

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.017

# 铁负载生物炭对土壤中锑砷的稳定修复效果

高世康<sup>1</sup>, 杨志辉<sup>1</sup>, 周连碧<sup>2</sup>, 曾宪坤<sup>3</sup>, 柴喜林<sup>1,4</sup>

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

3. 中国瑞林工程技术股份有限公司, 南昌 330031;

4. 江西盖亚环保科技有限公司, 江西 上饶 334000)

**摘要:**我国锑矿区土壤锑与砷污染严重, 化学稳定化是修复锑砷污染土壤的重要方法。以水稻秸秆为原材料, 采用水热法制得比表面积高达 33.11 m<sup>2</sup>/g 的铁负载生物炭稳定材料, Fe<sup>3+</sup> 的负载明显促进碳化过程, 改善了生物炭的性能。铁负载生物炭对土壤中五价态锑、砷的稳定化效果明显高于三价态。水溶态 As(V) 和 Sb(V) 的稳定率分别为 51.22% 和 58.33%, 有效态 As(V) 和 Sb(V) 的稳定率分别为 53.67% 和 52.33%。修复后土壤中非专性吸附态和专性吸附态锑、砷向弱结晶和结晶型铁铝氧化物结合态转化, 从而实现锑砷的稳定。

**关键词:** 锑; 砷; 生物炭; 稳定化修复; 土壤

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2020)12-0095-07

## Remediation of Arsenic and Antimony Contaminated Soil by Fe-loading Biochar

GAO Shi-kang<sup>1</sup>, YANG Zhi-hui<sup>1</sup>, ZHOU Lian-bi<sup>2</sup>, ZENG Xian-kun<sup>3</sup>, CHAI Xi-lin<sup>1,4</sup>

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

3. China Nerin Engineering Co., Ltd., Nanchang 330031, China;

4. Jiangxi Gaiya Environm Sci &amp; Technol Co., Ltd., Shangrao 334000, Jiangxi, China)

**Abstract:** Soil contamination of Sb and As in mining areas of China is quite serious. Chemical stabilization is one of important methods for remediation of Sb and As contaminated soil. Using rice straw as raw material, a Fe-loading biochar with specific surface area of 33.11 m<sup>2</sup>/g was prepared by hydrothermal carbonization. Fe loading significantly enhanced carbonization and improved biochar characteristics. Fe-loading biochar has higher performances for stabilizing Sb(V) and As(V) than that for Sb(III) and As(III). Stabilization percentage of water-soluble As(V) and Sb(V) is 51.22% and 58.33% respectively. Stabilization percentage of bioavailable As(V) and Sb(V) is 53.67% and 52.33% respectively. Stabilization of soil antimony and arsenic by Fe-loading biochar contributes to transformation of non-specifically adsorbed and specifically adsorbed antimony and arsenic to poorly crystalline and crystalline iron-aluminum oxide combined state.

**Key words:** antimony; arsenic; biochar; stabilization remediation; soil

收稿日期: 2020-11-24

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2018SK2043)

作者简介: 高世康(1995-), 男, 江苏镇江人, 硕士研究生; 通信作者: 杨志辉(1965-), 女, 湖南桃江人, 博士, 教授

我国是世界上锑资源和生产大国,以湖南冷水江锡矿山矿区“世界锑都”为典型代表,具有120多年的开采历史。锡矿山地区由于历史上长期过度无序开采与冶炼,累积产生的砷碱渣与采矿废石、尾矿、冶炼废渣,在锡矿山地区遍地裸露堆积,严重破坏了当地的地表植被系统和生态系统。由于锑往往与砷等元素共伴生,导致锡矿山地区土壤锑和砷污染严重,锑砷污染土壤修复引起广大学者的重视。

