

生物炭@微纳米零价铁的制备及钝化土壤中As的实验研究

袁语霜¹, 从军军², 朱海杰², 宁高朋², 袁峰平³, 徐娟², 成岳^{2*}

¹江西省景德镇生态环境监测中心, 江西 景德镇

²景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 景德镇 江西

³景德镇学院环境与生物工程学院, 江西 景德镇

收稿日期: 2023年3月11日; 录用日期: 2023年4月12日; 发布日期: 2023年4月19日

摘要

本研究生物炭@微纳米零价铁(BC@MNZVI)去除模拟含砷土壤中的砷, 在烧制生物炭过程中用正交方法研究了生物炭制备的最佳配比, 通过XRD、TEM、FT-IR、BET对BC@MNZVI进行了形貌表征分析及组成结构分析, 研究制备的BC@MNZVI对土壤中As的处理效果, 结果表明, 分布在生物炭载体上的球形亮小颗粒为NZVI颗粒, 呈球形, 粒径大多小于100 nm, 表明生物炭载体表面和孔中存在纳米级的零价铁颗粒, 而且集聚较少。通过比较分析对砷的去除率, 结合最终的数据以及分析可以得出生物炭负载纳米零价铁在对砷污染土壤处理60天后的处理效率可达到58.65%, 相比加入还原性铁粉的去除率54.13%要高, 且可以看出土壤本身对砷具有一定的降解率。

关键词

生物炭, 纳米零价铁, As, 吸附, 土壤修复

Experimental Study on Preparation of BC@MNZVI and Passivation of As in Soil

Yushuang Yuan¹, Junjun Cong², Haijie Zhu², Gaopeng Ning², Fengping Yuan³, Juan Xu², Yue Cheng^{2*}

¹Jingdezhen Ecological Environment Monitoring Center, Jingdezhen Jiangxi

²School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen Jiangxi

³School of Environment and Bioengineering, Jingdezhen University, Jingdezhen Jiangxi

Received: Mar. 11th, 2023; accepted: Apr. 12th, 2023; published: Apr. 19th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 袁语霜, 从军军, 朱海杰, 宁高朋, 袁峰平, 徐娟, 成岳. 生物炭@微纳米零价铁的制备及钝化土壤中As的实验研究[J]. 土壤科学, 2023, 11(2): 48-60. DOI: 10.12677/hjss.2023.112007

Abstract

In this study, biochar@micro-nano zero-valent iron (BC@MNZVI) removed arsenic from simulated arsenic-containing soil, and the optimum ratio of biochar preparation was studied by orthogonal method during the process of burning biochar. XRD, TEM, FT-IR, BET BC@MNZVI Morphological characterization and composition and structure analysis were carried out BC@MNZVI. The results of the treatment effect on As in soil showed that the spherical bright small particles distributed on the BC@MNZVI particles, which were spherical, and the particle size was mostly less than 100 nm, indicating that there were NZVI in the surface and pores of the biochar carrier, and there was less agglomeration. By comparing and analyzing the removal rate of arsenic, combined with the final data and analysis, it can be concluded that the treatment efficiency of biocarbon-loaded ZVI nanoparticles can reach 58.65% after 60 days of treatment of arsenic-contaminated soil, which is higher than the removal rate of 54.13% adding reducing iron powder, and it can be seen that the soil itself has this certain degradation rate of arsenic.

Keywords

Biochar, Nano Zero-Valent Iron, As, Adsorption, 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

随着我国社会的迅速发展, 有关土壤重金属污染问题越来越受到人们的重视。在环境当中也存在有土壤重金属污染, 土壤中积累的重金属会伴随着运移过程而扩散开来, 这期间会受到土壤的微生物、化学、物料性质的影响以及重金属本身的影响。常见的重金属如汞(Hg)、砷(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、砷(As)等会对土壤产生严重影响, 均具有显著的生物毒性, 土壤重金属污染的主要来源有工业排放、矿产资源开发、农业污染、大气沉降和扬尘等方面。在 2014 年我国发布的《国家土壤污染状况调查公报》中, 指出砷是最严重的重金属之一, 约占 2.7% [1]。积累在土壤中的重金属不仅具有潜在性、严重危害性和不可逆性等特点, 对人体健康造成伤害的还包括有农作物的吸收和食物链的循环, 目前为止, 我国的一些科研学者针对其开展的研究也较少, 因此, 如何高效经济地修复和处理土壤砷污染成为急需解决的问题。

现如今, 作为纳米零价铁改性技术之一的生物炭负载型纳米零价铁(BC@NZVI), 具有成本低廉、制备简易和良好修复效果等优点, 已经成为当代研究热点。生物炭具备了很多的优良特性: 例如多孔特点并且结构极其稳定, 能够改善颗粒之间的聚集, 而且, 它对环境无害, 对生物无害。此外, 它还在一定程度上提升土壤中有机污染物被微生物降解的作用[2]。例如, 黄开友、申英杰、王晓岩[3]等制备了一种 BC@NZVI, 一方面采取调整生物炭热解条件、改性生物炭在提升生物炭性能方面发挥作用, 调节恰当的质量比对于提高微纳米零价铁稳定性具有一定作用; 张晓峰[4]等人选择了零价铁(ZVI)和生物炭(BC)的组合物来修复稻田土壤中的 Cd/As 复合污染, 其结果表明 ZVI + BC 组合对稻米中 Cd 和 As 表现出明显的协同钝化效应, ZVI 和 BC 的组合物可以同步高效修复稻田土壤中的 Cd/As 的复合污染; 薛嵩[5]等发现, 生物炭可作为纳米零价铁的有效载体, 不仅保持其还原性能, 而且增强了稳定性, 极大地改善了纳米零价铁团聚失活的现象。

