值降低幅度却呈现减小的趋势。杨丽艳等^[30]研究生物质炭对苏打盐碱土 pH 时, 也得出相似结论, 轻度苏打盐渍土 pH 值随着生物质炭施用量的增加先降后升。这和生物质炭本身呈碱性有关, 随着添加量越来越大, 其对盐碱土的改良效应与自身的碱性效应逐渐抵消^[31]。添加相同量的不同裂解温度制备的玉米秸秆和污泥共热解生物质炭对土壤 pH 值降低幅度大小顺序为: $BC_{300} > BC_{350} > BC_{400} > BC_{450} > BC_{500}$ 。加入生物质炭后能够降低盐碱土壤 pH 值, 这可能是因为生物质炭施入盐碱土壤后生物炭所含有

的 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子逐渐被释放,与土壤中的氢离子交换,氢离子被吸附保持在生物炭表面,降低盐碱土壤 pH 值^[32]。

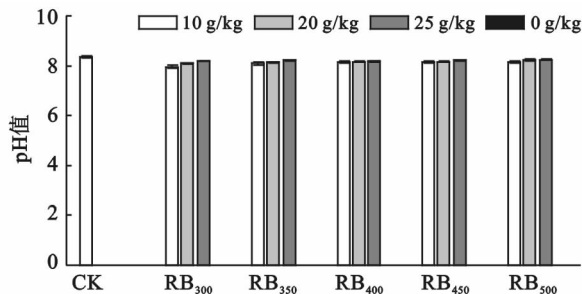


图 2 不同生物质炭添加量对土壤 pH 值的影响

2.2.3 生物质炭对盐碱土壤中溶解性盐含量的影响

土壤水溶性盐是盐碱土的一个重要属性,是限值作物生长的主要障碍因素之一。盐分在土壤中积聚对作物的主要伤害为引起生理性干旱。土壤中可溶性盐浓度高,土水势降低至小于根水势,作物根细胞就会失水以至枯萎死亡^[33]。对不同温度制备的玉米秸秆和污泥共热解生物质炭的各施加量进行分析,如图 4,按照生物炭改变盐碱土壤水溶性盐的效果来看,10,20,25 g/kg 3 种施加量都能降低水溶性盐含量,随着生物质炭施加量的增加,水溶性盐含量降低幅度越大,施加量为 25 g/kg 时,土壤水溶性盐含量下降 4.68~5.06 g/kg,降低量远远大于其他 2 个浓度。这与岳燕等^[34]研究加入不同量生物质炭对盐碱土壤的脱盐效果所得结论相似。施加不同温度制备的生物质炭后土壤中水溶性盐含量与对照 CK 间的差异显著(图 3)。3 种施加量处理的土壤水溶性盐含量随生物质炭制备温度的变化具有相同的趋势。当生物质炭施加量为 10 g/kg 时,土壤水溶性盐含量降低幅度由大到小分别为: BC_{500} (24.91%) > BC_{450} (24.46%) > BC_{400} (21.56%) > BC_{350} (18.30%) > BC_{300} (14.40%)。

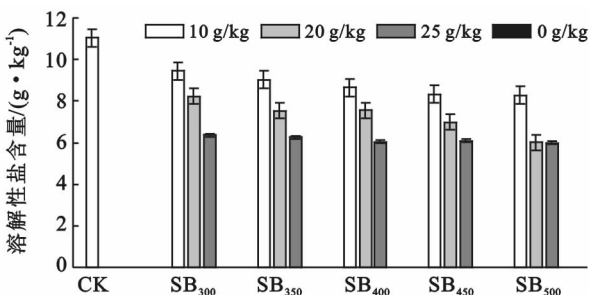


图 3 不同生物质炭添加量对土壤溶解性盐含量的影响

2.2.4 生物质炭对盐碱土壤 CEC 含量的影响 阳离子交换总量是土壤净负电荷的总量,它直接表征了

土壤的肥力和缓冲能力,是进行土壤管理和质量评价以及土壤特征、分类研究的重要指标^[35]。由图 5 可知,加入玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭后大幅度提高了土壤阳离子交换能力。当热解温度为 300℃ 时,土壤阳离子交换量随着生物质炭添加量的增加而增加,当生物质炭添加量分别为 10,20,25 g/kg,阳离子交换量分别提高了 3,6.63 和 9.25 倍(图 4)。与陈红霞等^[36]研究单纯秸秆生物质炭对土壤阳离子交换量提高幅度大。当添加比例为 300 kg/hm² 时,不同裂解温度制备的生物质炭的添加对盐碱土壤阳离子交换量分别提高了:9.25 倍 > 9.00 倍 > 8.25 倍 > 6.50 倍 > 5.25 倍,随着裂解温度的升高,阳离子交换总量提高幅度逐渐降低,但仍远远高于未经任何处理的盐碱土阳离子交换总量值。陈心想等^[37]研究了生物质炭对土壤化学性质的影响,结果表明生物质炭的添加显著增加土壤阳离子交换量,增幅为 1.5%~58.2%,与本研究结果相比,对土壤阳离子交换能力提高幅度较低。