化学稳定化因简便、投入低、修复快而得到广泛研究<sup>[1-2]</sup>,稳定化材料是化学稳定化修复技术的关键,国内外已经开展了许多锑砷稳定材料的研究<sup>[3-7]</sup>。如 $\text{FeSO}_4$ 对土壤砷有较好的稳定效果,且有利于土壤砷形态向残渣态转化;锑常用作子弹原料,导致靶场等射击场地土壤锑污染严重,硫酸盐改良剂、石灰等都曾用来修复靶场土壤锑污染<sup>[8]</sup>。另外,铁锰氧化物如常见的水铁矿、针铁矿对土壤锑砷也有吸附稳定效果。水铁矿对 $\text{As(V)}$ 的吸附能力超过针铁矿等铁氧化物<sup>[3]</sup>。近年来生物炭比表面积大、孔隙多、有较高的阳离子交换量、且表面存在一定量的如羧基、氨基、羟基等官能团,对锑砷具有较强的吸附能力<sup>[9-12]</sup>。尽管生物炭通过吸附、沉淀等机制对土壤中的重金属有一定的固定作用<sup>[13-15]</sup>,但对锑砷的稳定效果依然不高,有必要对其进行改性,提高锑砷的稳定化效果。

## 1 研究方法

### 1.1 供试土壤及秸秆

供试土壤为人工模拟的锑砷污染土壤。原始土壤取自湖南省长沙市岳麓区岳麓山,土壤采样深度为50~70 cm。所采土样于阴凉通风处自然风干,研磨过2 mm尼龙筛,过筛后土壤按锑砷浓度为100 mg/kg的比例加入酒石酸锑钾溶液和砷酸钠溶液,然后调节土壤含水量至饱和田间持水量的70%,置于室温下老化15 d,得到模拟锑砷污染土壤。

试验用水稻秸秆取自湖南省浏阳市某农田,收获成熟后水稻取其秸秆,分别用自来水与去离子水各清洗3次,经105℃杀青30 min后于80℃烘干,粉碎过60目筛,备用。

### 1.2 铁负载生物炭的制备方法

配制0.5 mol/L的氯化铁溶液,调节溶液pH为1.6,按照10:1的液固比加入处理后的水稻秸秆粉末,混合均匀后置于高温反应釜内,将反应釜分别置于180、200、220、240、260℃马弗炉内进行水热碳化。碳化过程结束后将混合液进行真空抽滤,所得固体在80℃

恒温箱中干燥6~8 h,磨碎后即得到铁负载生物炭。

### 1.3 铁负载生物炭对锑砷污染土壤稳定修复试验

#### 1) 铁负载生物炭用量

分别称取10.0 g土样于100 mL塑料瓶中,按土壤质量的1%、2%、3%、4%和5%加入铁负载生物炭后混匀,按田间持水量的70%加入去离子水并搅匀,用封口膜覆盖瓶口,放置14 d后于风干箱中风干土样。

#### 2) 土壤含水量

分别称取10.0 g土样于100 mL塑料瓶中,加入3%的铁负载生物炭(按土壤质量计)后混匀,分别按照水土比为0.3、0.5、1.0、1.5、2.0加入去离子水并搅匀,用封口膜覆盖瓶口,放置14 d后于风干箱中风干土样。

#### 3) 老化时间

分别称取10.0 g土样于100 mL塑料瓶中,加入3%的铁负载生物炭(按土壤质量计)后混匀,按田间持水量的70%加入去离子水并搅匀,用封口膜覆盖瓶口,放置3、7、14、21、30 d后于风干箱中风干土样。

#### 4) 最佳条件下锑砷污染土壤的稳定化效果试验

分别称取10.0 g锑砷浓度为50、100、150 mg/kg的土样于100 mL塑料瓶中,加入3%的铁负载生物炭(按土壤质量计)后混匀,按田间持水量的70%加入去离子水并搅匀,用封口膜覆盖瓶口,放置14 d于风干箱中风干土样。

### 1.4 铁负载生物炭结构性能表征

将铁负载生物炭研磨成粉末,采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IS10)测定样品的红外图谱,红外扫描波数400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。样品的形貌采用Nova NanoSEM230电子扫描电镜进行检测。X射线光电子能谱分析分析样品元素组成及价态。使用BET确定铁负载生物炭比表面积。

### 1.5 土壤中锑砷含量测定

#### 1) 水溶态Sb(III)和Sb(V)含量的测定

土壤水溶态Sb(III)和Sb(V)按1:10(质量体积比)的去离子水提取。取适量上清液于比色管,加入5 mL浓度为1 mol/L的酒石酸溶液作为Sb(V)的掩蔽剂,定容至50 mL,使用原子荧光光度计测定,即为水溶态Sb(III)含量;水溶态Sb(V)的测定与水溶态Sb(III)部分相同,只在定容前加入5 mL浓度为100 g/L的L-半胱氨酸溶液,将溶液中的Sb(V)还原至Sb(III),然后在沸水浴中加热15 min,室温下冷却,定容至50 mL,使用原子荧光光度计测定,所得数据即为水溶态Sb总含量,总Sb含量与水溶