随着学者研究的深入, 结果表明通过在生物炭上定向负载目标物, 利用生物炭表面性能优越和发达的孔隙结构特点, 可充分发挥负载在生物炭上的目标物的稳定性、反应活性以及接触活性的有效点位。通过阳离子- π 、氧化还原和静电吸附相互作用, 从而使得土壤中积累的重金属较少的迁移到农作物当中。通过生物炭负载微纳米零价铁[6], 一方面能够有效解决 NZVI 团聚、钝化、反应活性降低等缺点, 另一方面对于提高 NZVI 利用率有显著作用, 拓宽了其应用范围, 因此在土壤重金属污染处理, 有机污染物处理等领域有着广泛应用。

目前, BC@NZVI 的研究与开发处在初始阶段, 依然需要更进一步的深入研究与开展发现, 与此同时, 用 BC@NZVI 修复处理土壤中砷离子的研究比较少见。本研究通过以 BC 为载体, 使用球磨法工艺制得 BC@NZVI 通过球磨工艺, 生物炭、铁粉颗粒粒径可由粗变细, 球磨期间不需要添加化学药剂以及提供热源, 这使得生物炭、纳米铁的热稳定性很好[7], 该法可以制得微纳米零价铁并负载在生物炭上即 BC@MNZVI。通过 XRD (X 射线分析仪)、TEM (透射电子显微镜)、FT-IR (傅立叶红外光谱仪)对 BC@MNZVI 进行了表征分析, 研究 BC@MNZVI 对土壤中 As 的处理效果。

本文研究的目的是利用谷壳、树叶、柚子皮制备生物炭并做碘吸附值的测定获得最佳配比, 再通过机械球磨法采取最佳配比烧制得到的具有一定热稳定性的生物炭、微纳米铁制备 BC@MNZVI 并修复含砷的土壤, 以升温速率、反应温度及保温时间为实验变量设计正交实验, 以产品得率、比表面积和对土壤中 As 的去除率作为考核指标, 并表征球磨法制备实验得到的生物炭负载微纳米零价铁, 综合分析得出最佳性能的一组生物炭负载型纳米零价铁, 探究其对含有砷重金属污染的土壤进行修复处理的治理效果。

2. 实验

2.1. 实验原理

本实验的原理基于生物炭负载微纳米零价铁可以改善微纳米零价铁易团聚、反应活性降低的缺点, 制备得到的生物炭可以作为还原剂、分散剂和稳定剂[8]。微纳米零价铁颗粒被人们认为是一种具有应用前景的材料, 特别是没有二次污染、制备过程无需使用有害物质、能耗低且操作简单的绿色合成法受到很多关注, 是一种很好的环境污染修复功能材料。实验中以土壤中的砷为吸附对象, 利用生物炭负载微纳米零价铁的这些性质, 对其进行吸附钝化作用, 使土壤中的砷污染有所降解[9]。

2.2. 主要原料和仪器

2.2.1. 原料及化学试剂

乙酸铅溶液($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 上海试剂一厂), 三乙醇胺($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, 上海试剂一厂), 氯化亚锡溶液($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 浙临平化工试剂厂), 砷粒(As, 广东台山化工厂), 还原性铁粉(Fe, 上海化学试剂总厂), 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 浙临平化工试剂厂), 95%乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 上海久亿化学试剂有限公司), 四氯化碳(CCl_4 , 上海久亿化学试剂有限公司), 三氯甲烷(CHCl_3 , 上海久亿化学试剂有限公司), 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 上海久亿化学试剂有限公司), 硫酸(H_2SO_4 , 上海久亿化学试剂有限公司), 硝酸(HNO_3 , 上海久亿化学试剂有限公司), 双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, 上海展云化工有限公司), 高氯酸(HClO_4 , 上海化学试剂总厂), 碘化钾溶液(KI, 上海试剂一厂), 硫酸铜溶液($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 上海试剂一厂), 硫酸(H_2SO_4 , 上海久亿化学试剂有限公司), 去离子水(H_2O , 实验室自制), 土壤样品(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院)。

2.2.2. 仪器及设备

紫外-可见光分光光度计(WFZ800, 北京瑞利分析仪器有限公司), 电子天平(TD-2002, 上海路达实验仪器有限公司), PH 计(990, 江苏江环分析仪器有限公司), X 射线衍射仪(D8-Advance 型, 德国 Bruker

公司), 冷场发射扫描电子显微镜(JEOL-JMS-6700F, 日本电子公司), 水浴恒温振荡器(HH-6, 国华电器有限公司), 冷冻干燥机(SCIENTZ-10N, 杭州浩邦生物科技有限公司), 微波炉(MI-236, 广东美的厨房电器制造有限公司), 集热式恒温加热磁力搅拌器(HH-6, 国华电器有限公司)。

除了以上所用仪器及设备外还需要: 量筒、试管刷、烧杯(若干)、玻璃棒、容量瓶(若干)、锥形瓶(若干)、移液管、比色皿(若干)、研钵(1个)、注射器(配 0.45 μm 滤纸)、pH 试纸、胶头滴管、振荡筛、电热恒温干燥箱、球磨机、粒径不同的球磨子、试验网、烘箱、球磨罐等。

