

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR' S THESIS



论文题目：纳米铁复合生物炭协同土壤重金属镉的运移行为及数值模拟的研究

学生姓名：陶欣怡

学生学号：5141619008

专 业：环境科学与工程

指导教师：曹心德

学院(系)：环境科学与工程学院

纳米铁复合生物炭协同土壤重金属镉的运移行为及数值模拟的研究

摘要

生物质热解得到的生物炭是一种很有潜力的土壤重金属稳定化修复材料,复合纳米颗粒人工物质如 $nZVI$ 、 TiO_2 等改性生物炭可以进一步促进生物炭对土壤重金属的稳定化效果。但粒径较小微纳米级的复合生物炭颗粒可能会协同土壤重金属污染迁移,进而影响地表水或地下水系统的环境安全。本论文选取秸秆和木屑并与氧化铁预混合,热解制备纳米铁复合生物炭,通过吸附实验与柱迁移实验,结合 DLVO 理论及现代仪器分析方法等研究纳米铁复合生物炭对红壤和水稻土 Cd 运移行为的影响规律。主要结果如下:

扫描电镜、X-射线衍射、红外光谱等分析表明生物炭呈片层结构,生物炭上的铁主要以 Fe_3O_4 等氧化物的微纳米形式存在,生物炭丰富的孔隙片层结构很好地分散了纳米铁。

秸秆生物炭和铁复合秸秆生物炭在土柱中的迁移强于木屑生物炭和铁复合木屑生物炭。如秸秆生物炭颗粒和纳米铁复合秸秆生物炭颗粒在土柱中的迁移能力分别为 55.2% 和 47.0%,而木屑生物炭和铁复合木屑生物炭的迁移能力仅为 43.5% 和 37.7%。主要是由于秸秆类生物炭颗粒表面电位更负,与土壤介质之间双电层排斥势能更大,迁移能力更强。水稻土含有较多带正电荷的铁铝氧化物,与带负电荷生物炭颗粒及铁复合生物炭颗粒发生静电吸附,因此生物炭颗粒在水稻土更容易滞留。如秸秆生物炭颗粒和纳米铁复合秸秆生物炭颗粒在红土中的质量回收率分别为 55.2% 和 47.0%,而在水稻土中的质量回收率仅为 36.2% 和 32.5%。两点动力学模型能够很好地对不同实验体系中的生物炭颗粒的穿透曲线进行拟合 ($R^2 > 0.950$)。

当体系中没有生物炭颗粒时,镉几乎完全滞留在土柱中。当有生物炭颗粒存在时,出流液中检测到镉的存在,说明生物炭颗粒可以作为载体协同镉在土壤介质中迁移。由于秸秆生物炭颗粒和纳米铁复合秸秆生物炭颗粒的迁移能力强于木屑生物炭颗粒和纳米铁复合木屑生物炭颗粒,并且秸秆生物炭颗粒和纳米铁复合秸秆生物炭颗粒对镉的吸附能力分别为 47.7 mg g^{-1} 和 52.1 mg g^{-1} ,强于木屑生物炭颗粒和纳米铁复合木屑生物炭颗粒对镉的吸附能力 (3.08 mg g^{-1} 和 22.6 mg g^{-1}),因而秸秆类生物炭颗粒协同镉迁移能力强于木屑类生物炭。如秸秆生物炭颗粒和纳米铁复合秸秆生物炭颗粒在红土中协同镉迁移的能力分别为 3.87% 和 9.85%,而木屑生物炭颗粒和纳米铁复合木屑生物炭颗粒在红土中协同镉迁移的能力分别仅为 1.50% 和 3.92%。生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在红土中的迁移能力均高于水稻土,因此生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在红土中协同镉迁移的能力较强。如秸秆生物炭颗粒、纳米铁复合秸秆生物炭颗粒在红土中对镉的协同能力分别为 3.87% 和 9.85%、在水稻土中的协同能力仅为 2.75% 和 5.92%。纳米铁复合生物炭颗粒协同镉的能力明显强于生物炭颗粒。主要是由于纳米铁复合生物炭颗粒对镉的吸附能力强于生物炭颗粒。此外,出流液中的生物炭颗粒浓度与铁复合生物炭颗粒浓度基本与总镉浓度呈线性关系,进一步说明生物炭颗粒可以作为载体协同镉在土壤介质中迁移。

本实验为生物炭及纳米铁复合生物炭颗粒应用于镉污染土壤修复,推测及评价后续可能



对地下水 and 环境产生的潜在风险具有重要意义。

关键词：生物炭颗粒，纳米铁复合生物炭颗粒，镉，土壤介质，协同迁移，数值模拟

INTERACTIONS AND CO-TRANSPORT OF CADMIUM WITH NANO-IRON-BIOCHAR IN NATURAL SOILS: LABORATORY TEST AND NUMERICAL MODELING

ABSTRACT

Biochar, derived from pyrolysis of biomass, is considered to be a promising remediation material for stabilizing heavy metal in soils. Loading nano-particle such as nano-TiO₂ or nZVI with bio-char can enhance the immobilization of heavy metals. However, biochar with micro/nano particle size have potential of co-transport with heavy metal contaminants downward in soil, causing the environmental safety problem of groundwater systems. Wood chips (WC) and wheat straw (WS) were selected and pre-mixed with iron oxide to produce micro/nano iron-biochar (WC@Fe and WS@Fe) by pyrolysis under 500°C. Effects of the composite biochar on migration and transformation of Cd in red soil and paddy soil were investigated by migration experiments coupled with DLVO theory. The main results were as follow:

The existing form of iron in biochar composite was mainly the micro-nano form of iron oxides such as Fe₃O₄, characterized by SEM-EDS, XRD, and FTIR. The nano-crystalline iron on the biochar was dispersed by the porous lamellar structure of biochar.

The transportability of WS and WS@Fe was higher than that of WC and WC@Fe because of more negative zeta potentials on the surface of WS and WS@Fe, resulting in greater electrosteric repulsive interactions with soils. For example, the mass recovery of WS and WS@Fe in effluents were 55.2% and 47.0%, respectively, while these values were 43.5% and 37.7% for WC and WC@Fe, respectively. More Fe/Al oxides in paddy soils lead to more retention of biochar particles in paddy soil than that in red soil. For example, the mass recovery of WS and WS@Fe in effluents were 55.2% and 47.0%, respectively, for red soil, while these values were 36.2% and 32.5%, respectively, for paddy soil. The transport behaviors of biochar particles can be well interpreted by a two-site kinetic retention model that assumes reversible retention for one site, and irreversible retention for the other site ($R^2 > 0.950$).

