

改性生物炭土壤钝化试验研究

成岳¹, 袁峰平², 吴辉勇^{1,3}, 从军军¹, 朱海杰¹, 贡姝雯¹

¹景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇

²景德镇学院生物与环境工程学院, 江西 景德镇

³上饶师范学院化学与环境科学学院, 江西 上饶

收稿日期: 2023年1月16日; 录用日期: 2023年2月13日; 发布日期: 2023年2月22日

摘要

秸秆作为基体原料, 具有来源广零成本和避免其焚烧引起大气污染等优点。制备出改性后的钝化材料PFBC和KFBC, 采用SEM-EDS、FTIR、XRD测试手段, 对钝化材料样品的化学成分、形貌特征进行表征分析, 并证明零价铁负载在改性材料。钝化预实验和土壤钝化实验结果表明, 改性材料PFBC和KFBC较比于BC的钝化效果显著提高, 其中KFBC钝化效果最佳。土壤钝化实验中, 在钝化时间40天时, KFBC改性材料高投入量时钝化后土壤浸出上清液中砷、铬含量低于5 mg/kg。以实验结果为基础推测出钝化材料的反应机理: BC为吸附沉淀等作用; PFBC为氧化-还原和离子交换等作用; KFBC为氧化-还原和表面沉淀等作用。

关键词

生物炭, 改性钝化材料, 重金属污染, 土壤钝化

Experimental Study on Soil Passivation of Modified Biochar

Yue Cheng¹, Fengping Yuan², Huiyong Wu^{1,3}, Junjun Cong¹, Haijie Zhu¹, Shuwen Gong¹

¹School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen Jiangxi

²School of Biological and Environmental Engineering, Jingdezhen University, Jingdezhen Jiangxi

³School of Chemistry and Environmental Sciences, Shangrao Normal University, Shangrao Jiangxi

Received: Jan. 16th, 2023; accepted: Feb. 13th, 2023; published: Feb. 22nd, 2023

Abstract

As a substrate raw material, straw has the advantages of zero cost from the source and avoiding air pollution caused by its incineration. The modified passivated materials PFBC and KFBC were pre-

pared, and the chemical composition and morphological characteristics of the passivated material samples were characterized and analyzed by SEM-EDS, FTIR, XRD test methods, and the zero-valent iron load was proved in the modified materials. The passivation pre-experiment and soil passivation experiment showed that the passivation effect of PFBC and KFBC of the modified materials was significantly improved compared with BC, and the passivation effect of KFBC was the best. In the soil passivation experiment, at the passivation time of 40 days, the arsenic and chromium content in the supernatant leached from the soil after passivation of KFBC modified materials was less than 5 mg/kg. Based on the experimental results, the reaction mechanism of the passivated material is inferred: BC is the role of adsorption precipitation, and so on; PFBC is for oxidation-reduction and ion exchange and other functions; KFBC is responsible for oxidation-reduction and surface precipitation.

Keywords

Biochar, Modified Passivation Materials, Heavy Metal Pollution, Soil Passivation

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

工业和农业的迅速发展，同时给环境带来了严重的破坏。存在不少无良企业，为减少企业成本而偷排放污水，排放的污水存在大量的重金属。粮食的高产离不开化肥和农药的使用，在此过程中化肥和农药的过度使用也成为了常态，也将引起水体污染。水体的污染亦导致土壤的破坏和污染，我国的土壤污染问题日益严重，其主要表现为重金属超标。自然界的重金属通过各种途径进入生物体内，以砷、铬为例：当砷在动物富集过量将会导致心脾肾肺大脑等造成损伤，也会对染色体 DNA 等造成损伤，从而导致机体的变异增加患癌症的风险，作为“三致”毒物，砷早早地就被美国环境保护署称作五大毒物之一，并被定为“已知的人类致癌物质”级别。同时，砷也会对植物的生长有着许多的影响，微量的砷可以促进植物的生长，是植物生长不可或缺的一部分，但如果超出某一阈值，甚至是高浓度的砷会对植物产生不可逆的损伤，会干扰植物的光合作用和呼吸作用，直接影响植物的繁殖能力。铬被广泛应用于冶金、化学、材料等多种领域，目前国内的资源回收利用效率不成熟，极易出现铬金属污染问题。三价铬基本无毒，六价铬的毒性较大，六价铬进入体会对人体的细胞产生损害，通过呼吸道时刺激鼻黏膜等，严重的还会对肺产生不可逆的损伤，更严重者会直接死亡。越来越多的科研人员着手于土壤的治理，李海燕[1]等人在自制纳米 TiO₂ 改性的基础上复合活性炭运用于砷污染土壤的治理，结果表明了改性纳米 TiO₂ 可以使土壤中的砷由活性态转变为惰性状态，有效控制了土壤中砷的迁移；Matzen S L [2]等人发现蜈蚣草对于砷有超高的累积性，在被砷污染的土壤中，蜈蚣草的种植可以有效减少土壤中砷含量；Qi Zhou [3]等人利用赤泥改性生物炭修复砷污染土壤，实验研究发现，赤泥改性生物炭是 NaHCO₃ 提取态砷的浓度降低了 27%，相较于单独生物炭的使用，处理效能大大提高。任静[4]等人在沙漠土中利用生物炭钝化铬，实验结果表明 600℃制备出的生物炭能有效减少土壤中的铬含量，使得玉米植株产量明显增加；北京化工大学的冯晨昱[5]利用生物炭负载赤铁矿和光伏希瓦氏菌处理铬污染土壤，结果表明在初始污染为 1000 mg/kg 的铬污染土壤经过复合材料的处理后，六价铬的量降低至 17.4 mg/kg，还原率达到了 98.26%，实现了对铬污染土壤的高效还原。