态 Sb(III)含量的差值即为水溶态 Sb(V)含量。

## 2)有效态 Sb(III)和 Sb(V)含量的测定

土壤有效态 Sb(III)和 Sb(V)按 1:10(质量体积比)的 0.05 mol/L EDTA 溶液提取。溶液中的有效态 Sb(III)和 Sb(V)含量采用与水溶态相同的原子荧光光度计测定法进行测定。

## 1.6 土壤中锑形态分析

土壤中锑的形态分析采用 Wenzel<sup>[16]</sup>的化学连续提取法。

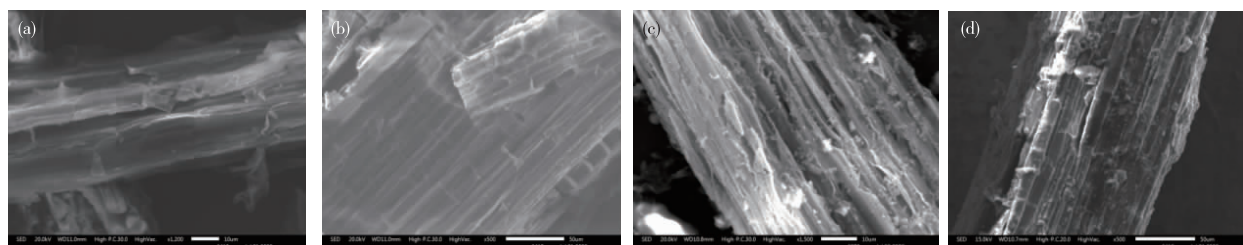
# 2 结果与讨论

## 2.1 铁负载生物炭的表征

### 2.1.1 铁负载生物炭形貌特征

图 1 为不同水热碳化温度下制备的铁负载生物

炭 SEM 形貌。可以看出,碳化温度为 180 °C 时,因为温度较低,生物炭碳化程度小,保留了部分原始秸秆形态,形成颗粒较大(图 1a);而碳化温度 220 °C 时,生成颗粒较小,有较多碎片状物质,且发现明显孔隙结构(图 1b);随着碳化温度继续升高到 240 °C 时,样品表面已经出现明显的球状物质,说明 240 °C 时碳化反应更加完全,碳化程度加深(图 1c)。同时也可以看到,较高温度下生成生物炭的结构更加蓬松,有利于铁负载生物炭对锑的吸附去除。与 240 °C 下负载铁生物炭相比,同温度下以去离子水为基质制备的生物炭在不添加 Fe<sup>3+</sup> 的情况下碳化程度较轻,表面的木质纤维素结构未得到明显破坏(图 1d),进一步说明 Fe<sup>3+</sup> 的加入能够促进碳化过程,提高碳化效果。



(a)180 °C;(b)220 °C;(c)240 °C;(d)240 °C未负载铁

图 1 不同温度铁负载生物炭的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM microstructures of different Fe-loading biochars

### 2.1.2 铁负载生物炭比表面积

原始秸秆水热碳化得到的生物炭的比表面积(BET)为 2.85 m<sup>2</sup>/g,而铁负载生物炭的比表面积提高到 33.11 m<sup>2</sup>/g,微孔比表面积由未负载铁生物炭的 0.06 m<sup>2</sup>/g 增长至铁负载生物炭后的 2.16 m<sup>2</sup>/g,铁负载后的生物炭比表面积和微孔比表面积分别增加了 30.26 m<sup>2</sup>/g 和 2.10 m<sup>2</sup>/g,表明 FeCl<sub>3</sub> 负载可促进生物炭微孔的形成,从而提高生物炭中微孔的丰富度。

