

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024042202

CSTR:32061.14.hjhx.2024042202

周丹丹, 马芷萱, 贺环, 等. 硅对生物炭稳定性及其吸附/降解污染物的影响机制[J]. 环境化学, 2025, 44(9): 3426-3433.

ZHOU Dandan, MA Zhixuan, HE Huan, et al. Mechanisms of silicon effects on biochar stability and its adsorption/degradation of pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (9): 3426-3433.

硅对生物炭稳定性及其吸附/降解污染物的影响机制*

周丹丹^{1,2} 马芷萱^{1,2} 贺 环^{1,2} 李芳芳^{1,2} ** 秦珊珊^{1,2}
豆思娴^{1,2} 陶 欢^{1,2} 杨万鑫^{1,2}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明, 650500)

摘 要 生物炭 (Biochar) 是由生物质限氧热解得到的富碳固态产物, 被广泛应用于固碳和环境修复等领域. 生物炭的矿物组分对其理化性质和环境应用具有重要影响, 因此矿物组分受到越来越多的关注. 硅 (Si) 是生物炭主要矿物组分之一, 广泛来源于常见矿物质和富硅农作物. Si 对生物炭的影响主要包括化学性质 (如元素组成、官能团及酸碱度等) 和物理性质 (如孔隙结构、比表面积等). 原料来源、热解温度等因素亦会影响含 Si 生物炭的碳捕集封存和固持污染物性能. 因此探究 Si 对生物炭特性及其对污染物环境行为的影响机制将有助于全面理解含 Si 生物炭的环境效应. 本文基于内源 Si 和外源 Si 的角度, 综述了 Si 对生物炭的理化性质、稳定性以及污染物吸附/降解的影响机制, 并在此基础上总结了现有的研究局限以及未来有必要进一步研究的科学问题, 以期对含 Si 生物炭的应用提供理论基础.

关键词 硅, 生物炭, 稳定性, 重金属, 有机污染物.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Mechanisms of silicon effects on biochar stability and its adsorption/degradation of pollutants

ZHOU Dandan^{1,2} MA Zhixuan^{1,2} HE Huan^{1,2} LI Fangfang^{1,2} ** QIN Shanshan^{1,2}
DOU Sixian^{1,2} TAO Huan^{1,2} YANG Wanxin^{1,2}

(1. Country Faculty of Environmental Science & Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming, 650500, China; 2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming, 650500, China)

Abstract Biochar is a carbon-rich solid product derived from the oxygen-limited pyrolysis of biomass, which is widely used in carbon sequestration and environmental remediation. The mineral compositions of biochar affect its physicochemical properties and environmental applications, which has aroused increasing concerns. As one of the main mineral components of biochar, silicon (Si) is originated from common minerals and silica-rich crops. Si in biochar may affect the chemical properties (e.g., elemental composition, functional groups, and acidity/alkalinity) and physical properties (e.g., pore structure, specific surface area) of biochar. At the same time, Si-contained biochar may be affected in the performances of carbon capture and sequestration and pollutant

2024 年 4 月 22 日收稿(Received: April 22, 2024).

* 国家自然科学基金青年科学基金 (41703121, 42267028), 云南省基础研究计划项目 (202301AT070472) 和昆明理工大学人才启动项目 (KKS Y201722006) 资助.

Supported by The National Natural Science Foundation of China (41703121, 42267028), Yunnan Fundamental Research Projects (202301AT070472) and Personnel Start-up Fund of Kunming University of Science and Technology (KKS Y201722006).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0871-65920530, E-mail: fangkust@163.com

immobilization by feedstock sources and pyrolysis temperature. Therefore, it is of importance to investigate the effect of Si on the properties of biochar and its impact on the environmental pollutants behavior in order to obtain a comprehensive understanding of the environmental effects of Si-containing biochar. In this review, the effect of endogenous and erogenous Si in biochar on the physicochemical properties and stability, and pollutant adsorption/degradation mechanisms of biochar are summarized, based on which the limitations and the scientific issues that need to be further investigated are anticipated. The review will provide a theoretical basis for the application of Si-contained biochar.

Keywords silicon, biochar, stability, heavy metals, organic pollutant.