本研究选择秸秆作为原料，该原料来源广，零成本，还解决了秸秆焚烧带来的大气污染问题。在无氧条件下，高温热解秸秆制备生物炭(BC)，在此材料基础上进行改性制备磷酸改性铁基生物炭(PFBC)和

氢氧化钾改性铁基生物炭(KFBC)。改性后的材料具有更大的比表面积,通过钝化预实验和土壤的钝化实验,证明改性材料较比 BC 钝化效果显著提高。土壤的钝化实验中, KFBC 钝化效果最佳,在钝化时间 40 天时, KFBC 改性材料高投入量时钝化后土壤浸出上清液中砷、铬含量低于 5 mg/kg。KFBC 原料来源广、制备成本低、环境友好、钝化效率高等优点,为其在将来的推广应用提供了先决条件。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

景德镇陶瓷大学(117°31'24"E, 29°33'00"N) 0~50 cm 表层土壤; 秸秆粉(400℃热解); 磷酸[H₃(PO₄)₂, 分析纯]; 氢氧化钾[KOH, 分析纯]; 还原性铁粉[Fe, 分析纯]; 重铬酸钾[K₂Cr₂O₇, 分析纯]; 氢氧化钠[NaOH, 分析纯]; 硫酸[H₂SO₄, 分析纯], 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三氧化二砷[As₂O₃, 分析纯], 国药集团化学试剂; 氧化锆球[ZrO₂, 分析纯], 萍乡锐孚平衡环保新材料有限公司; 超纯水, 实验室自制。

冷场发射扫描电子显微镜(JSM-6700F, 日本电子); X 射线多晶体衍射仪(德国布鲁克); 傅立叶红外光谱仪(Nicolet 5700, 美国热电)。

2.2. 改性材料的制备

将秸秆粉过 100 目筛, 清洗晾干备用。管式气氛炉通入氮气(150 mL/min) [6], 坩埚装秸秆粉于气氛炉内, 在 400℃热解。升温速率控制为 10℃/min, 恒温停留 2 h, 制备生物炭(BC)。常温下, 按固液比 1 g:100 mL 将 BC 与 1 mol/L 磷酸混合, 搅拌 12 h, 制得磷酸改性生物炭(PBC) [7]; 常温下, 按固液比 1 g:100 mL 将 BC 与 1 mol/L KOH 混合, 搅拌 12 h, 制得 KOH 改性生物炭(KBC) [8]。称取 PBC 和 KBC 各 5.0 g, 配还原性铁粉 10.0 g, 加入氧化锆球磨子(2.0~2.2 mm、0.8~1.0 mm 和 0.3~0.4 mm 按照 1:2:7 质量比称取共 15.0 g), 取 15 g 的乙醇作为助磨剂, 2000 r/min 球磨 50 h, 产物于烘箱中干燥, 研磨过 100 目筛, 分别制备得到磷酸改性铁基生物炭(PFBC)和氢氧化钾改性铁基生物炭(KFBC)。

2.3. 钝化实验

2.3.1. 砷、铬重金属污染土壤的配制

土壤风干、研磨过 100 目筛。在土壤中分别添加 50 mg/L 砷污染液、50 mg/L 铬污染液, 充分混匀风干、研磨过 100 目筛。污染土壤中砷、铬投加量均设定为 500 mg/kg。

2.3.2. 土壤重金属钝化预实验

为了确定 BC、PFBC 和 KFBC 对于土壤中的砷、铬具有一定的钝化作用, 需进行钝化预实验。取 3 个 250 mL 的锥形瓶, 均加 10 g 砷污染土壤, 分别加 10 mg BC、PFBC 和 KFBC, 100 mL 超纯水, 常温下以 150 r/min 的速率振荡, 在 30、60、120、240、480、720 min 时取样并过滤, 根据《砷铋钼蓝分光光度法》测定滤液中砷浓度; 相同实验操作重复 BC、PFBC 和 KFBC 对铬重金属钝化预实验, 根据 GB7467-87 《二苯碳酰二肼分光光度法》, GB7466-87 《高锰酸钾氧化一二苯碳酰二肼分光光度法》测定滤液中铬浓度。