Cadmium was measured in effluents in the presence of biochar particles, while all cadmium was retained in soil columns in the absence of biochar particles. These observations indicated that biochar particles can act as a cadmium carrier and mediate the transport of cadmium. WS and WS@Fe have higher transport ability than WC and WC@Fe in soils. Meanwhile, the adsorption capacity of cadmium onto WS and WS@Fe was 47.7 mg g⁻¹ and 52.1 mg g⁻¹, respectively, which was higher than that onto WC (3.08 mg g⁻¹) and WC@Fe (22.6 mg g⁻¹). Thus, WS and WS@Fe have more potential to co-transport with cadmium than WC and WC@Fe. For example, the mass recovery of WS-cadmium and WS@Fe-cadmium in effluents were 3.87% and 9.85%, respectively,

while these values were 1.50% and 3.92% for WC and WC@Fe, respectively. Biochar and nano-iron-biochar have higher transport ability in red soil than that in paddy soil, resulting high ability to co-transport with cadmium in red soil. For example, the mass recovery of WS-cadmium and WS@Fe-cadmium in effluents were 3.87% and 9.85%, respectively, for red soil, while these values were 2.75% and 5.92%, respectively, for paddy soil. Due to higher adsorption capacity of cadmium onto nano-iron-biochar, more cadmium associated with nano-iron-biochar transported through soil columns. In addition, the correlation analysis showed that the concentrations of total cadmium were significantly correlated with biochar particles concentration in effluents, further indicating that biochar particles can act as a cadmium carrier and mediate the transport of cadmium in soils.

It is important to investigate the interactions and co-transport of cadmium with biochar and nano-iron-biochar in natural soils for predicting and evaluating the potential risks of them in the subsurface and groundwater environments.

Key words: Biochar, nano-iron-biochar, cadmium, soil media, co-transport, numerical modeling

目 录

第一章 绪论	1
1.1 土壤重金属镉污染现状与危害	1
1.1.1 土壤重金属镉污染现状	1
1.1.2 土壤重金属镉污染危害	1
1.2 土壤镉污染稳定化修复技术	2
1.3 生物炭及其在土壤镉污染修复中的应用	2
1.3.1 生物炭及其结构性质	2
1.3.2 生物炭的改性	2
1.3.3 生物炭在土壤镉污染修复中的应用	3
1.4 纳米颗粒协同污染物迁移现状	3
1.4.1 纳米颗粒迁移行为与机制	3
1.4.2 纳米颗粒协同污染物迁移现状与作用机制	4
1.4.3 迁移的数值模拟	4
1.5 研究目的、内容及技术路线	5
1.5.1 研究目的	5
1.5.2 研究内容	6
1.5.3 技术路线	6
第二章 生物炭及纳米铁复合生物炭的制备与表征	7
2.1 引言	7
2.2 材料与方法	7
2.2.1 材料与试剂	7
2.2.2 仪器与设备	7
2.2.3 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒的制备	7
2.2.4 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒的表征	7
2.3 结果与讨论	8
2.3.1 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒的表征	8
2.4 本章小结	10
第三章 生物炭颗粒在土壤介质中迁移行为与数值模拟	11
3.1 引言	11
3.2 材料与方法	11
3.2.1 材料与试剂	11
3.2.2 仪器与设备	11
3.2.3 土壤介质的采集与表征	11
3.2.4 土柱的装填与饱和	12
3.2.5 生物炭颗粒在土柱中的迁移实验	13
3.2.6 样品测试与表征	13
3.2.7 DLVO 理论	14
3.2.8 柱迁移模拟	15

3.3 结果与讨论	15
3.3.1 土壤介质的表征	15
3.3.2 生物炭颗粒在土壤介质中的迁移实验	16
3.3.3 纳米铁复合生物炭颗粒在土壤介质中的迁移实验	19
3.3.4 滞留机制	21
3.3.5 模型拟合	25
3.4 本章小结	25
第四章 生物炭颗粒对镉在土壤介质中迁移行为的影响	27
4.1 引言	27
4.2 材料与方法	27
4.2.1 材料与试剂	27
4.2.2 仪器与设备	27
4.2.3 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒对镉的吸附试验	27
4.2.4 土壤介质对镉的吸附试验	27
4.2.5 土柱的装填与饱和	28
4.2.6 重金属镉在土柱中的迁移实验	28
4.2.7 样品测试与表征	28
4.3 结果与讨论	28
4.3.1 不同原材料对生物炭以及铁复合生物炭对镉的吸附镉的影响	28
4.3.2 不同类型土壤介质对吸附镉的影响	29
4.3.3 生物炭颗粒对镉在土壤介质中的迁移实验	30
4.3.4 纳米铁复合生物炭颗粒对镉在土壤介质中的迁移实验	32
4.3.5 生物炭颗粒对镉在土壤中的滞留实验	34
4.3.6 生物炭颗粒对镉协同迁移机制	36
4.4 本章小结	38
第五章 结论与展望	39
5.1 研究结论	39
5.2 主要创新点和研究特色	39
5.3 展望	40
参考文献	41
谢辞	46

第一章 绪论

改革开放三十多年来,中国经济大幅增长,综合国力不断提升,然而盲目发展的经济模式也带来了一定的不良环境影响,大气、水体、土壤污染问题都日渐凸显。其中,土壤重金属污染不仅有碍于我国广阔疆土的土地利用,更对人们的生命健康造成了威胁。2016年,中国出台“土十条”——《土壤污染防治行动计划》,中国土壤修复事业的新篇章就此展开。

1.1 土壤重金属镉污染现状与危害

比重大于5或相对原子质量大于55的金属,称为重金属。金属冶炼、矿产开采等行业产生的“三废”——废气、废水、固体废弃物,煤和石油等化石燃料的不合理使用,和农药化肥的过度滥用,造成了土壤中汞、镉、铬、铅、锌、铜、镍及类金属砷等的重金属污染^[1]。

