



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105713619 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201610115576.1

C09K 101/00(2006.01)

(22)申请日 2016.03.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103212365 A, 2013.07.24, 全文.

申请公布号 CN 105713619 A

CN 104289185 A, 2015.01.21, 全文.

(43)申请公布日 2016.06.29

CN 104388094 A, 2015.03.04,

(73)专利权人 广东省生态环境与土壤研究所

CN 104726104 A, 2015.06.24, 全文.

(广东省土壤科学博物馆)

CN 104971938 A, 2015.10.04, 全文.

地址 510520 广东省广州市天河区天源路

蒋旭涛等.《铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征》.《农业环境科学学报》.2014, 全文.

808号

(72)发明人 刘传平 李芳柏 王向琴

审查员 李洋

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有

限公司 44245

代理人 雷月华 裘晖

(51)Int.Cl.

C09K 17/40(2006.01)

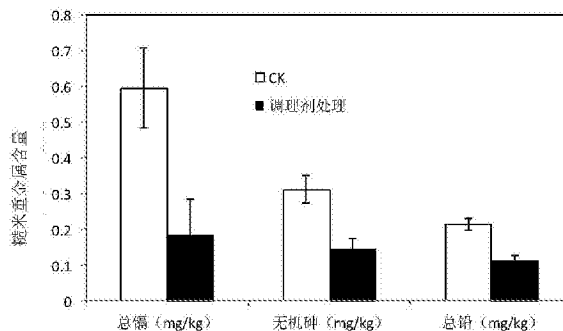
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

## (54)发明名称

一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属  
调理剂的制备方法

## (57)摘要

本发明公开了一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法。该制备方法是将硅酸盐添加到农业废弃物中并隔绝空气煅烧,使得硅酸盐进入到生物炭的结构孔隙中;将含铁盐吸附在一定比例高岭土上;将硫酸盐吸附在一定比例膨润土上;然后再将上述3种材料按一定比例混匀并加入硅藻土以及淀粉进行造粒,制备得到所述铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂。该调理剂可以广泛应用于稻田土壤重金属污染治理,能对酸性或碱性土壤条件下镉、砷、铅等复合污染进行同时钝化,降低稻米的吸收积累,以实现污染农田的安全利用。利用本发明制备的调理剂,可以充分发挥各有效成分对多种重金属的钝化功效,实现对多种重金属复合污染同时钝化的目的。



1. 一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将生物质与一定量的硅酸盐或硅酸混合后,在隔绝空气条件下,以每分钟升温 $10^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ ,使得温度升高到 $350^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 并保持 $5\sim 10\text{h}$ ,然后保持隔绝空气条件冷却至室温,即可制得含硅酸盐的生物炭;制得的含硅酸盐的生物炭中生物炭和硅的质量比为 $100:1\sim 100:10$ ;

(2) 将含铁化合物溶解在水中得到含铁质量百分数为 $5\%$ 至饱和的含铁溶液,在搅拌条件下将含铁溶液喷洒在一定质量的高岭土上,喷完后再继续搅拌 $30\sim 60\text{min}$ ;晾干即可制得吸附含铁高岭土;所述含铁溶液和高岭土的体积质量比控制在 $5:1\sim 5:10\text{mL/g}$ ;

(3) 将含硫化合物溶解在水中得到含硫质量百分数为 $5\%$ 至饱和的含硫溶液,在搅拌条件下将含硫溶液喷洒在一定质量的膨润土上,喷完后再继续搅拌 $30\sim 60\text{min}$ ;晾干即可制得吸附含硫膨润土;所述含硫溶液和膨润土的体积质量比控制在 $5:1\sim 5:10\text{mL/g}$ ;

(4) 将步骤(1)、(2)、(3)制得的材料按质量份数 $20:1:1\sim 20:5:5$ 充分混匀,并粉碎过60目以上筛,制得土壤调理剂前驱物;

(5) 将步骤(4)制备的土壤调理剂前驱物、硅藻土和淀粉按质量份数 $100:1:2\sim 100:5:10$ 混合均匀后,喷水造粒,干燥后即可制得所述铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂。

2. 根据权利要求1所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中:所述生物质为植物秸秆、棕榈丝和棕榈壳中的至少一种;所述硅酸盐为硅酸钾、硅酸钠中的至少一种;制得的含硅酸盐的生物炭中固定炭含量大于 $60\%$ , $\text{pH}$ 为 $9\sim 11$ 。

3. 根据权利要求2所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,所述植物秸秆为稻草、大豆秸秆、玉米秸秆和小麦秸秆中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中:所述硅酸盐为硅酸钾;制得的含硅酸盐的生物炭中,生物炭和硅的质量比为 $100:3\sim 100:7$ 。

