

银杏叶生物炭基肥修复重金属污染土壤方法研究^①

王霞霞^{1,2}, 刘静霖¹, Zanariah Jasmani²

(1.吕梁学院, 山西 吕梁 033000; 2.马来西亚理工大学, 马来西亚 新山 柔佛 81300)

摘要: 利用银杏叶制备银杏叶生物炭基肥,在修复时间4 d、银杏叶生物炭基肥添加量4%、反应温度30℃条件下修复重金属污染土壤。结果表明:Pb、Cd、Cu稳定效率分别达到89.5%、97.5%和74.9%;Pb、Cd、Cu弱酸可提取态占比分别由43.81%、60.53%、65.31%降至12.21%、52.75%、60.47%,Pb、Cd可还原态占比分别由11.12%、36.35%降至10.02%、33.71%,Pb、Cd可氧化态占比分别由14.36%、0.76%降至11.61%、0.74%,Cu可氧化态占比由11.13%升至14.12%,Pb、Cd、Cu残渣态占比分别由30.71%、2.36%、22.33%升至66.16%、12.80%、24.19%。银杏叶生物炭基肥稳定性强、修复效果好、成本低,在修复重金属污染土壤方向有较好的应用前景。

关键词: 生物炭; 银杏叶; 生物炭基肥; Pb; Cd; Cu; 土壤修复; 重金属污染

中图分类号: X53

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.06.022

文章编号: 0253-6099(2024)06-0104-04

Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil with Ginkgo Biloba Biochar-Based Fertilizer

WANG Xiaxia^{1,2}, LIU Jinglin¹, Zanariah Jasmani²

(1. *Lyuliang University, Lyuliang 033000, Shanxi, China*; 2. *University Teknologi Malaysia, Johor 81300, Skudai, Malaysia*)

Abstract: Ginkgo biloba biochar-based fertilizer prepared with Ginkgo biloba was used for remediation of heavy metal contaminated soil. After 4 d remediation at 30 °C by adding 4% ginkgo biloba biochar-based fertilizer, the stabilization efficiencies of Pb, Cd, and Cu can reach 89.5%, 97.5%, and 74.9%, respectively. It is shown that the contents of acid extractable Pb, Cd and Cu decrease from 43.81%, 60.53% and 65.31% to 12.21%, 52.75% and 60.47% respectively; the contents of reducible Pb and Cd decrease from 11.12% and 36.35% to 10.02% and 33.71% respectively; the contents of oxidizable Pb and Cd decrease from 14.36% and 0.76% to 11.61% and 0.74%, respectively, while the content of oxidizable Cu increases from 11.13% to 14.12%; the contents of residual Pb, Cd, and Cu increase from 30.71%, 2.36%, and 22.33% to 66.16%, 12.80%, and 24.19%, respectively. It is concluded that with strong stability and a good remediation effect at low cost, such ginkgo biloba biochar-based fertilizer shows a good application prospect in remediation of heavy metal contaminated soil.

Key words: biochar; ginkgo biloba; biochar-based fertilizer; Pb; Cd; Cu; soil remediation; heavy metal pollution

世界各地矿区土壤均存在重金属复合污染、土壤结构不良和养分匮乏等问题。目前针对矿区重金属污染土壤修复的主要技术为物理化学修复技术^[1-3]和化学植物联合修复技术^[4-6]。包括热处理技术^[7]、客土稀释法^[8-9]和化学固定法^[10-11]在内的物理化学修复技术工程量大、成本高,应用相对受限。植物修复技术^[12-13]环境友好,具有成本效益和景观效应,适用于

低中度重金属污染土壤修复。植物修复技术通常协同其他常规的化学修复技术作为修复工程的最后一步,一方面植物的生长可以减少水土流失,另一方面化学改良剂的添加可以改良土质和降低重金属迁移扩散。然而,化学改良剂成本高,可能会破坏土壤原有生态平衡,造成二次污染。

生物炭基肥具有稳定性强、能吸附其他有机物质、

① 收稿日期: 2024-05-25

基金项目: 聚合物分子工程国家重点实验室科研项目(K2019-17); 山西省基础研究青年基金(202303021222250); 山西省高等学校科技创新计划项目(2022L571); 山西省高等学校教学改革创新项目(J20221162); 吕梁市科技项目(2022SHFZ38, 2020SHFZ51)

