



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202008083

中图分类号 X53

文献标识码 A

李述贤, 郑旭东, 龚建军, 等. 利用氯化锌和硫改性玉米秸秆生物炭稳定汞污染土壤[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1403-1408.

LI Shuxian, ZHENG Xudong, GONG Jianjun, et al. Preparation of zinc chloride and sulfur modified cornstalk biochar and its stabilization effect on mercury contaminated soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1403-1408.

利用氯化锌和硫改性玉米秸秆生物炭稳定汞污染土壤

李述贤^{1,2}, 郑旭东¹, 龚建军¹, 薛向欣¹, 杨合^{1,*}

1. 东北大学冶金学院, 沈阳 110819

2. 沈阳环境科学研究院, 沈阳 110167

第一作者: 李述贤(1984—), 男, 博士研究生, 高级工程师。研究方向: 汞污染土壤修复。E-mail: lishuxian@syhky.com

*通信作者: 杨合(1970—), 男, 博士, 教授。研究方向: 土壤修复。E-mail: yangh@smm.neu.edu.cn

摘要 以玉米秸秆为原料, 氯化锌($ZnCl_2$)和硫(S)为改性剂, 使用限氧热解法制备改性生物炭, 并利用正交实验优化改性生物炭的制备条件; 以浸出液汞浓度和汞形态含量变化为指标, 评价改性玉米秸秆生物炭对汞污染土壤的稳定化效果, 并确定了改性生物炭的最佳添加量。结果表明, 通过 $ZnCl_2$ 和S的改性可以提高生物炭对土壤中汞的稳定化能力; 经改性生物炭处理后, 汞污染土壤浸出液中可交换态汞含量降低, 有机结合态和残渣态汞含量增加。 $ZnCl_2$ 和S共改性生物炭的稳定化效果显著高于单独的 $ZnCl_2$ 或S改性生物炭。共改性生物炭的最佳制备条件为: $ZnCl_2$ 添加量为30%、S添加量为5%、350℃下炭化1h。在共改性生物炭添加量为2%的条件下, 汞污染土壤浸出液中汞含量为 $0.57 \mu g \cdot L^{-1}$, 低于GB 5085.3-2007规定的汞限值。

关键词 生物炭改性; 重金属污染; 汞污染土壤修复; 土壤稳定化

汞是一种剧毒重金属, 可以存在于大气、水体、土壤及生物体内, 会对环境和人群造成巨大危害^[1-2]。汞在环境中长期存在且不能被降解, 并可以通过食物链被富集, 这更会加剧其危害性^[3]。汞进入土壤后, 会与土壤中的有机质、矿物质、土壤微生物等发生一系列复杂的物理-化学作用, 导致其自身形态发生转变, 毒性会进一步增强^[4-5]。按照迁移能力的不同, 土壤中的汞可分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态5种形态。其中, 可交换态和碳酸盐结合态迁移性较强, 生物可利用性亦较强^[6-7]。汞污染土壤稳定化修复就是利用环境矿物材料的表面吸附、离子交换、纳米效应及与生物交互作用等, 降低土壤中可交换态和碳酸盐结合态的汞含量, 同时提高有机结合态、残渣态等稳定形态汞的含量, 从而降低土壤中汞对环境和人体健康的潜在风险^[8]。

生物炭是由生物质在缺氧或无氧条件下热解得到的固态产物, 具有来源广、比表面积大、孔隙发达、官能团丰富、稳定性强等特点, 被广泛应用于农业、环境、养殖及能源等行业^[9-10]。影响生物炭性质的因素主要有热解温度、热解时间、升温速率和生物质原料种类等^[11]。土壤中施入生

收稿日期: 2020-08-11; 录用日期: 2020-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1360204)

