



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104307858 A

(43) 申请公布日 2015.01.28

---

(21) 申请号 201410611997.4

(22) 申请日 2014.10.30

(71) 申请人 南京农业大学

地址 210095 江苏省南京市玄武区卫岗 1 号

(72) 发明人 李坤权 王效华 潘根兴 徐恩兵

(51) Int. Cl.

B09C 1/00 (2006.01)

C09K 17/32 (2006.01)

---

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种原位固化移除土壤重金属的生态袋及施用方法

(57) 摘要

本发明提出的原位固化移除土壤重金属铅、镉、铬的生态袋，有两层包装袋，内层丙纶土工布袋内装有罗丹明 6G 改性生物质炭高分子材料；内外层两包装袋分别由丙纶土工布和涤纶土工布构成，外层的涤纶土工布覆盖于内层的丙纶土工布上；装于内层布袋内的高分子材料以生物质秸秆与罗丹明 6G 为前驱体，通过炭化、氧化、缩水聚合等步骤制备而得，富含孔结构与多胺分子，对铅、镉、铬离子有较强的吸附性能。本发明克服了传统原位固定 - 钝化技术仅仅降低重金属生物有效性，但重金属依然留存于土壤，存在二次污染风险的不足，制备原料来源于生物质，绿色环保，工艺简单，对土壤中的铅、镉、铬去除效率高，符合循环经济发展需要，具有规模化生产应用前景。

1. 本发明提出的一种原位固化移除土壤重金属铅、镉、铬的生态袋及施用方法，其特征在于：

1)、原位固化移除土壤重金属铅、镉、铬的生态袋的组成：包括袋体和装于袋中的罗丹明 6G 改性的生物质基高分子材料共同构成。袋体由防 UV 腐蚀性能的涤纶土工布覆盖于丙纶纺粘无纺布上制作而成；罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料装于袋体内层中的丙纶纺粘无纺布层内。

2)、罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料的制备过程：将成熟农业生物质秸秆粉加入磷酸在氮气氛中加热活化制备出表面富含羟基、羧酸基等含氧官能团的多孔生物质炭，取 5 克上述生物质炭加 100 ~ 500ml 的 10 ~ 50% 的硝酸搅拌 1 ~ 10 个小时，反应完毕后将产物洗涤过滤烘干后，分散到 50 ~ 200ml 甲苯和 0.5 ~ 2.0g 罗丹明 6G 中，搅拌均匀，加入 5 克 N,N' - 二环己基碳二亚胺，回流反应 8 ~ 48 小时。将反应产物过滤、洗净、烘干得新型罗丹明 6G 改性生物质基炭高分子材料。其中农业生物质秸秆包括甘蔗渣、玉米秸秆、小麦秸秆、大豆秸秆以及棉花秸秆等。

3)、土壤重金属的原位固化：将装有罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料的生态袋以梅花、棋盘、网格、蛇形法施用至中轻度重金属超标土壤中，放置 15 ~ 180 天。其中重金属为铅、镉、铬中的一种或几种，将装有 500g 罗丹明 6G 改性生物质炭的生态袋埋入旱田土壤中 10 ~ 20cm，或直接固定在水田土壤表面上，生态袋施用量为 10 ~ 20 个 / 每亩（每个生态袋内含 100 ~ 500g 罗丹明 6G 改性生物质炭），土壤含水率不低于 20%，土壤 pH 值为 5 ~ 9。

4)、土壤重金属的移除：将吸附重金属的生态袋从土壤中取出，完成土壤重金属原位固化 - 移除。

## 一种原位固化移除土壤重金属的生态袋及施用方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于土壤环境安全与资源再利用技术领域,涉及一种原位固化 - 移除土壤重金属铅、镉、铬的生态袋及施用方法。