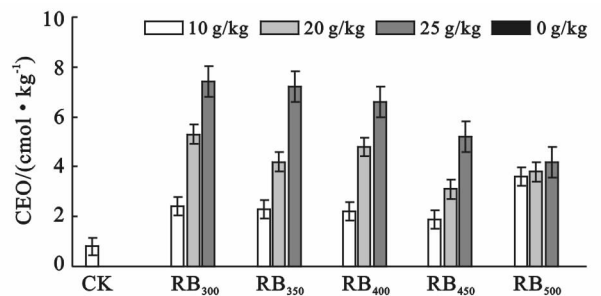


图 4 不同生物质炭添加量对土壤 CEC 的影响

3 结论

(1) 热解温度影响了生物质炭的性状:随着热解温度升高,生物质炭表面官能团的种类和数量产生了显著性的变化,比表面积逐渐增大。热解温度越高,生物质炭 C 含量越高,O,H,N 含量越低。

(2) 添加玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭培养一段时间后,土壤的养分均有不同程度的增加,同一裂解温度下,土壤中养分含量均随着添加量的增加而增加,其中有机碳含量提高幅度最大。同一添加量不同裂解温度间,土壤全氮含量随着温度的升高比对照提高幅度呈下降趋势,但仍大大提高了盐碱土壤中氮含量,而土壤中全磷、有效磷、速效钾、有机碳含量随着温度的升高提高幅度越大。

(3) 施加玉米秸秆和污泥共热解制备的生物质炭能够降低土壤 pH 值,但降低幅度较小,降低了 0.11~0.40 个单位。研究结果表明,3 种施加量都能

起到脱盐的效果,随着生物质炭施加量的增加,水溶性盐含量降低幅度越大。3种施加量处理的土壤水溶性盐含量随生物质炭制备温度的变化具有相同的趋势;加入生物质炭后大幅度提高了土壤阳离子交换能力,添加量越大,阳离子交换量越大。

(4) 本研究充分利用污水处理厂剩余活性污泥富含有机质和氮、磷、钾等植物生长所需的营养元素,具有较强的黏性、持水性等物理性质,对其应用于盐碱土壤的改良。但是污泥含有大量铜、锌、铅、镍等重金属,其重金属毒性及形态影响将在后续文章中报道。

[参 考 文 献]

- [1] 马晨,马履,刘太祥. 盐碱地改良利用技术研究进展[J]. 世界林业研究,2010,23(2):28-32.
- [2] 王海江,石建初,张花玲,等. 不同改良措施下新疆重度盐渍土壤盐分变化与脱盐效果[J]. 农业工程学报,2014,30(22):102-111.
- [3] 张洁,常婷婷,邵孝侯. 暗管排水对大棚土壤次生盐渍化改良及番茄产量的影响[J]. 农业工程学报,2012,28(3):81-86.
- [4] 张密密,陈诚,刘广明. 适宜肥料与改良剂改善盐碱土壤理化特性并提高作物产量[J]. 农业工程学报,2014,30(10):91-95.
- [5] Roberts K G, Gloy B A, Joseph S, et al. Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential[J]. Environ Sci Technol, 2010,44(2):827-833.
- [6] 赵宣,韩霖昌,王欢元,等. 盐渍土改良技术研究进展[J]. 中国农学通报,2016,32(8):113-116.
- [7] 王秀丽,张凤荣,王跃朋,等. 农田水利工程治理天津市土壤盐渍化的效果[J]. 农业工程学报,2013,29(20):82-88.
- [8] Zhao Xu, Wang Jingwei, Xu H J, et al. Effects of crop-straw biochar on crop growth and soil fertility over a wheat/millet rotation in soils of China[J]. Soil Use and Management, 2014,30(3):311-319.
- [9] Wang Yu, Hu Yuting, Zhao Xu, et al. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times[J]. Energy & Fuels, 2013,27(10):5890-5899.
- [10] Cang Long, Zhu Xiangdong, Wang Yu, et al. Pollutant contents in biochar and their potential environmental risks for field application(in Chinese)[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012,28(15):163-167.
- [11] 常蕊. 农作物秸秆综合利用技术[J]. 农业工程,2015,5(2):39-41.
- [12] 孟凡荣,窦森,尹显宝,等. 施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报,2016,35(1):122-128.
- [13] 李明,李忠佩,刘明,等. 不同秸秆生物炭对红壤性水稻土养分及微生物群落结构的影响[J]. 中国农业科学,2015,48(7):1361-1369.
- [14] Bruun S, Yoshida H, Nielsen M P, et al. Estimation of long-term environmental inventory factors associated with land application of sewage sludge[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 126:440-450.
- [15] 柯跃进,胡学玉,易卿,等. 水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响[J]. 环境科学,2014,35(1):93-99.
- [16] 王建俊,王格格,李刚,等. 污泥资源化利用[J]. 当代化工,2015(1):98-100.
- [17] 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.
- [18] 严静娜,覃霞,梁定国,等. 不同热解温度蚕沙生物炭对土壤镉、铅钝化效果研究[J]. 西南农业学报,2015,28(4):1752-1756.
- [19] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000:152-173.
- [20] 张璐,贾丽,陆文龙,等. 不同碳化温度下玉米秸秆生物炭的结构性质及其对氮磷的吸附特性[J]. 吉林大学学报:理学版,2015,53(4):802-808.
- [21] 李力,陆宇超,刘娅,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报,2012(11):2277-2283.
- [22] 武丽君,王朝旭,张峰,等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. 中国环境科学,2016,36(1):74-81.
- [23] 王震宇,刘国成,Monica Xing,等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性[J]. 环境科学,2014(12):4735-4744.
- [24] 黄华,王雅雄,唐景春,等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对萘的吸附性能[J]. 环境科学,2014,35(5):1884-1890.
- [25] 姜秀艳. 污泥基生物炭制备表征及土壤改良应用研究[D]. 黑龙江 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [26] Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage[J]. Bioresource Technology, 2011,102(19):9255-60.
- [27] Agblevor F A, Mante O, Abdoulmoumine N, et al. Production of Stable Biomass Pyrolysis Oils Using Fractional Catalytic Pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(7):4087-4089.
- [28] 李明,李忠佩,刘明,等. 不同秸秆生物炭对红壤性水稻土养分及微生物群落结构的影响[J]. 中国农业科学,2015,48(7):1361-1369.

