



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104307855 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201410516677. 0

(22) 申请日 2014. 09. 30

(71) 申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区建设一路

(72) 发明人 童仕唐 张越 林珈羽

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 42222

代理人 张火春

(51) Int. Cl.

B09C 1/00(2006. 01)

B01J 20/20(2006. 01)

B01J 20/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。其技术方案是:采用稻秆、木屑等生物废弃物制备的多功能化生物炭材料,利用其表面赋予的多种表面官能团及其丰富的可入微孔,将相对湿度为60~90%的重金属污染土壤与粒度为0.074~0.178mm多功能化生物炭翻耕混合,翻耕混合的深度为5~30cm,陈化20~30天即可得到修复。其中,多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为(0.1~5):100。本发明采用多功能化生物炭作为原位修复过程的土壤添加剂能有效固定土壤中重金属、改善生态环境、补充有机炭、保护土壤健康、降低污染土壤毒性和恢复土壤生产力;本发明还适用于水体和固态基质的工程修复。

1. 一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法,其特征在于将相对湿度为60~90%的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,陈化20~30天;其中,多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为(0.1~5):100;

所述重金属污染土壤是指在污染土壤中:Cr(VI)的含量>100mg/kg, Pb(II)的含量>100 mg/kg, Cd(II)的含量>3mg/kg, Zn(II)的含量>300mg/kg;

所述多功能化生物炭的制备方法是:将生物质在质量分数为1~15%的苛性碱溶液中浸渍1~50h,用水洗至中性,干燥,得到处理后的生物质;然后将处理后的生物质置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化,炭化温度为300~900℃,炭化时间为1~130h,制得多功能化生物炭;多功能化生物炭的粒度为0.074~0.178mm。

2. 根据权利要求1所述采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法,其特征在于所述翻耕混合是指将多功能化生物炭均匀地播散在重金属污染土壤表面后再进行翻耕,翻耕混合的深度为5~30cm。

3. 根据权利要求1所述采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法,其特征在于所生物炭以稻秆、麦秆、木屑、木材、青草、果皮、动物组织丢弃物中的一种或一种以上混合物为原料经控制热分解的方法制备而成;所述生物质中:炭的挥发性有机碳为30~60wt%,固定碳为10~40wt%,灰份为1~30wt%,水份为10~60wt%。

4. 根据权利要求1所述采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法,其特征在于所混合用控制热分解方法是指以下气氛:氨气体积分率为1~80%,氧气体积分率为0~10%,二氧化硫体积分率为1~30%,氮气体积分率为1~90%;混合气氛的压强为0.15~0.3MPa。

5. 根据权利要求1所述采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法,其特征在于所述浸渍方法中所用为KOH或NaOH。

采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法

技术领域

[0001] 本发明属于原位修复重金属污染土壤技术领域。具体涉及一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。

技术背景

[0002] 重金属主要是指比重大于 5 的元素，如铬、铅、镉、汞、铜、砷等生物毒性显著的金属元素。随着我国工业迅速发展，电镀、钢铁和染料等行业越来越多废水废渣的不合理排放，形成了土壤和水体发生重金属污染的严峻态势。重金属离子化学性质稳定不能被微生物所降解，还能够通过食物链在生物体内富集。

[0003] 人体里存在多种物质包括蛋白质，它由多种氨基酸组成，可成为重金属的配体。重金属一旦进入人体，就会与人体内的物质发生配位，改变该物质正常生理功能，甚至是进入神经系统，干扰神经的正常功能而导致病变，甚至致死。因此重金属的有效治理越来越引起人们的重视，研制可稳定水体与土壤中重金属的有效吸附剂一直是治理重金属污染的首要问题。

[0004] 目前对重金属污染土壤的工程修复方法主要有两大类：原位修复和异位修复。异位修复涉及挖土和运土，过程较复杂且会破坏原来的土壤结构，对于表层土壤可能难度较小，但对于污染较深的区域，实施起来较为困难，并且操作成本高，因此逐渐被原位修复所替代。