### 背景技术

[0002] 土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一,但随着我国工农业生产规模的不断扩大,土壤重金属污染日益严重。土壤重金属污染具有隐蔽性、累积性和传递性,对人体健康、经济生产、生态环境等造成多种危害,已成为制约我国可持续发展和和谐社会建设的重要因素。有调查显示,我国受重金属污染的耕地面积已达 2000 万公顷,占全国总耕地面积的 1/6。其中,受矿区污染的土地 200 万公顷,石油污染土地约 500 万公顷,固体废弃物堆放污染约 5 万公顷,“工业三废”污染耕地近 1000 万公顷,污染农田面积达 330 多万公顷。为此,研究重金属污染土壤修复技术,有效治理土壤重金属污染,保证土壤资源的可持续利用,已成为亟待解决的问题。

[0003] 目前,土壤重金属污染超标原位治理技术主要是固定钝化技术和微生物修复技术。土壤固定化技术是指向土壤中添加固定剂,调节改变重金属污染物在土壤中的化学形态和赋存状态,从而降低重金属的生物有效性和迁移性,减少植物对重金属的吸收。鉴于土壤重金属污染常常涉及面积很大,各种工程修复措施的成本过高,而原位土壤固定化技术具有经济高效、操作方便、效果快速等特点,在土壤面源污染治理领域具有独特的优势,符合我国可持续农业发展的需要,在污染土壤治理中正得到广泛应用。但无论用哪种固定剂,最终被吸附钝化的重金属都留在土壤中,并可能随着环境条件的改变不,生物有效性可能再次恢复,造成土壤二次污染。

[0004] 本发明提出的原位固化移除土壤重金属铅、镉、铬的生态袋由外层的涤纶土工布、内层的丙纶纺粘无纺布组成的袋体,以及装于内层丙纶纺粘无纺布中的罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料共同组成。装于布袋内的生物质炭高分子材料以农业生物质秸秆与罗丹明 6G 为前驱体,通过炭化、活化、羧基化及罗丹明 6G 胺化改性等步骤制备而得,富含孔结构与多胺分子,对铅离子有较强的吸附性能,能有效吸附固定土壤中的重金属铅、镉、铬。袋体外层的涤纶土工布具有一定的抗 UV 性能,施于土壤中能够达到需要使用的生态年限。

[0005] 本发明提出的一种原位固化移除土壤重金属铅、镉、铬的生态袋及施用方法,其特征在于:

[0006] A)、原位固化移除土壤重金属铅、镉、铬的生态袋的组成:包括袋体和装于袋中的罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料共同构成。袋体由防 UV 腐蚀性能的涤纶土工布覆盖于丙纶纺粘无纺布上制作而成;罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料装于袋体中的丙纶纺粘无纺布内。

[0007] B)、罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料的制备过程:将成熟农业生物质秸秆粉加入磷酸在氮气氛中加热活化制备出表面富含羟基、羧酸基等含氧官能团的多孔生物质炭,取 5 克上述生物质炭加 100 ~ 500ml 的 10 ~ 50% 的硝酸搅拌 1 ~ 10 个小时,反应完毕后

将产物洗涤过滤烘干后,分散到 50 ~ 200ml 甲苯和 0.5 ~ 2.0g 罗丹明 6G 中,搅拌均匀,加入 5 克 N,N' - 二环己基碳二亚胺,回流反应 8 ~ 48 小时。将反应产物过滤、洗净、烘干得新型罗丹明 6G 改性生物质基炭高分子材料。

[0008] C)、土壤重金属的原位固化 :将装有罗丹明 6G 改性生物质炭的生态袋通过梅花、棋盘、网格、蛇形法施用至中轻度重金属超标土壤中,放置 15 ~ 180 天。其中重金属为铅、镉、铬中的一种或几种,将装有 500g 罗丹明 6G 改性生物质炭的生态袋埋入旱田土壤中 10 ~ 20cm,或直接系固定在水田土壤表面上,生态袋施用量为 20 个 / 每亩 (每个生态袋内含 500g 罗丹明 6G 改性生物质炭),土壤含水率不低于 20%,土壤 pH 值为 5 ~ 9。

[0009] D)、土壤重金属的移除 :将吸附重金属的罗丹明 6G 改性生物质炭生态袋从土壤中取出,完成土壤重金属原位固化 - 移除。

[0010] 本发明的优良效果如下 :

