

改性多孔材料修复重金属污染土壤应用研究

李燕^{1,2,3,4,5*}, 卢楠^{2,3,4,5}, 孟婷婷^{2,3,4,5}

¹陕西省土地整治重点实验室, 陕西 西安

²陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

³陕西省土地工程建设集团陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

⁴自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁵自然资源部土地工程技术创新中心, 陕西 西安

收稿日期: 2023年2月15日; 录用日期: 2023年3月15日; 发布日期: 2023年3月24日

摘要

改性多孔材料因其高性价比与优良的孔隙结构和比表面积等性质, 被广泛应用于重金属污染土壤修复领域。综述了改性多孔材料修复单一及复合重金属污染土壤特性, 分析了材料性质、施用量和土壤环境等因素对其修复效率的影响。从改性多孔材料物理吸附、静电作用、表面配位、离子交换、氧化还原和沉淀作用方面介绍了改性多孔材料钝化重金属的可能机制。提出了改性多孔材料在制备与应用过程中可能存在的不良影响及待解决的问题。以期改性多孔材料在土壤修复领域的应用推广提供有益参考。

关键词

改性多孔材料, 重金属, 土壤修复

Study on Application of Modified Porous Materials in Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil

Yan Li^{1,2,3,4,5*}, Nan Lu^{2,3,4,5}, Tingting Meng^{2,3,4,5}

¹Shaanxi Key Laboratory of Land Consolidation, Xi'an Shaanxi

²Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Shaanxi Engineering Research Center of Land Consolidation, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group, Xi'an Shaanxi

⁴Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁵Land Engineering Technology Innovation Center, Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

*通讯作者。

Abstract

Modified porous materials have been widely used in heavy metal contaminated soil remediation because of their high cost performance and excellent pore structure and surface area. The properties of modified porous materials for the remediation of single and composite heavy metal contaminated soil were reviewed, and the effects of material properties, application amount and soil environment on the remediation efficiency were analyzed. The possible mechanism of passivation of heavy metals by modified porous materials was introduced in terms of physical adsorption, electrostatic interaction, surface coordination, ion exchange, REDOX and precipitation. The possible adverse effects and problems to be solved in the process of preparation and application of modified porous materials were put forward, in order to provide useful reference for the application of modified porous materials in the field of soil remediation.

Keywords

Modified Porous Materials, Heavy Metals, Soil Remediation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳基多孔材料是含碳生物质在相对低温、有限氧或无氧环境下热解产生的材料，具有比表面积大、含氧官能团丰富、孔隙结构发达、导电性良好等特点。被广泛应用于土壤性质改良、重金属等污染物修复领域[1]。同时，多孔材料也存在表面官能团种类少、粒径大、力学性能较差等不足之处，使其对环境中重金属的吸附钝化效率不够理想。因此，研究者们改性优化多孔材料性能，提高其对重金属的钝化效果。例如，由铁基化合物或混合物和多孔材料制备的铁改性多孔材料，具有比表面积大、机械性能强、能提供铁离子、官能团丰富等优点使得其对重金属表现出优异的吸附和固定能力[2]。改性多孔材料在有效降低对土壤微生物毒性的同时，兼具组分材料的优异特性，在重金属的固定化方面发挥出了两者的协同性能。本文在已有的生物质炭材料的制备及其在土壤重金属污染修复领域的应用为基础，介绍了改性多孔材料对重金属污染土壤的修复特性、修复机理、潜在风险等，并对未来研究方向和重点进行了展望，以为改性多孔材料研发及土壤重金属修复技术发展提供有益参考。

2. 改性多孔材料对重金属污染土壤修复

2.1. 对重金属污染土壤的修复作用

改性多孔材料通过络合、螯合、静电吸附等促进重金属离子发生氢氧化物、磷酸盐或碳酸盐沉淀反应，以降低重金属在土壤中生物利用度和浸出性，从而降低生物有效性[3]。同时多孔材料施入土壤能够限制其收缩，对土壤阳离子交换量(CEC)、电导率(EC)、pH值和有机质(OM)含量等理化性质不同程度的影响，间接促进重金属在土壤中的稳定钝化。通过次改性、矿物改性、酸碱改性等技术对多孔材料进行改性修饰，优化器孔隙结构、比表面积、表面官能团、pH等，以提高对重金属的修复效率。例如利用过

氧化氢改性木质多孔材料可使其表面羟基和羧基等显著增加 2 倍。同样, 采用 FeCl_3 + 改性多孔材料可使其孔隙结构大幅改善, 并显著提高对重金属铬的吸附量。