[0005] 原位修复技术又可分为原位处理技术和原位控制技术，常用的原位处理技术包括物理、化学和生物方法。生物修复法 (Lovley, D. R., Coates, J. D., 1997. Bioremediation of metal contamination. *Curr. Opin. Biotechnol.* 8, 285 - 289.) 包括植物代谢法，微生物降解法转移重金属，方法虽简单有效，但修复时间较长可能要几年至数百年才能完成，对重金属有选择性，且由于较多不稳定因素易形成二次污染而难以广泛应用。土壤的原位淋洗、稀释处理以及雨淋和其他自然因素可使土壤中重金属通常会转移到水体中，对水体造成污染，增大土壤修复的困难。通过添加有机质成分的原位固定法能很好满足治理土壤重金属污染的要求。通过添加外源物质，改变土壤环境，使之产生沉淀、吸附、离子交换和腐殖化反应，从而降低土壤中重金属的生物有效性和迁移性，达到解决土壤重金属污染的目的。现有的外源添加剂一般分为有机质，碳酸盐，磷酸盐和沸石。例如石灰是一种有效的固定剂，通过提高土壤 pH 值，降低重金属溶解性，有效降低重金属的迁移性 (张晓熹, 石灰对重金属污染土壤上镉形态及芥菜镉吸收的影响, 2003, 18(3):151~154), 但对于碱性条件下水溶性较好的金属离子如砷和铬则不能达到减低毒性的效果。有机质如木屑, 谷壳, 家禽粪便, 能够一定限度粘合重金属离子, 限制重金属活性, 提高重金属固定率, 但伴随有机质在环境长期作用下的分解, 由于易挥发有机碳的大量存在能有效刺激微生物的活跃发展, 使得有机炭的矿化作用加快, 释放出 CO₂ (J. R. Quilty and S. R. Cattle, Use and understanding of organic amendments in Australian agriculture: a review, *Soil Res.* 49: ppl-26, 2011)。重金属将重新释放, 不能长久稳定的解决重金属污染问题。

[0006] 生物炭天然的多孔结构对有毒重金属具有较强的吸附力,通过吸附固定作用使有毒物质固定在炭的微孔表面上,从而降低这些污染物在土壤中的化学活性和毒性,达到长效地修复污染土壤的目的。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和动力学吸附平衡数据显示小麦残渣制备的生物炭对重金属离子有很强的亲和力,不仅能移除水中重金属,在土壤中由于其存在大量含氧官能团也有一定稳定能力 (Wang, X. S., Miao, H. H., He, W., Shen, H. L., 2011. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) ions on wheat-residue derived black carbon. J. Chem. Eng. Data 56, 444 - 449.)。Namgay 等研究了生物炭降低 As^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 在玉米中利用率的方法,采用盆栽试验 10 周后收割,计量重金属含量同时分析盆栽土壤可交换态重金属含量。结果表明,生物炭的应用明显降低了禾中 As、Cd 和 Cu 含量,在土壤中可交换态随生物炭用量增加时 As、Zn 提高,Cu 不变,Pb 降低,Cd 变化不一致。(Tshewang Namgay, Balwant Singh, and Bhupinder Pal Singh, Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Pb and Zn to maize (*Zea mays* L.), Australian Journal of Soil Research, 48: pp 618~647, 2010) 中科院生态环境科学研究中心 Zheng 等利用稻秸制备的生物炭研究了 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 As^{3+} 在水稻秧苗中的积累,结果表明生物炭使 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 在秧苗中的积累减少,却使 As^{3+} 积累增加 (Rui-Lun Zheng, Chao Cai, Jian-Hong Liang, Qing Huang, Zheng Chen, Yi-Zong Huang, Hans Peter H. Arp, Guo-Xin Sun, The effects of Cd, Zn, Pb, as in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings, Chemosphere 89: pp856~862, 2012)。这些结果都显示生物炭有利于降低某些重金属的植物利用率,但也呈现出不一致的结果。

发明内容

[0007] 本发明旨在克服现有技术缺陷,目的是提供一种能有效固定土壤中重金属、保护土壤健康、降低污染土壤毒性和能恢复土壤生产力的采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:其特征在于将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,陈化 20~30 天;其中,多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 $(0.1 \sim 5) : 100$ 。