1.1.1 土壤重金属镉污染现状

近年来,我国各地均出现了不同程度的镉污染环境事件。2009年8月,湖南省一家化工厂非法排放生产废水,导致浏阳市镉污染,五百余人尿检镉超标。2013年5月,在广州市食品药品监督管理局抽检结果表明,近一半批次的大米存在镉含量超标问题。2016年3月,宜春市一家公司偷排未经处理的工业污水,导致袁河和仙女湖重金属超标,部分城区供水停止。

我国对于农田镉污染的调查工作开始较晚。据不完全统计,我国有约五分之一的耕地,即大约两千万平方公里,存在重金属污染。其中受镉污染的耕地遍布11省25地区,面积达1133万平方公里。

2014年《全国土壤污染状况调查公报》数据显示,中国土壤环境总体情况不太理想,局部地区存在较重的土壤污染情况,耕地环境质量不容乐观。全国土壤总的点位超标率是16.1%,主要污染物为无机物,超标点位比例达八成以上,其次是有机物,复合型污染物占比较小。其中,镉污染的点位超标率是7.0%,是各种土地利用类型中的主要污染物之一,且南方地区土壤镉污染形势更为严峻^[2]。

土壤中镉的来源主要分为两部分,一是自然界的成土母质,二是人为活动的引入,包括工业废气沉降、农业施肥不当、工厂污水灌溉、矿山废水污染等主要途径^[3]。实际上,我国土壤中镉的背景含量为0.097 mg/kg,远低于世界平均水平0.35 mg/kg,所以关键是人类的生活生产活动,导致了土壤镉污染问题的日益严重。

1.1.2 土壤重金属镉污染危害

被认为是“五毒元素”之首的镉,是一种非常危险的环境污染物。镉污染危害与其形态和浓度都息息相关。土壤中的镉形态会因环境条件的不同而互相转化,分为可溶性镉和非水溶性镉两类,大部分是以可交换态形式、专性吸附态形式、铁锰氧化结合态形式和残余态形式等存在^[4]。

土壤中的镉污染,可通过根系吸收等作用进入植物组织,影响植物的光合作用和酶活性^[5],积累到一定程度后,进而影响植物的生产发育,损害作物的产量和质量^[6]。土壤中的镉污染,通过食物链的富集作用可进入人体,主要分布在肝脏和肾脏中,通过血液循环影响着人体的各个系统,包括神经、骨骼、肾脏、生殖及血液等^[7,8]。

镉对于人体的有毒剂量在5 μg左右,镉元素在体内的积累会造成“镉中毒”,可能诱发癌症。严重受镉污染的地区还存在地方病的风险,如最早引起世界关注的镉污染事件——上

个世纪三十年代至六十年代间,日本一家炼锌厂大量排放含镉废水,污染了神通川河流及沿岸土壤,导致了当地居民患软骨症和骨质疏松。中国山西偏远地区人民,曾因为长期摄入锌厂废水污染的镉含量居高的饮用水,男性精子成熟活动能力受损,而含 X 染色体的精子生存几率高、抗外界干扰因素能力强,出现了“女儿国”的现象。

1.2 土壤镉污染稳定化修复技术

土壤镉污染的修复,可通过物理、化学、生物、农业生态修复等技术原理,去除土壤中的镉或降低其在土壤中的活性。土壤镉污染的稳定化修复技术,是指向土壤中添加稳定化材料,通过吸附作用、沉淀(共沉淀)作用、配位作用、氧化还原作用和络合作用,改变土壤介质的理化性质,或与镉发生作用而使镉的存在形态发生改变,降低镉的迁移性和生物有效性^[9-11]。

表 1-1 土壤镉污染修复相关研究

修复方法	修复效果	文献
排土法	去表层土, 稻米中的镉含量降低 50%	[12]
客土法	施黄泥客土, 土壤可交换性镉降至 53.4%	[13]
淋洗法	实验最优淋洗条件下, 镉去除率可达 25.4%	[14]
电动法	加大电压梯度或添加有机酸, 可增强迁移效果	[15]
吸附法	凹凸棒石吸附镉效果好, 降低玉米镉中毒程度	[16]
植物修复法	对低浓度镉, 狼尾草具有较强富集能力	[17]
调整种植制度法	改植苧麻, 土壤镉含量三年后平均降低 26.4%	[18]

纳米铁是一种较好的稳定化修复材料。因其具有较大的比表面积、较强的还原能力和较高的反应活性, 纳米铁被证明可广泛用于有效去除水中的氯化物、硝酸盐和如镉及铬等各种金属离子等, 且具有反应速率快、处理效果好的优点^[19-22]。

1.3 生物炭及其在土壤镉污染修复中的应用

美国康奈尔大学的 Lehmann 教授等^[23]研究指出: 植物组织中 50%以上的碳可以用限氧加热的方法将其转化为富“C”物质即生物炭。这种生物炭通常是由非常稳定的芳香类碳组成, 放回土壤中可稳定成百上千年^[24], 是一种有效的“C”汇储备方式, 对于改善全球温室效应具有重要的作用^[25], 具有重大的环境修复意义。

1.3.1 生物炭及其结构性质

生物炭是作物秸秆、动物粪便、活性污泥等废弃生物质, 在低温($<700^{\circ}\text{C}$)、限氧条件下不完全热解的产物, 其组成元素主要为 C、H、O 等, 其中 C 的含量在 40 至 75%之间, 大多以稳定的不规则叠层堆积芳香环形式存在, 含有一定的羟基(-OH)、羧基(-COOH)等含氧官能团^[26]。生物炭中也含有一定量的无机组分, 包括热解过程中产生的金属氧化物与碳酸盐等。这些无机组分成为生物炭的矿物组成。矿物质的存在使得生物炭呈碱性^[27]。生物炭中也存在一些碱性官能团^[28], 这也是生物炭碱性的来源之一。

生物炭颗粒大小不一, 表面多孔特性显著, 孔隙结构丰富^[29], 因此具有极大的比表面积与极高的表面能。生物炭的表面性质十分活泼, 一些研究^[30]中表明, 生物炭表现出良好的吸附特性可能是由于其表面具有的官能团。这些官能团极为丰富, 能够缓冲酸碱变化, 也具有亲疏水的特性, 使得生物炭也具有了一定的缓冲能力。另外, 生物炭的表面还具有较多的负电荷, 电荷密度也较高^[31]。