作者简介: 王霞霞(1986—),女,山西吕梁人,博士,讲师,主要研究方向为园林植物应用于生态修复。E-mail: xiaxiang_wang@163.com

保持土壤水分、增加微生物活性、促进有机物质分解和转化、提高土壤肥力、促进植物生长和发育等特点,在土壤修复中具有明显优势^[14-15]。银杏叶是银杏科植物银杏的干燥叶,来源广泛、易于获取、价格低廉。目前银杏叶生物炭用于修复重金属污染土壤的研究较少,本文开展了银杏叶生物炭基肥修复重金属污染土壤的研究。

1 实验

1.1 实验原料

供试土壤取自山西省方山县德润煤焦矿区重金属污染地 0~20 cm 表土层。将土壤样自然风干,研磨后过 5 mm 尼龙筛。供试土壤 pH 值 5.33,电导率 77.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$,其中有机质质量分数 21.27 g/kg,Pb、Cd、Cu 质量分数分别为 225.61、6.38、305.14 mg/kg。

1.2 实验方法

1.2.1 生物炭基肥的制备

将干燥、粉碎后的银杏叶置于 600 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中热解 2 h,用去离子水洗涤、烘干,制备银杏叶生物炭;然后将银杏叶生物炭与尿素按质量比 1:2 混合均匀,加入去离子水搅拌充分混合;将混合物放于马弗炉中,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 h,将其粉碎后过 80 目(180 μm)筛,筛下粉末与膨润土按质量比 3:1 混合得到混合物料;在混合物料中喷入蒸馏水,并置于造粒机中造粒,造粒后烘干,得到银杏叶生物炭基肥。

1.2.2 银杏叶生物炭及银杏叶生物炭基肥的表征

采用 SEM 扫描电子显微镜测试银杏叶生物炭及银杏叶生物炭基肥的表面形貌、微观结构;采用 FTIR 红外光谱仪测定银杏叶生物炭及银杏叶生物炭基肥的官能团。

1.2.3 土壤中 Pb、Cd、Cu 的稳定化实验

称取 5 mm 尼龙筛筛下供试土壤 200 g,分别加入一定量银杏叶生物炭、银杏叶生物炭基肥,混合均匀,控制含水量 30% 左右,研究不同修复时间、修复剂添加量、反应温度条件下银杏叶生物炭及银杏叶生物炭基肥对 Pb、Cd、Cu 的重金属稳定效率:

$$R = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为重金属稳定效率; C_0 为重金属污染土壤重金属浸出质量浓度,mg/L; C_1 为稳定后土壤重金属浸出质量浓度,mg/L。

1.2.4 土壤中 Pb、Cd、Cu 的形态分析

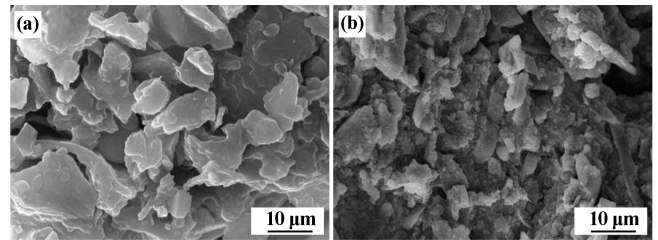
采用 BCR 连续提取法提取测定土壤中 Pb、Cd、Cu 的形态分布,将重金属形态分为弱酸可提取态、可还原

态、可氧化态和残渣态 4 种形态。

2 实验结果及讨论

2.1 银杏叶生物炭及银杏叶生物炭基肥的表征

银杏叶生物炭及银杏叶生物炭基肥的 SEM 图像如图 1 所示。由图 1 可知,银杏叶生物炭表面相对平整光滑;银杏叶生物炭基肥表面十分粗糙,并附着颗粒,这在一定程度上增加了生物炭基肥的比表面积,可为土壤中重金属提供更多的附着位点。



(a) 银杏叶生物炭; (b) 银杏叶生物炭基肥

图 1 银杏叶生物炭与银杏叶生物炭基肥的 SEM 图

银杏叶生物炭及银杏叶生物炭基肥的红外光谱如图 2 所示。由图 2 可见:银杏叶生物炭表面存在羟基(—OH)、羧基(—COOH)等官能团,其对土壤中重金属具有一定吸附作用;银杏叶生物炭基肥表面不仅存在羟基(—OH)、羧基(—COOH)等含氧官能团,还具有甲基、亚甲基等部分烷烃基团,其对土壤中重金属的吸附具有更大的潜力。