[0009] 所述多功能化生物炭的制备方法是:将生物质在质量分数为 1~15% 的苛性碱溶液中浸渍 1~50h,用水洗至中性,干燥,得到处理后的生物质;然后将处理后的生物质置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化,炭化温度为 300~900℃,炭化时间为 1~130h,制得多功能化生物炭。

[0010] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中:Cr(VI) 的含量 $>100\text{mg/kg}$, Pb(II) 的含量 $>100\text{mg/kg}$, Cd(II) 的含量 $>3\text{mg/kg}$, Zn(II) 的含量 $>300\text{mg/kg}$ 。

[0011] 所述翻耕混合是指将多功能化生物炭均匀的播散在重金属污染土壤表面后再进行翻耕,翻耕混合的深度为 5~30cm。

[0012] 所述多功能化生物炭的粒度为 0.074~0.178mm。

[0013] 所述生物炭即以稻秆、麦秆、木屑、木材、青草、果皮、动物组织废弃物中的一种或一种以上的混合物为原料在控制热分解条件下炭化所得产物;所述生物质中:炭的挥发性有机碳为 30~60wt%,固定碳为 10~40wt%,灰份为 1~30wt%,水份为 10~60wt%。

[0014] 所述控制热分解的混合气氛是：氨气体积分率为 1~80%，氧气体积分率为 0~10%，二氧化硫体积分率为 1~30%，氮气体积分率为 1~90%；混合气氛的压强为 0.15~0.3MPa。

[0015] 所述浸渍剂苛性碱为 KOH 或 NaOH。

[0016] 由于采用上述技术方案，本发明与现有技术相比具有如下积极效果：

本发明针对重金属污染土壤的特点，克服现有生物炭由于表面含有不稳定官能团结构导致其在吸附重金属过程中出现结果不一致情况的缺点。选用添加剂为多功能化生物炭，赋予了生物炭具有 N、O、S 和 P 多种表面官能团结构及发达中孔结构。

[0017] 本发明采用的多功能化生物炭中：N、O、S 和 P 依次为 0.1~10.0wt%、5.0~30.0wt%、0.1~10.0wt% 和 0.1~5.0wt%；比表面积为 1.5~800.0m²/g，中孔比表面积为 2.0~500m²/g，孔容积为 0.0010~0.8500ml/g，中孔容积为 0.0010~0.4500ml/g；表面酸性含氧官能团为 0.050~1.500mmol/g，表面碱性含氮官能团为 0.010~1.200mmol/g，表面含硫官能团为 0~2.000mmol/g。

[0018] 本发明是以多功能化生物炭为土壤添加剂的原位修复方法，克服了使用现有外源添加剂的诸多问题。多功能化生物炭内含发达的孔隙和大量的表面官能团结构，在单位面积土壤中吸附重金属时，相比现有外源添加剂可使用较少的质量。生物炭的表面官能团是重金属离子的好配体，能与重金属形成稳定的配合物。将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合，陈化 20~30 天，其中，多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 (0.1~5) : 100。根据 BCR 三步浸提实验方法检验结果可知：可迁移态重金属离子减少到 3~25wt%，残渣态增加到 40~90wt%。这与普通的土壤外源添加剂不同，残渣态的增加表明这种多功能化生物炭能更有效地固定土壤中的重金属，解决了重金属修复长效稳定性的问题。采用这种多功能化生物炭吸附、固定重金属，不仅减小了植物对重金属的利用率，更能抵抗化学和微生物的矿化作用和具有长效稳定性，还有利于提高土壤既有有机碳的稳定性，保护土壤健康。

[0019] 本发明使用的多功能化生物炭，避免了在使用现有外源添加剂如石灰和一些含钙化合物在土壤中会提高某种重金属离子的生物活性的问题，如磷酸二氢铵能在实地修复过程中加剧砷和磷在土壤中的洗脱。通过青椒盆栽试验方法，检验在重金属胁迫条件下植物对重金属利用率的结果，发现多功能化生物炭的加入使植物中重金属的含量明显减少，在叶和果实中重金属含量在安全值以内。结果说明通过加入多功能化生物炭可提高重金属在土壤中的稳定性，同时能降低植物对重金属的吸收效率，长久降低土壤毒性，提高土壤生产力。