生物炭是生物质在限氧或无氧条件下热解(温度 $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$)所得的富碳固体物质;生物炭具有碳含量高、孔隙结构发达、官能团丰富等特点,因此其在调理土壤肥力、固化污染物和碳封存等领域发挥了重要作用^[1-3].生物炭元素组成丰富,除 C、H、O、N 等基本元素外,还存在以钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、硅(Si)等为主的其他矿物组分元素;其中生物炭中的 Si 在固碳、污染物固持及土壤增肥等方面具有良好功效.如 Si 可为生物炭提供物理屏障并降低氧化导致的碳损失^[4];Liu 等^[5]采用 CaSiO_3 和木材共热解制备生物炭并吸附 $\text{Cd}(\text{II})$,其结果表明 CaSiO_3 为生物炭提供了更多的重金属吸附位点,且硅酸盐促进了共沉淀作用,使得生物炭对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除率由 23% 提升至 57%;Wang 等^[6]的研究表明,富硅生物炭可以为贫硅土壤提供溶解性 Si 以提升土壤肥力.本文根据 Si 的不同来源,将生物炭中的 Si 分为内源 Si 和外源 Si.内源 Si 为生物质中的植硅体(即水合无定形二氧化硅)^[7];外源 Si 为与生物质共热解的硅酸盐矿物质.现有研究多集中于生物炭内源 Si 在土壤中的缓释及外源 Si 对生物炭理化性质和环境修复的影响^[5-6],但二者对生物炭性质的影响机制尚缺乏系统研究.

众所周知,生物炭环境效应的持久性取决于其稳定性.然而,生物炭施入环境后不可避免地受生物与非生物老化作用而改变其理化特性,进而抑制或促进其对污染物的固持.有研究表明水稻秸秆生物炭中存在 C1-Si-C2 结构,其中 Si 层夹于两 C 层之间,并对 C 层起到保护作用,可提高生物炭的稳定性^[8-9];亦有研究表明 Si 会降低生物炭的芳香性^[5],可能会削弱其稳定性.因此, Si 对生物炭性质及其吸附与降解污染物的机制有何影响?内源 Si 和外源 Si 的影响机制具有何种差异性?这些问题亟待解决.本文主要阐述总结了 Si 对生物炭理化性质的影响机制,探讨 Si 与生物炭特性及稳定性的关联性,以及 Si 对生物炭吸附/降解污染物的影响机制,这将为科学改性生物炭提供选择依据,有助于全面理解含 Si 生物炭的环境效应.

1 硅对生物炭理化性质的影响(Effect of silicon on the physicochemical properties of biochar)

1.1 元素组成

外源 Si 一般会降低生物炭碳含量^[10-11].如硅酸盐矿物(蒙脱土、高岭石和沙子)与橡树叶、纤维素共热解得到改性生物炭的碳含量低于原始生物炭^[12].这归因于两方面:一是矿物的积累使得碳的相对含量降低;二是硅酸盐氧原子与生物炭表面的无定形碳反应,促进了热解过程中有机质挥发,从而降低生物炭中的碳含量^[11,13].硅酸盐或 SiO_2 为生物炭提供了大量 O,且附着于生物炭表面的 Si 可能以物理屏障或 C-Si 化学键的形式抑制了生物质脱水、解聚和挥发作用,因而生物炭中 H、O 及 N 含量升高^[9,14-15].生物炭中的内源 Si 含量随热解温度升高而增加.如热解温度从 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,水稻秸秆生物炭中总 Si 含量从 4.90% 增至 18.29%,这可能是因为热解过程中部分有机质挥发降解,使得 Si 的相对含量增加所致^[8-9].

1.2 孔隙结构及酸碱度

外源 Si 在共热解过程中通常会附着于生物炭表面及孔隙.Zama 等^[15]利用 K_2SiO_3 与竹子共热解,其所制备的生物炭中 Si 主要集中分布于孔隙结构内部,这可能是因为生物质热解过程中 Si 填充孔隙,降低了生物炭比表面积.亦有研究^[11]表明 Na_2SiO_3 改性使原本表面粗糙的生物炭表面附着了大量硅酸盐颗粒,增加比表面积;微孔($<20\text{ nm}$)体积因硅酸盐填充略有降低;而 Na^+ 在热解过程中催化有机

质生成小分子气体(如 CO 、 CO_2 、 CH_4 等)导致中孔($20\text{ nm}\times 50\text{ nm}$)体积增加,总孔体积无显著变化^[16]. 因富硅水稻秸秆表面具有排列整齐的乳突型硅质(即沉积于植物表皮细胞的硅酸),其所制备的 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 生物炭比表面积和孔体积显著高于贫硅水稻秸秆生物炭^[17]. 这可能是因为内源 Si 具有骨架的支撑作用可避免生物炭结构在高温条件下坍塌^[18-19]. 另有研究采用酸洗($\text{HCl}+\text{HF}$)去除稻草生物炭孔隙中的硅酸盐矿物质后,其比表面积增加^[20],即 Si 可能不利于孔隙结构的生成. 内源 Si 对生物炭孔隙结构的影响差异或与生物质源有关,未来需对不同母源的含 Si 生物炭进行研究,以期实现孔隙结构的定向调控.

