

不同热解温度生物炭改良铅和镉污染土壤的研究

丁文川, 朱庆祥, 曾晓岚, 吴丹, 田秀美

重庆大学城市建设与环境工程学院; 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

摘要 为了探究热解温度对生物炭修复重金属污染土壤的影响, 将 300℃、500℃和 700℃下制备的生物炭加入铅(Pb)和镉(Cd)污染土壤进行培养, 检测重金属形态的变化。结果表明, 加入生物炭培养 60d 后, Pb 和 Cd 污染土壤 pH 值较对照上升 0.35—0.86 单位值, 土壤中重金属的酸可提取态含量下降, 残渣态含量上升, 对目标重金属生物有效性降低的改良效果 700℃>500℃>300℃; 在生物炭添加量相同的情况下, 复合污染土壤中 Pb 的残渣态含量比对应单一污染高 50.60%—72.79%, 而复合污染土壤中 Cd 的酸可提取态含量较对应单一污染高 7.53%—12.99%; 热解温度影响生物炭的表面特征和吸附重金属机制, 进而影响生物炭改良土壤中目标重金属形态分布。

关键词 生物炭; 热解; 铅; 镉; 污染土壤修复

中图分类号 X53

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.100-7857.2011.14.002

Biochars From Different Pyrolytic Temperature Amending Lead and Cadmium Contaminated Soil

DING Wenchuan, ZHU Qingxiang, ZENG Xiaolan, WU Dan, TIAN Xiumei

College of Urban Construction and Environmental Engineering; Three Gorges Reservoir Area's Ecology and Environment Key Laboratory of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract Biochar from biomass pyrolysis has received much attention recently due to its strong affinity for organic pollutants and heavy metals. Previous studies have revealed potential applications of biochar in the contaminated soil remediation. However, the knowledge of pyrolysis temperature effects on biochar as a soil amendment remains lacking. In this paper, three biochars produced at 300℃, 500℃ and 700℃ were added into Lead (Pb) and Cadmium (Cd) contained soil, variations of these two metals were analyzed before and after 60 days incubation. The results show that soil pH value is increased by 0.35—0.86 units after biochars addition and incubation. Acid extractable form contents of Pb and Cd are reduced, whereas the residual form contents are increased. The reducing bio-availability of target heavy metals by different biochar amendments is in the following order: 700℃>500℃>300℃. With the same amount of biochar addition, Pb residual form contents in the combined polluted soil are increased by 50.60%—72.79% from the single polluted soil, and Cd acid extractable form contents in the combined polluted soil are increased by 7.53%—12.99% from the single polluted soil. Pyrolytic temperature affects characteristics of biochar surface structure and mechanism of heavy metal sorption on biochar, and then affects the states of lead and Cadmium in soils.

Keywords biochar; pyrolysis; Lead; Cadmium; contaminated soil remediation

施加改良剂是修复重金属污染土壤的一种较经济的原位处理方法。常用的改良剂包括石灰^[1]、磷酸盐^[2]和工业废物(炉渣、高炉矿渣粉)^[3]等。石灰对长期固定重金属并非有

效, 因为一旦土壤 pH 值降低会导致重金属重新释放。磷酸盐改良剂的投加量常需达到土壤中正常磷含量的 20 倍以上才能生成磷氯铅矿(难溶化合物), 但土壤中磷过量可能引起周

收稿日期: 2011-02-14; 修回日期: 2011-04-26

作者简介: 丁文川, 教授, 研究方向为环境生物技术、污染场地修复; 电子信箱: dingwenchuan@cqu.edu.cn

降 22.83%—53.84%、3.90%—29.12%和 2.12%—17.45%,残渣态含量则较对照上升 15.96%—40.10%。添加 P-700 后对土壤中 Pb 的残渣态(较对照上升 40.10%)和酸可提取态(较对照下降 53.84%)影响最大,这说明添加生物炭后土壤中 Pb 的生物有效性大大降低。按此比较不同生物炭对 Pb 污染土壤的改良效果顺序为:P-700>P-500>P-300,表明高温热解制备的生物炭对 Pb 的修复效果更好。