在实际生产及自然环境中, 土壤重金属污染呈复杂和多样化, 通常会以多金属复合污染的形式存在。潘亚男等[4]研究了铁改性多孔材料(凤眼莲)对复合污染土壤中砷、汞、镉的固定化, 结果表明, 铁改性多孔材料的加入降低了土壤砷、汞、镉可交换态和碳酸盐结合态的含量, 修复机制可能涉及表面吸附、配位基交换作用、表面官能团络合作用等。Pan 等人[5]研究发现铁改性多孔材料可以有效降低 pH 值, 增加土壤团聚体的正电荷, 促进对 As 的静电吸附作用, 同时材料的 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 等官能团可以 As 离子形成稳定的络合物。同时, 由铁改性多孔材料产生的铁氧化物可通过共沉淀作用固定土壤砷, 所以多孔材料经铁改性后固砷能力得到了提高。

受当前原材料自身性质、制备工艺、改性技术、使用量及其效率等因素影响, 改性多孔材料对复合重金属污染土壤的修复效率尚不一致, 在自然条件下多种重金属并存的复合污染土壤修复的作用机制、修复效率、长期稳定性及潜在的环境风险尚待进一步研究探讨[6]。

2.2. 对重金属污染土壤修复的影响因素

通过物理、化学以及微生物等方法对多孔材料进行改性修饰, 优化材料的理化性质, 以提升其对重金属的修复效率。改性多孔材料对重金属污染土壤修复效率不仅与材料自身性质与改性修饰方法有关, 还与材料的施用量、作用时间和土壤的理化性质、污染特性等因素有密切关系。如表 1 所示, 制备原材料自身的理化性质与制备过程中的温度、持续时间等参数直接影响多孔材料的结构组成和修复潜力。其次, 不同的改性修饰方法对材料进行不同方向的改性, 使其比表面积、阳离子交换量等性质发生明显变化, 显著提高其对固定重金属的稳定化钝化作用, 从而提升材料在重金属修复领域的应用潜力和价值。

Table 1. Influencing factors of modified porous materials to repair heavy metal contaminated soil

表 1. 改性多孔材料修复重金属污染土壤影响因素

影响因素	特性	引用文献
材料性质	原材料 材料对重金属的固化钝化效率受其原材料自身理化性质的影响	[7]
	制备工艺 材料制备时的热解温度、反应时间等因素直接影响多孔材料的比表面积、孔径、官能团等理化性质	[8] [9]
材料改性	不同的改性试剂、工艺方法直接影响材料性质, 主要包括物理、化学、微生物改性方法	[6] [10]
材料施用	施用量 施用量直接影响材料的修复效率与修复成本, 不合理的施用也会对土壤质量、微生态造成负面影响	[1] [11]
	作用时间 材料对土壤重金属的修复效果随作用时间变化, 重金属形态分布也随之变化	[12]
土壤性质	pH 值 pH 是影响材料修复效果的重要因素之一, 且不同的原材料、改性方法及重金属类型影响程度及机理不同	[13]
	有机质 施加改性多孔材料将直接影响土壤有机质含量	[14]
	阳离子交换量 CEC 是影响重金属赋存形态及其生物有效性的重要因素之一, 同时材料的施加也影响土壤 CEC	[6] [15]

3. 改性多孔材料修复重金属污染土壤机制

重金属在土壤环境中的形态赋存及其迁移变化与土壤环境和改性多孔材料的官能团、电荷分布、元素

组成及含量等相关。如表 2 所示, 在改性多孔材料对重金属的修复机制主要有物理吸附、静电引力、表面配位、离子交换、氧化还原和沉淀作用等。土壤总重金属与官能团键配位, 并且金属和矿物质等诱导共沉淀、离子交换、静电引力等作用下, 使得重金属向稳定形态迁移转化[16]。在范德华力的作用下, 提高比表面积能显著提高改性多孔材料对重金属的物理吸附作用显著。此外, 研究表明, 改性多孔材料固定土壤 As/Cd 的非共价键相互作用主要包括表面配位、氧化还原、(共)沉淀作用、阴阳离子交换和静电引力等[17]。

Table 2. Action mechanism of modified porous materials to repair heavy metal

表 2. 改性多孔材料修复重金属的作用机制

修复机制	作用特性	引用文献
物理吸附	通过材料表面的弱静电引力和范德华力将金属离子吸附于材料表面, 吸附能力主要由材料的孔隙结构和比表面积决定	[18]
静电引力	源于其表面官能团质子化和去质子化的过程, 且环境酸碱性不同, 其对不同带电离子的吸附/排斥作用不同。静电引力主要受环境 pH 影响, 且对镉砷等复合重金属不能协同吸附	[19]
表面配位	改性生物炭的表面官能团与金属配位结合, 增强其吸附固定能力, 主要包括内球配位和外球配位	[20]
离子交换	材料上同类带电离子置换吸附点, 如金属改性多孔材料修复砷隔污染土壤主要通过离子交换	[21] [22]
氧化还原	多孔材料以电子供体或受体促使重金属发生氧化还原作用, 并降低运移活动和生物有效性。如氧化还原反应是铁锰等改性多孔材料修复 As 的重要机制	[23] [24]
沉淀作用	材料及其所带离子与重金属发生化学反应而生成更稳定的形态抑制其迁移和转化, 直接降低其生物可利用性, 从而达到稳定钝化的目的	[25] [26]