5. 根据权利要求1所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中:所述含铁化合物为氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁和硫酸亚铁中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中:所述含铁化合物为硝酸亚铁;所述含铁溶液和高岭土的体积质量比为 $5:2.5\text{mL/g}$ 。

7. 根据权利要求1所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中:所述含硫化合物为硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫代硫酸钠和硫代硫酸钾中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中:所述含硫化合物为硫酸钾;所述含硫溶液和膨润土的体积质量比为 $5:2.5\text{mL/g}$ 。

9. 一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂,其特征在于,其由权利要求1至8

任一项所述的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法制得,其粒径为3.5~5.5mm。

## 一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 如何有效控制和减轻土壤重金属污染和危害是一个日益严重的国际性问题,在我国尤为突出。特别是大面积的重金属污染农田土壤的治理,难以找到低成本、广谱、可操作性强的技术方法。而对于重金属复合污染农田治理尤为困难,如砷镉复合污染较单一污染来说,由于其存在交互作用,所引起的环境效应更为复杂,治理也更为困难。提高土壤pH,能够有效降低土壤镉的生物有效性与稻米镉含量,却可能提高土壤As活性。另外,淹水处理能够降低稻米中的Cd含量;却提高了稻米As含量。因此,As/Cd复合污染条件下,如何调控土壤过程、实施水肥管理,十分复杂。

[0003] 近年来农田重金属污染钝化技术受到越来越多的关注。通过施用土壤友好型调理剂,钝化污染土壤重金属,减小农作物对重金属的吸收,实现重金属污染农业土壤的边治理、边生产,是土壤重金属防治新的思路,既经济又安全。土壤重金属钝化技术投入相对较低,修复效率高,操作简单;对于大面积中低度重金属污染土壤修复具有较好的优越性,可以满足当前我国农田土壤重金属污染治理以及保障农产品安全。目前常用的土壤重金属钝化剂包括:石灰、碳酸钙、粉煤灰等碱性物质,羟基磷灰石、磷矿粉、磷酸氢钙等磷酸盐,天然或改性沸石、膨润土等矿物,高炉渣、钢渣等含硅肥料,草炭、农家肥、绿肥、生物质炭等有机肥料。这些钝化剂对土壤某一重金属污染往往具有较好的钝化效果。但是土壤重金属污染往往是两种或两种以上的多种金属并存的复合污染。不同重金属离子其理化性质差异较大,在土壤中的迁移性及其环境行为也大不相同。单一的土壤钝化剂修复多金属复合污染土壤往往具有挑战性,很难找到单一物质可以降低所有重金属离子的移动性。因此,目前土壤钝化修复主要集中在某个单一重金属元素钝化,对于多金属复合污染通常采用复合添加剂或多种修复方法同时进行;如果可以制备一种能同时钝化多种污染物的多功能重金属钝化材料,必然会降低修复成本、提高修复效率。

[0004] 土壤中重金属的毒性和生物有效性不仅与重金属总量有关,更主要的是受土壤理化性质影响。土壤中铁氧化物是控制土壤重金属形态转化和生物有效性的关键因子。铁是红壤中最为重要的氧化还原活性元素(Wang et al., 2009),其地球化学丰度为5.1%,居第四位(赵其国, 2002),铁主要以游离态氧化铁包裹在土壤颗粒表面,具有高地球化学活性;直接影响许多土壤过程(Borch et al., 2010)。铁氧化物及其它铁矿物的极大比表面积、化学活性及其形态转化,使其具有对众多的重金属及含氧阴离子(如 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 等)较高的吸附能力;常被用作砷、铬等重金属污染废水处理剂。但由于铁及其氧化物很容易聚集,因而与土壤中元素Mg、P、Ca和S结合,影响其化学性能,导致其在土壤重金属修复中的应用受到阻碍。

[0005] 土壤中硫对控制重金属活性和生物有效性起着重要的作用。进入土壤的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,在厌氧条件下很快被还原在 $\text{S}^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ 可以与金属离子形成硫化物,从而对重金属起到稳定化作

用;通过土壤有机硫矿化产生的 $\text{SO}_4^{2-}$ 以及大气沉降和施肥进入土壤的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,在厌氧条件下很快被还原为 $\text{S}^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ 与金属离子形成硫化物。厌氧土壤中金属硫化物是稳定和难溶的,其对土壤孔隙水重金属离子浓度有重要影响。因此在水稻田中,含硫肥料的施用特别是在水稻苗期含硫肥料的施用对稳定土壤重金属具有非常重要的作用。但土壤中硫在氧化形成 $\text{SO}_4^{2-}$ 时,会产生大量的 $\text{H}^+$ ,导致重金属活化。因此,单独施用含硫肥料在水稻生长后期重金属有再度活化的风险。如果含硫肥料与其他土壤调理剂配合施用,避免其再度被氧化,必将会提高含硫钝化剂对重金属镉的钝化效果和适用范围。