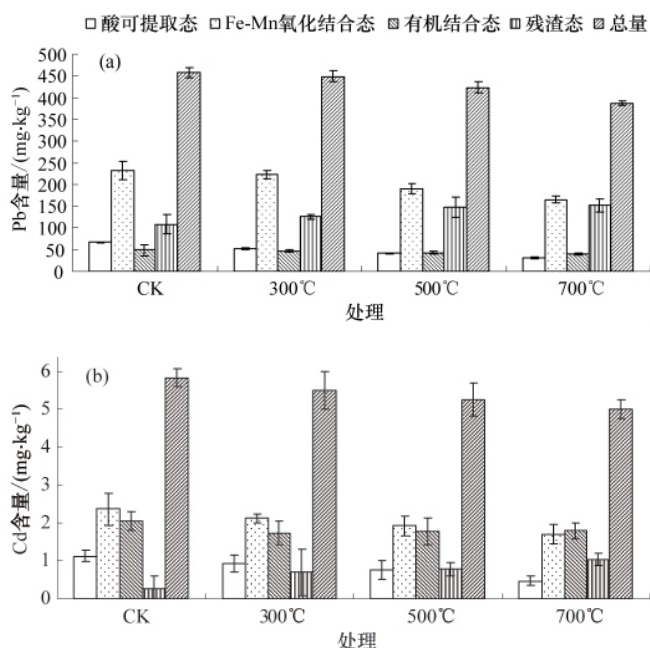


图 2 生物炭对单一污染土壤重金属形态的影响

Fig. 2 Effect of biochar application on the states of heavy metal in single target metal contaminated soil

生物炭对 Cd 污染土壤的改良作用与 Pb 相类似。培养 60d 后,残渣态含量较对照上升幅度达 147.06%—264.71%,而酸可提取态、Fe-Mn 氧化结合态和有机结合态含量较对照下降幅度分别为 17.65%—58.82%、9.86%—28.17%和 12.20%—15.45%。P-700 生物炭对 Cd 污染土壤中残渣态和酸可提取态影响较 Pb 更为显著,同对照相比,残渣态含量增加达到 264.71%,而酸可提取态含量下降达 58.82%,表明提高热解温度更有利于生物炭降低污染土壤 Cd 的生物有效性。

值得注意的是,添加 P-300、P-500 和 P-700 后,土壤中总 Pb 和总 Cd 含量比对照均有减少。经测定发现,土壤消煮滤渣中总 Pb 含量为 8.67—53.67mg/kg,总 Cd 含量为 0.13—0.53mg/kg,表明滤渣中仍然存在被固着的重金属,这部分重金属未被消解进入溶液,且可能主要为残渣态。因为在酸性提取环境下,Fe-Mn 氧化结合态和有机结合态能转化为酸可提取态进入溶液^[14]。热解温度越高形成的生物炭,过滤残渣中未被消解的总 Pb 和总 Cd 量越多。推测认为,一方面提高热解温度,制备的生物炭表面微孔更多,且平均孔径变小,一些重金属进入微孔内部难以被溶出;另一方面,高温炭化生成更多的无机盐可能与 Pb 和 Cd 进一步形成更加稳定难溶的