[0011] (1) 使用方便 :使用时只需将内装罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料的生态袋,施布于重金属铅、镉、铬超标土壤中,经过一段时间后,再将吸附饱和重金属的生态袋从土壤中取出,完成土壤重金属的原位固化 - 移除 ;

[0012] (2) 绿色环保 :克服了传统原位固定 - 钝化技术仅仅降低重金属生物有效性,但重金属依然留存于土壤,并存在二次污染风险的不足 ;制备原料来源于农业 生物质秸秆,在农田中分布广泛、价廉,采用的生物质炭的制备方法成熟、成本低,聚合反应接枝多胺方法工艺简单、效果好,生物质炭在土壤中广泛存在,绿色无毒,在制备活性炭的过程中无污染,不破坏环境。

[0013] (3) 修复效果好 :罗丹明 6G 改性生物质基高分子材料对土壤中的铅、镉、铬离子吸附容量大、吸附速率快,可有效去除微量重金属铅、镉、铬,对铅、镉、铬具有良好的选择吸附性,受土壤酸碱度、PK 等环境因子影响小,净化效率高,去除效果好 ;

[0014] (4) 本发明制备工艺简单、经济、环保,符合循环经济发展的需要,具有规模化生产与应用前景。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但不限于此。

[0016] 实例 1 :

[0017] 将洗净烘干后的蔗渣粉与磷酸以 1 : 1 的质量比浸泡 12 小时,将浸泡后的蔗渣粉置于 60℃ 烘箱,预碳化 10 小时,放入微波反应器中,在 50ml/min 的氮气流的保护下,在 900W 的条件下恒温活化 22 分钟得蔗渣生物质炭。将上述 5g 生物质炭用质量分数为 10% 的 HCl 溶液在 60℃ 搅拌纯化 5 个小时,接着将纯化后的生物炭粉加 300ml 的 32.5% 的硝酸搅拌 5 个小时,称取上述硝酸氧化后的炭粉 5g,加 100ml 的甲苯和 1 克罗丹明 6G,搅拌加热均匀后,加入 5 克 N, N' - 二环己基碳二亚胺,回流反应 48 小时。将产物洗涤干烘干后得罗丹明 6G 改性蔗渣基炭高分子复合材料。

[0018] 将 500g 罗丹明 6G 改性蔗渣基炭高分子复合材料装入由丙纶纺粘无纺布和涤纶土工布内外两层布料制作而成的袋体中,制得原位固化移除土壤重金属的生态袋。将上述 5 个生态袋以网格法固定于 20 平米的重金属镉超标水稻试验田水下 5cm,放置 30 天 (供试稻田土壤选自江苏宜兴,属微酸性土壤, pH 值为 5.8, 土壤中总镉含量 5mg/kg)。30 天后将吸附

重金属的罗丹明 6G 改性生物质炭生态袋从土壤中取出,完成土壤重金属铅的原位固化 - 移除,生态袋中罗丹明 6G 改性生物质炭高分子材料对铅的吸附量为 32.6mg/g.

[0019] 实例 2 :

[0020] 取实例 1 中制得的罗丹明 6G 改性蔗渣基炭高分子复合材料 250g 装入由丙纶纺粘无纺布和涤纶土工布内外两层布料制作而成的袋体中,制得原位固化移除土壤重金属的生态袋。将上述 5 个生态袋以网格法固定于 20 平米的重金属镉超标水稻试验田水下 5cm,放置 30 天(供试稻田土壤选自江苏宜兴,属微酸性土壤,pH 值为 5.8,土壤中总镉含量 50mg/kg)。30 天后将吸附重金属的罗丹明 6G 改性生物质炭生态袋从土壤中取出,完成土壤重金属镉的原位固化 - 移除,生态袋中罗丹明 6G 改性生物质炭高分子材料对镉的吸附量为 19.2mg/g.