4. 多孔材料改性及应用风险

改性多孔材料施入土壤后显著影响土壤理化性质、重金属等污染物的赋存分布及其生物有效性, 在重金属污染土壤修复领域具有很大的应用潜力。同时, 多孔材料改性时加入金属、微生物试剂等物质后在土壤中的长期稳定性尚未完全明确。首先, 改性多孔材料的孔隙结构和表面化学性质对其在化学作用下的性能尚待进一步研究。其次, 改性多孔材料在制备和优化修饰过程中产生颗粒物等污染物, 进而影响作业场所人员身体健康。此外, 改性多孔材料在土壤环境发生物理、化学和生物等老化过程, 使其对重金属的钝化作用的稳定性及可能对环境造成的不利影响值得深入研究考虑。为了节约成本、加强改性多孔材料资源化利用, 在其吸附污染物后常利用酸性和碱性试剂、有机溶剂等进行脱附处理, 但不合理的脱附处理在降低材料性能的同时, 易造成二次污染[27]。

5. 结语

改性后的生物炭比表面积增大、孔容体积和官能团数量增多, 吸附效果明显改善, 因此在水中污染物的去除、土壤修复及改良等方面具有广泛的应用前景。目前众多类型的改性多孔材料不仅应用于重金属污染土壤修复领域, 对于土壤农药、抗生素等新兴污染物的降解治理也有研究, 更广泛的对于污染水体的治理也有众多应用研究。但材料的制备及其应用研究以短期理论研究为主, 且研究成果多限于单种污染物修复治理的实验室阶段, 尚未进行多种污染物复合污染或中试与大田试验, 也未进行大规模工程应用。此外, 对于不同改性多孔材料在环境介质中的安全稳定性及其对污染物修复效果的长期效果尚需进一步研究。

基金项目

中央高校(长安大学)基本科研业务费专项资金, 陕西省土地整治重点实验室开放基金资助(300102352504); 陕西省科协企业创新争先青年人才托举计划项目(2021-1-2, 2020-4-1); 陕西地建-西安交大土地工程与人居环境技术创新中心开放基金资助项目(2021WHZ0094)。

参考文献

- [1] 宋佩佩, 马文静, 王军, 等. 铁改性生物炭的制备及其在重金属污染土壤修复技术中的应用进展[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 4018-4036.
- [2] Wan, X.M., Li, C.Y. and Parikh, S.J. (2020) Simultaneous Removal of Arsenic, Cadmium, and Lead from Soil by Iron-Modified Magnetic Biochar. *Environmental Pollution*, **261**, Article ID: 114157. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114157>
- [3] Li, Q.N., Liang, W.Y., Liu, F., et al. (2022) Simultaneous Immobilization of Arsenic, Lead and Cadmium by Magnesium-Aluminum Modified Biochar in Mining Soil. *Journal of Environmental Management*, **310**, Article ID: 114792. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114792>
- [4] 潘亚男, 陈灿, 王欣, 等. 凤眼莲源多孔材料对土壤 As、Hg、Cd 溶出特性与化学形态的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2342-2350.
- [5] Pan, H., Yang, X., Chen, H.B., et al. (2021) Pristine and Iron-Engineered Animal and Plant-Derived Biochars Enhanced Bacterial Abundance and Immobilized Arsenic and Lead in a Contaminated Soil. *Science of the Total Environment*, **763**, Article ID: 144218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144218>
- [6] 马啸, 潘雨珂, 杨杰, 等. 生物炭改性及其应用研究进展[J]. 化工环保, 2022, 42(4): 386-393.
- [7] Wang, Y.M., Wang, S.W., Wang, C.Q., et al. (2020) Simultaneous Immobilization of Soil Cd(II) and As(V) by Fe-Modified Biochar. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **17**, 827. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030827>
- [8] Zhao, L., Cao, X.D., Masek, O., et al. (2013) Heterogeneity of Biochar Properties as a Function of Feed Stock Sources and Production Temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, **256**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>
- [9] 王向前, 胡学玉, 陈窈君, 等. 生物炭及改性生物炭对水环境中重金属的吸附固定作用[J]. 环境工程, 2016, 34(12): 32-37.
- [10] Qiao, J.T., Liu, T.X., Wang, X.Q., et al. (2018) Simultaneous Alleviation of Cadmium and Arsenic Accumulation in Rice by Applying Zero-Valent Iron and Biochar to Contaminated Paddy Soils. *Chemosphere*, **195**, 260-271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.081>
- [11] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制[J]. 环境科学, 2020, 41(7): 3315-3325.
- [12] Mandal, S., Pu, S.Y., Wang, X.K., et al. (2020) Hierarchical Porous Structured Polysulfide Supported nZVI/Biochar and Efficient Immobilization of Selenium in the Soil. *Science of the Total Environment*, **708**, Article ID: 134831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134831>
- [13] 熊静, 郭丽莉, 李书鹏, 等. 镉污染土壤钝化剂配方优化及效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1909-1918.
- [14] KashifIrshad, M., Chen, C., Noman, A., et al. (2020) Goethite-Modified Biochar Restricts the Mobility and Transfer of Cadmium in Soil-Rice System. *Chemosphere*, **242**, Article ID: 125152. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125152>
- [15] 范贝贝, 赵磊, 刘建军, 等. 金属氧化物改性生物炭对镉污染土壤菠菜生长和镉积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1261-1270.
- [16] 吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅. 改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展[J/OL]. 环境科学: 1-20. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202207032>, 2022-10-25.
- [17] Gong, H.B., Zhao, L., Rui, X., et al. (2022) A Review of Pristine and Modified Biochar Immobilizing Typical Heavy Metals in Soil: Applications and Challenges. *Journal of Hazardous Materials*, **432**, Article ID: 128668. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128668>
- [18] Da Silva Medeiros, D.C.C., et al. (2021) Pristine and Engineered Biochar for the Removal of Contaminants Co-Existing in Several Types of Industrial Wastewaters: A Critical Review. *Science of the Total Environment*, **809**,