化合物。

2.3 生物炭对 Pb 和 Cd 复合污染土壤金属形态的影响

由图 3 可见,添加生物炭对 Pb 和 Cd 复合污染土壤金属形态影响与两种金属单一污染趋势一致,即酸可提取态、Fe-Mn 氧化结合态和有机结合态含量较对照下降,而残渣态含量较对照上升。但是,当存在复合污染时,加入生物炭后土壤中 Pb 的 Fe-Mn 氧化结合态含量明显低于对应的在单一污染土壤中的含量,而有机结合态和残渣态含量较单一污染的上升,酸可提取态含量变化不大,显示 Cd 的存在提高了生物炭对 Pb 的稳定性。与 Pb 的变化不同,在复合污染土壤中加入生物炭后 Cd 的多数形态含量与对应单一污染土壤中 Cd 的形态含量差别不大,但酸可提取态含量增加 7.53%—12.99%,意味着 Pb 的存在增加了土壤中 Cd 的溶解性,从而提高 Cd 的生物活性。

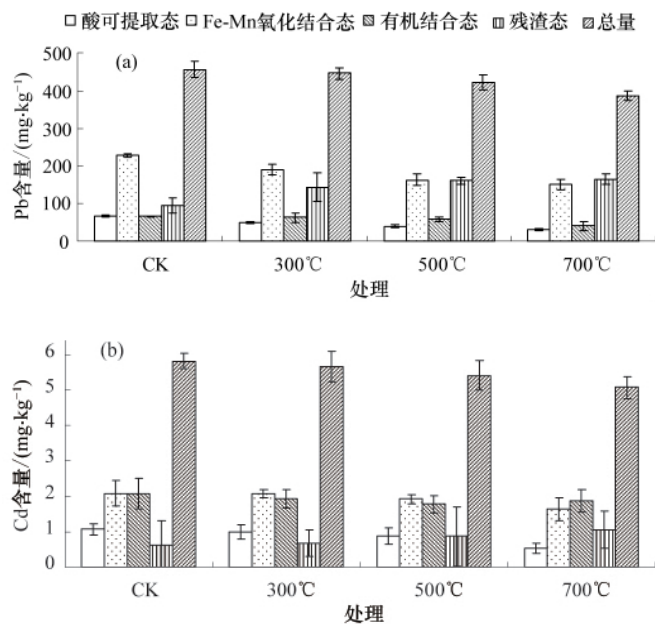


图 3 生物炭对复合污染土壤重金属形态的影响

Fig. 3 Effect of biochar application on the states of heavy metal in two target metals contaminated soil

由于 Pb 和 Cd 同为带正电荷的离子,存在对生物炭吸附点位的竞争^[15-16]。但生物炭对 Pb 的吸附速率和吸附亲和力均大于 Cd,在两种金属共存的体系中 Pb 被更快更多地吸附,优先占据活性点位,影响了生物炭对 Cd 的反应,导致 Cd 的酸可提取态含量降低。

无论是复合污染还是单一污染,热解温度越高的生物炭对两种重金属稳定效果也越好。低温热解的生物炭(P-300)比表面积和孔隙率很小,表面极性官能团较多,吸附动力主要是表面极性官能团与金属离子之间产生的静电引力^[17];随着热解温度的升高,生物炭的 C 含量增加,O、H 含量和 C/H 均降低,表面极性官能团含量降低,芳构化程度加深,比表面积和孔隙率增大,吸附容量和最大不可逆吸附量增大^[18],P-500 和 P-700 对重金属的吸附由金属离子扩散控制。由此

可见,热解温度影响了生物炭化学组成结构,引起土壤性质改变(如 pH 值),另外对重金属的吸附机理也有差异,从而对生物炭修复土壤效果产生显著的影响。

3 结论

生物炭的加入可提高土壤 pH 值,改变重金属各形态的分布,降低酸可提取态含量,从而钝化土壤重金属,降低其生物有效性。当土壤中 Pb 和 Cd 共存时,加入生物炭后 Pb 的稳定性会进一步提高,而 Cd 稳定性有明显下降。采用较高热解温度制备的生物炭对 Pb、Cd 的单一污染和复合污染土壤的修复效果更好。

参考文献 (References)