## 2.2 锑砷污染土壤铁负载生物炭稳定化修复的影响因素

### 2.2.1 铁负载生物炭用量

从图 2 可以看出,铁负载生物炭对土壤中水溶态三价和五价锑砷都有一定的稳定效果,不过三价锑砷的稳定效率明显低于五价锑砷。当稳定剂用量由 1% 增加至 3% 时,水溶态 As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V) 的稳定率分别由 16.36%、21.03%、16.26%、32.06% 增加至 40.26%、45.02%、21.03%、58.30%,当稳定剂用量继续升高达到 5% 时,土壤中水溶态 As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V) 的稳定率分别为 43.17%、46.36%、21.35%、61.03%,

没有明显提升,基本趋于稳定。

图 2 结果表明,铁负载生物炭对土壤有效态锑砷的稳定规律与水溶态相似,都是先上升后趋于稳定,当铁负载生物炭用量为 3% 时,As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V) 的稳定率分别为 37.17%、40.35%、15.36%、55.67%。综合以上结果,铁负载生物炭最佳施加量为 3%。整体而言,铁负载生物炭对三价砷、锑的稳定化效果比五价砷、锑的效果要差,尤其是三价锑的稳定化效果不佳。

### 2.2.2 土壤水分含量

在化学稳定的过程中,水是作为稳定剂与污染物之间发生反应的重要媒介,会影响稳定剂对污染物的稳定效率以及稳定效果的稳定性。同时,在实际应用过程中,土壤含水量过高会导致污染物的溶出,对地下水等造成二次污染,因此,土壤含水量也是稳定修复过程中需要确认的重要因素。

如图 3 所示,含水量在 30%~100% 时,土壤中水溶态 As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V) 的稳定率略有增加,分别由 27.66%、48.12%、20.35%、55.11% 增加至 42.57%、53.67%、25.17%、61.33%,这是由于

土壤中水含量的增加使得水溶态锑砷的溶出率提高,间接加大了稳定剂与水溶态锑的接触,提高了稳定效率,当土壤中水溶态在含水量达到100%后,其稳定率趋于稳定。

土壤水分含量在30%~100%内,有效态As(III)的稳定率随水量含量而增加,从10.53%提高到37.17%(图3b)。不过,有效态As(V)、Sb(III)、Sb(V)稳定率随着含水量的增加变化不大,当含水量达到100%时,As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V)稳定率分别是45.07%、19.34%、53.11%。综合以上结果,锑砷污染土壤稳定过程中土壤含水量需调

节至100%。

### 2.2.3 老化时间

图4为土壤中水溶态和有效态锑砷的稳定率随稳定时间的变化趋势。在3~14d内,水溶态和有效态锑砷的稳定率均随稳定时间的增长逐渐增加,在第14天时,土壤中水溶态As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V)的稳定率分别为41.56%、48.56%、23.55%、56.50%,有效态As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V)的稳定率分别为35.45%、41.00%、15.22%、52.17%。稳定时间超过14d后,水溶态和有效态锑砷的稳定率基本趋于稳定。