Article ID: 151120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151120>

- [19] Fang, J., Gao, B., Zimmerman, A.R., *et al.* (2016) Physically (CO₂) Activated Hydrochars from Hickory and Peanut Hull: Preparation, Characterization, and Sorption of Methylene Blue, Lead, Copper, and Cadmium. *RSC Advances*, **6**, 24906-24911. <https://doi.org/10.1039/C6RA01644H>
- [20] Pincus, L.N., Rudel, H.E., Petrovic, P.V., *et al.* (2020) Exploring the Mechanisms of Selectivity for Environmentally Significant Oxo-Anion Removal during Water Treatment: A Review of Common Competing Oxo-Anion Sand Tools for Quantifying Selective Adsorption. *Environmental Science & Technology*, **54**, 9769-9790. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01666>
- [21] 毛欣宇, 翟森茂, 姜小三, 等. 不同改性生物炭对农田土壤理化性质及铅、镉钝化的影响机制研究[J/OL]. 环境工程: 1-14. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20220803.2033.020.html>, 2023-03-20.
- [22] Wang, S.S., Gao, B. and Li, Y.C. (2016) Enhanced Arsenic Removal by Biochar Modified with Nickel (Ni) and Manganese (Mn) Oxyhydroxides. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **37**, 361-365. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.048>
- [23] Lyu, P., Li, L.F., Huang, X.Y., *et al.* (2022) Pre-Magnetic Bamboo Biochar Cross-Linked Ca-Mg-Al Layered Double-Hydroxide Composite: High-Efficiency Removal of As(III) and Cd(II) from Aqueous Solutions and Insight into the Mechanism of Simultaneous Purification. *Science of the Total Environment*, **823**, Article ID: 153743. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153743>
- [24] Kurian, M. (2020) Cerium Oxide Based Materials for Water Treatment—A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 104439. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104439>
- [25] Yang, D., Yang, S.Y., Yuan, H.H., *et al.* (2021) Co-Benefits of Biochar-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron in Simultaneously Stabilizing Soil Heavy Metals and Reducing their Bioaccessibility. *Journal of Hazardous Materials*, **418**, Article ID: 126292. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126292>
- [26] Qian, L.B., Zhang, W.Y., Yan, J.C., *et al.* (2017) Nanoscale Zero-Valent Iron Supported by Biochars Produced at Different Temperatures: Synthesis Mechanism and Effect on Cr(VI) Removal. *Environmental Pollution*, **223**, 153-160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.077>
- [27] Jiang, S.Y., Yan, L.L., Wang, R.K., *et al.* (2022) Recyclable Nitrogen-Doped Biochar via Low-Temperature Pyrolysis for Enhanced Lead(II) Removal. *Chemosphere*, **286**, Article ID: 131666. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131666>