- [1] 岳平. 添加化学改良剂对海南岛砖红壤中铅的化学形态与转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1791-1795.
Yue Ping. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5): 1791-1795.
- [2] 王碧玲, 谢正苗. 磷对铅、锌和镉在土壤固相-液相-植物系统中迁移转化的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3225-3229.
Wang Biling, Xie Zhengmiao. *Environmental Science*, 2008, 29 (11): 3225-3229.
- [3] Duchesne J, Laforest G. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(7): 1173-1177.
- [4] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review [J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215-225.
- [5] Pena J M, Allen N S, Edge M, et al. Analysis of radical content on carbon black pigments by electron spin resonance: Influence of functionality, thermal treatment and adsorption of acidic and basic probes [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 71(1): 153-170.
- [6] 刘建秋. 黑碳对乙草胺在土壤/沉积物中吸附/解吸行为的影响 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
Liu Jianqiu. Impact of black carbon on the sorption/desorption behaviour of Acetochlor on soil/sediment[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [7] Lohmann R, MacFarlane J K, Gschwend P M. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and NewYork Harbor sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 141-148.
- [8] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431-436.

- Wang Hanwei, Wang Yujun, Chen Jiehua, et al. *China Environmental Science*, 2009, 29(4): 431-436.
- [9] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, and Pb^{II}) by broiler litter-derived biochars in water and soil [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2010, 58(9): 5538-5544.
- [10] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(8): 846-853.
- [11] Tsakou A, Roulia M, Christodoulakis N S. Growth parameters and heavy metal accumulation in poplar tree cultures (*populus euramericana*) utilizing water and sludge from a sewage treatment plant [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 71(2): 330-337.
- [12] 郭利敏, 艾绍英, 唐明灯, 等. 不同改良剂对镉污染土壤中小白菜吸收镉的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(3): 654-658.
Guo Limin, Ai Shaoying, Tang Mingdeng, et al. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(3): 654-658.
- [13] 穆晓慧, 李世清, 党蕊娟. 黄土高原不同土壤中 Cd 形态分级及其生物有效性研究[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2008, 36(4): 135-142.
Mu Xiaohui, Li Shiqing, Dang Ruijuan. *Journal of Northwest A & F University: Natural Science Edition*, 2008, 36(4): 135-142.
- [14] Ure A M, Quevauviller P H, Muntau H. Speciation of heavy metals in soils and sediments-An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the comission of European Communities [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1993, 51(1): 135-151.
- [15] 周东美, 王玉军, 苍龙, 等. 土壤及土壤-植物系统中符合污染的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(10): 1-8.
Zhou Dongmei, Wang Yujun, Cang Long, et al. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 5(10): 1-8.
- [16] 吴雁华. 京南地区土壤重金属污染特征与杨树修复效应[D]. 北京: 中国地质大学, 2005.
Wu Yanhua. Characteristics of soil heavy metal pollution and efficiency of phytoremediation using poplars in the southern Beijing [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2005.
- [17] 杨基峰, 应光国, 赵建亮, 等. 黑碳对污染物环境地球化学过程的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(4): 1685-1689.
Yang Jifeng, Ying Guangguo, Zhao Jianliang, et al. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4): 1685-1689.
- [18] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸收非的影响 [J]. 中国环境科学, 2007, 27(1): 125-128.
Wu Cheng, Zhang Xiaoli, Li Guanbin. *China Environmental Science*, 2007, 27(1): 125-128.

(责任编辑 吴晓丽)



《科技导报》“科技纵横捭阖”栏目征稿

“科技纵横捭阖”栏目收录对学术热点、前沿,学术争论、争端,科学与文化,科学人物介绍,海外科研、留学经历,科学史,科学渊源,科学决策、学术会议、科学活动,以及科研经费、科研项目申报、考试等方面的杂谈文章。每篇文章约 2200 字,要求求实、具体,行文深入浅出、言简意赅、逻辑清晰、有理有据、观点鲜明、切中要害,可读性强。栏目责任编辑:王芷,电子信箱:wangzhi@cast.org.cn;在线投稿:www.kjdb.org。