2.3. 药品配制

2.3.1. 测定 As^{3+} 相关药品的配制

(1) 砷标准储备液, 1 g/L: 先将三氧化二砷(As_2O_3)在 110 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥两个小时, 并准确称取 1.320 g, 加入 5 mL 浓度为 200 g/L 的氢氧化钠溶液使之溶解, 再加入 25 mL 浓硫酸, 移入 1000 mL 的容量瓶, 用去离子水定容, 并用棕色玻璃瓶储存。此时的砷储备液 1 mL 含有 1 mg 的砷。

(2) 砷标准使用液: 用之前配好的砷储备液逐级稀释至 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 9 mg/L, 并且现配现用。

(3) 40%的 SnCl_2 溶液: 称取 40 g 的 $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 加入 50 mL 的浓盐酸加热溶解, 用蒸馏水定容至 100 mL。加入几粒金属锡, 并在棕色瓶中保存。

(4) 15%的 KI 溶液: 称取 15 g 的 KI, 溶于 100 mL 的蒸馏水中, 并保存于棕色瓶中。

(5) 无砷锌粒(10~20 目)。

(6) 砷吸收液: 将 0.25 mg 的 Ag-DDC 用少量的三氯甲烷调成糊状, 加入 2 mL 的三乙醇胺, 并用三氯甲烷定容至 100 的棕色容量瓶, 震荡溶解, 静置 24 小时, 取上清液保存于棕色瓶中。

(7) 乙酸铅棉: 称取 10 g 乙酸铅溶于 100 mL 的水中, 滴入几滴乙酸酸化, 将小团的脱脂棉浸泡在乙酸铅溶液中半小时, 自然晾干, 至于磨口瓶中保存。

(8) 浓硫酸。

2.3.2. 土壤样品相关药品配制

(1) 砷标准中间溶液, 0.1 g/L: 取 10.00 mL 砷标准贮备液于 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至标线, 摇匀。

(2) 砷标准使用溶液, 0.01 g/L: 取 1.00 mL 砷标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至标线, 摇匀。

(3) 2 $^\#$ 提取液: 5.7 mL 冰醋酸于 500 mL 蒸馏水中, 定容至 1 L, 保证 2 $^\#$ 提取液的 pH 值在 2.88 ± 0.05 , 缓冲液的 pH 值用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 调节。配置两瓶备用。

2.4. 模拟土壤的配制

准备四份 20 g 过筛土壤分别于四个 500 mL 磨口玻璃瓶中, 留一份做空白对比试验, 剩下三份均加入砷污染液后搅拌均匀, 使其与土壤混合均匀, 反应六十天, 此时这三份土壤中的含砷量为 150 mg/kg。

2.5. 表征分析

将制备好的生物炭负载微纳米零价铁进行 TEM、XRD、FT-IR 和 BET 表征分析, 采用日本电子(株)式会社(JEOL)的 JEM-2010 (HR)型透射电子显微镜(TEM)对 nZVI@BC 的形貌和结构进行分析, 用丹东方圆仪器有限公司的 DX-2700B 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 nZVI 和 nZVI@BC 晶型, 用美国热电集团的 Nicolet5700 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)扫描分析波长图谱, 并作出比较, 观察是否成功附着。

2.6. 实验过程

2.6.1 生物炭的制备

清洗并烘干谷壳、树叶、柚子皮，随后依次剪切、研磨成碎片，依照实验计划安排表每次在坩埚中放入一定量的待烧制类别，按压紧实，称量后放入马弗炉里隔绝氧气灼烧 1 h~3 h，温度设置为 300、400 和 500℃，冷却后称量并研磨过 200 目孔径筛，用去离子水清洗 3 次后烘干，密封保存[10]，具体情况见如表 1。

Table 1. Orthogonal experimental design

表 1. 正交实验设计

因素	升温速率(°C/min)	温度/°C	热解时间/min	类别
实验 1	1	300	60	谷壳
实验 2	1	400	120	柚子皮
实验 3	1	500	180	树叶
实验 4	0.5	300	120	树叶
实验 5	0.5	400	180	谷壳
实验 6	0.5	500	60	柚子皮
实验 7	0.25	300	180	柚子皮
实验 8	0.25	400	60	树叶
实验 9	0.25	500	120	谷壳

2.6.2. 生物炭碘吸附值的测定

(1) 硫代硫酸钠溶液的标定

采用木质活性炭试验方法碘吸附值的测定 GB/T12496.8-2015 进行测定，记录数据，根据公式(1)计算硫代硫酸钠的浓度：

$$C_3 = (C_4 \times V_4) / V_3 \quad (1)$$

式中： C_3 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

C_4 ——碘酸钾溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_4 ——标定时取碘酸钾溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_3 ——消耗的硫代硫酸钠溶液体积，单位为毫升(mL)；

实验测得 $V_3 = 26.53$ mL，则硫代硫酸钠标准溶液的浓度 $C_3 = 0.09423$ mol/L。

(2) 碘吸附值的计算公式

根据公式(2)计算碘吸附值

$$A = (XD) / M$$

$$X / M = [5(10C_1 - 1.2C_2V_2) \times 126.93] / m \quad (2)$$

$$C = (C_2V_2) / 10 \quad (3)$$

式中： A ——试样的碘吸附值，单位为毫克每克(mg/g)；

X/M ——每克活性炭吸附的碘量，单位为毫克每克(mg/g)；

D ——校正因子(通过剩余滤液浓度 C 从表 1 中查到)；

- C_1 ——碘($1/2 I_2$)标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
 C_2 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
 V_2 ——硫代硫酸钠标准溶液消耗的体积, 单位为毫升(mL);
 m ——试样质量, 单位为克(g)。