[0006] 硅肥可以降低土壤重金属有效性,抑制农作物对重金属的吸收积累。近年来研究表明,硅可以提高植物对重金属毒害的抗性,利用方便且廉价,已引起人们的高度重视。目前的研究已表明,施用硅肥可以提高水稻等植物对锰、铁、镉、铝等重金属毒害的抗性,降低水稻等植物对这些重金属的吸收积累。虽然,土壤中总的Si含量很高,但都是以硅酸盐的形成存在;而植物能吸收利用的硅为单硅酸( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ),因此土壤中有效态硅含量往往很低。通常情况下土壤溶液中硅酸含量为 $0.1\sim 0.6\text{mM}$ (Epstein,1994)。随着集约化农业的发展,农作物长期连作(特别是水稻等禾本科植物),会不断吸收走土壤中有效态Si,而导致农作物减产。由于红壤区强烈的脱硅作用,土壤的有效硅含量往往更低。因此,硅肥在农业生产中的作用越来越被人们重视。但是目前硅肥大多来自于高炉渣、含硅矿石等,这些硅肥硅有效性较差;而偏硅酸等含硅盐一旦施入土壤后也容易被土壤矿物固定。

[0007] 生物炭是一种新型的材料,它是在缺氧条件下,生物质通过热裂解形成的一种产物。生物炭的颗粒较小、分布细致、质地较轻,是一种黑色孔状的固体,主要组成元素为碳、氧等,生物炭中碳的含量一般在70%以上,制备生物炭的原料来源广泛,如木屑、秸秆、工业有机废弃物、城市污泥、棕榈丝、椰丝等都可作为其原料。生物炭具有疏松多孔、比表面积大、表面带有大量负电荷等特点,这些特征使生物炭具有良好的吸附特性,作为土壤结构的改良剂或者制成土壤污染的修复剂,生物炭能够提高酸性土壤pH值,增加阳离子交换量,从而吸附土壤中的污染物和重金属,降低Cd、Pb、Zn在农作物体内的累积,加快微生物代谢和提高土壤微生物量,从而改善土壤肥力,增加水稻等作物的产量,改善农产品品质的作。但是由于As的移动性随土壤pH的增加而增加,易于键合到土壤中具有阴离子交换位的Fe、Al和Mn氧化物和氢氧化物上,这将意味着在土壤中添加生物炭不一定能够控制As的生物有效性。如Zheng等研究发现,生物炭施用于重金属污染的水稻土壤中,生物炭促进了水稻土壤中铁膜形成,土壤中的Cd、Zn、Pb和As的迁移能力产生影响,水稻根中Cd、Zn和Pb的浓度分别下降了98%、83%和72%,而砷的浓度增加了327%。由于大多数农田土壤为重金属复合污染,这也就对生物炭钝化农田重金属应用提出了挑战。

[0008] 上述铁氧化物、硫酸盐、硅酸盐以及生物炭在土壤重金属钝化中已得到了广泛的应用;各自对特定土壤条件下的某一种重金属污染土壤具有较好的钝化效果。如铁氧化物对砷污染土壤钝化具有很好的效果,而生物炭对酸性土壤镉污染钝化具有特效,硫酸盐和硅酸盐对酸性土壤镉或者是铅污染具有较好的钝化效果。而复合重金属污染土壤条件下,单独施用上述一种调理剂往往达不到同时钝化多种重金属的目的,需要同时施用两种或更多钝化剂。这不仅会给施用带来不便;同时铁氧化物、硫酸盐以及硅酸盐往往会发生化学反应,而导致钝化效果丧失或降低。

## 发明内容

[0009] 为解决现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法。

[0010] 本发明在生物炭制备过程中将硅酸盐添加到植物秸秆等农业废弃物中,在一定温度下隔绝空气煅烧,使得硅酸盐进入到生物炭的结构孔隙中;将含铁盐吸附在一定比例高岭土上;硫酸盐吸附在一定比例膨润土上;然后再将上述3种材料按一定比例混匀并加入硅藻土以及淀粉进行造粒,制备得到一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂;可以充分发挥各有效成分对多种重金属的钝化功效,能对酸性或碱性土壤条件下复合重金属污染土壤进行多种重金属的同时钝化;可以对农田土壤镉、砷、铅等复合污染进行同时钝化,以实现重金属钝化与农业安全生产同时开展的目的,可显著改善目前我国存在的由于重金属污染导致的农业土壤荒废以及耕作农产品重金属含量超标等问题。