[0021] 实例 3 :

[0022] 取实例 1 中制得的罗丹明 6G 改性蔗渣基炭高分子复合材料 500g 装入由丙纶纺粘无纺布和涤纶土工布内外两层布料制作而成的袋体中,制得原位固化移除土壤重金属的生态袋。将上述 10 个生态袋以网格法固定于 20 平米的重金属铅超标水稻试验田水下 5cm,放置 20 天(供试稻田土壤来自江苏宜兴,属微酸性土壤,pH 值为 5.8,土壤中总铬含量 600mg/kg)。30 天后将吸附重金属的罗丹明 6G 改性生物质炭生态袋从土壤中取出,完成土壤重金属铅的原位固化 - 移除,生态袋中罗丹明 6G 改性生物质炭高分子材料对铬的吸附量为 33.8mg/g.

[0023] 实例 4 :

[0024] 将洗净烘干后的玉米茎秆粉碎,与质量浓度为 30% 的磷酸以 2 : 1 的质量比浸泡 12 小时,将浸泡后的水稻茎秆粉烘干后置入管式炉中,在 50ml/min 的氮气流的保护下,以 10°C /min 升温到 450°C,并在该温度下恒温炭化 2.0 小时,冷却后用蒸馏水洗至 PH 为 7.0。而后,将洗净的产品放入烘箱中以 105°C 烘干。将 10g 上述生物质炭粉末用 200ml 10% HCl 溶液在 60°C 搅拌 5 个小时,经过纯化的生物炭粉末再加 300ml 的 32.5% 的硝酸搅拌 3 个小时,然后将它洗至中性烘干。称取上述硝酸氧化后的炭粉 5g,加 150ml 的甲苯和 1.5 克罗丹明 6G,搅拌加热均匀后,加入 5 克 N,N' - 二环己基碳二亚胺,回流反应 24 小时。将产物洗涤干烘干后得罗丹明 6G 改性水稻基生物质炭高分子复合材料。

[0025] 将 500g 上述改性玉米秸秆基生物质炭高分子复合材料装入由丙纶纺粘无纺布和涤纶土工布内外两层布料制作而成的袋体中,制得原位固化移除土壤重金属的生态袋。将上述 5 个生态袋以网格法固定于 20 平米的重金属铅超标旱田土壤下 10cm,放置 30 天(供试旱地土壤选自南农浦口实验田,pH 值为 7.6,保持土壤含水为田间持水量的 60%,土壤中总铅含量 200mg/kg)。30 天后将吸附重金属铅的改性生物质炭基生态袋从土壤中取出,完成土壤重金属铅的原位固化 - 移除,生态袋中罗丹明 6G 改性生物质炭高分子材料对铅的吸附量为 21.2mg/g。

[0026] 实例 5 :

[0027] 取实例 2 中制得的罗丹明 6G 改性玉米秸秆基生物质炭高分子复合材料 250g 装入由丙纶纺粘无纺布和涤纶土工布内外两层布料制作而成的袋体中,制得原位固化移除土壤重金属的生态袋。将上述 5 个生态袋以棋盘法固定于 20 平米的重金属铅超标旱田土壤下 10cm,放置 30 天(供试旱地土壤选自南农浦口实验田,pH 值为 7.6,保持土壤含水为田间持

水量的 60%，土壤中总铅含量 200mg/kg)。30 天后将吸附重金属的罗丹明 6G 改性生物质炭生态袋从土壤中取出，完成土壤重金属镉的原位固化 - 移除，生态袋中罗丹明 6G 改性生物质炭高分子材料对镉的吸附量为 16.7mg/g.

[0028] 实例 6：

[0029] 取实例 1 中制得的罗丹明 6G 改性蔗渣基炭高分子复合材料 250g 装入由丙纶纺粘无纺布和涤纶土工布内外两层布料制作而成的袋体中，制得原位固化移除土壤重金属的生态袋。将上述 10 个生态袋以网格法固定于 20 平米的重金属铅超标旱田土壤下 10cm，放置 30 天（供试旱地土壤选自南农浦口实验田，pH 值为 7.6，保持土壤含水量为田间持水量的 60%，土壤中总铅含量 200mg/kg）。30 天后将吸附重金属的罗丹明 6G 改性生物质炭生态袋从土壤中取出，完成土壤重金属铅的原位固化 - 移除，生态袋中罗丹明 6G 改性生物质炭高分子材料对铬的吸附量为 33.2mg/g。