Si 对生物炭 pH 的影响取决其种类. 如 SiO_2 为酸性氧化物,与生物质共热解所得生物炭的 pH 往往低于原始生物炭^[14];硅酸盐(如 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 及 CaSiO_3 等)呈碱性,其与生物质共热解过程中,硅酸盐的含硅基团去质子化产生了 OH^- ,从而使得生物炭 pH 升高^[10,15,21]. 在低 pH 条件下,玉米和水稻秸秆生物炭中的 H_3SiO_4 通过消耗质子生成 H_4SiO_4 沉淀,因而生物炭中 Si 具有缓冲环境 pH 作用^[22].

1.3 官能团

Si 通常会影响到生物炭中官能团数量. 如木屑与高岭石/蒙脱土(硅酸盐矿物)共热解所制备生物炭中的含氧官能团数量(如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$)较原始生物炭降低了 $13.8\%\text{--}25.9\%$,而 $\text{C}-\text{Si}$ 含量最高升至 3.82 倍;这可能是热解过程中 Si 与 C 优先形成 $\text{C}-\text{Si}$ 键,从而抑制了碳氧结合^[13]. Si 改性使得生物炭中 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{Si}$ 含量和 $\text{C}=\text{O}$ 的振动强度增加,这归因于 Si 与生物炭中的 $-\text{COOH}$ 相互作用^[11]. Zama 等的研究亦表明 Si 抑制了热解过程中生物质的脱水作用,使得生物炭中 $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ 含量降低^[14-15]. 生物炭中含硅官能团的种类及数量受热解温度和载气的影响. 如 $\text{C}-\text{Si}$ 含量随热解温度升高而增多,这可能是因为高温($>300\text{ }^\circ\text{C}$)使木质素和纤维素结构开裂,促使断裂的碳链和 Si 交联^[8-9,13]. 与 N_2 载气相比, CO_2 能够促进 $-\text{OH}$ 断裂使生物炭中存在更多类似 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的酸性基团,因而在 CO_2 载气中所制备的污泥生物炭含有更多的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ^[23].

1.4 硅形态

生物炭中 Si 形态主要有溶解态 Si、有效态 Si、活性 Si、无定形 Si 以及总 Si^[8]. 外源硅酸盐与生物质共热解经过脱水聚合等一系列变化后,大部分以 SiO_2 的形态附着于生物炭表面^[24];部分硅酸盐与有机质相互作用,生成含有羟基的非晶态有机硅聚合物,即为硅胶^[5,14-15]. 肖欣等^[25]研究了不同温度下水稻秸秆生物炭中内源 Si 形态变化,结果表明有效态 Si 和活性 Si 的含量与热解温度呈正比,而溶解态 Si 含量随温度升高呈现先降后升的趋势. 这是由于热解温度升高导致附着于 Si 层上的 C 层脱水聚合形成紧密结构并对内部 Si 层起到保护作用;热解温度进一步升高使得 C 层开裂促进了溶解态 Si 溶出. 值得注意的是, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 生物炭及灰分中无定形 Si 占总 Si 含量分别为 77.62% 和 14.08% ,而在低中温生物炭($<700\text{ }^\circ\text{C}$)中无定形 Si 高达 100% ;这表明生物质和低中温生物炭中的 Si 主要以无定形为主,热解温度升高使得 Si 晶体化. 由于生物炭制备方法的差异, Linam 等^[26]在高温条件下(600 、 750 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$)制备的稻壳生物炭中并无 SiO_2 晶体,即 Si 的溶出主要归因于高温下生物炭结构的崩塌.

2 硅对生物炭稳定性的影响 (Effect of silicon on the stability of biochar)

2.1 外源硅对生物炭稳定性的影响

外源 Si 对生物炭稳定性的影响机制主要有在 3 方面(表 1): 其一,硅酸盐作为物理屏障保护生物炭结构,阻隔热量传递和化学氧化,阻断生物炭的活性位点并降低其碳损失率(C_{loss}),提升其稳定性^[27]. 如热重(TGA)实验表明 SiO_2 与椰枣废弃物共热解所得复合生物炭在更高温度下开始分解,抗性指数 R_{50} (生物炭和石墨在热氧化过程中失重 50% 时对应的温度比值)升高,即 SiO_2 提升了生物炭的热稳定性;这可能是因为矿物附着于生物炭表面形成致密的物理屏障^[4]. 其二,硅酸盐与生物炭有机质相互作用形成化学键,生成稳定的配合物. 硅酸盐可调节生物炭中 C 排列结构并形成碳硅复合物^[9,28],如 Liu^[27]对蛭石(层状硅酸盐)与稻草共热解形成的生物炭进行表征,研究结果表明改性使得生物炭中官能团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 被 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 取代,在生物炭表面形成更稳定的矿物配合物. Wang^[13]的研究亦表明膨润土和高岭土与木屑共热解会引入大量 $\text{C}-\text{Si}$ 覆盖于生物炭表面活性位点,使生物炭在氧化过程中的碳损失率 C_{loss} 降低 $24.5\%\text{--}44.1\%$. 其三,外源性 Si 会增强或降低生物炭的芳香性.