[0011] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法制得的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂。

[0012] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0013] 一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 含硅酸盐的生物炭制备:

[0015] 将生物质与一定量的硅酸盐或硅酸混合后,在隔绝空气条件下,以每分钟升温 $10^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ ,迅速使得温度升高到 $350^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 并保持这一温度 $5\sim 10\text{h}$ ,然后保持隔绝空气条件冷却至室温,即可制得含硅酸盐的生物炭;

[0016] (2) 吸附含铁高岭土制备:

[0017] 将含铁化合物充分溶解在水中得到含铁质量百分数为5%至饱和的含铁溶液,在搅拌条件下将上述含铁溶液缓慢喷洒在一定质量的高岭土上,等含铁溶液完全喷完后再继续搅拌 $30\sim 60\text{min}$ ;然后晾干即可制得吸附含铁高岭土;

[0018] (3) 吸附含硫膨润土制备:

[0019] 将含硫化合物充分溶解在水中得到含硫质量百分数为5%至饱和的含硫溶液,在搅拌条件下将上述含硫溶液缓慢喷洒在一定质量的膨润土上,等含铁溶液完全喷完后再继续搅拌 $30\sim 60\text{min}$ ;然后晾干即可制得吸附含硫膨润土;

[0020] (4) 铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂前驱物的制备:

[0021] 将上述步骤(1)、(2)(3)制得的材料按质量份数 $20:1:1\sim 20:5:5$ 充分混匀,并粉碎过60目以上筛,制得土壤调理剂前驱物;

[0022] (5) 将步骤(4)制备的土壤调理剂前驱物、硅藻土和淀粉按质量份数 $100:1:2\sim 100:5:10$ 混合均匀后,喷适量水造粒,干燥后即可制得所述铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂。

[0023] 步骤(1)中:所述生物质可以是稻草、大豆秸秆、玉米秸秆、小麦秸秆等植物秸秆,也可以是棕榈丝、棕榈壳等农业废弃物中的一种或多种混合物;所述硅酸盐可以是硅酸钾、硅酸钠等中的一种或多种混合物,优选硅酸钾;制得的含硅酸盐的生物炭要求固定炭含量大于60%,pH为 $9\sim 11$ ,生物炭和硅的质量比为 $100:1\sim 100:10$ ,优选 $100:3\sim 100:7$ 。

[0024] 步骤(2)中:所述含铁化合物可以是氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、硫酸铁、

硫酸亚铁中的一种或几种混合物,优选硝酸亚铁;所述含铁溶液和高岭土的体积质量比控制在5:1~5:10mL/g,优选5:2.5mL/g。

[0025] 步骤(3)中:所述含硫化合物可以是硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫代硫酸钠、硫代硫酸钾中的一种或几种混合物,优选硫酸钾;所述含硫溶液和膨润土的体积质量比控制在5:1~5:10mL/g,优选5:2.5mL/g。

[0026] 本发明还提供了一种由上述制备方法制得的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂,其粒径为3.5~5.5mm。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0028] (1) 本发明制备的重金属土壤调理剂含有铁氧化物、硫酸盐、硅酸盐以及生物炭等有效成分,是一种多元素协同作用的土壤调理剂,对土壤多种重金属如砷、镉、铅等都具有钝化功能;可用于复合重金属污染土壤。

[0029] (2) 本发明的土壤调理剂,利用生物炭的大分子结构作为土壤重金属调理剂的载体,克服了铁氧化物、硫酸盐、硅酸盐之间混合后会产生化学反应而丧失或降低各自对土壤重金属的钝化功能,可以对酸性土壤复合重金属污染和碱性土壤复合重金属污染均具有良好的钝化效果;且生物炭在土壤中不易于降解,因此本调理剂对土壤重金属钝化较为经济高效。

[0030] (3) 本发明专利材料来源广泛、廉价易得;生产工艺简单易于大规模工厂化生产。

## 附图说明

[0031] 图1为大田实验调理剂处理对水稻糙米重金属As、Cd、Pb含量的影响。

## 具体实施方式

[0032] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0033] 实施例1:一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法1

[0034] 将晾干的棕榈丝和硅酸钾按一定的质量份数充分混匀,隔绝空气条件下按每分钟20℃迅速升温至450℃,并保持450℃8小时,然后继续保持隔绝空气条件下冷却至室温,即得含硅酸盐的生物炭,该生物炭固定炭含量为69.6%,pH为10.14,调节棕榈丝和硅酸钾的质量份数控制生物炭和硅的质量比为100:5。