物炭,能够增大土壤持水量,增加土壤肥力,进而提高作物产量^[12-13]。此外,生物炭对土壤中的重金属离子亦有较好的吸附固定作用,可降低土壤中重金属的迁移性和生物有效性,从而降低其在植物体内富集的风险^[12]。生物质炭作为环境功能材料,已经在土壤修复领域引起了广泛关注,利用生物炭修复汞土壤污染的研究也越来越深入^[13-21]。

将生物炭进行改性,会强化生物炭的功能,有利于生物炭的高效利用^[16-21]。O'CONNOR等^[18]发现,用元素硫(S)改性水稻壳生物质炭,可提高生物质炭的 Hg^{2+} 吸附能力,饱和吸附量可达 $67.11\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;添加5%该改性生物炭,汞污染土壤浸出稳定化率可达99.3%。LIU等^[19]发现, Hg^{2+} 能够与未改性生物炭中的Cl和S化生物炭中的S结合,使得硫化后的生物炭的除 Hg^{2+} 效率得到提升。有关氯化锌($ZnCl_2$)改性生物炭在烟气脱 Hg^{2+} 方面的研究较多。DUAN等^[20]利用 $ZnCl_2$ 活化玉米芯制备生物炭,烟气脱汞率可达95%以上,而且证实了Zn元素和Cl元素均在吸附 Hg^{2+} 的过程中起作用。HONG等^[21]发现, $ZnCl_2$ 改性生物炭脱除烟气中的 Hg^0 的机理是,在生物炭上生成ZnO并作为催化活性位点,将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} ,并与 H_2S 生成 HgS 。

本研究中考察了 $ZnCl_2$ 和单质S改性对玉米秸秆基生物炭稳定 Hg^{2+} 的能力,并采用正交实验方法优化了 $ZnCl_2$ 和S共改性生物炭的最佳制备条件;同时,探究了 $ZnCl_2$ 和S共改性生物炭对土壤中汞形态的影响,以期汞污染土壤修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

供试土壤取自辽宁省某氯碱工厂汞法电解车间污染场地,土壤类型为黑土。使用土壤采集器以“S”形随机采集场地表层下0~20 cm厚度的土壤,经自然风干、除杂、研磨后,过2.0 mm筛。供试土壤基本理化性质见表1。玉米秸秆取自辽宁省沈阳市浑南新区农田。 $ZnCl_2$ 和单质S均为分析纯。

表1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soil

总汞/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	汞浸出浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	Eh/mV	CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	总有机碳/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
675	2.7	7.009	0.46	675	26

1.2 改性玉米秸秆生物炭制备

称取一定量的 $ZnCl_2$,溶于100 mL去离子水中,加入20 g玉米秸秆颗粒,浸渍12 h,在105 °C下烘干后装入塑封袋中;之后,再称取一定量单质S加入塑封袋,手动摇晃混匀^[17];混匀后将处理后的玉米秸秆颗粒放入程序控温真空管式炉(上海微行炉业有限公司, MXG1200-100)中,以氮气作为保护气($0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$),在400 °C下炭化2 h,炉冷却至室温后将样品取出并研磨;过0.15 mm筛后,筛下物即为所制备的生物炭。空白对照组用CK表示,不同条件改性生物炭按表2所示条件进行改性和编组。

表2 生物炭改性条件

Table 2 Biochar modification conditions

生物炭组别	$ZnCl_2$ 添加/g	S添加量/g
未改性(BC)	0	0
$ZnCl_2$ 改性(Z-BC)	6.4	0
S改性(S-BC)	0	3.2
共改性(ZS-BC)	6.4	3.2

1.3 $ZnCl_2$ 和S改性生物炭最佳制备条件的正交实验

利用正交实验研究 $ZnCl_2$ 添加量(相对于玉米秸秆的质量分数)、单质S添加量(相对于玉米秸秆的质量分数)、炭化温度和炭化时间对玉米秸秆生物炭稳定汞能力的影响。表3为正交实验的因素水平表,共4个因素,每个因素设置为3个水平。改性生物炭制备方法与1.2节方法相同。