Rawal 等^[29] 利用硫酸铁-高岭石/膨润土与竹子共热解降低了生物炭的 H/C; ¹³C NMR 检测出了更强的芳香族化合物的信号, 因硅酸盐矿物催化有机物聚合使得生物炭的缩合芳烃浓度增加, 从而增强其稳定性. 然而, 亦有研究表明外源性 Si 会降低生物炭的芳香性. 如 SiO₂ 降低了椰枣废弃物衍生生物炭的 H/C^[4], 这是由于 SiO₂ 降低了纤维素热解产生的左旋葡聚糖丰度, 从而阻断该物质经脱水和异构化形成芳香族有机质的过程, 进而降低生物炭芳香程度^[30-31].

表 1 Si 对生物炭稳定性的影响

Table 1 Effects of Si on the anti-aging properties of biochar						
	生物质 Biomass	改性方法 Modification method	热解温度/℃ Pyrolysis temperature	老化方法 Aging method	性质变化 Change of character	参考文献 Reference
外源 硅	稻草	稻草+蛭石	300、400、500、600、700	TGA、K ₂ Cr ₂ O ₇ 氧化	改性后生物炭H/C降低; 碳保留率提升; 提升了生物炭的芳香性和稳定性.	[27]
	木屑	木屑+膨润土/高岭土	350、550	TGA+DTA、H ₂ O ₂ 氧化	改性后生物炭灰分含量增加; R ₅₀ 得到提升; C _{loss} 降低; 提升了生物炭的稳定性.	[13]
	椰枣树叶	椰枣树叶+SiO ₂	600	TGA	改性后生物炭R ₅₀ 提升, 增强生物炭的热稳定性.	[14]
	竹子	竹子+SiO ₂	700	H ₂ O ₂ 、KMnO ₄ 氧化	改性后生物炭H/C、O/C降低, 芳香性提升; C _{loss} 降低; 提升了生物炭的稳定性.	[35]
内源 硅	稻草	—	300、500、700	H ₂ O ₂ 氧化	随着热解温度上升, BC-C从脂肪族转变为芳香族, 而硅由无定形演化为晶体态, 对碳具有封装保护作用.	[9]
	稻壳、玉米芯、竹子	—	300、400、500、600	H ₂ O ₂ 氧化	随着热解温度上升, 稻壳生物炭灰分含量升高, 在氧化过程中的C _{loss} 最低, 即抗氧化能力增强.	[32]
	稻草、猪粪	脱灰(HCl+HF)	250、350、450、600	TGA、K ₂ Cr ₂ O ₇ 氧化	脱灰后生物炭的R ₅₀ 差异不明显; 但降低了K ₂ Cr ₂ O ₇ 氧化后的碳保留率, 即脱灰削弱了生物炭的抗化学氧化能力.	[20]
	滇池底泥	脱灰(HF)	200	H ₂ O ₂ 、KMnO ₄ 氧化	脱灰生物炭经H ₂ O ₂ 和KMnO ₄ 氧化, C _{loss} 相对原生生物炭增加, 即化学稳定性减弱.	[34]

2.2 内源硅对生物炭稳定性的影响

生物质内源 Si 主要有植硅体和硅酸盐矿物质(表 1). 内源 Si 对生物炭稳定性的影响机制有: 其一, 无定形 Si 晶体化保护碳层. Guo^[9] 利用 H₂O₂ 对富硅稻草生物炭进行氧化处理探究碳硅耦合和抗氧化机制, 其结果表明, 随热解温度的升高, 生物炭中 Si 由非晶体转化为晶体且碳芳香化程度增强, 从而使得低温(<300 ℃)生物炭容易被 H₂O₂ 氧化而高温(>300 ℃)生物炭则难以被氧化. Liao 等^[32] 的实验证明相较于竹子和玉米芯生物炭, 稻壳生物炭经 H₂O₂ 氧化后其 C_{loss} 更低, 这归因于稻壳在热解过程中形成的 C—Si 涂层提升了生物炭的抗氧化性. 其二, 物理屏障. 碳骨架和内源硅酸盐矿物之间的“桥梁”有助于提升生物炭稳定性, 去除内源硅使得碳骨架出现断裂迹象^[33]. Yang 等^[20] 对稻草和猪粪生物炭进行脱灰(HCl+HF)去除了生物炭表面的 Si 等矿物质, 结果显示脱灰后的生物炭经 K₂Cr₂O₇ 氧化后其碳保留率低于原始生物炭, 这即意味 Si 等内源矿物可能会通过形成物理屏障的方式提升生物炭的抗氧化性. 石林等^[34] 利用 H₂O₂ 和 KMnO₄ 对滇池底泥生物炭进行脱矿处理降低了其稳定性, 使其 C_{loss} 增加, 这是因为洗去硅氧化物和硅酸盐使得更多碳暴露于氧化剂之下.