土壤中重金属钝化率计算公式:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

式中 C_0 为对照组 D 中的重金属含量; C_e 为实验组(A, B, C)中重金属的含量; η 为钝化效率。

2.3.3. 土壤重金属钝化实验

设置实验组(A)为 BC + 砷污染土壤; 实验组(B)为 KFBC + 砷污染土壤; 实验组(C)为 PFBC + 砷污

染土壤；对照组(D)为砷污染土壤。实验设计方案见表 1。实验期间定期观察并添加适量超纯水，使土壤含水量为 50%左右，分别在第 5、10、20、40、60 d 取样。每次取土壤 10 g，风干、研磨，称取 2 g，按 1:10 质量比加超纯水浸出，振荡 12 h。过滤，测定滤液中砷浓度。相同实验操作重复 BC、PFBC 和 KFBC 对铬重金属钝化实验，并测定滤液中铬浓度。

Table 1. Experimental design scheme table

表 1. 实验设计方案表

组数	编号	污染土壤质量(g)	钝化剂投加质量(g)
A	A1	150	0.5
	A2	150	1
	A3	150	1.5
	A4	150	2
	A5	150	2.5
B	B1	150	0.5
	B2	150	1
	B3	150	1.5
	B4	150	2
	B5	150	2.5
C	C1	150	0.5
	C2	150	1
	C3	150	1.5
	C4	150	2
	C5	150	2.5
D	D	150	0

3. 结果与讨论

3.1. 钝化材料的形貌及元素分析

图 1 为三种材料的 SEM 和 EDS 图。从三种材料的 SEM 图可以观察到 BC 的表面光滑，孔径呈规则排列，整体是一个网状。在经过改性后，PFBC 和 KFBC 材料的 BC 基体规则排列的孔径被破坏，但是材料的比表面积大幅度增加。根据材料对应的 EDS 图可以得出，BC 材料只有 C 和 O 元素。改性的 PFBC 和 KFBC 均出现 Fe 元素的峰，说明改性材料具有 Fe 负载到表面。改性后的 KFBC 和 PFBC 表面粗糙且凹凸不平呈现出块状，立体感明显。结合 EDS，KFBC 和 PFBC 中的 Fe 峰值明显，进一步证实了 Fe 被成功负载到改性材料表面[9] [10] [11]。

3.2. FTIR 分析

图 2 为三种材料的红外光谱图。PFBC 和 KFBC 相比 BC，BC 在 3077 cm^{-1} 处有碳碳双键吸收峰，PFBC 在 3289 cm^{-1} 处、KFBC 在 3277 cm^{-1} 处均有碳碳三键特征峰，说明 BC 的碳碳双键被还原[12]。BC 在 1697 cm^{-1} 处为 C=O 特征峰，而 KFBC 和 PFBC 均消失，而 PFBC 在 1526 cm^{-1} 处出现吸收峰，表明经过改性后存在亚硝基官能团，KFBC 和 PFBC 均 595 cm^{-1} 左右处出现 Fe-O 的伸缩振动峰，说明改性材料均有 Fe 负载[13]。