1.4 汞污染土壤稳定化实验、毒性浸出实验及汞形态分析

称取 100 g 汞污染土壤若干份，分别添加 1~5 g(相对于污染土壤的添加质量分数为 1%~5%)生物炭，充分混匀后，置于花盆中，喷洒 10 mL 去离子水，在 7 d 后分别进行土壤毒性浸出和汞形态分析实验。以土壤浸出液汞浓度和汞形态含量评价生物炭对汞的稳定效果。为评估汞在土壤中的迁移特性，依据 HJ 557-2010^[22] 进行毒性浸出实验。采用 Tessier 连续提取法处理土壤样品，提取出可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物态和有机结合态和残渣态样品，将样品离心过滤后得到的提取液在 4 °C 保存，并用 ICP-AES 测定其中汞含量。

2 结果与讨论

2.1 改性剂对生物炭汞稳定化能力的影响

改性生物炭对汞污染土壤的稳定化效果如图 1 所示。经 BC、S-BC 和 Z-BC 处理后的土壤样品在持续吸附 7 d 后，土壤浸出液汞浓度开始增高，随后虽然出现了降低但仍高于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[23] 规定的汞限值 (0.1 mg·L⁻¹)。而 ZS-BC 处理后土壤在第 1 天时，土壤浸出液汞浓度就降为 0.13 mg·L⁻¹；第 7 天降为 0.032 mg·L⁻¹，低于 0.1 mg·L⁻¹；至第 15 天、第 30 天则继续降低到 0.014 和 0.006 mg·L⁻¹，稳定化效率高达 99.97%。这表明，ZnCl₂ 和 S 共改性明显提高了生物炭稳定化汞的能力，提高了其稳定化效率，并且具有长期稳定的趋势。

2.2 改性生物炭对土壤中汞形态分布的影响

改性生物炭对汞污染土壤中浸出液的汞形态分析结果如图 2 所示。CK 组活性炭处理汞污染土壤的可交换态汞含量高达 18%，土壤处于中等风险^[24]；经其他 4 组生物炭处理汞污染土壤中的可交换态汞含量均有所降低。其中，ZS-BC 组降低到检出限以下。BC、Z-BC、ZS-BC 组活性炭处理的汞污染土壤中有有机结合态汞含量均增高，但 S-BC 组活性炭处理的汞污染土壤中有有机结合态汞出现了降低。其可能的原因是，土壤中的汞吸附到生物炭表面，然后与生物炭负载的硫基团反应形成了稳定的硫化汞(残渣态)。这一结果与徐振涛等^[25] 和王营军^[26] 的实验结果一致。BC、Z-BC、S-BC、ZS-BC 处理组的残渣态汞分别增加了 1%、2%、12%、19%。这说明，S 改性生物炭可有效促进残渣态汞的生成。

表 3 生物炭生产正交因素水平表

Table 3 Factor levels of biochar production orthogonal experiment

水平	因素			
	炭化温度/°C	炭化时间/h	ZnCl ₂ 添加量/%	S添加量/%
1	350	1	10	5
2	400	1.5	20	10
3	450	2	30	15

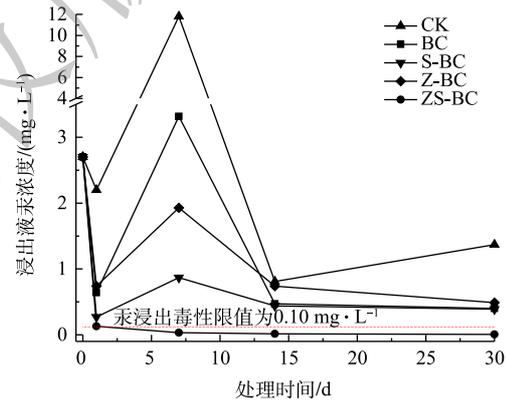


图 1 不同改性剂对稳定化效果的影响
Fig. 1 Effects of different modifiers on biochar stabilization ability