1.3.2 生物炭的改性

对生物炭进行改性, 是指用化学试剂溶液(强酸碱、过氧化氢、金属盐等)处理制备好

的生物炭，或在生物炭制备过程中混合固态改性物质（金属氧化物、石墨烯等），以改变生物炭的内部结构特性和表面活性位点，可以一定程度提高生物炭的吸附性能。例如，Loukia Hadjittofi 等^[32]用 12 mol/L 硝酸 500℃热解，改性仙人掌生物炭，发现其对铜的吸附量提高到了 22.40 mg/g；PuskerRegmi 等^[33]用 2 mol/L 氢氧化钾水热炭化，改性柳枝稷生物炭，发现进行改性很大促进了对生物炭镉和铜的吸附；Yingwen Xue 等^[34]用过氧化氢水热法，对花生壳生物炭进行改性，发现其对铅的吸附量由 0.88 mg g⁻¹ 提高至 22.82 mg g⁻¹；蒋旭涛等^[35]用氯化铁溶液对小麦秸秆生物炭进行改性，发现其对磷的吸附平衡时间延长了一倍，但最大理论吸附量提高了 19.4 倍；Shengsen Wang 等用二氧化锰 500℃热解，改性松木生物炭，发现其对铅的吸附量由 2.35 mg/g 显著提高至 47 mg/g；张江等^[36]用石墨烯悬浮液与栗子壳粉末混合后干燥制备石墨烯-生物炭复合材料，并用海藻酸钠溶液进行再改性，发现其在 pH 值为 6 时，对磺胺类抗生素有较好的吸附效果。

铁复合生物炭，不仅可以解决纳米铁在修复重金属镉过程中易团聚的问题，还可以显著提高对重金属镉的修复性能。研究表明，改性复合铁生物炭相较原始生物炭，对磷^[37]、氮^[38]、有机物^[39]、镉及砷^[40]和铅^[41]的吸附性能和吸附效果都大大提升，可广泛应用于水体富营养化、土壤重金属污染等环境治理中。

1.3.3 生物炭在土壤镉污染修复中的应用

正因为生物炭具有丰富的表面性质，无论是在水中或是土壤中，生物炭都能固定和吸附无机离子以及有机物^[42]。研究证明，将生物炭施入土壤，不仅可以发挥固碳作用，还能够对土壤性质改良、污染土壤修复^[43]、土壤肥力增加^[44]等都起到非常良好的作用。国内外学者对不同生物炭修复不同土壤中的镉污染研究部分列举如下。

表 1-2 生物炭修复土壤镉污染相关研究

生物质	制备条件	土壤性质	研究结果	文献
小麦秸秆/ 牛粪/松木	低温限氧升温 200/400/600℃	pH 值 6.44, 镉 0.10 mg/kg	投加 2%400℃松木生物炭效果最 优，土壤可交换态镉下降 13.52%	[45]
稻壳	热解炭化 300/400/500℃	污染水稻土， 镉 2.65 mg/kg	施入量增加，土壤 CEC、电导 率、pH 上升，土壤有效态镉降低	[46]
稻壳	缺氧高温裂解 500℃	pH5.91 棕壤， 镉 0.12 mg/kg	生物炭吸附镉主要为不均匀的多 层吸附，更符合 Freundlich 模型	[47]
棉籽壳	200 至 800℃	碱性黏土/ 酸性沙土	生物炭表面官能团螯合作用为主	[48]
污泥	500 至 550℃	水稻盆栽实验	施加污泥生物炭，水稻中砷、 铬、钴、铜、镍和铅生物蓄积量 降低，但镉和锌生物蓄积量增加	[49]

1.4 纳米颗粒协同污染物迁移现状

近年来，纳米铁复合生物炭在环境治理和修复方面展现出了高效性。然而，纳米颗粒在环境中也可能带来负面效应。一方面，纳米颗粒的还原性可能影响土壤中的污染物，从而加强其毒性和迁移性；另一方面，纳米颗粒的吸附性可能在使其与污染物结合，也增大了污染物协同纳米颗粒迁移而迁移的可能性。

1.4.1 纳米颗粒迁移行为与机制

根据 Lin 等^[50]的研究，纳米材料在土壤中的行为可以用胶体过滤理论解释。颗粒在多孔介质中的行为很大程度上取决于颗粒在孔隙介质颗粒表面的过滤（吸附）速率，分为运移到介质表面和附着沉积的两个过程，即迁移和滞留。前者主要受物理因素影响，后者主要受化学条件影响，包括离子强度、种类和表面电荷密度等。

Schrick 等^[51]揭示了有利条件下多孔介质中胶体颗粒被孔隙介质颗粒吸附的三种基础理论,即粒径较小的颗粒因布朗运动而与介质表面发生碰撞,颗粒在孔隙运移与介质表面接触而被介质拦截,颗粒因密度大于介质密度而发生重力沉降。因为纳米颗粒的布朗运动较为剧烈,所以扩散是其迁移的主要控制因素。这三种理论同时也受 DLVO 力(范德华吸引作用力和双电层静电排斥作用力相互平衡)、非 DLVO 力和水力学作用力的影响。在不利条件下,胶体的吸附行为机制还需考虑孔隙过小时胶体颗粒无法通过而被滞留的阻塞效应,胶体颗粒与孔隙介质颗粒带同种电荷而相互排斥而产生双电层斥力的表面电荷异质性等。以上机制相互影响,共同决定着胶体颗粒在多孔介质中的行为。

纳米颗粒的吸附主要受以下因素的影响^[50]:

(1) 颗粒的物理化学性质。粒径、形态和表面化学性质影响了其在多孔介质中的迁移。对于纳米尺度的粒子,扩散是最主要的过程,如果纳米颗粒聚集成较大的颗粒,则其滞留可能性提高。表面化学行为是影响纳米颗粒在多孔介质中迁移的关键因素,疏水表面将导致颗粒聚集和沉降,亲水表面则将使得颗粒趋于分散。表面电荷也是一个重要因素,环境土壤颗粒通常带有负电荷,因此带有负电荷的纳米颗粒在土壤中将具有相对较高的静电排斥力,而具有更高的迁移可能。纳米零价铁在中性酸碱值时具有正电荷,因此将附着于多孔介质上而被固定。磁性也会引起纳米铁的聚集^[51]——颗粒间的磁性力吸引限制了纳米铁在多孔介质中的迁移,而纳米铁的聚集可能导致水层中孔隙的凝结或堵塞^[52]。对纳米铁进行表面改性可以提升稳定性,但迁移模式可能改变^[53]。