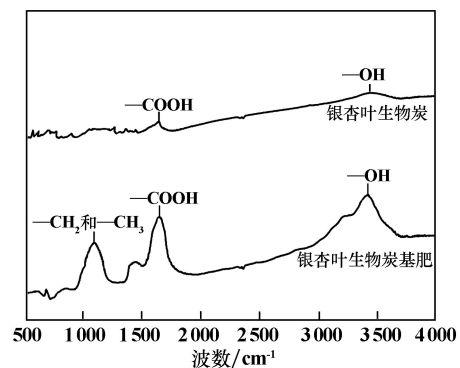


图 2 银杏叶生物炭与银杏叶生物炭基肥的红外光谱图

2.2 土壤修复

2.2.1 银杏叶生物炭与银杏叶生物炭基肥对重金属污染土壤的修复

添加量 3%、修复时间 3 d、反应温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,考察了银杏叶生物炭与银杏叶生物炭基肥对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可知,银杏叶生物炭对 Pb、Cd、Cu 的稳定效率分别为 36.6%、70.6%、24.1%,银杏叶生物炭基肥对 Pb、Cd、Cu 稳定效

率分别为 55.1%、85.3%、39.6%，说明银杏叶生物炭基肥比银杏叶生物炭对重金属污染土壤中 Pb、Cd、Cu 的稳定效率更高。

表 1 银杏叶生物炭与银杏叶生物炭基肥对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响

修复剂种类	重金属稳定效率/%		
	Pb	Cd	Cu
银杏叶生物炭	36.6	70.6	24.1
银杏叶生物炭基肥	55.1	85.3	39.6

2.2.2 修复时间

银杏叶生物炭基肥添加量 3%、反应温度 20 ℃ 条件下,考察了修复时间对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,修复时间由 2 d 延长到 4 d,Pb、Cd、Cu 稳定效率分别由 48.8%、75.6%、34.1% 升至 60.5%、90.3%、44.4%,之后再延长修复时间,Pb、Cd、Cu 稳定效率变化较小。这是由于随着修复时间延长,银杏叶生物炭基肥对土壤中重金属的吸附逐渐达到平衡。最佳的修复时间为 4 d。

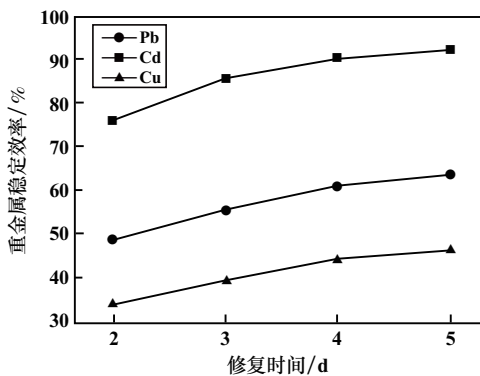


图 3 修复时间对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响

2.2.3 银杏叶生物炭基肥添加量

修复时间 4 d、反应温度 20 ℃ 条件下,考察了银杏叶生物炭基肥添加量对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知:银杏叶生物炭基肥

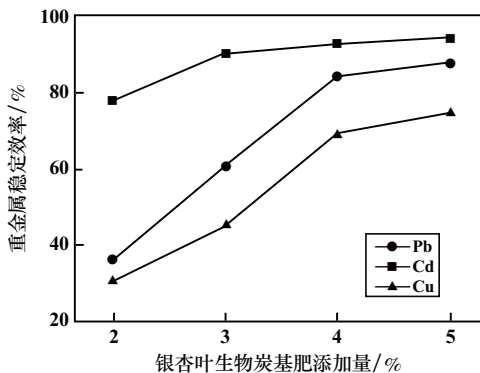


图 4 银杏叶生物炭基肥添加量对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响

添加量由 2% 升至 4%,Pb、Cd、Cu 稳定效率分别由 36.5%、78.1%、30.5% 升至 84.2%、93.3%、69.2%;银杏叶生物炭基肥添加量由 4% 升至 5%,Pb、Cd、Cu 稳定效率变化较小。随着银杏叶生物炭基肥添加量增加,银杏叶生物炭基肥与重金属接触面积增大,提供的吸附位点增加;银杏叶生物炭基肥添加量增大到一定数值后,添加量过量,单位稳定效率变低,造成资源浪费。最佳的银杏叶生物炭基肥添加量为 4%。