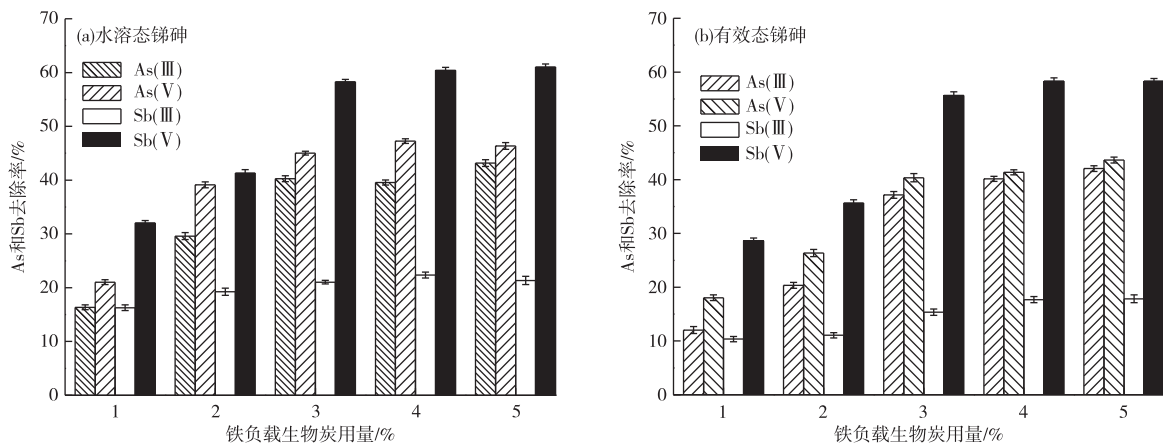


图2 铁负载生物炭用量对锑砷稳定效果的影响

Fig. 2 Effects of Fe-loading biochar dosage on stabilization of Sb and As

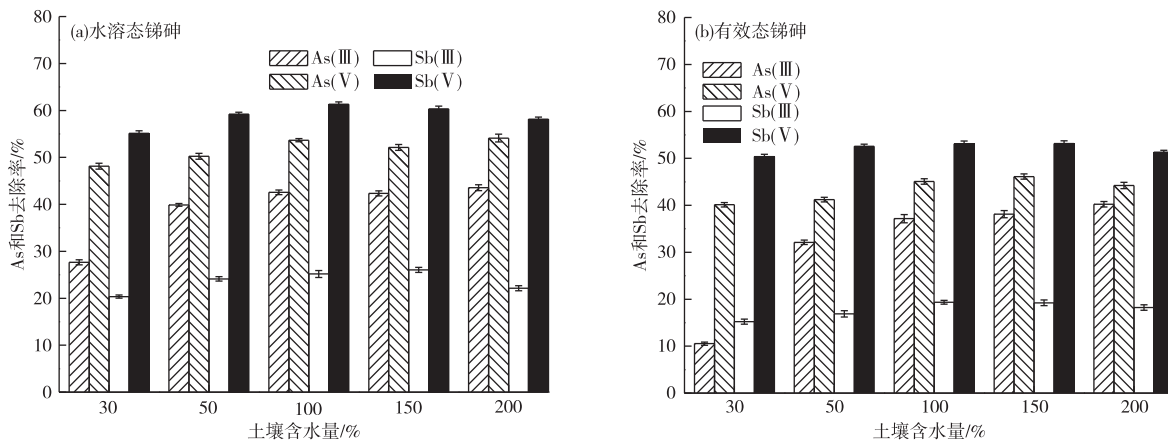


图3 土壤水分含量对锑砷稳定效果的影响

Fig. 3 Effects of water content on stabilization of Sb and As

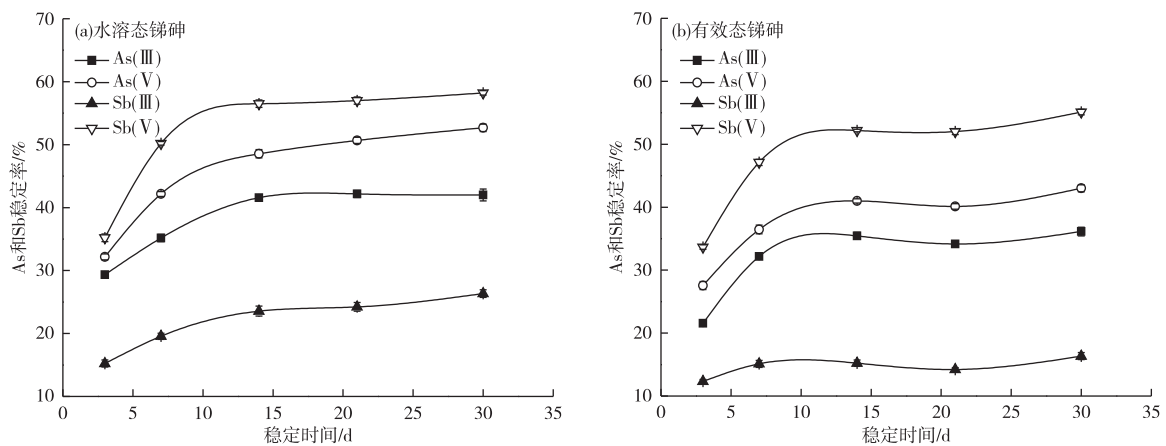


图4 土壤中锑砷稳定率随时间的变化

Fig. 4 Effects of aging time on stabilization of Sb and As

### 2.3 最佳条件下锑砷污染土壤的稳定修复效果

以铁负载生物炭对不同程度的锑砷污染土壤进行稳定修复,探究其在不同锑砷浓度下的稳定效果,其中,低、中、高污染程度分别对应土壤中的锑砷浓度为50、100、150 mg/kg。稳定剂对不同程度锑砷污染土壤的稳定效果如图5所示,对于低浓度锑污