- [19] Liu Ying, Chen Ling, Zhao Jianfu, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154(2): 298-305.
- [20] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 珠江三角洲典型区域农业土壤中多环芳烃的含量分布特征及其污染来源[J]. *环境科学*, 2007, 28(10): 2350-2354.
- [21] Ping L F, Luo Y M, Zhang H B, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2): 358-367.
- [22] 樊孝俊, 刘忠马, 夏新, 等. 南昌市周边农田土壤中多环芳烃的污染特征及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(6): 109-112.
- [23] Ma Lingling, Chu Shaogang, Cheng Hangxin, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil from outskirts of Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(10): 1355-1363.
- [24] 张天彬, 杨国义, 万洪富. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及来源[J]. *土壤*, 2005, 37(3): 265-271.
- [25] Song Y F, Wilke B M, Song X Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(10): 1859-1868.
- [26] 葛成军, 安琼, 董元华. 南京某地农业土壤中有有机物分布状况研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(3): 323-326.
- [27] 曲健, 宋云横, 苏娜. 沈抚灌区上游土壤中多环芳烃的含量分析[J]. *中国环境监测*, 2006, 22(3): 29-31.
- [28] Nam J J, Song B H, Eom K C, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(10): 1281-1289.
- [29] Wild S R, Jones K C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: Preliminary source inventory and budget [J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88(1): 91-108.
- [30] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1/2): 121-127.
- [31] 周玲莉, 薛南冬, 李发生等. 黄淮平原农田土壤中多环芳烃的分布、风险及来源[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(7): 1250-1256.
- [32] 焦文涛, 吕永龙, 王铁宇等. 化工区土壤中多环芳烃的污染特征及其来源分析[J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1166-1172.

(上接第 98 页)

- [29] 徐慧洁, 杨静慧, 刘艳军. 盐胁迫对野生樱桃幼苗生长的影响及其耐盐性分析[J]. *中国南方果树*, 2014, 43(3): 39-42.
- [30] 杨艳丽. 生物质炭对苏打盐渍土理化性质的影响研究[D]. 辽宁 沈阳: 东北地理与农业生态研究所, 2015.
- [31] Kookana R S. Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 615-620.
- [32] Cao, Xinde. Short-term effects of rice straw biochar on sorption, emission, and transformation of soil NH_4^+ -N [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(12): 9184-9192.
- [33] Graber E R. A humic substances product extracted from biochar reduces *Arabidopsis* root hair density and length under P-sufficient and P-starvation conditions [J]. *Plant and Soil*, 2015, 395(1): 21-30.
- [34] 岳燕, 郭维娜, 林启美, 等. 加入不同量生物质炭盐渍化土壤盐分淋洗的差异与特征[J]. *土壤学报*, 2014, 51(4): 914-919.
- [35] Mazzetto A M, Feigl B J, Cerri C E, et al. Comparing how land use change impacts soil microbial catabolic respiration in Southwestern Amazon [J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2016, 47(1): 63-72.
- [36] 陈红霞, 杜章留, 郭伟, 等. 施用生物炭对华北平原农田土壤容重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响[J]. *应用生态学报*, 2011, 22(11): 2930-2934.
- [37] 陈心想, 何绪生, 耿增超, 等. 生物炭对不同土壤化学性质、小麦和糜子产量的影响[J]. *生态学报*, 2013, 33(20): 6534-6542.