(2) 土壤的理化性质。孔隙率、孔径、溶解碳含量和黏土含量都可能影响纳米颗粒在土壤中的迁移性。表面活性剂改性的纳米铁在不同填充介质柱中的迁移性也不同——在表面积小、无有机物的玻璃珠柱中,纳米铁的滞留最少^[53]。

(3) 溶液的化学性质。纳米颗粒的吸附很大程度依赖于胶体-化学作用,受酸碱值、离子强度、共存有机物和其他溶液化学性质调节。

(4) 温度。温度升高,胶体颗粒的布朗运动增强,提高了颗粒聚集的可能性,导致纳米颗粒迁移性降低。

(5) 流态。

1.4.2 纳米颗粒协同污染物迁移现状与作用机制

正因为纳米颗粒具有良好的吸附性,其与污染物稳定结合后,在雨水冲刷、地表径流和灌溉过程及多种环境条件的复杂作用下,可能协同污染物进行迁移,影响污染物的运移行为,改变污染物的环境有效性;还可能进入到地下水中,造成隐性环境风险。如陈明等^[54]研究发现,二氧化钛纳米颗粒吸附磷酸盐后,表面负电荷增多,促进了其在石英砂介质中的迁移;汪登俊等^[55]研究发现,当介质溶液偏碱性时,因沉淀作用增强,铜离子主要以吸附在纳米羟基磷灰石上的形式发生迁移;方婧等^[56]和张伦亮等^[57]的研究发现,多壁碳纳米管和富勒烯 nC₆₀ 会促进土壤中有机污染物多氯联苯和菲的运移行为。

1.4.3 迁移的数值模拟

根据胶体过滤理论,纳米颗粒在土壤中的初始吸附效率可以用欧拉法计算^[58],以进一步预测纳米颗粒的环境迁移风险。在欧拉法中,颗粒的浓度分布用福克-普朗克方程来分析。在不考虑胶粒间的相互作用条件下,可以改用对流-弥散方程来分析^[59]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial q C}{\partial x} = \frac{\partial \theta C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_1)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_2)}{\partial t} + \dots + \rho_b \frac{\partial (S_k)}{\partial t} \quad (k \geq 1) \quad (1-1)$$

其中, θ 表示体积含水量; C 表示溶液中胶体的浓度; t 表示时间; ρ_b 表示填充介质的容重; x 表示水流方向上的距离; D 表示水动力弥散系数; q 表示胶体迁移速度矢量; S_1 、 S_2 、 $\dots$ 、 S_k 分别表示胶体滞留在固相位点 k 上的浓度。最后 k 项分别表示胶体在固相位点 k 上的迁移通量,其一阶动力学表达式为:

$$\rho_b \frac{\partial(S_k)}{\partial t} = \theta k_d C - \rho_b k_{det} S_k \quad (1-2)$$

其中, k_d 表示胶体在位点 k 上的沉降速率系数; k_{det} 表示胶体在位点 k 上的解吸速率系数。

然而, 胶体过滤理论一般仅适用于在有利吸附条件下, 胶体滞留曲线随距离增加负指数递减变化的关系预测, 而且只代入了迁移过程中的孔隙平均水流速度和单一吸附速率系数^[60], 存在一定的局限性。在不利吸附条件下, 由于其他复杂因素的影响, 如土壤颗粒差异性、土壤溶液化学性质复杂性以及迁移速率不均匀性^[61]等, 滞留曲线可能会发生超指数^[62]、非单调^[63]和均质^[64]等现象, 需要选择相应的拟合模型, 如两点模型^[65]、两区模型^[66]和随机模型^[67]等。在生物炭的迁移过程中, 由于阻塞效应和土壤颗粒的粗糙性, 穿透曲线可能会出现堵塞、熟化等现象, 根据其规律需要引入堵塞函数和熟化函数^[68-70]:

(1) 堵塞函数 (ψ_{block}):

$$\rho_b \frac{\partial(S_k)}{\partial t} = \theta \psi_{block} k_d C - \rho_b k_{det} S_k \quad (\text{预测堵塞效应}) \quad (1-3)$$

拉格朗日型: $\psi_{block} = 1 - \frac{S_2}{S_{max2}} \quad (1-4)$

随机顺序吸附型: $\psi_{block} = 1 - 4a + 3.308a^2 + 1.4069a^3 \quad S < 0.8S_{max} \quad (1-5)$

$$\psi_{block} = \frac{(1-bS)^2}{2d^2b^3} \quad S > 0.8S_{max} \quad (1-6)$$

$$a = \frac{0.546S}{S_{max}} \quad (1-7)$$

$$b = \frac{1}{S_{max}} \quad (1-8)$$

深度决定型: $\psi_{block} = \left(\frac{d+x}{d}\right)^{-\beta} \quad (1-9)$

其中, a 和 b 表示模型拟合参数; d 表示固相介质的平均直径; β 表示经验系数, 决定空间滞留曲线的形式, Bradford 等发现胶体的滞留与柱深度相关 ($\beta = 0.432$ 时)。

(2) 熟化函数 (ψ_{ripen}):

$$\rho_b \frac{\partial(S_k)}{\partial t} = \theta \psi_{ripen} k_d C - \rho_b k_{det} S_k \quad (\text{预测熟化效应}) \quad (1-10)$$

$$\psi_{ripen} = 1 + AS^\omega \quad (1-11)$$

其中, A 和 ω 表示模型拟合参数。

但是, 所有的模型都是基于不同的理论假设, 将介质体系水流、胶体颗粒迁移、胶体介质滞留、胶体吸附释放等过程进行概念化, 而建立的数学模拟方程, 再通过 HYDRUS、MATLAB 等软件求数值解。每个模型与每种类型的穿透曲线、滞留曲线都有一定的适用匹配性和局限性, 数值模拟并不能完美预测胶体在实际环境中的行为, 而是常作为胶体环境迁移和归趋及潜在风险的有效评价工具^[71]。