染土壤,水溶态和有效态As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V)的稳定率分别为27.16%、45.23%、20.53%、55.11%和34.11%、48.22%、12.00%、49.22%,随土壤中锑砷污染程度的升高,锑砷的稳定率逐渐升高,在高浓度的锑砷污染土壤中,水溶态和有效态锑砷稳定率都升高5个百分点。

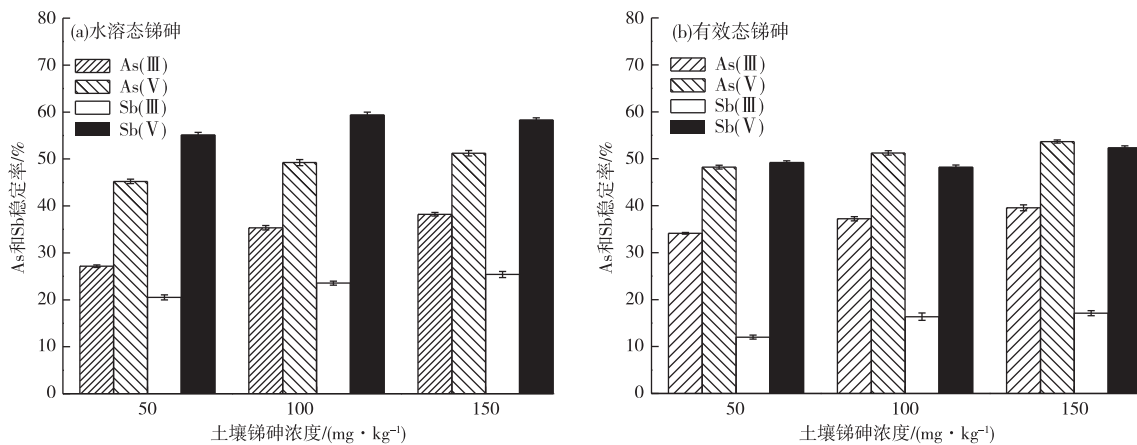


图5 铁负载生物炭对不同污染程度土壤锑砷稳定率的影响

Fig. 5 Effects of fixative on stabilization of Sb and As in soil with different levels of pollution

### 2.4 稳定前后土壤锑砷形态变化规律

图6为稳定修复前后土壤锑砷形态的变化。从图6可见,锑砷形态在铁负载生物炭稳定前后存在明显差异。在稳定修复后,非特异性吸附态和特异性吸附态锑砷含量明显减少,其中非特异性吸附态和特异性吸附态砷分别减少了10和11个百分点,而非特异性吸附态和特异性吸附态锑分

别减少了8和16个百分点;相反,无定型或低结晶度铁铝氧化物结合态锑砷含量分别增加了18和22个百分点;残渣态锑和砷都增加了2个百分点。可见,铁负载生物炭促进了较易移动的非特异性吸附态和特异性吸附态向难移动的无定型或低结晶度铁铝氧化物结合态转化,从而实现土壤中锑砷的稳定。

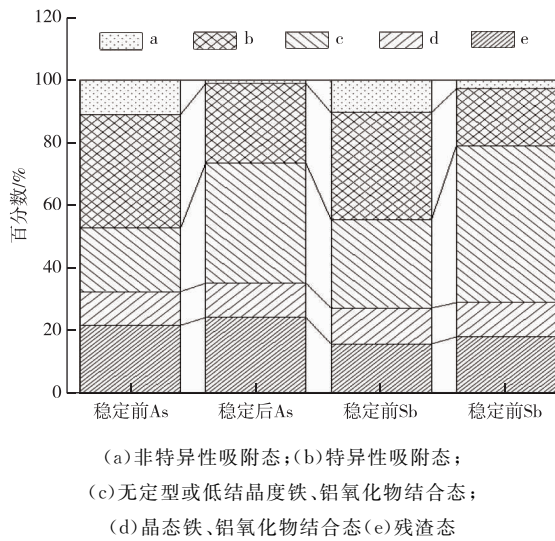


图6 稳定前后土壤锑砷形态变化

Fig. 6 Changes of Sb and As fractions in soils before and after stabilization remediation with iron loaded biochar