[0020] 因此，本发明采用多功能化生物炭作为原位修复过程的土壤添加剂能有效固定土壤中重金属、改善生态环境、补充有机炭、保护土壤健康、降低污染土壤毒性和恢复土壤生产力；本发明还适用于水体和固态基质的工程修复。

具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步描述，并非对其保护范围的限制。

[0022] 为避免重复，现将本具体实施方式所涉及的技术参数统一描述如下，实施例中不再赘述：

所述翻耕混合是指将多功能化生物炭均匀的播散在重金属污染土壤表面后再进行翻

耕。

[0023] 所述多功能化生物炭的粒度为 0.074~0.178mm。

[0024] 所述生物炭以稻秆、麦秆、木屑、木材、青草、果皮、动物组织废弃物中的一种或一种以上的混合物为炭源,在控制热分解条件下制得的有机炭产物;所述生物质中:挥发性有机碳为 30~60wt%,固定碳为 10~40wt%,灰份为 1~30wt%,水份为 10~60wt%。

[0025] 所述控制热分解混合气氛是:氨气体积分率为 1~80%,氧气体积分率为 0~10%,二氧化硫体积分率为 1~30%,氮气体积分率为 1~90%;混合气氛的压强为 0.15~0.3MPa。

[0026] 实例 1

一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。所述方法是将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,所述翻耕混合的深度为 5~20cm;陈化 20~25 天。其中:多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 (0.5~2):100。

[0027] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中 Cr(VI) 的含量 >200mg/kg。

[0028] 本实施例所述多功能化生物炭的制备方法:将生物质在质量分数为 1~5% 的 KOH 溶液中浸渍 20~30h,用水洗至中性,干燥,得到处理后的生物质;然后将其置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化,炭化温度为 650~750℃,炭化时间为 1~5h,制得多功能化生物炭。

[0029] 本实施例制备的多功能化生物炭:N、O、S 和 P 元素的质量分数依次为 0.5~3.0%、5.0~10.0%、0.1~5.0% 和 0.1~2.0%;比表面积为 1.5~200.0m²/g,中孔比表面积为 2.0~100m²/g,孔容积为 0.001~0.350ml/g,中孔容积为 0.001~0.250ml/g,收率为 30~50%;表面酸性含氧官能团为 0~1.000mmol/g,表面碱性含氮官能团为 0~0.900mmol/g,表面含硫官能团为 0~1.000mmol/g。

[0030] 本实施例在陈化期满后取样,干燥后进行 BCR 三步提取,比较提取出的弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量。结果表明:加入生物炭后,重金属铬以质量分数为 70~90% 残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于 8%,弱酸可提取态为 3~15%。

[0031] 对本实施例陈化后的土壤进行植物盆栽试验,研究生物炭对铬胁迫下青椒生长以及铬残留量的影响:定期加入适量水和相应肥料,让其保持足够的水分和养分,放置 3 个月。完整收获青椒样(包括植物根、茎、叶、果实),洗去土壤,在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重、磨碎。

[0032] 采用 ICP—AES 方法测定生物炭处理土壤中青椒样中铬的含量:根中铬含量为 20~200 mg/kg,叶中铬含量为 5.00~35.00 mg/kg,茎中铬含量为 0.50~9.50 mg/kg,果实中铬含量为 0.10~4.50mg/kg。结果表明:根与叶中铬含量较高,茎与果实中铬含量较低,在安全值以内。

[0033] 实例 2

一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。所述方法是将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,翻耕混合的深度为 5~20cm;陈化 20~25 天。其中:多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 (0.1~1.5):100。

[0034] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中 Pb(II) 的含量 >300mg/kg。

[0035] 本实施例所述多功能化生物炭的制备方法:将生物质在质量分数为 5~10% 的 NaOH 溶液中浸渍 40~50h,用水洗至中性,干燥,得到处理后的生物质;然后将其置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化,炭化温度为 750~850℃,炭化时间为 5~10h,制得多功能化生物