[0035] 将硝酸亚铁充分溶解在水中制备含铁质量分数为10%的含铁溶液,将上述含铁溶液按体积质量比5:2.5mL/g缓慢喷洒到高岭土上,边喷洒边搅拌,等含铁溶液喷洒完后再继续搅拌60min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附铁的高岭土。

[0036] 将硫酸钾充分溶解在水中制备含硫质量分数为10%的含硫溶液,将上述含硫溶液按体积质量比5:2.5mL/g缓慢喷洒到膨润土上,边喷洒边搅拌,等含硫溶液喷洒完后再继续搅拌60min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附硫的膨润土。

[0037] 将上述含硅酸盐的生物炭、吸附铁的高岭土和吸附硫的膨润土按质量份数20:2.5:2.5充分混匀,并粉碎过60目以上筛后称取100质量份与2.5质量份硅藻土、5质量份淀粉混匀后,喷适量水造粒,干燥后即得一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂;该调理剂粒径为 $4.0 \pm 0.5$ mm。

[0038] 实施例2:一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法2

[0039] 将晾干的大豆秸秆粉碎成<5cm段后和硅酸钠按一定质量份数充分混匀,隔绝空气条件下按每分钟10℃迅速升温至350℃,并保持350℃5小时,然后继续保持隔绝空气条件下冷却至室温,即得含硅酸盐的生物炭,该生物炭固定炭含量为62.6%,pH为9.18,调节大豆秸秆和偏硅酸钠的质量份数控制生物炭和硅的质量比为100:1。

[0040] 将硫酸铁充分溶解在水中制备含铁质量分数为5%的含铁溶液,将上述含铁溶液按体积质量比5:1mL/g缓慢喷洒到高岭土上,边喷洒边搅拌,等含铁溶液喷洒完后再继续搅拌30min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附铁的高岭土。

[0041] 将硫酸镁充分溶解在水中制备含硫质量分数为5%的含硫溶液,将上述含硫溶液按体积质量比5:1mL/g缓慢喷洒到膨润土上,边喷洒边搅拌,等含硫溶液喷洒完后再继续搅拌30min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附硫的膨润土。

[0042] 将上述含硅酸盐的生物炭、吸附铁的高岭土和吸附硫的膨润土按质量份数20:1:1充分混匀,并粉碎过60目以上筛后称取100质量份与1份硅藻土、2质量份淀粉混匀后,喷适量水造粒,干燥后即得一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂;该调理剂粒径为 $4.5 \pm 0.5$ mm。

[0043] 实施例3:一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法3

[0044] 将晾干的稻草秸秆粉碎至<5cm段后和硅酸按一定的质量份数充分混匀,隔绝空气条件下按每分钟25℃迅速升温至550℃,并保持550℃10小时,然后继续保持隔绝空气条件下冷却至室温,即得含硅酸盐的生物炭,该生物炭固定炭含量为78.9%,pH为10.78,调节稻草秸秆和偏硅酸的质量份数控制生物炭和硅的质量比为100:5。

[0045] 将氯化亚铁充分溶解在水中制备含铁质量分数为15%的含铁溶液,将上述含铁溶液按体积质量比5:10mL/g缓慢喷洒到高岭土上,边喷洒边搅拌,等含铁溶液喷洒完后再继续搅拌60min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附铁的高岭土。

[0046] 将硫代硫酸钠充分溶解在水中制备含硫质量分数为15%的含硫溶液,将上述含硫溶液按体积质量比5:10mL/g缓慢喷洒到膨润土上,边喷洒边搅拌,等含硫溶液喷洒完后再继续搅拌60min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附硫的膨润土。

[0047] 将上述含硅酸盐的生物炭、吸附铁的高岭土和吸附硫的膨润土按质量份数20:5:5充分混匀,并粉碎过60目以上筛后称取100质量份与5质量份硅藻土、10质量份淀粉混匀后,喷适量水造粒,干燥后即得一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂;该调理剂粒径为 $3.5 \pm 0.5$ mm。

[0048] 实施例4:一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂的制备方法4

[0049] 具体步骤:将晾干的玉米秸秆粉碎成<5cm段后和硅酸钾与硅酸的混合物按一定质量份数充分混匀,隔绝空气条件下按每分钟20℃迅速升温至500℃,并保持500℃8小时,然后继续保持隔绝空气条件下冷却至室温,即得含硅酸盐的生物炭,该生物炭固定炭含量为71.2%,pH为10.18,调节玉米秸秆和偏硅酸钾与偏硅酸混合物的质量份数控制生物炭和硅的质量比为100:3。