1.5 研究目的、内容及技术路线

1.5.1 研究目的

土壤重金属镉污染情势严峻, 通过施入生物炭等原位修复剂的方式是有效的土壤镉修复手段, 其中通过纳米颗粒复合改性生物炭受到了愈来愈多的关注。但生物炭特别是纳米铁复合生物炭施入土壤后, 可能在地表径流、雨水冲刷、灌溉等过程中, 主要以纳米级的胶体颗粒物的形态, 沿土壤剖面向下迁移。因此, 纳米铁复合生物炭很容易协同重金属镉进入地下

水系统，它们的存在可能对人类健康和生活环境产生危害。而关于纳米铁复合的生物炭在土壤体系中的迁移以及协同土壤重金属还缺乏相关的研究。本论文旨在研究纳米铁复合生物炭协同土壤重金属镉的迁移行为与作用机制，建立纳米铁复合生物炭协同土壤重金属镉的迁移模型，最终为纳米铁复合生物炭的土壤环境应用安全性评估提供科学依据和理论支持。

1.5.2 研究内容

- (1) 生物炭材料及纳米铁复合生物炭材料的制备与结构性质表征；
- (2) 采用 Batch 批式实验法，研究以木屑和秸秆为生物质原料制备的生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒和红土、水稻土两种土壤介质，分别对重金属镉的吸附等温线，探究生物炭颗粒、铁复合生物炭颗粒和土壤介质对重金属镉吸附性能；
- (3) 采用柱淋溶实验方法，研究单独重金属镉、单独生物炭颗粒、单独铁复合生物炭颗粒、生物炭颗粒协同重金属镉和铁复合生物炭颗粒协同重金属镉在土壤介质中的迁移行为，探究其迁移和滞留机制，并运用 SEM、Zeta 电位仪等手段分析生物炭颗粒、铁复合生物炭颗粒吸附镉前后，表面电位以及形貌的变化，探究生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒对镉的分配、迁移、转化的作用机理；
- (4) 通过 HYDRUS 软件对穿透曲线进行拟合，获得基本的迁移参数，进一步揭示生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒协同土壤重金属镉的迁移与滞留机制，预测生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒协同土壤重金属镉在环境介质中的迁移规律和归宿。

1.5.3 技术路线

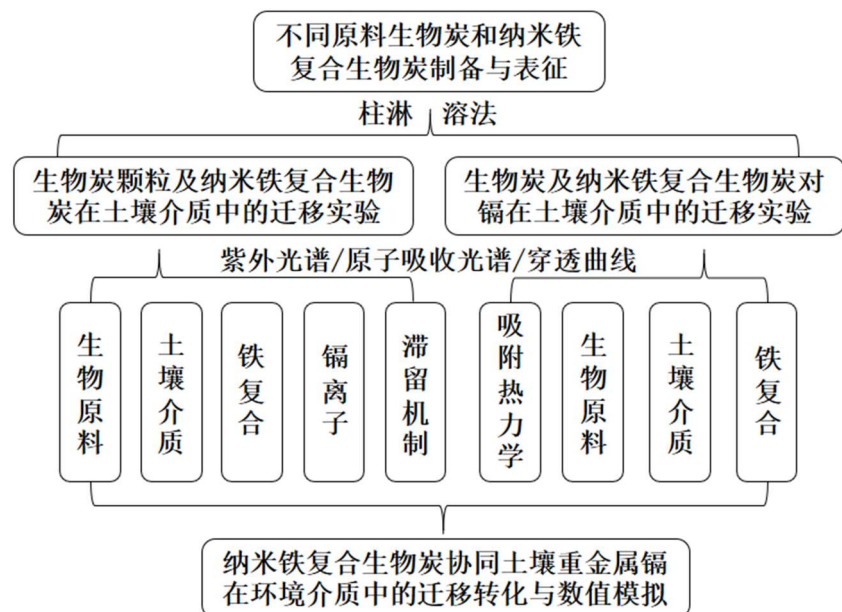


图 1-1 纳米铁复合生物炭协同土壤重金属镉的运移行为及数值模拟的研究技术路线

第二章 生物炭及纳米铁复合生物炭的制备与表征

2.1 引言

生物炭及改性生物炭由于具有丰富的表面性质和吸附性能,被广泛地研究用于土壤重金属污染的修复,但微纳米级生物炭或复合生物炭可能会反过来促进土壤重金属的迁移,为了探讨此现象,本章首先研究微纳米生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒以及不同土壤介质对镉的吸附性能,选取木屑和秸秆两种生物质原料,制备生物炭颗粒并进行性质表征。

2.2 材料与方法

2.2.1 材料与试剂

生物质原材料为两种:木屑和秸秆。

Fe_2O_3 为分析纯,购于上海麦克林试剂生化科技有限公司; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯, KBr 为光谱纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

2.2.2 仪器与设备

电子天平:德国 Sartorius 科学仪器有限公司, SQP

行星球磨机:南京南大仪器有限公司, QM-3SP04

高温管式炉:合肥科晶材料技术有限公司, OTF-1200X

X 射线衍射仪:日本岛津制作所, XRD-7000

多功能粉碎机:永康市速锋工贸有限公司, 运邦 2500A

FTIR 红外光谱仪:日本岛津制作所, IR Prestige 21 FTIR

翻转式振荡器:美国 Environ Lab&Tech 有限责任公司, rotator for TCLP

扫描电子显微镜:日本电子株式会社, JSM-7800F Prime/ Thermo Scientific 7 EDS

原子吸收分光光度计:德国耶拿分析仪器股份公司, ControAA

2.2.3 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒的制备

将木屑和秸秆生物质破碎,过 2 mm 筛,用高温管式炉在氮气氛围下梯度 ($15^\circ\text{C}/\text{min}$) 分别升温加热到 500°C ,保持 2 h,待冷却至室温后取出,制得两种不同原料的生物炭,球磨、过 200 目筛保存备用^[72]。制备得到的生物炭简称为 WC 和 WS。

将市售的 Fe_2O_3 与破碎过筛后的生物质按质量分数 1%,使用翻转式振荡器混匀 20 min,用高温管式炉在氮气氛围下梯度 ($15^\circ\text{C}/\text{min}$) 分别升温加热到 500°C ,保持 2 h,待冷却至室温后取出,制得两种不同原料的铁复合生物炭,球磨、过 200 目筛保存备用。制备得到的生物炭简称为 WC@Fe 和 WS@Fe。