3 结论

1) 水热法制备铁负载生物炭过程中, Fe<sup>3+</sup> 的加入能够促进碳化过程, 提高碳化效果, 铁负载生物炭的比表面积为 33.11 m<sup>2</sup>/g, 比未负载铁的生物炭增加 10.6 倍。铁负载生物炭表面性质的改善有利于锑砷的稳定。

2) 铁负载生物炭对五价态锑砷的稳定化效果明显高于三价态锑砷。土壤锑砷浓度为 150 mg/kg 时, 水溶态 As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V) 的稳定率分别为 38.22%、51.22%、25.40%、58.33%, 有效态 As(III)、As(V)、Sb(III)、Sb(V) 的稳定率分别为 39.56%、53.67%、17.11%、52.33%。

3) 砷锑污染土壤稳定化作用主要是较易移动的非特异性吸附态和特异性吸附态锑砷向难移动的无定型或低结晶度铁铝氧化物结合态转化, 无定型或低结晶度铁铝氧化物结合态锑和砷分别增加了 18 和 22 个百分点。

参考文献

[1] WANG L Q, LUO L, MA Y B, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, 20(5): 1214-1222.

[2] KUMPINE J, LAGERKVIST A, MAURIC C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. Waste Management, 2008,

28(1): 215-225.

[3] MASUE-SLOWEY Y, LOEPPERT R H, FENDORF S. Alteration of ferrihydrite reductive dissolution and transformation by adsorbed As and structural Al: Implications for As retention [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2013, 75(3): 870-886.

[4] ALVRZ-AYUSO E, OTONS V, MURCIEGO A, et al. Evaluation of different amendments to stabilize antimony in mining polluted soils [J]. Chemosphere, 2013, 90(8): 2233-2239.

[5] KHAVRYUCHENKO O V, KHAVRYUCHENKO V D. Classification of carbon materials for developing structure-properties relationships based on the aggregate state of the precursors [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(6): 778-782.

[6] VITHANAGE M, RAJAPAKSHA A U, AHMAD M, et al. Mechanisms of antimony adsorption onto soybean stover-derived biochar in aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 151: 443-449.

[7] ZHANG M, GAO B, VARNOOSFADERANI S, et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal [J]. Bioresource Technology, 2013, 130(1): 457-462.

[8] GRIGGS C S, MARTIN W A, LARSON S L, et al. The effect of phosphate application on the mobility of antimony in firing range soils [J]. The Science of the Total Environment, 2011, 409(12): 2397-2403.

[9] PARK J H, CHOPPALA G K, BOLAN N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals [J]. Plant & Soil, 2011, 50(13): 1604-1613.

[10] 董爱琴, 谢杰, 刘佳, 等. 土壤重金属钝化材料生物炭的研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2017, 39(3): 319-325.

DONG A Q, XIE J, LIU J, et al. Advances on heavy metal passivation material of biochar in soils [J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(3): 319-325.

[11] 陈温福, 张伟明, 孟军, 等. 生物炭应用技术研究 [J]. 中国工程科学, 2011, 13(2): 83-89.

CHEN W F, ZHANG W M, MENG J, et al. Researches on biochar application technology [J]. Strategic Study of CAE, 2011, 13(2): 83-89.

[12] XUE Y W, GAO B, YAO Y, et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200-202: 673-680.

- [13] 王萌萌,周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学,2013,32(5):768-80.  
WANG M M,ZHOU Q X. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils [J]. Environmental Chemistry,2013,32(5):768-80.
- [14] 李念. 秸秆生物炭在重金属污染土壤修复中的应用潜力分析[J]. 中国资源综合利用[J]. 2018,36(4):88-92.  
LI N. Analysis of potential application of straw biochar in heavy metal contaminated soil remediation[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36 (4): 88-92.
- [15] LI D,DONG X,et al. Mechanisms of metal sorption by biochars;Biochar characteristics and modifications[J]. Chemosphere,2017,178:466-478.
- [16] WENZENL W W,KIRCHBAUMER N,PROHASKA T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta,2001,436(2):309-323.