(3) 碘吸附值实验数据处理

由表 2 得出最佳条件为 1223 即升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度 400°C 、热解时间 120 min、树叶。

Table 2. Visual analysis

表 2. 直观分析

所在列	1	2	3	4	碘吸附值
因素	升温速率/ $(^\circ\text{C}/\text{min})$	温度/ $^\circ\text{C}$	热解时间/min	类别	
实验 1	1	1	1	1	314.1
实验 2	1	2	2	2	323.3
实验 3	1	3	3	3	283.7
实验 4	2	1	2	3	346.3
实验 5	2	2	3	1	316.5
实验 6	2	3	1	2	144.9
实验 7	3	1	3	2	264.8
实验 8	3	2	1	3	314.1
实验 9	3	3	2	1	307.3
均值 1	307.033	308.400	257.700	312.633	
均值 2	269.233	317.967	325.633	244.333	
均值 3	295.400	245.300	288.333	314.700	
极差	37.800	72.667	67.933	70.367	

2.6.3. 生物炭负载微纳米零价铁(nZVI@BC)的制备

(1) nZVI@BC 的制备方法筛选

本研究主要探讨的是使用机械球磨法制备生物炭负载微纳米零价铁。作为普通的机械方法, 球磨法可以通过高能球磨机的旋转或振动使球磨机中的硬球连续地冲击和研磨铁粉和生物炭。相互扩散和相互结合形成负载超细生物炭的纳米零价铁粉。球磨法制备具有无毒、无二次污染以及便于操作等优势, 适用于工业规模的生产。

(2) 机械球磨法制备 nZVI@BC

将所需仪器清洗干净, 按照配比(介质比 1:2:1, 球磨子大、中、小为 1:2:7)将实验所需物品一次加入球磨罐中; 由于球磨机一次能放入四组样品同时研磨, 我们将同一转速($n = 1200 \text{ r}/\text{min}$)的两组样品球磨罐放入球磨机中, 在其 25 h 时拿出球磨罐; 如遇有罐内湿润含有酒精的, 将其进行水浴加热, 把酒精蒸发完全; 将球磨子与复合好的生物炭负载微纳米零价铁一并倒入筛网中, 将球磨子与复合好的生物炭负载微纳米零价铁分离, 最后将得到的 nZVI@BC 称重装袋。

2.7. 砷标准曲线绘制

- (1) 称取 50 mL 浓度分别为 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 9 mg/L 的砷标准使用液于 150 mL 的

锥形瓶中，加入 7 mL 的硫酸(1 + 1)。

(2) 分别向锥形瓶中加入 40%的 SnCl₂ 溶液 5 mL，15%的 KI 溶液 3 mL，摇匀，放置 15 分钟。

(3) 将 3 g~4 g 无砷锌粒加入锥形瓶中，立即接通砷发生吸收装置，反应约 1 小时，取下吸收管，摇匀待测。

(4) 将反应完成的吸收液放在 510 nm 的最大波长下，测每组的吸光度，并记录下数据，为最后的标准曲线绘制做准备。

(5) 以吸收液作为空白。

(6) 砷离子标准液吸光度见表 3，经过计算获得砷的标准曲线为：

$$A = 0.1982 + 0.0426C, \quad R^2 = 0.99742 \quad (4)$$

A 为吸光度，C 为浓度，mg/L。

Table 3. Absorbance of Arsenic standard

表 3. 砷离子标准液吸光度表

体积(mL)	1	3	5	7	9
吸光度 A	0.212	0.683	1.024	1.427	1.822
As ³⁺ 质量(μg)	1	3	5	7	9

2.8. 土壤的处理

2.8.1. 土壤样品的处理

四份土壤样品中，除了空白对照的样品外，剩下三个均用配置的砷溶液污染并放置一周，经过计算得出这三份的土壤样品含砷量为 150 mg/kg。但由于本实验测土壤中的砷含量是通过测定土壤浸提液中的含砷量来体现的，所以配置的污染土样并不能认为其含砷量就为 150 mg/kg，被污染土壤的处理也需要一组对照，即测定其土壤在污染后浸提液中的砷含量，而其他两组分别加入质量百分比为 0.5%的生物炭负载微纳米零价铁和还原性铁粉，让其钝化六十天。

2.8.2. 土壤浸提

固体废物毒性浸出实验采用标准毒性浸出方法(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)对土壤进行浸提，浸提的步骤为：将上述四份 20.00 g 土壤样品分别于 500 mL 磨口玻璃瓶中，分别加入 400 mL 2#提取剂，加盖摇匀后放在水平振荡器上震荡，前 2 个小时每隔 30 分钟停止震荡，关机后松盖放气，再继续震荡 16 小时，此时无需再继续放气，共震荡 18 小时，震荡结束后将四份土样静置 2 h，用 0.45 μm 膜分别过滤到四个小玻璃药品中，贴好标签，等待进一步测定。

2.8.3. As³⁺浓度的测定

取上述四份土壤浸提液试样 50 mL 于四个 150 mL 锥形瓶中，分别加入 7 mL 的硫酸(1 + 1)，再加入 40%的 SnCl₂ 溶液 5 mL，15%的 KI 溶液 3 mL，摇匀后放置 15 min。将 3 g~4 g 无砷锌粒加入锥形瓶中，立即接通砷发生吸收装置，反应 1 小时，取下吸收管，摇匀待测，按上述标准曲线绘制的方法测其吸光度。