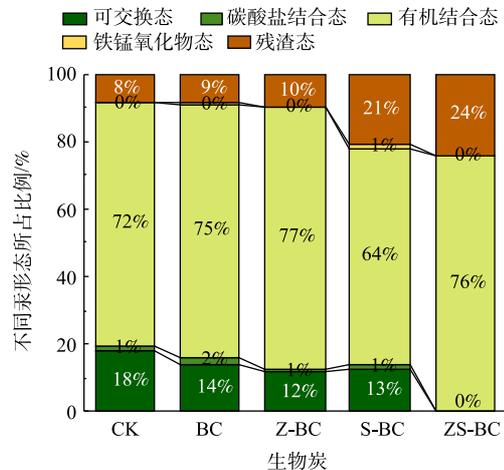


图 2 生物炭对汞形态的影响
Fig. 2 Effects of biochar on mercury speciation

从高迁移特性的可交换态汞的含量变化来看, BC、Z-BC、S-BC 处理组减少了土壤中的一部分可交换态汞。其中, ZS-BC 处理组的可交换态汞降幅最大, 已降低到检出限以下。从形态分析结果可以看出, 经 ZS-BC 组活性炭处理的土壤中, 只有有机结合态和残渣态的汞, 且残渣态汞的含量在所有处理组中最高。由此可见, $ZnCl_2$ 和 S 共改性生物炭对土壤中汞的稳定效果最好, 可有效降低土壤中汞的迁移风险。

2.3 改性生物炭最佳制备条件实验

改性生物炭最佳制备条件的正交实验结果见表 4。以稳定 7 d 后的土壤浸出液汞浓度作为改性生物炭稳定汞能力的参考指标。由表 4 可知, 在正交实验的 9 组实验中, 土壤浸出液汞浓度最大值为 $150 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 最小值为 $0.49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为了研究不同制备条件对生物炭稳定化汞能力的影响强度, 并确定生物炭的最优化实验方案, 对表 4 正交实验结果进行了极差分析, 结果如表 5 所示。由表 5 可知, 炭化温度、炭化时间、 $ZnCl_2$ 添加量和单质 S 添加量对生物炭稳定汞能力的影响强度由大到小的顺序为: $ZnCl_2$ 添加量>炭化温度>炭化时间>单质 S 添加量。最优改性生物炭制备条件为: $ZnCl_2$ 添加量为 30%、单质 S 添加量为 5%、炭化时间为 1 h、炭化温度为 350°C

在最优改性生物炭制备条件下制备生物炭, 并按前述方法测试了该生物炭对汞污染土壤的稳定化效果。结果发现, 使用最优改性生物炭处理汞污染土壤 7 d 后, 土壤浸出液中汞浓度为 $0.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 处理效果较好。最优改性生物炭的成分分析结果如表 6 所示。

2.4 最优改性生物炭添加量对稳定化效果的影响

如图 3 所示, 当最优改性生物炭添加比例为 1%~5% 时, 浸出液中汞的含量均低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[23] 规定的汞限值 ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。其中, 当最优改性生物炭添加量为 5% 时, 稳定化效率最高, 为 99.984%。然而, 从经济成本和修复效果 2 方面综合考虑来看, 在本实验中, 最优改性生物炭添加量为 2 g 就可以满足汞污染土壤中汞的有效稳定化。

表 4 正交实验结果

Table 4 Results of orthogonal experiment

编号	炭化温度/ $^\circ\text{C}$	炭化时间/h	$ZnCl_2$ 添加量/%	S 添加量/%	浸出液汞浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	350	1.0	10	5	47
2	350	1.5	20	10	0.49
3	350	2.0	30	15	0.54
4	400	1.0	20	15	0.61
5	400	1.5	30	5	0.50
6	400	2.0	10	10	67
7	450	1.0	30	10	20
8	450	1.5	10	15	150
9	450	2.0	20	5	38