3 硅对生物炭吸附/降解污染物的影响 (Effect of silicon on the adsorption/degradation of pollutants by biochar)

3.1 硅对生物炭吸附重金属的影响机制

含 Si 生物炭吸附重金属的机制有氧化还原、阳离子交换、络合、静电作用等; 其中 Si 对生物炭吸附重金属的影响机制主要有 4 方面(图 1). 其一, 影响生物炭比表面积和孔隙结构^[5, 17]. 如 Na₂SiO₃ 与玉米秸秆共热解所得改性生物炭由于其表面附着了硅酸盐颗粒物, 因此比表面积增大, 为 Cu²⁺提供了更多吸附位点^[24]. 其二, 络合作用^[11, 26, 36]. 硅酸盐可提供含氧官能团与重金属络合, 如硅酸盐片中的 ≡Si—O—基团可与 Cu²⁺紧密结合^[37]; 生物炭中的植硅体与 Pb²⁺反应形成 Pb—O—Si 络合物^[38]; 硅酸盐也可通过提升生物炭芳香性间接促进络合作用, 芳香族化合物可提供 π 电子, 更易与金属阳离子结合, 促进生物炭对重金属离子的吸附^[39]. 其三, 共沉淀作用^[11, 36, 40]. 金属阳离子与硅酸盐阴离子(SiO₃²⁻)相互作用

用生成金属盐沉淀并附着于生物炭表面及内部^[40]. Huang 等^[36]利用水、HCl 和 HCl/HF 对稻壳生物炭进行脱矿后吸附 Cd(Ⅱ), 结果显示去矿后生物炭对 Cd(Ⅱ) 的吸附容量显著降低, 这表明矿物组分在重金属吸附过程中发挥了重要作用; XRD 检测到 700 ℃ 原始生物炭中存在 CdSiO₃ 且 Si 在共沉淀过程中贡献率为 31.45%—37.84%. 其四, 静电作用. 硅酸盐因去质子化而带负电, 可通过静电作用固化重金属阳离子. 宋子腾^[10]采用 Na₂SiO₃ 与玉米秸秆、烟草秸秆等物种农业废弃物共热解, 所得改性生物炭的零电荷点(PZC)降低, 表明生物炭具有更高电负性, 因此对 Pb²⁺ 的吸附量得以提升.

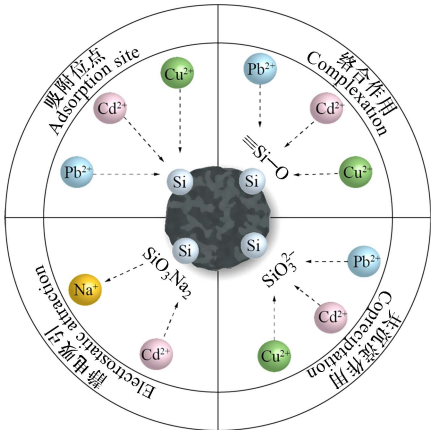


图 1 硅对生物炭吸附重金属的影响机制
Fig.1 Mechanism of silicon effect on heavy metal adsorption by biochar

3.2 硅对生物炭吸附/降解有机污染物的影响机制

含 Si 生物炭降解有机污染物的机制有孔隙填充、氢键作用、 π - π 相互作用、络合作用等; 其中 Si 对生物炭吸附/降解有机污染物的影响机制主要有 3 个方面(图 2). 其一, Si 影响生物炭孔隙结构演化^[28, 41-42]. 如 SiO₂ 的添加促使竹子生物炭的孔径和孔体积增大, 增强了生物炭对四环素的(TC)的吸附容量^[35]; Liu 等^[28]利用纳米 SiO₂ 与稻草共热解, 纳米 SiO₂ 使得生物炭的微孔转化为中孔, 为亚甲蓝提供了更多的吸附位点. 其二, π - π 作用. 硅氧基的电子弧对和有机污染物的芳香结构存在 π - π 作用^[28, 35, 43]. Wang 等^[44]采用碱熔粉煤灰(硅酸盐基工业废弃物)对猪粪和稻草生物炭进行改性, 改性生物炭引入了 Si—O—Si 和 O—Si/Al, 对亚甲蓝的吸附量高于原始生物炭, 表明硅氧基可能与有亚甲蓝的芳香族结构之间发生 π - π 吸附机制, 有助于亚甲蓝的吸附^[45-46]. 其三, 络合作用^[28, 41]. 玉米秸秆和纳米 SiO₂ 共热解所得生物炭在吸附亚甲蓝后, Si—O—C 含量显著增加, 表明 SiO₂ 可能参与了络合过程^[28]; 蒙脱石与花椰菜叶共热解过程中引入的 Si—O—Si 亦为土霉素(OTC)提供了吸附位点^[41].