[0050] 将氯化亚铁和硝酸盐铁混合物充分溶解在水中制备含铁质量分数为10%的含铁溶液,将上述含铁溶液按体积质量比5:5mL/g缓慢喷洒到高岭土上,边喷洒边搅拌,等含铁溶液喷洒完后再继续搅拌40min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附铁的高岭土。



[0051] 将硫酸钠与硫代硫酸钾的混合物充分溶解在水中制备含硫质量分数为10%的含硫溶液,将上述含硫溶液按体积质量比5:5mL/g缓慢喷洒到膨润土上,边喷洒边搅拌,等含硫溶液喷洒完后再继续搅拌40min,充分搅拌均匀后晾干即得吸附硫的膨润土。

[0052] 将上述含硅酸盐的生物炭、吸附铁的高岭土和吸附硫的膨润土按质量份数20:3:5充分混匀,并粉碎过60目以上筛后称取100质量份与3质量份硅藻土、8质量份淀粉混匀后,喷适量水造粒,干燥后即得一种铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂;该调理剂粒径为 $3.5 \pm 0.5$ mm。

[0053] 实施例5:土壤调理剂对碱性稻田土壤复合重金属污染钝化效果的盆栽试验

[0054] 土壤采集自广东省汕头市澄海区盐鸿镇上社村一受矿山开采污染农田表层0~20cm;土壤经自然风干后过2mm筛,土壤基本理化性质如表1所示。每盆称取10kg土壤放入塑料桶内(直径35cm,高40cm)后,进行如下处理:T1:10公斤土+100g实施例1制备的调理剂;T2:10公斤土+100g实施例2制备的调理剂;T3:10公斤土+100g实施例3制备的调理剂;T4:10公斤土+100g实施例4制备的调理剂;T5:10公斤土+75g普通生物炭;T6:10公斤土+5g铁粉;T7:10公斤土+5g硫酸钾;T8:10公斤土+15g偏硅酸钾;T9:10公斤土+5g硫酸钾+5g铁粉;以不添加任何调理剂为对照(CK)。每个处理3个重复,放置于玻璃温室中。施加各种调理剂后5天种植水稻;在水稻生长30天后,采集土壤样品,分析其有效态重金属Cd、Pb、As含量;在水稻收获时收集水稻样品,分析籽粒Cd、Pb、As含量。

[0055] 如表2所示,不同调理剂处理后盆栽水稻土有效态Cd和Pb均出现不同程度的降低;除了T5(单独施用普通生物炭)其他各调理剂处理后盆栽水稻土壤有效态As含量也不同程度的降低。其中以实施例1制备的调理剂对土壤有效态As、Cd、Pb降低的幅度最大,分别达到65.0%、59.8%和54.8%。而且本发明制备的4种调理剂均可以有效的同时钝化土壤重金属As、Cd和Pb(T1、T2、T3、T4处理后有效态As、Cd和Pb均显著低于对照);而单独施用生物炭(T5)只能钝化Cd和Pb,单独施用铁粉(T6)只能有效钝化As,而单独硫酸盐处理(T7)对3种重金属钝化效果均不理想,单独硅酸盐处理(T8)虽然可以同时钝化As、Cd和Pb但效果不如本专利的调理剂,而铁和硫复合处理(T9)只能钝化As。对应的,只有施用本发明的土壤调理剂后盆栽水稻糙米无机As、总Cd和总Pb才会同时大幅度下降(表3);其中以实施例1制备的调理剂对降低稻米无机As、总Cd和总Pb效果最佳,分别达到52.1%、58.6%和42.1%。这说明与普通调理剂相比,本发明技术制备的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂可以实现同时高效钝化土壤As、Cd、Pb复合污染,降低水稻对这3种重金属的吸收积累。

[0056] 表1盆栽供试土壤基本理化性质

	测试指标	含量
	pH	7.47
[0057]	总 As ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	248.6
	总 Cd ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	2.01
	总铅 Pb( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	102

[0058]	阳离子交换量( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	16.4
	TOC ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	26.4

[0059] 表2不同调理剂处理对盆栽土壤有效重金属As、Cd、Pb含量的影响

	As		Cd		Pb	
	有效砷含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	有效镉含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	有效铅含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)
CK	4.12		0.102		0.34	
T1	1.44	65.0	0.041	59.8	0.15	54.8
T2	2.56	37.9	0.065	36.3	0.18	48.4
T3	2.15	47.8	0.058	43.1	0.23	33.1
T4	2.09	49.3	0.052	49.0	0.23	32.0
T5	7.16	-73.8	0.074	27.5	0.25	25.5
T6	2.53	38.6	0.092	9.8	0.33	3.6
T7	4.02	2.4	0.098	3.9	0.34	0.4
T8	2.89	29.9	0.067	34.3	0.30	13.0
T9	3.37	18.2	0.098	4.1	0.32	6.9