2.8.4. 土壤含砷量的计算

将上述四份土壤浸提液测定所测的吸光度带入之前测定并绘制的砷标准曲线中，根据公式(5)计算得出四份土样中的含砷量：

$$\text{砷}(\text{mg}/\text{kg}) = m/w \quad (5)$$

式中： m ——从标准曲线上查得砷含量(μg)；

w ——称量土样干重量(g)。

根据公式(6)计算稳定效率：

$$\eta\% = [(C_0 - C_s) / C_0] \times 100\% \quad (6)$$

式中： η ——稳定效率(%)；

C_0 ——稳定前土壤 TCLP 浸出液中砷离子浓度(mg/kg)；

C_s ——稳定后土壤 TCLP 浸出液中砷离子浓度(mg/kg)；

3. 结果分析与讨论

3.1. 样品的表征

3.1.1. 样品的 TEM 分析

采用透射电镜对所制备的 nZVI@BC 进行外观形貌和结构分析，如图 1 所示。可以看出，纳米颗粒结构近似为球形，并且由于未处理磁性 nZVI 颗粒的表面，因此分散性差，并且颗粒易于发生团聚现象，这导致了颗粒之间的一定累积状态[11]；由图 1(a)可得，纳米零价铁粒子呈椭球型或球状，粒径范围多集中在 $2.5 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 之间，颗粒的大小和分布较为均匀。可以从图 1(b)看出，纳米零价铁颗粒呈现出核壳结构，能看见深色纳米 ZVI 球体核心被包裹在灰色的壳层里，核壳粒子的外形呈圆形[12]。结合 FT-IR 结果分析，边缘颜色较浅部分为生物炭壳层，具有较清晰的核壳结构。

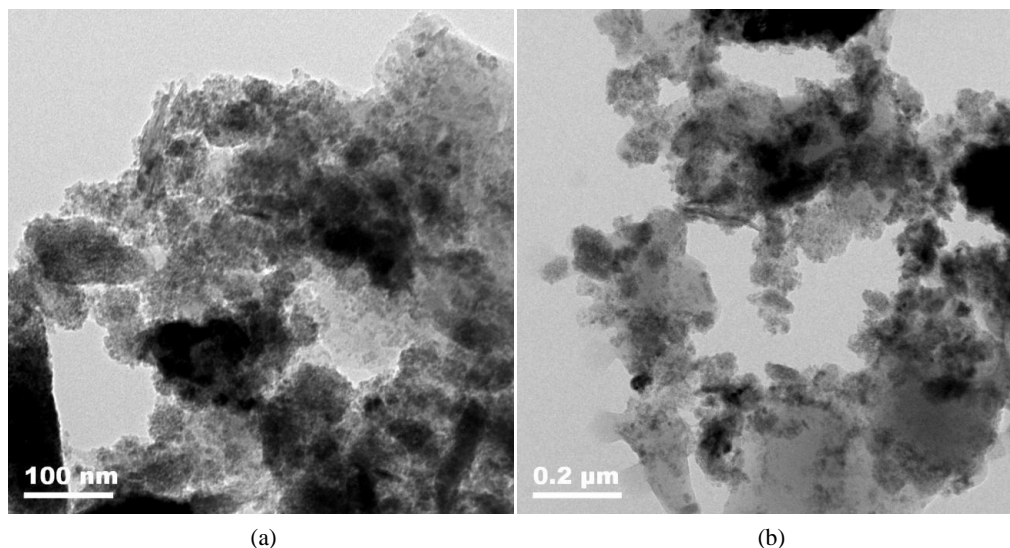


Figure 1. TEM image of BC@MNZVI

图 1. BC@MNZVI 的透射电镜图

3.1.2. BC@MNZVI 的 XRD 分析

图 2 为 BC@MNZVI 的 XRD 衍射图谱，BC@MNZVI 衍射图谱与标准卡对比后，仍然呈现出了 ZVI 的特征峰，证明包覆生物炭的 ZVI 产生的 BC@MNZVI 粒子主要结构物质还是 MNZVI，而且与标准卡对比后可以观察到在 $2\theta = 43^\circ$ 的范围内存在包裹无定形的生物炭所产生的特征峰，梁美娜等人发现，在 $2\theta = 42.54^\circ$ 出现的衍射峰是 BC 的衍射峰[13]，这也就证明 BC 已被成功附着，同时也证明了在附着 BC 的过程中，MNZVI 微纳米粒子的晶体结构基本没有发生改变。