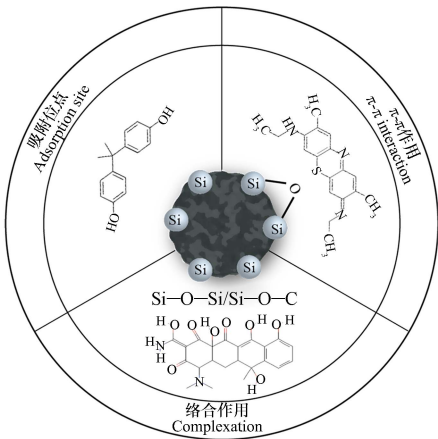


图 2 硅对生物炭吸附/降解有机污染物的影响机制
Fig.2 Mechanism of silicon effect on organic pollution adsorption/degradation by biochar

3.3 影响含硅生物炭吸附/降解污染物的因素

影响含硅生物炭吸附/降解污染物的因素主要有 3 方面. 其一, 热解温度. Si 在升温过程中堵塞孔

隙或避免生物炭出现结构坍塌,进而抑制或促进对污染物的物理吸附^[17,44];然而亦有研究^[36]发现高温(500、700℃)降低了稻壳生物炭中 Si—O—Si 的含量,降低了络合对固化 Cd²⁺的贡献率。其二,生物质源. 生物质有贫硅富硅之分,富硅生物质衍生的生物炭更有利于吸附污染物。谭丹等^[17]的研究表明,相较于低硅秸秆生物炭,高硅秸秆生物炭含有更多 K⁺、Na⁺、Ca²⁺等阳离子,比表面积和 pH 更高,且有更多 Si—O—Si 参与吸附,因此富硅生物炭对 Cd²⁺的吸附量更高。Liu 等^[5]利用 CaSiO₃ 对木屑和稻壳进行改性,结果表明改性稻壳生物炭产生了更多溶解性 Si 并与 Cd 形成共沉淀,而改性木屑生物炭则主要由碳酸盐组分与 Cd 通过螯合或离子交换形成 CdCO₃,前者在重金属解吸过程中体现出了更强的稳定性。其三,pH. 生物炭负电荷基团丰度随 pH 升高而增加,有利于结合阳离子;如 Huang 等^[36]的研究表明,pH 由 2.0 增加到 4.0 时,稻壳生物炭对 Pb²⁺的吸附量显著增加。低 pH 不利于硅酸盐对重金属的吸附;如当 pH<2 时,H⁺与 Cu²⁺存在竞争,难以形成 CuSiO₃,pH 亦会影响吸附质的理化性质,如当 pH>5.7 时,磺胺甲恶唑(SMX)为解离后的离子态;表面带负电的含 Si 生物炭和 SMX 之间存在静电排斥,不利于吸附^[33]。

4 结论(Conclusion)

本文针对不同源 Si 对生物炭理化性质、稳定以及吸附/降解污染物的影响机制进行综述。外源 Si 通常会降低生物炭碳含量和含氧官能团并影响碳的芳构化进程,形成的 C—Si 键可提升生物炭稳定性,引入的硅氧基团、 π 电子以及 SiO₃²⁻亦与污染物形成稳定络合物或沉淀;其中碱性源硅酸盐通过去质子化提升了生物炭 pH,有助于静电吸附重金属;然而 Si 附着在生物炭表面以堵塞生物炭的孔隙,可能不利于物理吸附,但可为其提供抗氧化的物理屏障。内源 Si 构成了生物炭结构骨架的一部分,其孔隙结构较之脱 Si 生物炭更为发达,对污染物的吸附位点也更多;随着热解温度升高,内源 Si 含量增加且由无定形转化为晶体,该晶体为生物炭内部碳层起到保护作用;内源 Si 因去质子化而使生物炭表面带负电,既可吸附重金属阳离子,亦可作为酸性土壤的缓冲剂。

尽管有关 Si 对生物炭稳定性及其吸附/降解污染物的影响机制研究已取得一些重要科学进展,但仍有一些关键问题尚待解决,需开展以下几个方面的研究:

(1)由富 Si 农业废弃物制备的生物炭被认为是具有潜力的硅肥之一,生物炭的碳硅耦合机制与土壤的硅源碳汇具有密切关系。我国作为水稻种植大国,研究含 Si 生物炭对稻田土壤碳硅循环的影响机制有助于提升土壤肥力和碳封存能力。