[0061] 表3不同调理剂处理对盆栽水稻糙米重金属As、Cd、Pb含量的影响

[0062]

	无机砷		总镉		总铅	
	无机砷含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	总镉含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	总铅含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)
CK	0.512		0.456		0.14	
T1	0.245	52.1	0.189	58.6	0.081	42.1
T2	0.340	33.5	0.302	33.7	0.083	40.7
T3	0.307	40.1	0.271	40.5	0.096	31.2
T4	0.291	43.2	0.247	45.8	0.098	30.1
T5	0.846	-65.3	0.255	44.1	0.108	22.7
T6	0.343	33.1	0.407	10.7	0.129	7.8
T7	0.494	3.5	0.425	6.7	0.136	3.2

[0063]

T8	0.397	22.4	0.311	31.8	0.119	14.7
T9	0.432	15.6	0.423	7.2	0.129	7.8

[0064] 实施例6:土壤调理剂对酸性稻田土壤复合重金属污染钝化效果的盆栽试验

[0065] 土壤采集自广东省韶关市仁化县董塘镇一受污染农田表层0~20cm;土壤经自然风干后过2mm筛,土壤基本理化性质如表4所示。每盆称取10kg土壤放入塑料桶内(直径35cm,高40cm)后,进行如下处理:T1:10公斤土+100g实施例1制备的调理剂;T2:10公斤土+100g实施例2制备的调理剂;T3:10公斤土+100g实施例3制备的调理剂;T4:10公斤土+100g实施例4制备的调理剂;T5:10公斤土+75g普通生物炭;T6:10公斤土+5g铁粉;T7:10公斤土+5g硫酸钾;T8:10公斤土+15g偏硅酸钾;T9:10公斤土+5g硫酸钾+5g铁粉;以不添加任何调理剂为对照(CK)。每个处理3个重复,放置于玻璃温室中。施加各种调理剂后5天种植水稻;在水稻生长30天后,采集土壤样品,分析其有效态重金属Cd、Pb、As含量;在水稻收获时收集水稻样品,分析籽粒Cd、Pb、As含量。

[0066] 如表5所示,不同调理剂处理后盆栽水稻土有效态Cd和Pb均出现不同程度的降低;除了T5(单独施用普通生物炭)其他各调理剂处理后盆栽水稻土壤有效态As含量也不同程度的降低。其中以实施例1制备的调理剂对土壤有效态As、Cd、Pb降低的幅度最大,分别达到65.5%、46.4%和77.0%。而且本发明的4种调理剂均可以有效的同时钝化土壤重金属As、Cd和Pb(T1、T2、T3、T4处理后有效态As、Cd和Pb均显著低于对照);而单独施用生物炭(T5)只能钝化Cd和Pb,单独施用铁粉(T6)只能有效钝化As,单独硫酸盐处理(T7)只能钝化Cd和Pb,单独硅酸盐处理(T8)只能钝化As,而铁和硫复合处理(T9)虽然能同时钝化As、Cd和Pb但效果不如本发明的调理剂。对应的,只有施用本发明的土壤调理剂后盆栽水稻糙米无机As、总

Cd和总Pb才会同时大幅度下降(表6);其中以实施例1制备的调理剂对降低稻米无机As、总Cd和总Pb效果最佳,分别达到45.2%、63.5%和54.0%。结合实施例5结果表明,与普通调理剂相比,本发明技术制备的铁硅硫多元素复合生物炭土壤重金属调理剂可以应用于酸性和碱性稻田土壤复合重金属污染治理,能实现同时高效钝化土壤As、Cd、Pb复合污染,降低水稻对这3种重金属的吸收积累。

[0067] 表4盆栽供试土壤基本理化性质

测试指标	含量
pH	4.60
总 As ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	32.5
[0068] 总 Cd ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	2.19
总铅 Pb( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	321
阳离子交换量( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	18.3
TOC ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	32.5

[0069] 表5不同调理剂处理对盆栽土壤有效重金属As、Cd、Pb含量的影响

	As		Cd		Pb	
	有效砷含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	有效镉含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	有效铅含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)
CK	2.96		0.56		4.21	
T1	1.02	65.5	0.3	46.4	0.97	77.0
T2	2.04	31.1	0.39	30.4	1.34	68.2
[0070] T3	1.54	48.0	0.43	23.2	1.98	53.0
T4	1.62	45.3	0.41	26.8	2.35	44.2
T5	3.21	-8.4	0.45	19.6	2.45	41.8
T6	1.68	43.2	0.54	3.6	4.18	0.7
T7	3.05	-3.0	0.45	19.6	3.17	24.7
T8	2.54	14.2	0.37	33.9	4.13	1.9
T9	2.28	23.0	0.41	26.8	2.68	36.3