炭。

[0036] 本实施例制备的多功能化生物炭 :N、O、S 和 P 元素的质量分数依次为 1.0~5.0%、5.0~15.0%、0.1~5.0% 和 0.1~2.0% ;比表面积为 1.5~400m²/g,中孔比表面积为 2.0~300m²/g,孔容积为 0.001~0.550ml/g,中孔容积为 0.001~0.350ml/g,收率为 30~40% ;表面酸性含氧官能团为 0~1.200mmol/g,表面碱性含氮官能团为 0~1.200mmol/g,表面含硫官能团为 0~3.000mmol/g。

[0037] 本实施例在陈化期满后取样,干燥后进行 BCR 三步提取,比较提取出的弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量。结果表明 :加入生物炭后重金属铅以质量分数为 40~87% 的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于 5%,弱酸可提取态为 3~20%。

[0038] 对本实施例陈化后的土壤进行植物盆栽试验,研究生物炭对铅胁迫下青椒生长以及铅残留量的影响 :定期加入适量水和相应肥料,让其保持足够的水分和养分,放置 3 个月。完整收获青椒样(包括植物根、茎、叶、果实),洗去土壤,在 60 °C 的烘箱中干燥至恒重、磨碎。

[0039] 采用 ICP—AES 方法测定生物炭处理土壤中青椒样中铅的含量 :根中铅含量为 30~300mg/kg,叶中铅含量为 11.00~35.00mg/kg,茎中铅含量为 2.00~9.50mg/kg,果实中铅含量较低 0.10~4.50mg/kg。结果表明 :茎与果实中铅含量较低,在安全值以内。

[0040] 实例 3

一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。所述方法是将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,翻耕混合的深度为 5~15cm ;陈化 20~25 天。其中 :多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 (1~3) : 100。

[0041] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中 Cd(II) 的含量 >10mg/kg。

[0042] 本实施例所述多功能化生物炭的制备方法 :将生物质在质量分数为 10~15% 的 KOH 溶液中浸渍 30~40h,用水洗至中性,干燥,得到处理后的生物质 ;然后将其置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化,炭化温度为 300~500 °C,炭化时间为 10~20h,制得多功能化生物炭。

[0043] 本实施例制备的多功能化生物炭 :N、O、S 和 P 元素的质量分数依次为 0.1~5.0%、5.0~10.0%、1.0~5.0% 和 0.1~3.0% ;比表面积为 100~350.0m²/g,中孔比表面积为 25.0~200m²/g,孔容积为 0.001~0.550ml/g,中孔容积为 0.001~0.250ml/g,收率为 40~60% ;表面酸性含氧官能团为 0~1.000mmol/g,表面碱性含氮官能团为 0~1.000mmol/g,表面含硫官能团为 0~3.000mmol/g。

[0044] 本实施例在陈化期满后取样,干燥后进行 BCR 三步提取,比较提取出的弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量。结果表明 :加入生物炭后,重金属镉以质量分数为 45~85% 的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于 5%,弱酸可提取态为 3~15%。

[0045] 对本实施例陈化后的土壤进行植物盆栽试验,研究生物炭对镉胁迫下青椒生长以及镉残留量的影响 :定期加入适量水和相应肥料,让其保持足够的水分和养分,放置 3 个月。完整收获青椒样(包括植物根、茎、叶、果实),洗去土壤,在 60 °C 的烘箱中干燥至恒重、磨碎。

[0046] 采用 ICP—AES 方法测定生物炭处理土壤中青椒样中镉的含量 :根中镉含量为 1~15mg/kg,叶中镉含量为 1~10mg/kg,茎中镉含量为 0.50~9.50mg/kg,果实中镉含量为

0.01~4.50mg/kg。结果表明：茎与果实中镉含量较低，在安全值以内。

[0047] 实例 4

一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。所述方法是将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合，翻耕混合的深度为 15~30cm；陈化 20~25 天。其中：多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 (2~4) : 100。

[0048] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中 Zn(II) 的含量 >2000mg/kg。

[0049] 本实施例所述多功能化生物炭的制备方法：将生物质在质量分数为 5~10% 的 NaOH 溶液中浸渍 10~20h，用水洗至中性，干燥，得到处理后的生物质；然后将其置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化，炭化温度为 700~900℃，炭化时间为 100~130h，制得多功能化生物炭。