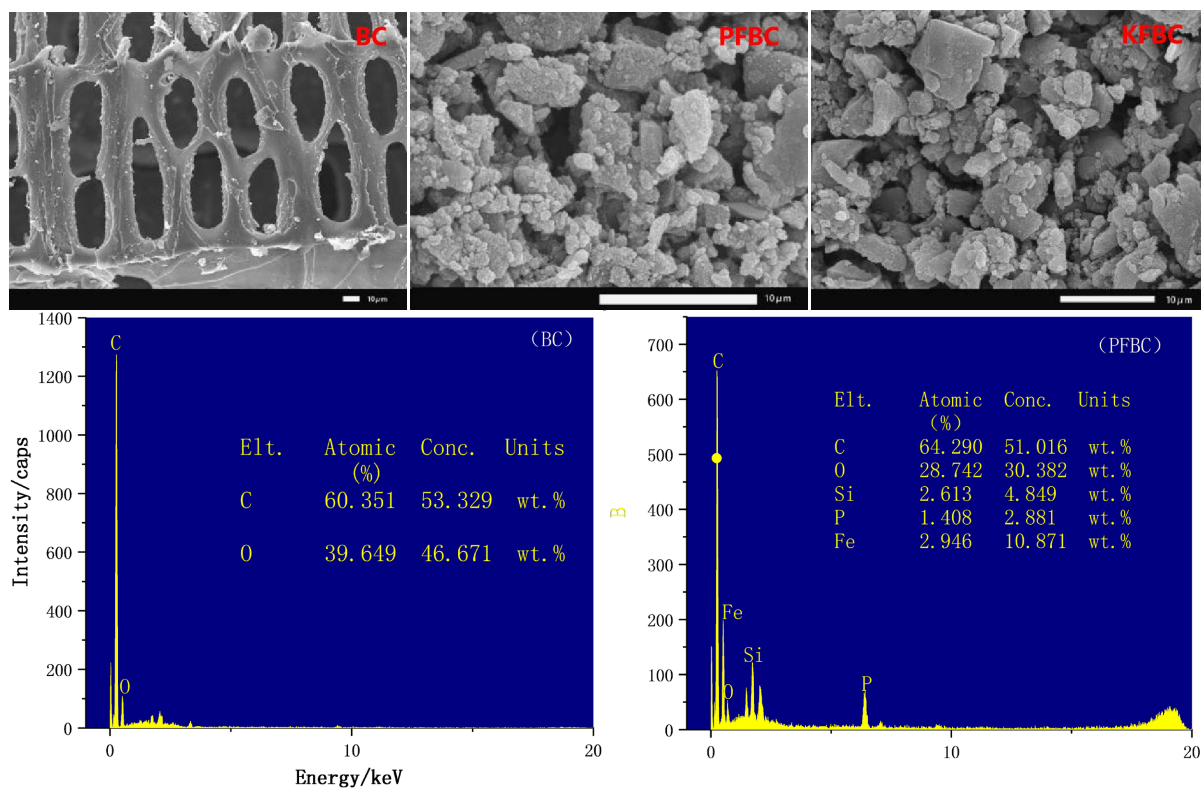


Figure 1. SEM and EDS images of passivation materials

图 1. 钝化材料的 SEM 和 EDS 图

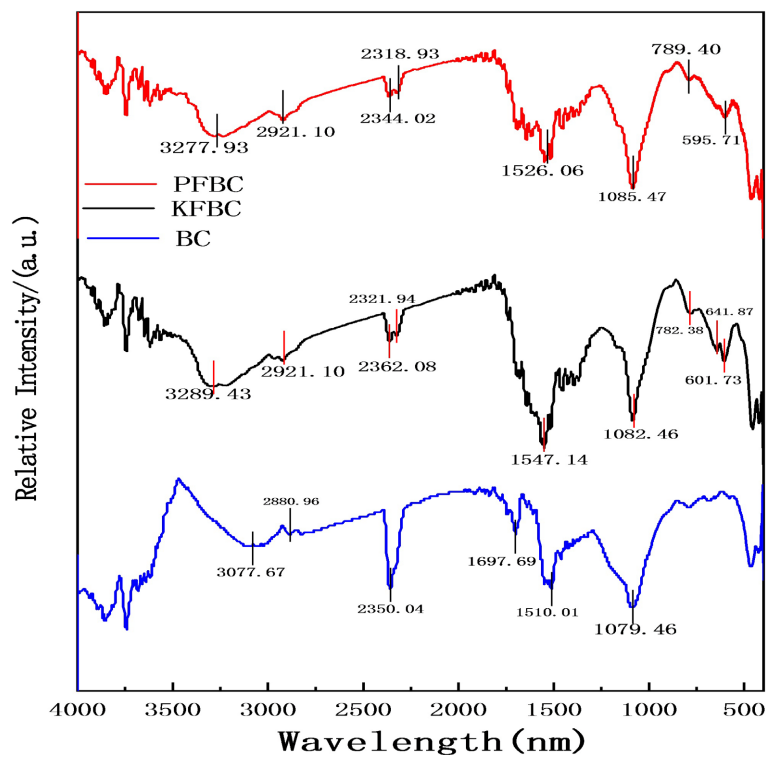


Figure 2. FTIR spectra of BC, PFBC and KFBC

图 2. BC、PFBC 和 KFBC 的 FTIR 光谱

3.3. XRD 分析

图 3 为上述三种材料的 XRD 图。PFBC 和 KFBC 相比 BC 多出 45° 和 65° 两个强烈的衍射峰， 45° 和 65° 所对应的晶体结构为 Fe，这一点在 EDS 上可以得到证实，并且 Fe 的量相对于 Si 的量要大，所以只出现了 Fe 的特征峰，参考罗钰婷[14]等人的研究，证明了在改性后的生物炭 PFBC 和 KFBC 表面存在零价铁，进一步证明了 Fe 成功的负载到改性材料。