[0071] 表6不同调理剂处理对盆栽水稻糙米重金属As、Cd、Pb含量的影响

[0072]

	无机砷		总镉		总铅	
	无机砷含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	总镉含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)	总铅含量 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	下降比例 (%)
CK	0.321		0.537		0.341	
T1	0.176	45.2	0.196	63.5	0.157	54.0
T2	0.281	12.6	0.204	55.2	0.170	50.1
T3	0.206	35.7	0.250	45.1	0.190	44.3
T4	0.213	33.6	0.275	39.7	0.202	40.7
T5	0.351	-9.3	0.352	22.7	0.219	35.9
T6	0.216	32.8	0.413	9.5	0.225	34.1
T7	0.330	-2.7	0.435	4.6	0.322	5.7
T8	0.265	17.4	0.269	41.1	0.304	10.8
T9	0.258	19.7	0.378	17.1	0.274	19.6

[0073] 实施例7:土壤调理剂对稻田土壤复合重金属污染钝化效果的大田试验

[0074] 试验点位于广东省曲江区白土镇一受As、Pb、Cd复合污染稻田,采集该田块表层土壤(0~30cm)分析,其土壤基本理化性质如表7。试验设置如下处理:(1)空白对照,(CK)。(2)调理剂处理:在水稻插秧前5天施用150公斤/亩实施例1的土壤调理剂。每个处理3次重复,随机排列;共6个试验小区,每个小区面积为 $5*64=30\text{m}^2$ ,保证独立排灌。水稻成熟后,分析糙米重金属含量。

[0075] 如图1所示,大田条件下施用150公斤/亩的土壤调理剂可以有效降低复合重金属污染稻田土壤上生长的稻米无机As、总Cd和总Pb含量。与对照相比,施用150公斤/亩的土壤调理剂后糙米无机As、总Cd和总Pb含量分别由对照的 $0.321\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.537\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.341\text{mg}/\text{kg}$ 降低到 $0.176\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.196\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.157\text{mg}/\text{kg}$ ,分别下降了45.2%、63.5%、54.0%;且施用150公斤/亩的土壤调理剂后稻米糙米无机As、总Cd和总Pb含量均达到了食品卫生标准。这说明施用本发明专利制备的土壤调理剂可以有效钝化稻田土壤复合重金属污染,降低水稻对重金属的吸收积累;实现在中轻度复合污染稻田土壤上生产出合格的稻米。

[0076] 表7试验地土壤基本理化性质

[0077]

分析项目	含量/值	分析项目	含量/值
全 N / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.67	全 Pb / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	162.8
全 P / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	512	全 Cd / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.96
全 K / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	623	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	16.2
速 P / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	37.8	全 As / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	33.8
速 K / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	80.1	速 N / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	148
pH	4.59		

[0078] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

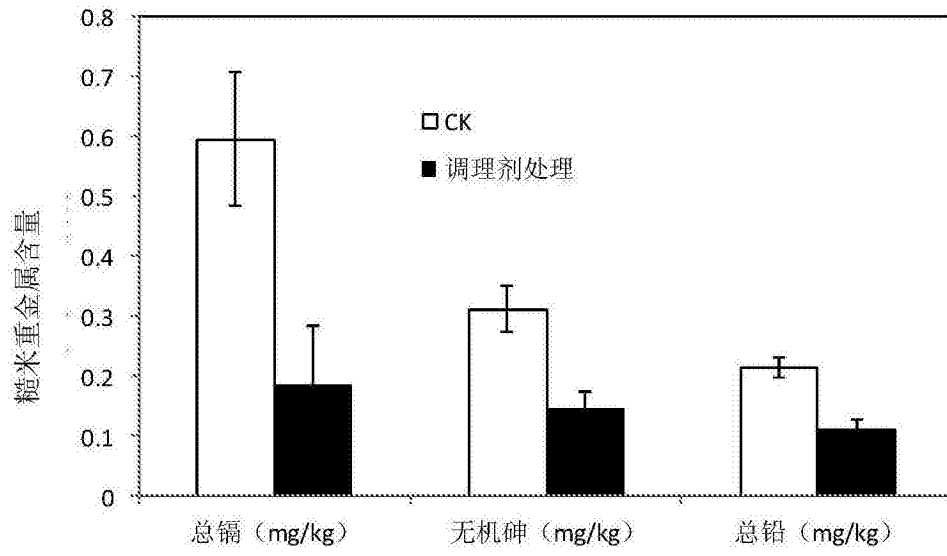


图1