2.2.4 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒的表征

(1) SEM:通过扫描电子显微镜分析制得的纳米铁复合生物炭颗粒,将局部放大,进行 SEM-EDS 分析。

(2) XRD:通过 X 射线衍射仪,以 $2^\circ/\text{min}$ 的速度从 10° 扫描到 70° ,分析制得的纳米铁复合生物炭颗粒。

(3) 红外光谱分析:通过 FTIR 红外光谱仪,采用 KBr 压片法,质量比 1:200 (生物炭:KBr) 混合,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次,分析制得的生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒,根据吸收特性推出其可能官能团结构。

2.3 结果与讨论

2.3.1 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒的表征

(1) 扫描电子显微镜

500°C温度下热解制备的铁复合生物炭的 SEM 分析结果如图 2-1。在 10 μm 观察尺度下, 可以看到未球磨的 WC@Fe 和 WS@Fe 的管状片层结构, 纳米铁颗粒呈点状分散分布于碳的片层间。碳的片层结构可能可以起到辅助分散支持纳米铁的作用, 减少纳米铁的团聚现象。

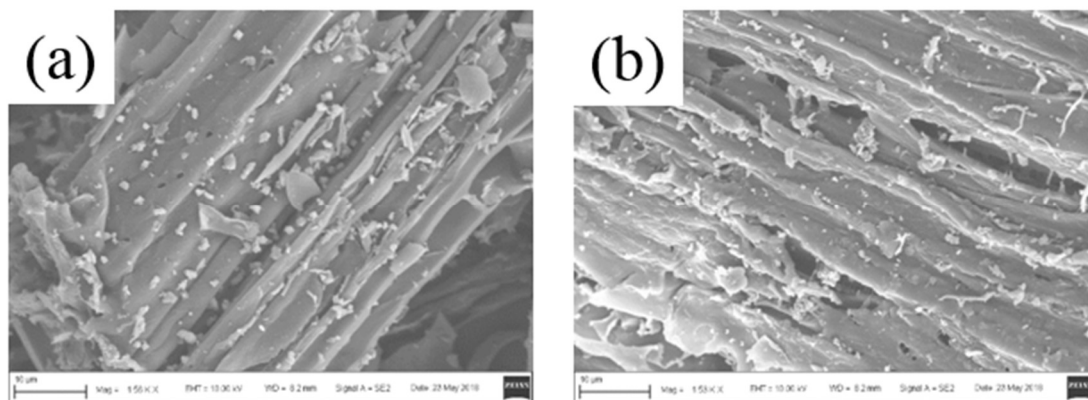


图 2-1 纳米铁复合木屑 (a) 和秸秆 (b) 生物炭颗粒 SEM 图

在 1 μm 观察尺度下, 放大纳米铁复合秸秆生物炭扫描电子显微镜中的颗粒结构, 并进行 EDS 分析如图 2-2。在三个能量波段检测出了 Fe 存在, 元素含量质量分数为碳(17.54%)、氧 (23.12%)、铁 (59.34%), 证明确实成功制备出了纳米铁复合生物炭材料。根据原子百分比, 铁氧比基本为 3: 4, 说明铁的主要存在形态可能为 Fe_3O_4 , 推测氧化铁在热解过程中被还原成了 Fe_3O_4 。

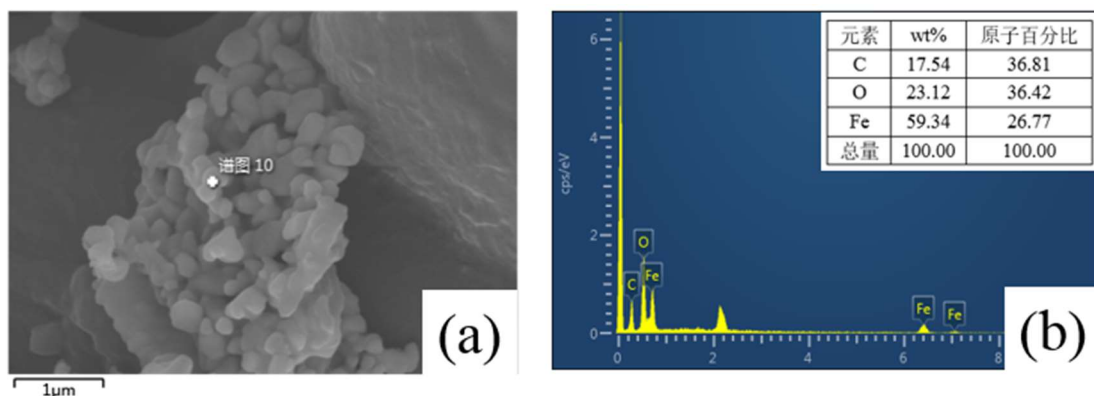


图 2-2 纳米铁复合秸秆生物炭颗粒 SEM-EDS 图

球磨后纳米铁复合秸秆生物炭 (WC@Fe 和 WS@Fe) 的 SEM 分析结果如图 2-3。在 100 nm 观察尺度下, 可以看到生物炭颗粒经过球磨粒径变小, 纳米铁颗粒在生物炭片层结构上的分布较为均匀。而纳米铁的分散聚集程度也各有不同, 有单独较小区域分布的纳米铁, 也有成片成团分布的纳米铁。