表 5 正交实验极差分析

Table 5 Results of range analysis

水平	炭化温度/ $^\circ\text{C}$	炭化时间/h	$ZnCl_2$ 添加量/%	S 添加量/%
K1	48.03	67.61	264	85.5
K2	68.11	150.99	39.1	87.49
K3	208	105.54	21.04	151.15
R	159.97	83.38	242.96	65.65

表 6 最优改性生物炭成分分析

Table 6 Compositions of ZS-CBC %

水分	灰分	挥发分	固定碳	Cl	S	Zn
3.75	17.21	40.70	38.34	6.70	5.85	14.00

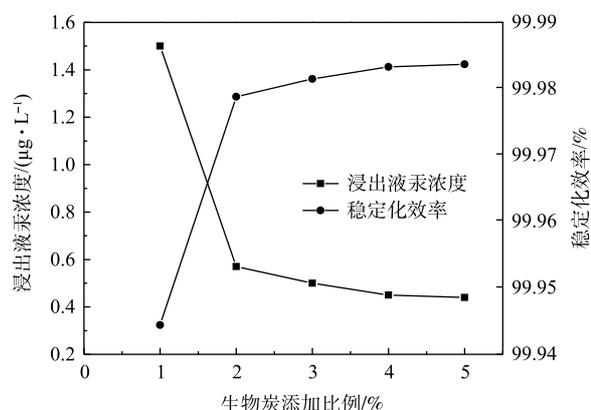


图 3 最优改性生物炭添加量对汞污染土壤稳定化汞的影响

Fig. 3 Effects of ZS-BC addition on stabilizing mercury in mercury contaminated soil

3 结论

1) ZnCl_2 和 S 共改性明显提高了生物炭稳定土壤中汞的能力, 利用该生物炭修复后的汞污染土壤毒性浸出实验结果符合国家标准。

2) ZnCl_2 和 S 共改性生物炭的最佳制备条件为: ZnCl_2 添加量为 30%、单质 S 添加量为 5%、炭化时间为 1 h、炭化温度为 350 °C。

3) ZnCl_2 和 S 共改性生物炭的较为经济合理的添加比例为 2%。

参考文献

- [1] 郑晓梅, 顾鑫生, 曲娜, 等. 基于中文期刊论文的汞污染防治技术的文献计量分析[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1502-1512.
- [2] 杨雨寒, 靳炜, 刘俐媛, 等. 基于SCI论文的汞污染防治领域的文献计量分析[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1488-1501.
- [3] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 汞的环境生物地球化学研究进展[J]. *地理科学进展*, 2004, 23(6): 33-40.
- [4] SANCHEZ F, MATTUS C H, MORRIS M I, et al. Use of a new leaching test framework for evaluating alternative Treatment processes for mercury-contaminated soils[J]. *Environmental Engineering Science*, 2002, 19(4): 251-269.
- [5] SYVERSEN T, KAUR P. The toxicology of mercury and its compounds[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2012, 26(4): 215-226.
- [6] WALLSCHLÄGER D, DESAI M V M, SPENGLER M, et al. Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(5): 1034-1044.
- [7] 卢光华, 岳昌盛, 彭彝, 等. 汞污染土壤修复技术的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2017, 39(1): 1-12.
- [8] 冯钦忠, 陈扬, 李悦, 等. 膨润土类矿物脱汞吸附材料的制备及应用研究[J]. *环境保护科学*, 2020, 4(1): 155-161.
- [9] PAZ-FERREIRO J, LU H, FU S, et al. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: A review[J]. *Solid Earth*, 2014, 5(1): 65-75.
- [10] SOHI S P, KRULL E, LOPEZ-CAPEL E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105(1): 47-82.
- [11] 孟凡彬, 孟军. 生物质炭化技术研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2016, 50(6): 61-66.
- [12] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 779-785.
- [13] 刘玉学, 刘微, 吴伟祥, 等. 土壤生物质炭环境行为与环境效应[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(4): 977-982.
- [14] 赵伟, 丁弈君, 孙泰朋, 等. 生物质炭对汞污染土壤吸附钝化的影响[J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(11): 192-196.
- [15] 潘亚男, 陈灿, 王欣, 等. 凤眼莲源生物质炭对土壤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.
- [16] 计海洋, 汪玉瑛, 刘玉学, 等. 生物炭及改性生物炭的制备与应用研究进展[J]. *核农学报*, 2018, 32(11): 207-213.
- [17] TAN G, XU N, XU Y, et al. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2016: S0960852416304503.
- [18] O'CONNOR D, PENG T, LI G H, et al. Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 621: 819-826.
- [19] LIU P, PTACEK C J, ELENA K, et al. Evaluation of mercury stabilization mechanisms by sulfurized biochars determined using X-ray absorption spectroscopy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 114-122.
- [20] DUAN X L, YUAN C G, JING T T, et al. Removal of elemental mercury using large surface area micro-porous corn cob activated carbon by zinc chloride activation[J]. *Fuel*, 2019, 239: 830-840.