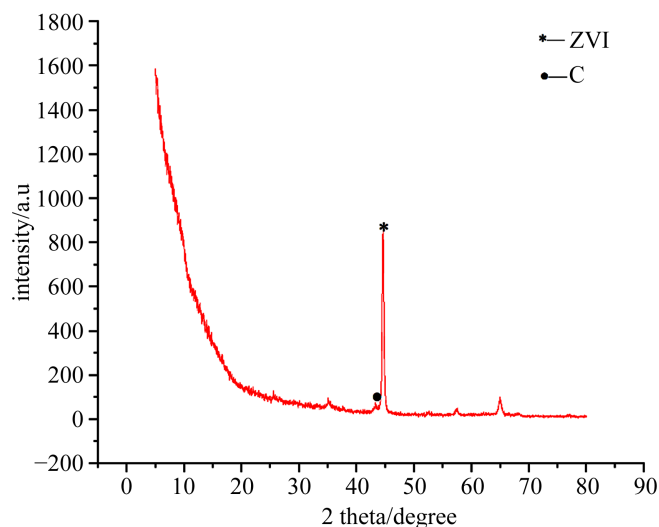


Figure 2. XRD patterns of BC@MNZVI

图 2. BC@MNZVI 的 X 射线衍射图

3.1.3. 试样的 FT-IR 分析

图 3 为 BC@MNZVI 的傅立叶红外光谱图。图 3 中可以看出，在 3426 cm^{-1} 、 1091 cm^{-1} 、 792 cm^{-1} 、 648 cm^{-1} 和 611 cm^{-1} 处出现了吸收峰，其中， 3426 cm^{-1} 处的峰为羟基(-OH)伸缩峰， 1091 cm^{-1} 处的峰是由 C = O 键的伸缩振动引起，此外，生物炭负载微纳米零价铁材料在 792 cm^{-1} 、 648 cm^{-1} 和 611 cm^{-1} 处出现了吸收峰，对应于 MNZVI 的 Fe-O 官能团的特征峰[14]，说明生物炭已成功包裹在 MNZVI 颗粒上。纳米零价铁在 3426 cm^{-1} 和 648 cm^{-1} 出现羟基(-OH)与 Fe-O 伸缩峰，说明零价铁表面发生羟基化反应[15]，而在 1091 cm^{-1} 处出现了 C = O 键的特征峰，由于操作过程并未引进 C=O 键，据推测可能由零价铁与 CO_2 反应产生。

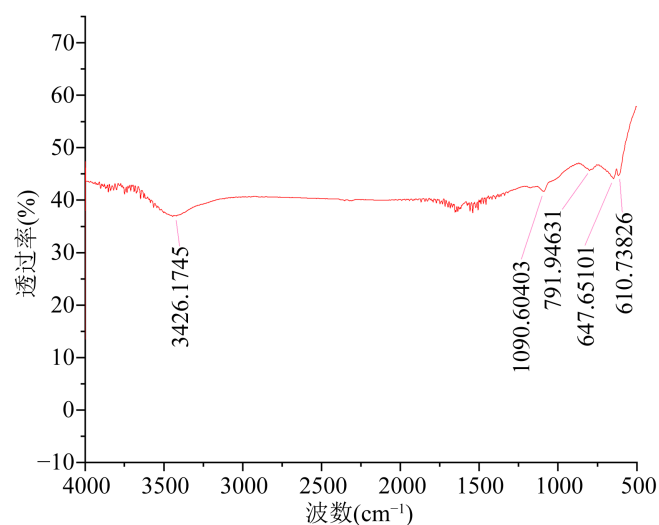


Figure 3. FT-IR spectra of BC@MNZVI

图 3. BC@MNZVI 的傅立叶红外光谱图

3.1.4. BET 比表面积及孔径表征结果分析

比表面积是单位质量物质所有颗粒的外表面之和，单位为 m^2/g ，其大小与颗粒的外形、粒径、孔结

构和表面积缺陷密切相关。从表 4 检测报告中可以看出比表面积为 39.6158 m²/g, t 线图外表面面积为 39.0942 m²/g。

Table 4. BET spectra of BC@MNZVI
表 4. BC@MNZVI 的 BET

名称	单位 m ² /g
P/Po = 0.200043524 处的单点表面积	37.5925
比表面积	39.6158
朗缪尔表面积	55.5909
t 线图微孔面积	0.5216
t 线图外表面面积	39.0942

3.2. 生物炭负载微纳米零价铁处理土壤中含砷重金属

本实验共设计了每份 20 g 共四份土壤样品, 第一份为空白对照, 其它三份分别为污染对照土样(不含还原剂)、含有质量百分比为 0.5%的改性纳米零价铁及含有质量百分比为 0.5%的还原性铁粉, 直接用 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)浸提法制得土壤的浸提液并使用双硫脲分光光度法测定其所含砷含量。其他每三组土壤样品均为本实验的实验对象, 都用配置砷溶液污染浸泡了七天, 分别为只含 As³⁺不加还原剂土壤样品、含有 As³⁺并含有质量百分比为 0.5%的 nZVI@BC、含有 As³⁺并含有质量百分比为 0.5%的还原性铁粉, 分别将其用 TCLP 浸提法制得三份土壤浸提液, 在与砷标准曲线测定相同条件下分别测定其吸光度, 利用上述所得砷标准曲线方程(4)分别算出其土壤浸提液中砷的质量浓度, 并运用公式(3)和公式(4)分别计算出其土壤含砷量和降解率。计算后所得结果如表 5。

Table 5. Arsenic content in soil extract
表 5. 土壤浸提液中的砷含量

土壤样品	空白对照土样 (未人为污染)	污染对照土样① (不含还原剂)	污染土样② (含砷且含质量百分比为 0.5%的 0.1 g BC@MNZVI)	污染土样③ (含砷且含质量百分比为 0.5%的 0.1 g 还原性铁粉)
含砷量 (mg/kg)	1.07×10 ⁻³	47.3714	19.5881	21.7293
降解率(%)	/	/	58.65%	54.13%

在人为污染和浸提实验之前, 测得土壤的 pH 为 6.2, 对照 GB15618-1995《土壤环境质量标准》及 GB15618-2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中的 pH 值范围, 砷含量应不大于 40 mg/kg。

由上表所示计算数据可知, 所取土壤的自身含砷量较低, 远低于重金属土壤环境质量标准中对砷要求的含量范围, 不仅符合农用地土壤标准还符合 I 类(I 类为主要适用于国家规定的自然保护区、集中式生活饮用水源地、茶园、牧场和其他保护地区的土壤)土壤环境质量标准值, 说明所取土壤地区的土质状况较好, 并未受到污染。污染对照土样①配置时计算的含砷量为 150 mg/kg, 但其测出的浸提液含砷量仅为 47.3714 mg/kg, 说明土壤自身对砷具有较好的吸附作用, 故未在土壤浸提液中测出与计算结果相符的含砷量。污染土样②与污染土样③的含砷量分别为 19.5881 mg/kg 和 21.7293 mg/kg, 可以看出不论是生物炭负载微纳米零价铁还是还原性铁粉对于土壤中的砷含量都有一定的降解作用, 都能用来处理被砷