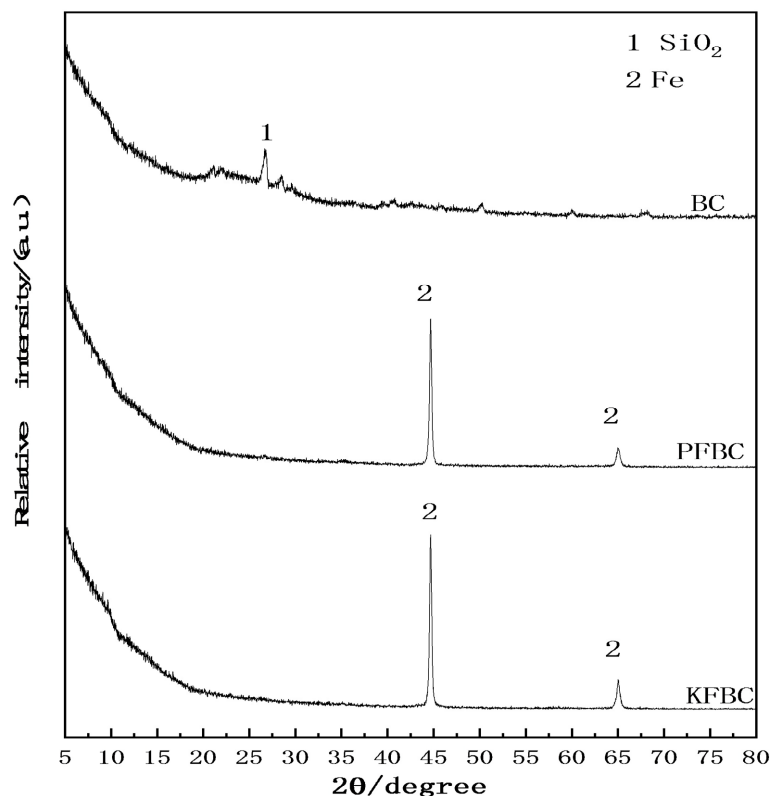


Figure 3. X-ray diffraction pattern of BC, PFBC and KFBC

图 3. BC、PFBC 和 KFBC 的 X 射线衍射图

3.4. 土壤钝化预实验结果分析

BC、KFBC 和 PFBC 对土壤中的砷、铬的钝化效率见图 4。由图可以看出，BC、KFBC 和 PFBC 三种生物炭材料对于土壤中的砷、铬的钝化效率随着时间的增长而提高，KFBC 对于砷、铬的钝化效果最好，BC 的钝化效果最差。BC 由于孔隙率小、孔闭塞、负载上零价铁等原因导致 BC 的吸附效果差，在 720 min 时，BC 对于土壤中的砷、铬的钝化效率只有 10%，效果最好的 KFBC 对土壤中的砷的钝化效果超过 35%。KFBC 和 PFBC 对于铬的钝化效率均超过 60%，改性后 KFBC 和 PFBC 对于砷、铬的钝化效果远远超过未改性的 BC。通过预实验可以预测三种材料可能对于土壤中的砷、铬具有一定的钝化作用。

3.5. 土壤砷、铬钝化实验

图 5 和图 6 是经过三种材料钝化处理后的土壤提取浸出液中砷、铬的含量。时间对于钝化效率成正比；材料的投加量对于钝化效率也成正比。在钝化时间较短时，投加量的影响较大，钝化机理主要由于材料对于砷、铬的吸附固定作用。改性的材料 KFBC 和 PFBC 相比 BC 的钝化效率更佳[14]。在钝化时间 40 天时，高投入量的改性材料土壤中砷、铬含量低于 5 mg/kg，直观对比得出改性后材料具有优异的钝化性能。

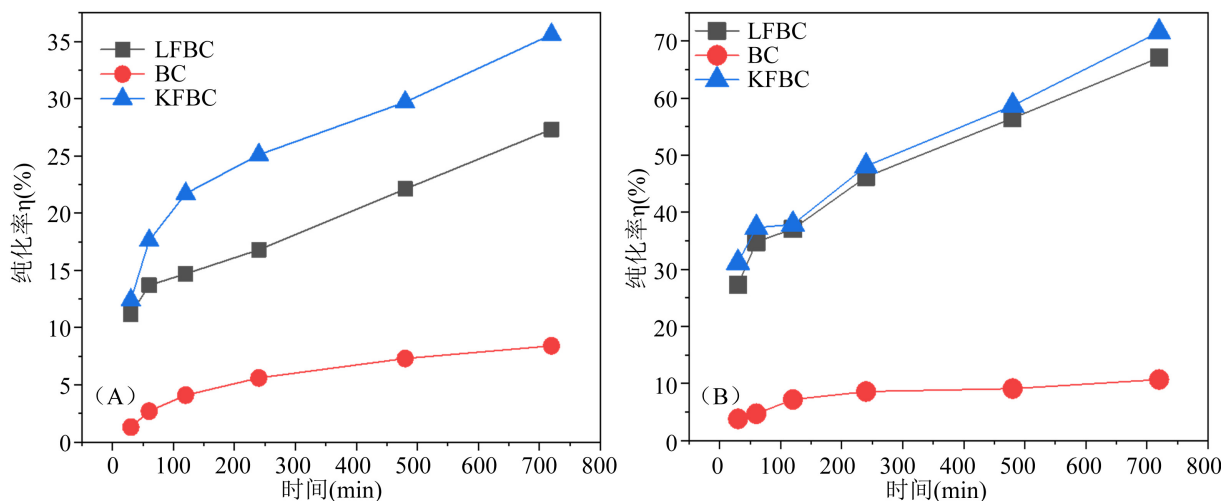


Figure 4. Maps (A) and (B) are soil arsenic and chromium passivation pre-experiments passivation rate