(2)含 Si 生物炭应用缺乏动态评估。含 Si 生物炭应用于污染环境修复过程中受生物与非生物作用易发生老化现象,从而影响其与污染物间的相互作用机制,其环境效应动态评估不应被忽视。

(3)目前关于含 Si 生物炭对污染物的吸附行为研究主要是针对某种单一的重金属或有机污染物,而自然环境中往往是多种污染物共存,因而需开展多种污染物共存条件下含 Si 生物炭对污染物吸附行为机制研究。

参考文献 (References)

- [1] SWIFT R S. Sequestration of carbon by soil[J]. *Soil Science*, 2001, 166(11): 858-871.
- [2] LEHMANN J. Bio-energy in the black[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007, 5(7): 381-387.
- [3] MARRIS E. Black is the new green[J]. *Nature*, 2006, 442(7103): 624-626.
- [4] MA Z R, ZHENG D M, LIANG B, et al. Effect of vermiculite-modified biochar on carbon sequestration potential, mercury adsorption stability, and economics[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 41: 1687.
- [5] LIU L N, YANG X Z, AHMAD S, et al. Silicon (Si) modification of biochars from different Si-bearing precursors improves cadmium remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141194.
- [6] WANG Y F, XIAO X, CHEN B L. Biochar impacts on soil silicon dissolution kinetics and their interaction mechanisms[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 8040.
- [7] NAWAZ M A, ZAKHARENKO A M, ZEMCHENKO I V, et al. Phytolith formation in plants: From soil to cell[J]. *Plants*, 2019, 8(8): 249.
- [8] XIAO X, CHEN B L, ZHU L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3411-3419.

- [9] GUO J H, CHEN B L. Insights on the molecular mechanism for the recalcitrance of biochars: Interactive effects of carbon and silicon components[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9103-9112.
- [10] 宋子腾. 硅改性生物炭对污染土壤重金属的固定效果和稳定性研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2022.
- SONG Z T. Study on the immobilization effect and stability of silicon-modified biochar on heavy metals in contaminated soil[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2022 (in Chinese).
- [11] CAI T, LIU X L, ZHANG J C, et al. Silicate-modified oiltea camellia shell-derived biochar: A novel and cost-effective sorbent for cadmium removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 281: 125390.
- [12] GAO L H, GOLDFARB J L. Characterization and adsorption applications of composite biochars of clay minerals and biomass[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(32): 44277-44287.
- [13] WANG F, ZHANG R L, DONNE S W, et al. Co-pyrolysis of wood chips and bentonite/Kaolin: Influence of temperatures and minerals on characteristics and carbon sequestration potential of biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 156081.
- [14] AHMAD M, AHMAD M, USMAN A R A, et al. Date palm waste-derived biochar composites with silica and zeolite: Synthesis, characterization and implication for carbon stability and recalcitrant potential[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(4): 1687-1704.
- [15] ZAMA E F, REID B J, SUN G X, et al. Silicon (Si) biochar for the mitigation of arsenic (As) bioaccumulation in spinach (*Spinacia oleracea*) and improvement in the plant growth[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 189: 386-395.
- [16] NAN H Y, ZHAO L, YANG F, et al. Different alkaline minerals interacted with biomass carbon during pyrolysis: Which one improved biochar carbon sequestration?[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 255: 120162.
- [17] 谭丹, 王衡, 梅闯, 等. 高低硅秸秆生物炭的表征及对 Cd^{2+} 的吸附特性与机理 [J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(2): 339-351.
- TAN D, WANG H, MEI C, et al. Characteristics and mechanisms of Cd^{2+} adsorption by high-and low-silicon straw biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(2): 339-351 (in Chinese).
- [18] 龚金龙, 张洪程, 龙厚元, 等. 水稻中硅的营养功能及生理机制的研究进展 [J]. *植物生理学报*, 2012, 48(1): 1-10.
- GONG J L, ZHANG H C, LONG H Y, et al. Progress in research of nutrition functions and physiological mechanisms of silicon in rice[J]. *Plant Physiology Journal*, 2012, 48(1): 1-10 (in Chinese).
- [19] 苏素苗, 杨春雷, 饶雄飞, 等. 硅对植物抗逆性影响的研究进展 [J]. *华中农业大学学报*, 2022, 41(6): 160-168.
- SU S M, YANG C L, RAO X F, et al. Progress on effects of silicon on plant stress resistance[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2022, 41(6): 160-168 (in Chinese).
- [20] YANG Y, SUN K, HAN L F, et al. Effect of minerals on the stability of biochar[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 310-317.
- [21] JING F Q, SUN Y Q, LIU Y Y, et al. Interactions between biochar and clay minerals in changing biochar carbon stability[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 809: 151124.
- [22] SHI R Y, HONG Z N, LI J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic ultisol by crop residue-derived biochars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(37): 8111-8119.
- [23] AKTAR S, HOSSAIN M A, RATHNAYAKE N, et al. Effects of temperature and carrier gas on physico-chemical properties of biochar derived from biosolids[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 164: 105542.
- [24] LIU J, CHENG W Y, YANG X Y, et al. Modification of biochar with silicon by one-step sintering and understanding of adsorption mechanism on copper ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135252.
- [25] 肖欣. 生物炭的多级结构特征、构效关系及其吸附作用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- XIAO X. The study of biochar multi-level structures, structure-application relationships and sorption behaviors[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018 (in Chinese).
- [26] LINAM F, McCOACH K, LIMMER M A, et al. Contrasting effects of rice husk pyrolysis temperature on silicon dissolution and retention of cadmium (Cd) and dimethylarsinic acid (DMA)[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765: 144428.
- [27] LIU Y X, GAO C X, WANG Y Y, et al. Vermiculite modification increases carbon retention and stability of rice straw biochar at different carbonization temperatures[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254: 120111.
- [28] LIU J, LIN Q J, GAO J D, et al. Adsorption properties and mechanisms of methylene blue and tetracycline by nano-silica biochar composites activated by KOH[J]. *Chemosphere*, 2023, 337: 139395.
- [29] RAWAL A, JOSEPH S D, HOOK J M, et al. Mineral-biochar composites: Molecular structure and porosity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7706-7714.
- [30] CHOI S S, KIM M C, KIM Y K. Influence of silica on formation of levoglucosan from carbohydrates by pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 90(1): 56-62.
- [31] STEFANIDIS S D, KALOGIANNIS K G, ILIOPOULOU E F, et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105: 143-150.
- [32] LIAO W, ZHANG X, KE S J, et al. The influence of biomass species and pyrolysis temperature on carbon-retention ability and heavy metal adsorption property during biochar aging[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 240: 107580.