[0050] 本实施例制备的多功能化生物炭：N、O、S 和 P 元素的质量分数依次为 0.1~3.0%、10.0~30.0%、1.0~8.0% 和 0.1~5.0%；比表面积为 300~700.0m²/g，中孔比表面积为 100~500m²/g，孔容积为 0.100~0.750ml/g，中孔容积为 0.010~0.450ml/g，收率为 30~40%；表面酸性含氧官能团为 0~1.500mmol/g，表面碱性含氮官能团为 0~1.000mmol/g，表面含硫官能团为 0~5.000mmol/g。

[0051] 本实施例在陈化期满后取样，干燥后进行 BCR 三步提取，比较提取出的弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量。结果表明：加入生物炭后，重金属锌以质量分数为 45~85% 的残渣态形式存在，可还原态与可氧化态低于 10%，弱酸可提取态为 5~25%。

[0052] 对本实施例陈化后的土壤进行植物盆栽试验，研究生物炭对锌胁迫下青椒生长以及锌残留量的影响：定期加入适量水和相应肥料，让其保持足够的水分和养分，放置 3 个月。完整收获青椒样（包括植物根、茎、叶、果实），洗去土壤，在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重、磨碎。

[0053] 采用 ICP—AES 方法测定生物炭处理土壤中青椒样中锌的含量：根中锌含量为 50~2000mg/kg，叶中锌含量为 5~80mg/kg，茎中锌含量为 0.80~30mg/kg，果实中锌含量为 0.2~10mg/kg。结果表明：茎与果实中锌含量较低，在安全值以内。

[0054] 实例 5

一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。所述方法是将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合，翻耕混合的深度为 15~30cm；陈化 25~30 天。其中：多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 (3~5) : 100。

[0055] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中：Pb(II) 的含量 >300mg/kg；Zn(II) 的含量 >2500mg/kg。

[0056] 本实施例所述多功能化生物炭的制备方法：将生物质在质量分数为 5~10% 的 KOH 溶液中浸渍 15~25h，用水洗至中性，干燥，得到处理后的生物质；然后将其置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化，炭化温度为 600~800℃，炭化时间为 50~100h，制得多功能化生物炭。

[0057] 本实施例制备的多功能化生物炭：N、O、S 和 P 元素的质量分数依次为 1.0~10.0%、5.0~10.0%、0.1~5.0% 和 0.1~3.0%；比表面积为 300~800.0m²/g，中孔比表面积为 100~500m²/g，孔容积为 0.01~0.850ml/g，中孔容积为 0.010~0.450ml/g，收率为 30~40%；表面酸性含氧官能团为 0~1.500mmol/g，表面碱性含氮官能团为 0~1.000mmol/g，表面含硫官能团为

0~3.000mmol/g。

[0058] 本实施例在陈化期满后取样,干燥后进行BCR三步提取,比较提取出的弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量。结果表明:加入生物炭后,重金属铅以质量分数为40~85%的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于12%,弱酸可提取态为5~20%;锌以质量分数为45~85%的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于10%,弱酸可提取态为5~25%。

[0059] 对本实施例陈化后的土壤进行植物盆栽试验,研究生物炭对锌、铅胁迫下青椒生长及锌、铅残留量的影响:定期加入适量水和相应肥料,让其保持足够的水分和养分,放置3个月。完整收获青椒样(包括植物根、茎、叶、果实),洗去土壤,在60℃的烘箱中干燥至恒重、磨碎。

[0060] 采用ICP—AES方法测定生物炭处理土壤中青椒样中铅、锌的含量:根中铅含量为30~300mg/kg,锌含量为50~2000mg/kg,叶中铅含量为11.00~35.00mg/kg,锌含量为5~80mg/kg,茎中铅含量为2.00~9.50mg/kg,锌含量为0.80~30mg/kg,果实中铅含量较低0.10~5.50mg/kg,锌含量为0.2~12mg/kg。结果表明:茎与果实中铅、锌含量较低,在安全值以内。