污染的土壤，只是他们的处理效率有所不同，生物炭负载微纳米零价铁和还原性铁粉的降解率分别为 58.65% 和 54.13%，且相比于还原性铁粉，生物炭负载微纳米零价铁在处理过程及处理结果都表现得稍好一些。

从降解率的结果中不难看出，实验的效果欠佳，特别是生物炭负载微纳米零价铁的降解率未达到预期，导致这一结果的因素很多，例如投加的生物炭负载微纳米零价铁的质量不够，反应时间过短以至于还原剂和土壤并未完全反应钝化，反应条件的 pH 并未达到最佳状态，土壤的湿度、溶解氧、有机质等性质，纳米零价铁反应时的温度等因素都会影响纳米零价铁的活性和处理效果。如缪德仁[16]在重金属复合污染土壤的化学稳定化试验中发现，经磷酸 + 硫化钠 + 碳酸钙组合方式稳定 20 周后，累积性 Pb、Cu、Zn、Cd、Ni 和 As 复合污染土壤中有磷氯铅矿和以 Cu 为主的多金属硫化物沉淀/矿物形成，故污染土壤浸提反应时间在 20 周左右较为合适，而本实验反应处理时间只有 1 周，很可能在振荡的过程中，酸性的浸提液将还未完全固化或钝化的 As 一同提取出来而被检测到。虽然制备生物炭负载微纳米零价铁的产量较低且影响活性的因素较多，但是生物炭负载微纳米零价铁从制备到获得产品的全过程都是绿色无污染的过程，并且所用的原材料也是环保无污染，随处可得并经济实用。

3.3. 机理分析

单一的 nZVI 或是 BC 均对存在土壤的 As 钝化具有一定的效果，并且当采用二者的组合即制备的 BC@MNZVI 会增强对于 As 的修复效果，从降解率的结果中不难看出，BC@MNZVI 呈现出的实验的效果欠佳，考虑到影响降解效果的多种因素，也不能忽略在 nZVI 与 BC 之间存在的某种作用所需要的发挥效应时间。

3.3.1. MNZVI 的作用



纳米零价铁的粒度小并且具有一定的反应活性，土壤环境中会有氧会使得 MNZVI 通过电化学腐蚀释放出游离的 Fe^{2+} ，并快速生成铁的氧化矿物[17]，例如费杨等[18]，利用铁锰双金属材料将 As 污染物吸纳进入矿物组成，降低其移动性。

3.3.2. BC 的作用

生物炭具有较大表面积，能够提供一定的附着位点，但是由于生物炭呈现出碱性将会导致土壤矿物表面的电负性提升，电负性提升将会促进以 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$ 、 HAsO_4^{3-} 等电负性离子存在的 As 的移动性，BC 因其表面的存在羧基等含氧基团而具有电子穿梭功能，在持续淹水的厌氧环境中可以促进土壤铁矿物的还原性溶解[19]，这将引起铁矿物中结合态 As 的释放与暴露，将明显提高土壤中提取态 As 的含量。

3.3.3. BC@MNZVI 的作用

BC@MNZVI 对 As 的钝化的协同作用是后期才具备的，这是由于在前期土壤有氧的条件下，BC 的电子穿梭功能将促进 nZVI 的电化学腐蚀，提高铁氧化矿物的生成速率[20] [21]，同时，BC 的巨大表面与吸附位点有利于铁氧化矿物的分散附着而形成较为均匀的 BC 负载铁氧化物的复合体[22] [23]。既能增强 BC 对 As 的亲和能力也能提高铁氧化矿物的表面。而且，BC 的电子穿梭功能与 ZVI 的还原性都有利于 S^{2-} / S_2^{2-} 的形成，且 ZVI 的腐蚀还能提供额外的 Fe^{2+} ，二者的组合将更有利于生成铁硫化物固定 As，但是当 BC 的石灰效应还存在时，不利于 As 的钝化，随着时间的延长，当 BC 的碱性降低，则对 As 的协同钝化

效应将逐渐体现出来[23]。

4. 结论

(1) XRD 表征显示包裹生物炭后仍然有 MNZVI 的特征峰出现, 证明了在附着生物炭的过程中, MNZVI 纳米粒子的晶体结构基本没有发生改变。TEM 显示磁性纳米粒子呈球状, 粒子中心的颜色较深为 MNZVI 核, 外面包裹着一层浅灰色的薄膜为生物炭, 说明生物炭已成功包裹在纳米粒子表面; FT-IR 显示。综上所述, 本实验成功制备出复合材料 BC@MNZVI。

(2) 树叶、谷壳、柚子皮是日常生活中较容易得到的原材料, 利用球磨法制备出 BC@MNZVI。TEM 结果为颗粒呈球状或椭球状结构, 颗粒大小比较均匀, 粒径约为 2.5 μm ~8 μm , 铁粒子周围有呈浅黑灰色生物炭包裹层, 膜厚度比较均匀; 包裹后粒子呈现出明显的核壳结构, 核壳粒子外形为圆形, 表征结果与 TEM、XRD 和 FT-IR 结果一致。