- [21] HONG D Y, ZHOU J S, HU C X, et al. Mercury removal mechanism of AC prepared by one-step activation with $ZnCl_2$ [J]. *Fuel*, 2019, 235: 326-335.
- [22] 刘锋, 王琪, 黄启飞, 等. 固体废物浸出毒性浸出方法标准研究[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(6): 9-15.
- [23] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别: GB 5085.3-2007[S/OL]. (2012-01-04)[2020-04-10]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/gthw/wxfwjbfzbz/200705/W020120104532752182600.pdf>.
- [24] 化玉谨, 张敏英, 陈明, 等. 炼金区土壤中汞形态分布及其生物有效性[J]. *环境化学*, 2015, 34(2): 234-240.
- [25] 徐振涛, 梁鹏, 吴胜春, 等. 不同生物质炭对土壤中有效态汞的影响及其吸附特征分析[J]. *环境化学*, 2019, 38(4): 832-841.
- [26] 王营军. 生物炭对土壤中汞的迁移及各形态汞含量变化的影响[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2019.

(责任编辑: 金曙光)

Preparation of zinc chloride and sulfur modified cornstalk biochar and its stabilization effect on mercury contaminated soil

LI Shuxian^{1,2}, ZHENG Xudong¹, GONG Jianjun¹, XUE Xiangxin¹, YANG He^{1,*}

1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China

*Corresponding author, E-mail: yangh@smm.neu.edu.cn

Abstract Using $ZnCl_2$ and Sulfur as modifier, modified biochar based on cornstalk was prepared through utilizing limited oxygen pyrolysis process, and the best preparation conditions of modified biochar were explored by an orthogonal experiment. Modified biochar stabilization effect of mercury contaminated soil was tested and evaluated using concentrations of different mercury forms in soil leach as index, and the optimum adding amount of modified biochar was determined. The results showed that $ZnCl_2$ and sulfur modified biochar could improve the stabilization effect of mercury in soil. The stabilizing effect of $ZnCl_2$ and sulfur modified biochar is significantly higher than that of $ZnCl_2$ or sulfur modified biochar alone. After modified biochar treatment, the exchangeable mercury in the leaching solution of mercury-contaminated soil decreased, while the content of organic binding mercury and residual mercury increased. The stabilization effect of $ZnCl_2$ and sulfur co-modified biochar was significantly higher than that of $ZnCl_2$ or sulfur modified biochar. The optimal preparation conditions of co-modified biochar were 30% $ZnCl_2$, 5% sulfur and 1 h carbonation at 350 °C. The optimal amount of co-modified biochar was 2%, and the mercury content in the soil leachate was $0.57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, far lower than the mercury limit of GB 5085.3-2007 ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), which could greatly reduce the environmental risk of mercury in soil.

Keywords biochar modification; heavy metal pollution; mercury contamination soil remediation; soil stabilization