[0061] 实例6

一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。所述方法是将相对湿度为60~90%的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,翻耕混合的深度为5~20cm;陈化25~30天。其中:多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为(0.5~4):100。

[0062] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中:Cr(VI)的含量>200mg/kg;Cd(II)的含量>10mg/kg。

[0063] 本实施例所述多功能化生物炭的制备方法:将生物质在质量分数为1~10%的NaOH溶液中浸渍1~10h,用水洗至中性,干燥,得到处理后的生物质;然后其置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化,炭化温度为500~700℃,炭化时间为1~3h,制得多功能化生物炭。

[0064] 本实施例制备的多功能化生物炭:N、O、S和P元素的质量分数依次为1.0~10.0%、5.0~30.0%、0.1~5.0%和0.1~3.0%;比表面积为1.5~200.0m²/g,中孔比表面积为2.0~100m²/g,孔容积为0.001~0.350ml/g,中孔容积为0.001~0.150ml/g,收率为30~50%;表面酸性含氧官能团为0~1.000mmol/g,表面碱性含氮官能团为0~1.200mmol/g,表面含硫官能团为0~3.000mmol/g。

[0065] 本实施例在陈化期满后取样,干燥后进行BCR三步提取,比较提取出的弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量。结果表明:加入生物炭后,重金属铬以质量分数为60~85%的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于6%,弱酸可提取态为5~20%;镉以质量分数为45~85%的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于15%,弱酸可提取态为5~25%。

[0066] 对本实施例陈化后的土壤进行植物盆栽试验,研究生物炭对铬、镉胁迫下青椒生长以及铬、镉残留量的影响:定期加入适量水和相应肥料,让其保持足够的水分和养分,放置3个月。完整收获青椒样(包括植物根、茎、叶、果实),洗去土壤,在60℃的烘箱中干燥至恒重、磨碎。

[0067] 采用ICP—AES方法测定生物炭处理土壤中青椒样中铬、镉的含量:根中铬含量为20~200mg/kg,镉含量为1~18mg/kg,叶中铬含量为5.00~35.00mg/kg,镉含量为

1~12mg/kg, 茎中铬含量为 0.50~9.50 mg/kg, 镉含量为 0.50~9.50mg/kg, 果实中铬含量为 0.10~4.50mg/kg, 镉含量为 0.01~5.50mg/kg。结果表明:茎与果实中铬、镉含量较低,在安全值以内。

[0068] 实例 7

一种采用多功能化生物炭原位修复重金属污染土壤的方法。所述方法是将相对湿度为 60~90% 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,翻耕混合的深度为 15~30cm;陈化 25~30 天。其中:多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 (0.1~5):100。

[0069] 所述重金属污染土壤是指在污染土壤中:Pb(II)的含量 >300mg/kg, Cd(II)的含量 >10mg/kg。

[0070] 多功能化生物炭的制备方法:将生物质在质量分数为 5~10% 的 KOH 溶液中浸渍 40~50h,用水洗至中性,干燥,得到处理后的生物质;然后将其置于管式炉内于混合气氛条件下进行炭化,炭化温度为 700~900℃,炭化时间为 20~50h,制得多功能化生物炭。

[0071] 本实施例制备的多功能化生物炭:N、O、S 和 P 元素的质量分数依次为 1.0~10.0%、5.0~10.0%、1.0~10.0% 和 0.1~5.0%;比表面积为 300~800.0m²/g,中孔比表面积为 100~500m²/g,孔容积为 0.100~0.850ml/g,中孔容积为 0.010~0.450ml/g,收率为 30~50%;表面酸性含氧官能团为 0~1.000mmol/g,表面碱性含氮官能团为 0~1.200mmol/g,表面含硫官能团为 0~5.000mmol/g。

[0072] 本实施例在陈化期满后取样,干燥后进行 BCR 三步提取,比较提取出的弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量。结果表明:加入生物炭后,重金属铅以质量分数为 50~85% 的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于 10%,弱酸可提取态为 3~18%;镉以质量分数为 45~85% 的残渣态形式存在,可还原态与可氧化态低于 15%,弱酸可提取态为 3~25%。