图4. 图(A)和图(B)分别为土壤砷、铬钝化预实验钝化率

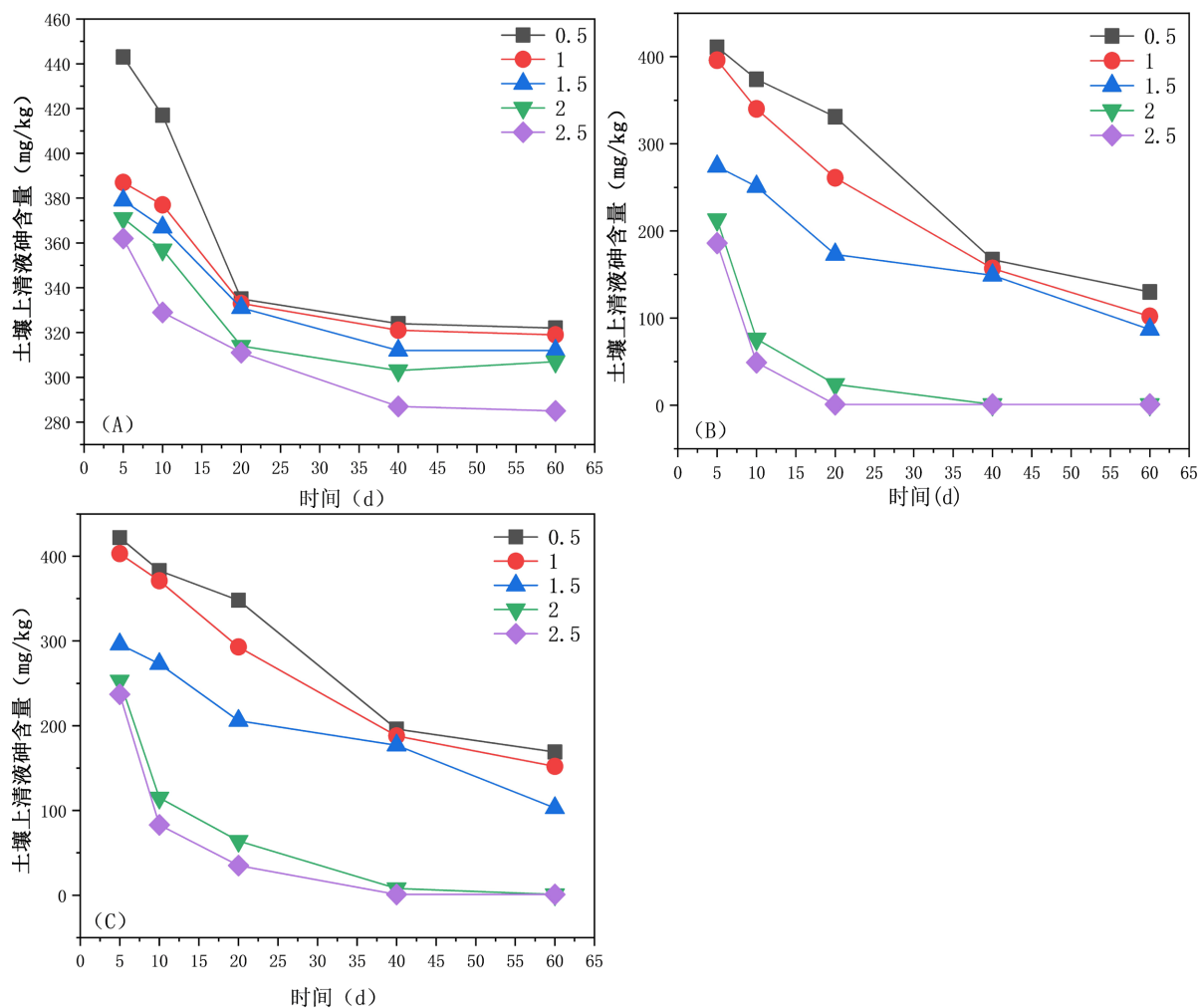


Figure 5. Arsenic content in soil supernatant after treatment: (A) is experimental group (A); (B) is experimental group (B); (C) is experimental group (C)