2.2.4 反应温度

修复时间 4 d、银杏叶生物炭基肥添加量 4% 条件下,考察了反应温度对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知:反应温度由 20 ℃ 升至 30 ℃,Pb、Cd、Cu 稳定效率分别由 84.2%、93.3%、69.2% 升至 89.5%、97.5%、74.9%;继续升高反应温度,Pb、Cd、Cu 稳定效率仍在增长,但综合考虑现场的土壤修复,温度较难维持在更高,因此,选择反应温度 30 ℃。

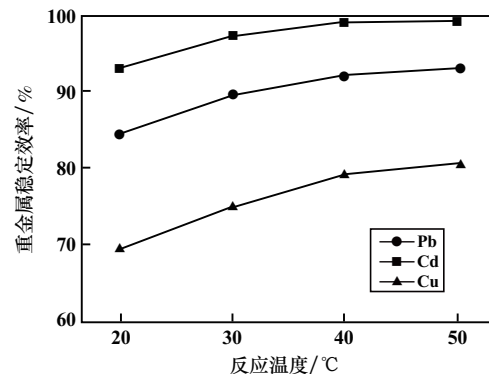


图 5 反应温度对 Pb、Cd、Cu 稳定效率的影响

2.2.5 优化实验

优化实验条件为:修复时间 4 d,银杏叶生物炭基肥添加量 4%,反应温度 30 ℃。在该条件下使用银杏叶生物炭基肥处理重金属污染土壤,Pb、Cd、Cu 稳定效率分别达到 89.5%、97.5%、74.9%。

2.3 银杏叶生物炭基肥对 Pb、Cd、Cu 的形态的影响

采用 BCR 连续提取法提取测定添加银杏叶生物炭基肥前后土壤中 Pb、Cd、Cu 的形态分析,结果如表 2 所示。结果表明:在重金属污染土壤中添加银杏叶生物炭基肥修复后,Pb、Cd、Cu 弱酸可提取态占比分别由 43.81%、60.53%、65.31% 降至 12.21%、52.75%、60.47%,Pb、Cd 可还原态占比分别由 11.12%、36.35% 降至 10.02%、33.71%,Pb、Cd 可氧化态占比分别由 14.36%、0.76% 降至 11.61%、0.74%,Cu 可氧化态占比由 11.13% 升至 14.12%,Pb、Cd、Cu 残渣态占比分别由 30.71%、2.36%、22.33% 升至 66.16%、12.80%、24.19%。

表2 银杏叶生物炭基肥修复土壤前后重金属形态占比

重金属种类	土壤状态	重金属形态占比/%			
		残渣态	可氧化态	可还原态	弱酸可提取态
Pb	原始土壤	30.71	14.36	11.12	43.81
	修复后土壤	66.16	11.61	10.02	12.21
Cd	原始土壤	2.36	0.76	36.35	60.53
	修复后土壤	12.80	0.74	33.71	52.75
Cu	原始土壤	22.33	11.13	1.23	65.31
	修复后土壤	24.19	14.12	1.22	60.47

3 结论

1) 以干燥、粉碎后的银杏叶制得银杏叶生物炭基肥。在修复时间4 d、银杏叶生物炭基肥添加量4%、反应温度30℃条件下,采用银杏叶生物炭基肥修复污染土壤,土壤中Pb、Cd、Cu稳定效率分别达到89.5%、97.5%、74.9%。

2) 使用银杏叶生物炭基肥修复污染土壤后,Pb、Cd、Cu由不稳定的弱酸可提取态和可还原态向相对稳定的残渣态变化,Pb、Cd、Cu弱酸可提取态占比分别由43.81%、60.53%、65.31%降至12.21%、52.75%、60.47%,Pb、Cd可还原态占比分别由11.12%、36.35%降至10.02%、33.71%,Pb、Cd可氧化态占比分别由14.36%、0.76%降至11.61%、0.74%,Cu可氧化态占比由11.13%升至14.12%,Pb、Cd、Cu残渣态占比分别由30.71%、2.36%、22.33%升至66.16%、12.80%、24.19%,修复效果显著。