[0073] 对本实施例陈化后的土壤进行植物盆栽试验,研究生物炭对铅、镉胁迫下青椒生长以及铅、镉残留量的影响:定期加入适量水和相应肥料,让其保持足够的水分和养分,放置 3 个月。完整收获青椒样(包括植物根、茎、叶、果实),洗去土壤,在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重、磨碎。

[0074] 采用 ICP—AES 方法测定生物炭处理土壤中青椒样中铬的含量:根中铅含量为 20~300mg/kg,镉含量为 1~15mg/kg,叶中铅含量为 11.00~35.00mg/kg,镉含量为 1~12mg/kg,茎中铅含量为 2.00~9.50mg/kg,镉含量为 0.50~9.50mg/kg,果实中铅含量较低 0.10~4.50mg/kg,镉含量为 0.01~5.00mg/kg。结果表明:茎与果实中铅、镉含量较低,在安全值以内。

[0075] 本具体实施方式与现有技术相比具有如下积极效果:

本具体实施方式针对重金属污染土壤的特点,克服现有生物炭由于表面含有不稳定官能团结构导致其在吸附重金属过程中出现结果不一致情况的缺点。选用添加剂为多功能化生物炭,赋予了生物炭具有 N、O、S 和 P 多种表面官能团结构及发达中孔结构。

[0076] 本具体实施方式采用的多功能化生物炭中 N、O、S 和 P 依次为 0.1~10.0wt%、5.0~30.0wt%、0.1~10.0wt% 和 0.1~5.0wt%;比表面积为 1.5~800.0m²/g,中孔比表面积为 2.0~500m²/g,孔容积为 0.0010~0.8500ml/g,中孔容积为 0.0010~0.4500ml/g;表面酸性含氧官能团为 0.050~1.500mmol/g,表面碱性含氮官能团为 0.010~1.200mmol/g,表面含硫官

能团为 $0\sim 2.000\text{mmol/g}$ 。

[0077] 本具体实施方式以多功能化生物炭为土壤添加剂的原位修复方法,克服了使用现有外源添加剂的诸多问题。多功能化生物炭内含发达的孔隙和大量的表面官能团结构,在单位面积土壤中吸附重金属时,相比现有外源添加剂可使用较少的质量。生物炭的表面官能团是重金属离子的好配体,能与重金属形成稳定的配合物。将相对湿度为 $60\sim 90\%$ 的重金属污染土壤与多功能化生物炭翻耕混合,陈化 $20\sim 30$ 天,其中,多功能化生物炭与重金属污染土壤的质量比为 $(0.1\sim 5) : 100$ 。根据 BCR 三步浸提实验方法检验结果可知:可迁移态重金属离子减少到 $3\sim 25\text{wt}\%$,残渣态增加到 $40\sim 90\text{wt}\%$ 。这与普通的土壤外源添加剂不同,残渣态的增加表明这种多功能化生物炭能更有效地固定土壤中的重金属,解决了重金属修复长效稳定性的问题。采用这种多功能化生物炭吸附、固定重金属,不仅减小了植物对重金属的利用率,更能抵抗化学和微生物的矿化作用和具有长效稳定性。还有利于提高土壤既有有机碳的稳定性,保护土壤健康。

[0078] 本具体实施方式使用的多功能化生物炭,避免了在使用现有外源添加剂如石灰和一些含钙化合物在土壤中会提高某种重金属离子的生物活性的问题,如磷酸二氢铵能在实地修复过程中加剧砷和磷在土壤中的洗脱。通过青椒盆栽试验方法,检验在重金属胁迫条件下植物对重金属利用率的结果,发现多功能化生物炭的加入使植物中重金属的含量明显减少,在叶和果中重金属含量在安全值以内。结果说明通过加入多功能化生物炭可提高重金属在土壤中的稳定性,同时能降低植物对重金属的吸收效率,长久降低土壤毒性,提高土壤生产力。

[0079] 因此,本具体实施方式采用多功能化生物炭作为原位修复过程的土壤添加剂能有效固定土壤中重金属、改善生态环境、补充有机炭、保护土壤健康、降低污染土壤毒性和恢复土壤生产力;本具体实施方式还适用于水体和固态基质的工程修复。