(3) 本实验利用双硫脲分光光度法来测定土壤浸提液中的砷, 用四氯化碳作为参比溶液, 在波长为 515 nm 时, 用紫外分光光度计进行吸光度的测量。其中空白实验的吸光度为 0.400, 本文中所做的标准曲线是扣去空白吸光度之后的数值。

(4) 在实验中, 由于土壤自身的吸附作用, 人为污染后的土样含砷量的计算值与实际测得值是存在偏差的。对于被砷污染的土壤的处理, 还原性铁粉和 BC@MNZVI 均有降解效果, 降解率分别为 54.63% 和 57.25%, 但 BC@MNZVI 的效果较好。BC@MNZVI 虽然产量较低, 影响其降解效果的因素也较多, 但从制备到得到产品的过程都绿色无污染且原料易得经济实惠, 未来的发展不可小觑。

基金项目

本论文得到景德镇市科技局(项目编号)资助。

参考文献

- [1] 张小俊. 土壤重金属污染及其危害[J]. 农业开发与装备, 2020, 10(10): 109-111.
- [2] 龙良俊, 宋雪婷, 潘宝宇, 等. 砷污染土壤修复技术综述[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2650-2653.
- [3] 黄开友, 申英杰, 王晓岩, 等. 生物炭负载纳米零价铁制备及修复六价铬污染土壤技术研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(11):203-210,195.
- [4] 张晓峰, 方利平, 李芳柏, 等. 水稻全生育期内零价铁与生物炭钝化土壤镉砷的协同效应与机制[J]. 生态环境学报, 2020, 29(7): 1455-1465.
- [5] 薛嵩, 钱林波, 晏井春, 等. 生物炭携带纳米零价铁对溶液中 Cr(VI) 的去除[J]. 环境工程学报, 2016,10(6): 2895-2901.
- [6] 章绍康, 弓晓峰, 易佳璐, 等. 多种强化技术联合植物修复重金属污染土壤机制探讨[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(14): 1-6.
- [7] 郭小品, 付融冰, 张显, 等. 负载型纳米零价铁对农田土壤中重金属生物有效性的调控与机理[J]. 上海市环境科学研究院, 2016, 32(3): 68-74.
- [8] 林琳, 万金忠, 李群, 等. 生物炭负载纳米零价铁材料的制备及还原降解性能[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(7): 660-664.
- [9] 胡琪, 刘少玉, 刘鹏飞, 等. 阜阳市东部地区农田土壤重金属污染评价[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(7): 68-73.
- [10] 全桂香. 负载纳米铁的制备、表征及其对典型污染物的去除性能研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2017.
- [11] Liu, X.J., Lai, D.G. and Wang, Y. (2019) Performance of Pb(II) Removal by an Activated Carbon Supported Nanoscale Zero-Valent Iron Composite at Ultralow Iron Content. *Journal of Hazardous Materials*, **361**, 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.082>
- [12] Zhao, X., Liu, W., Cai, Z.Q., et al. (2016) An Overview of Preparation and Applications of Stabilized Zero-Valent Iron

- Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation. *Water Research*, **100**, 245-266. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.019>
- [13] 梁美娜. 改性甘蔗汁生物质炭吸附剂的制备及其对砷和铅的吸附研究[D]: [博士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [14] 徐文斐, 任文海, 张秀霞, 等. 生物炭负载零价铁复合材料对土壤中石油污染物的去除作用[J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(5): 1069-1077.
- [15] Fan, M.D., Zhang, L.J., Wang, R.Z., *et al.* (2017) Facile and Controllable Synthesis of Iron Nanoparticles Directed by Montmorillonite and Polyvinylpyrrolidone. *Applied Clay Science*, **144**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.022>
- [16] 缪德仁. 重金属复合污染土壤原位化学稳定化试验研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2010.
- [17] Xu, X.W., Chen, C., Wang, P., *et al.* (2017) Control of Arsenic Mobilization in Paddy Soils by Manganese and Iron Oxides. *Environmental Pollution*, **231**, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.084>
- [18] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 铁锰双金属材料对砷和重金属复合污染土壤的稳定化研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(11): 4164-4172.
- [19] Kappler, A., Wuestner, M.L. Ruecker, A., *et al.* (2014) Biochar as an Electron Shuttle between Bacteria and Fe(III) Minerals. *Environmental Science & Technology Letters*, **1**, 339-344. <https://doi.org/10.1021/ez5002209>
- [20] Islam, S., Chen, Y.L., Weng, L.P., *et al.* (2021) Watering Techniques and Zero-Valent Iron Biochar pH Effects on As and Cd Concentrations in Rice Rhizosphere Soils, Tissues and Yield. *Journal of Environmental Sciences*, **100**, 144-157. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.07.002>
- [21] Teng, F.Y., Zhang, Y.X., Wang, D.Q., *et al.* (2020) Iron-Modified Rice Husk Hydrochar and Its Immobilization Effect for Pb and Sb in Contaminated Soil. *Journal of Hazardous Materials*, **398**, Article ID: 122977. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122977>
- [22] Yang, X., Pan, H., Shaheen, S.M., *et al.* (2021) Immobilization of Cadmium and Lead Using Phosphorus-Rich Animal-Derived and Iron-Modified Plant-Derived Biochars under Dynamic Redox Conditions in a Paddy Soil. *Environment International*, **156**, Article ID: 106628. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106628>
- [23] Yin, D.X., Wang, X., Peng, B., *et al.* (2017) Effect of Biochar and Fe-Biochar on Cd and As Mobility and Transfer in Soil-Rice System. *Chemosphere*, **186**, 928-937. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.126>