3) 银杏叶生物炭基肥稳定性强、修复效果好、成本低,在修复重金属污染土壤方向有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 石永春. 农田重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 山东化工, 2023, 52(18): 244-246.
- [2] 刘军生. 抗镉内生菌促进三叶草修复土壤镉污染的研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2019.
- [3] 姚曜晖. 国内重金属土壤修复技术应用现状[J]. 科技创新导报, 2017, 14(19): 105-106.
- [4] 邹春景, 傅晓文, 马荣辉, 等. 石油污染土壤的生物-化学联合修复技术研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(10): 36-40.
- [5] 张军, 蔺亚青, 胡方洁, 等. 土壤重金属污染联合修复技术研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(5): 1038-1042.
- [6] 王信粉, 时利香, 李薇. 石油烃污染土壤联合修复技术研究进展[J]. 环境生态学, 2022, 4(1): 84-90.
- [7] 任家强, 宋昕, 何跃. 柴油污染土壤低温热处理及其对土壤理化性质的影响[J]. 土壤, 2020, 52(5): 956-961.
- [8] 张秀娟, 安丽芸, 刘勇, 等. 基于梯度稀释法分析细菌多样性对土壤碳代谢的影响[J]. 生态学报, 2020, 40(3): 768-777.
- [9] 王爽. 基于¹⁵N稀释法的森林草原交错带两种植被类型土壤氮转化特征研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020.
- [10] 张雄邦, 潘磊, 张天宇. 重金属镉污染土壤修复技术研究进展[J]. 现代矿业, 2022, 38(5): 209-213.
- [11] 傅开彬, 秦天邦, 徐信, 等. 纳米气泡气浮应急修复铜离子污染土壤的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 54-58.
- [12] 王浩. 螯合剂强化铀污染土壤的植物修复技术[J]. 环境与发展, 2023, 35(3): 68-76.
- [13] 彭鑫, 朱逸纯, 杨远, 等. 解磷菌联合绿色活化剂对黑麦草累积土壤中镉的影响[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1): 95-99.
- [14] 张光文, 胡桂星, 郝迪. 硫化改性生物炭对Mn污染土壤稳定化修复效果的研究[J]. 中国锰业, 2021, 39(3): 38-42.
- [15] 王秋利, 韩勇. 污泥基生物炭在矿区土壤重金属污染治理中的应用[J]. 能源与环境, 2023, 45(5): 43-48.

引用本文: 王霞霞, 刘静霖, Zanariah Jasmani. 银杏叶生物炭基肥修复重金属污染土壤方法研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(6): 104-107.

(上接第103页)

- [6] LIU C, WANG Q, YANG S. Effects of barite size on the fluorite flotation using the reagent scheme of GS/NaOH[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 127101.
- [7] DENIZ V. Prediction of barite recovery and grade by multiple linear regression (MLR) analysis in concentrating of barite tailings by using multi-gravity separator (MGS)[J]. Particulate Science and Technology, 2020, 39(6): 748-756.
- [8] 刘超, 陈志强, 罗传胜, 等. 磁-浮联合工艺回收重晶石选矿试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(10): 40-42.
- [9] 刘诚, 韩立伟, 王田雨, 等. 抑制剂马来酸-丙烯酸共聚物在浮选分离重晶石与萤石中的作用及机理[J]. 矿冶工程, 2023, 43(6): 62-65.
- [10] SHI Z N, LI W, HU X W, et al. Recovery of carbon and cryolite

from spent pot lining of aluminium reduction cells by chemical leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 222-227.

- [11] HUANG Y, DOU Z, ZHANG T, et al. Leaching kinetics of rare earth elements and fluoride from mixed rare earth concentrate after roasting with calcium hydroxide and sodium hydroxide[J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 15-21.
- [12] 徐超, 陈艳波, 蔡明明, 等. 某浮选金精矿浸出工艺优化试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 108-111.

引用本文: 范智禹, 聂登攀, 李维娟, 等. 重晶石伴生氟化物的赋存状态及浸出试验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(6): 99-103.