- [33] ZHAO J, ZHOU D D, ZHANG J, et al. The contrasting role of minerals in biochars in bisphenol A and sulfamethoxazole sorption[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128490.
- [34] 石林, 陈静文, 李浩, 等. 滇池沉积物生物炭的热稳定性及化学稳定性特征 [J]. *环境化学*, 2018, 37(11): 2515-2521.
SHI L, CHEN J W, LI H, et al. Thermal and chemical stability of biochars derived from sediment in Dianchi Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(11): 2515-2521 (in Chinese).
- [35] ZHAO Z D, NIE T T, ZHOU W J. Enhanced biochar stabilities and adsorption properties for tetracycline by synthesizing silica-composited biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113015.
- [36] HUANG F, GAO L Y, WU R R, et al. Qualitative and quantitative characterization of adsorption mechanisms for Cd²⁺ by silicon-rich biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731: 139163.
- [37] MOKHTAR A, MEDJHOUDA Z A K, DJELAD A, et al. Structure and intercalation behavior of copper II on the layered sodium silicate magadiite material[J]. *Chemical Papers*, 2018, 72(1): 39-50.
- [38] LI J H, ZHENG L R, WANG S L, et al. Sorption mechanisms of lead on silicon-rich biochar in aqueous solution: Spectroscopic investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 572-582.
- [39] YANG Y Q, CUI M H, REN Y G, et al. Towards understanding the mechanism of heavy metals immobilization in biochar derived from co-pyrolysis of sawdust and sewage sludge[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(4): 489-496.
- [40] LIU B X, ZHANG Z H, GUAN D X, et al. Qualitative and quantitative analysis for Cd²⁺ removal mechanisms by biochar composites from co-pyrolysis of corn straw and fly ash[J]. *Chemosphere*, 2023, 330: 138701.
- [41] LIANG G W, WANG Z W, YANG X, et al. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution using magnetic montmorillonite-biochar composite prepared by one step pyrolysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133800.
- [42] 张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 等. 去灰分对生物炭理化性质及芳香族污染物吸附的影响 [J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3161-3170.
ZHANG M, LYU Y B, ZHU Y T, et al. Impact of deashing treatment on biochar physicochemical properties and sorption mechanisms of aromatic pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11): 3161-3170 (in Chinese).
- [43] KHRAISHEH M A M, AL-GHOUTI M A, ALLEN S J, et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite[J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 922-932.
- [44] WANG K F, PENG N, SUN J T, et al. Synthesis of silica-composited biochars from alkali-fused fly ash and agricultural wastes for enhanced adsorption of methylene blue[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 729: 139055.
- [45] FAN S S, WANG Y, WANG Z, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 601-611.
- [46] ZHU Y, YI B J, YUAN Q X, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by cattle manure-derived low temperature biochar[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(36): 19917-19929.