图5. 处理后土壤浸出液中砷含量: (A)为实验(A)组; (B)为实验(B)组; 组(C)为实验(C)组

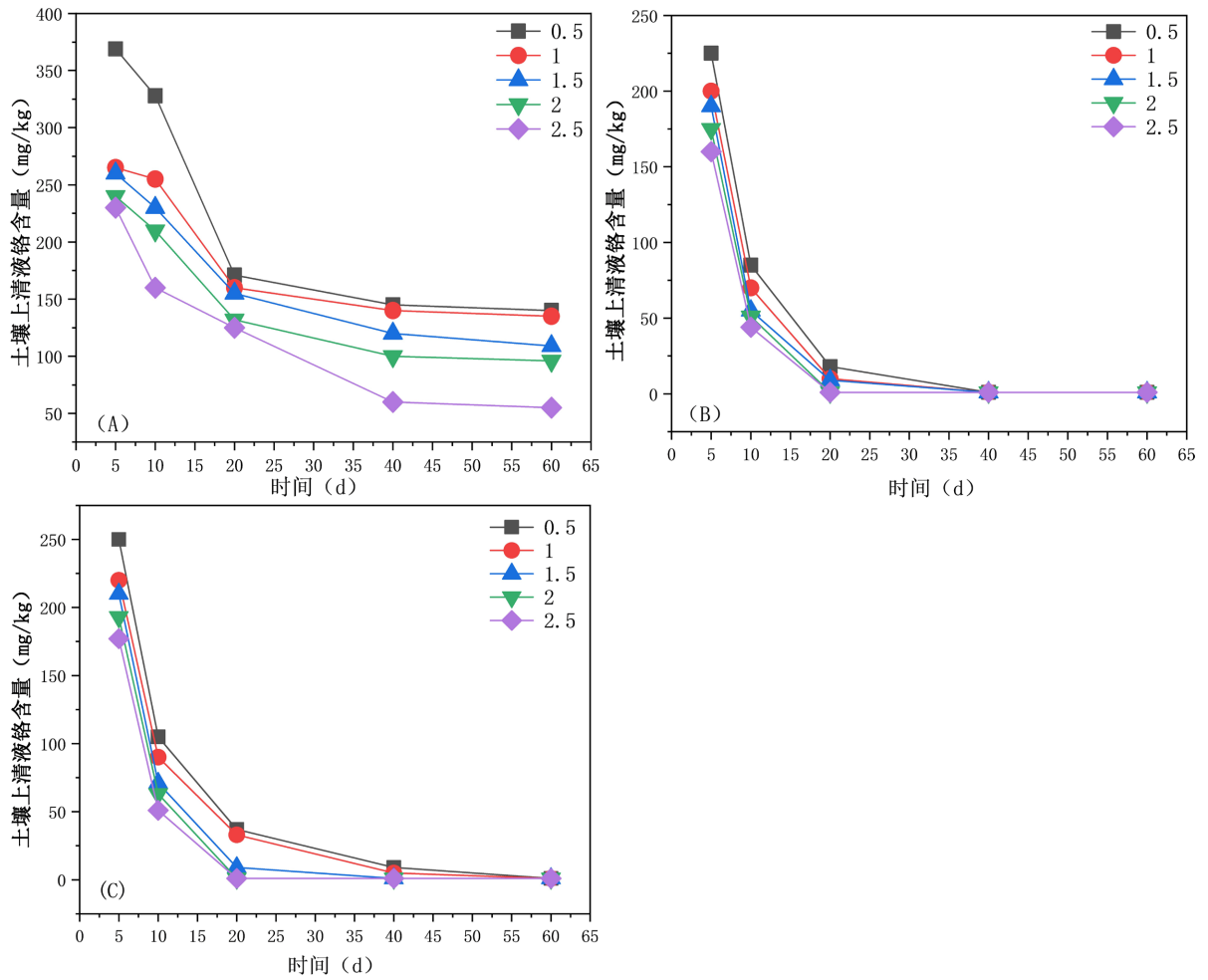


Figure 6. Chromium content in soil supernatant after treatment: (A) is experimental group (A); (B) is experimental group (B); (C) is experimental group (C)

图 6. 图处理后土壤浸出液中铬含量: (A)为实验(A)组; (B)为实验(B); 组(C)为实验(C)组

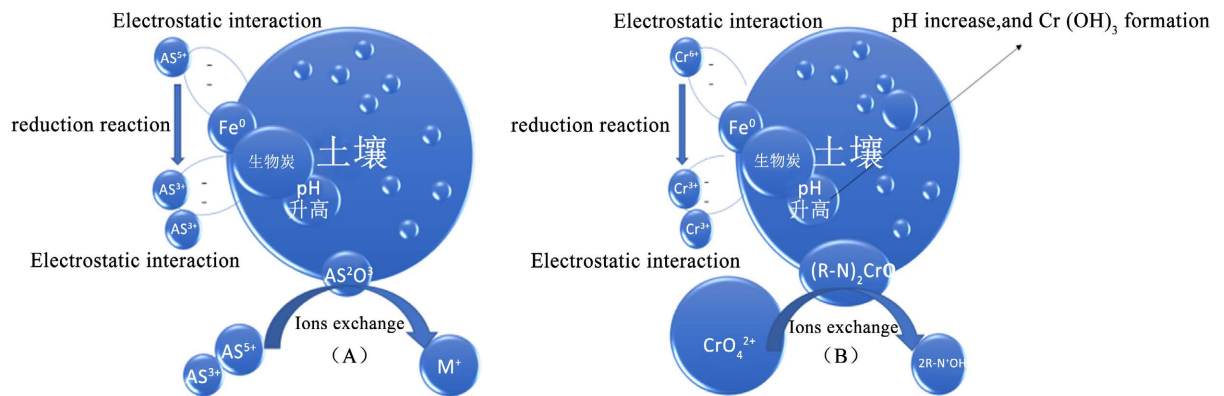


Figure 7. Passivation mechanism diagram

图 7. 钝化机理图

3.6. 土壤钝化机理

钝化机理主要为: 钝化剂的吸附沉淀, 氧化还原, 离子交换以及络合等作用。三种材料均有多孔特性,

能够吸附土壤中砷和铬，固定在材料内部，降低砷和铬的迁移性；负载的还原性铁将五价砷还原为低毒性的三价砷，从而降低砷的毒性；表面官能团的离子交换，能将土壤中的砷转变成含砷盐固定在土壤中，有效地降低了砷的可迁移[15]。砷的钝化机理见图 7(A)。负载的还原性铁将六价铬还原为三价铬再被吸附；再通过表面沉淀和离子交换等机制固定，达到钝化铬修复土壤的目的[16]。铬的钝化机理见图 7(B)。

4. 结论

1) 三种钝化材料均表现出：钝化时间越长，钝化效果越好；材料的投入量增加也会增强钝化效果。改性材料 PFBC 和 KFBC 相比于 BC 对于砷、铬重金属钝化率有显著的提高。其中 KFBC 钝化效率最高。说明改性后 KFBC 用于污染土壤的净化具有巨大潜力。

2) 经实验探究推测出钝化材料的机理：BC 主要通过吸附沉淀等作用固定土壤中的重金属；改性材料 PFBC 和 KFBC 负载大量零价铁，能够将高价金属离子还原，PFBC 呈现出酸性，主要通过氧化-还原和离子交换等作用钝化土壤；KFBC 具有一定碱性，主要通过氧化-还原和表面沉淀等作用钝化土壤。

基金项目

本论文得到景德镇市科技局(项目编号 20202GYZD013-20)资助。

参考文献

- [1] 李海燕, 强瑀, 呼艳娇, 刘静, 秦樊鑫. 改性纳米 TiO₂ 对污染土壤砷形态及土壤性质的影响[J]. 环境工程, 2022, 40(8): 136-142. <https://doi.org/10.13205/j.hjgc.202208019>
- [2] Matzen, S.L., Lobo, G.P., Fakra, S.C., et al. (2021) Arsenic Hyperaccumulator *Pteris vittata* Shows Reduced Biomass in Soils with High Arsenic and Low Nutrient Availability, Leading to Increased Arsenic Leaching from Soil. *The Science of the Total Environment*, **818**, Article ID: 151803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151803>
- [3] Zou, Q., An, W.H., Wu, C., et al. (2018) Red Mud-Modified Biochar Reduces Soil Arsenic Availability and Changes Bacterial Composition. *Environmental Chemistry Letters*, **16**, 615-622. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0688-1>
- [4] 任静, 葛春辉. 生物炭对灰漠土铬 Cr(III) 污染的钝化及生物有效性的影响[J]. 中国农学通报, 2021, 37(28): 76-80.
- [5] 冯晨昱. BC@ α -Fe₂O₃@loihica 复合体在电子穿梭体介导下对铬污染土壤的修复[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [6] 刘建勋, 刘根起, 尹德忠, 尹常杰, 王星烁, 赵玆洋, 朱小童. 花生壳生物炭吸附剂的制备及性能研究[J]. 广东化工, 2022, 49(6): 23-25.
- [7] 汪洁, 郭亚平, 郭广勇, 郭翠香. 酸改性稻壳生物炭去除水中 Cr(VI) 的特性与机理[J]. 离子交换与吸附, 2020, 36(3): 242-252.
- [8] 缪乐. 碱改性柚子皮炭对电解锰渣场污染地下水中 Mn²⁺ 的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- [9] 徐建. 铁基花生壳生物炭复合功能材料吸附/降解水中新兴污染物 PPCPs 研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2019.
- [10] 刘园园. 生物炭负载纳米零价铁基阴极电催化还原去除水中硝酸盐氮的研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2020.
- [11] 汪佳. 铁基污泥生物炭活化过硫酸盐处理难降解有机废水的研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [12] 陈晨. 三种秸秆类修复材料对农田轻中度 Cd 污染土壤修复效果研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2021.
- [13] 赵金虎. 生物质基磁性炭材料的制备及除砷性能研究[D]: [硕士学位论文]. 石河子: 石河子大学, 2020.
- [14] 温小倩. 铁基生物炭对镉砷的钝化效能和机理研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- [15] 董双快. 生物炭对土壤中砷的钝化及生物效应研究[D]: [硕士学位论文]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2016.
- [16] Li, J.H., Xia, C.G., Cheng, R., et al. (2022) Passivation of Multiple Heavy Metals in Lead-Zinc Tailings Facilitated by Straw Biochar-Loaded N-Doped Carbon Aerogel Nanoparticles: Mechanisms and Microbial Community Evolution. *Science of the Total Environment*, **803**, Article ID: 149866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149866>