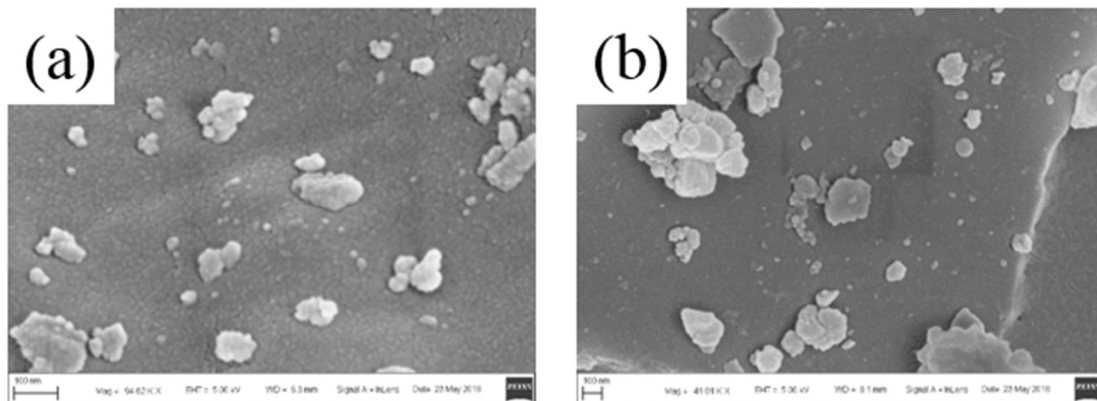


图 2-3 纳米铁复合木屑 (a) 和秸秆 (b) 生物炭颗粒球磨后 SEM 图

(2) X 射线衍射

生物炭和纳米铁复合生物炭的 XRD 分析结果如图 2-4。观察并分析,可知生物炭中 XRD 的出峰相对复杂,原始生物炭中主要以 SiO_2 , CaCO_3 等氧化物与碳酸盐为主要的矿物组成,秸秆生物炭中还含有 KCl 的特征峰。这可能来自于秸秆生物质中富含的 K 元素^[73]。生物质与氧化铁混合热解制备的生物炭中发现了 Fe_3O_4 的存在,这与 SEM-EDS 的结果一致(图 2-2)。这可能来自于热解过程中,生物质中的有机质作为还原剂还原氧化铁得到的铁氧化物^[74]。并且碳酸钙的峰消失,这可能是由于加入铁导致的碳酸盐的分解。

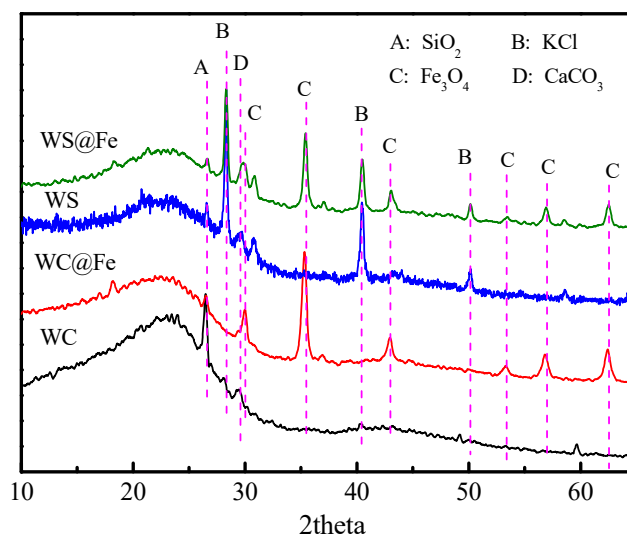


图 2-4 生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒 XRD 图

(3) 红外图谱

生物炭和纳米铁复合生物炭的红外分析结果如图 2-5。500 度热解制备的生物炭含有丰富的表面官能团,除甲基、亚甲基、芳香环等外,还存在大量的含氧官能团,如 3340 cm^{-1} 左右的 $-\text{OH}$ 峰, 1691 cm^{-1} 的羧基峰, 1600 cm^{-1} 的芳香化的 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{C}=\text{C}$ 峰,木屑生物炭中还含有一定量的酯基 $\text{C}-\text{O}$ 峰。秸秆生物炭中含有一定的 $-\text{COO}-$ 吸收峰 (690 cm^{-1}),这可能是由于秸秆生物炭更强的碱性从而使得羧酸以羧酸根的形式存在。生物炭复合铁后官能团发生了一定的改变。木屑复合铁生物炭后出现了大量的醚键 $\text{C}-\text{O}$ 峰,并伴随着酯基 $\text{C}-\text{O}$ 峰的消失,并且出现了 Fe_3O_4 的吸收峰 (580 cm^{-1})。这可能是复合铁的热解过程中,羧基的含量降低,这与复合铁后碱性升高的实验结果相符合。秸秆复合铁后制备的生物炭与原始秸秆生物炭的官能团组成未发现明显变化,但仍可以发现 530 cm^{-1} 的 Fe_2O_3 吸收峰。两种生物炭复合铁后,

-OH 峰都出现了极为明显的增多, 表面含氧官能团的量出现上升。这些含氧官能团为生物炭吸附固定镉提供了吸附的位点^[26]。

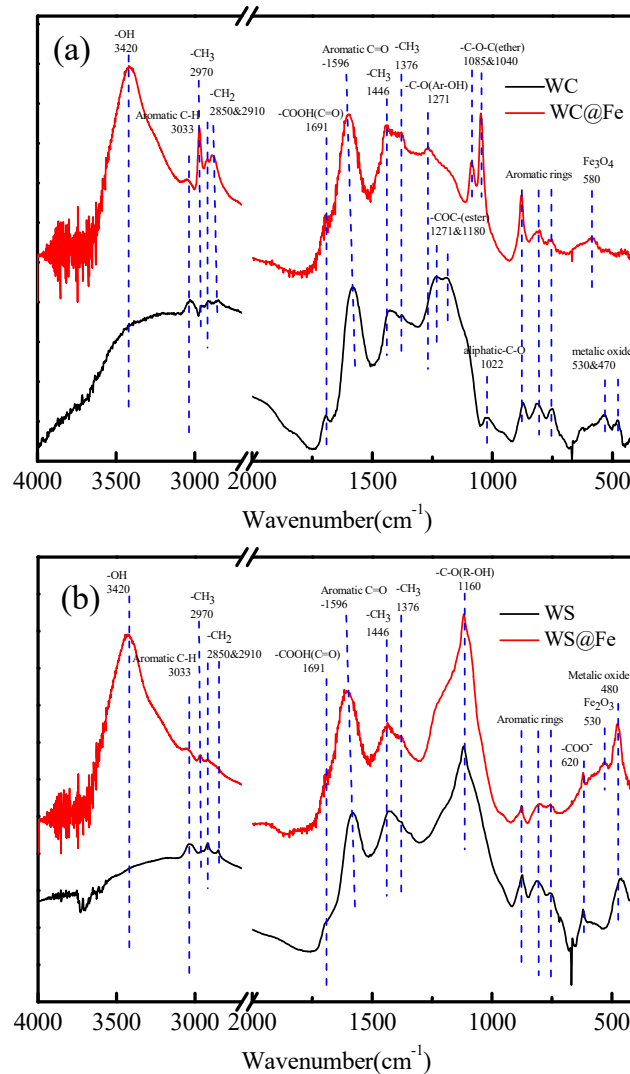


图 2-5 木屑 (a) 和秸秆 (b) 生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒红外图

2.4 本章小结

物理预混合秸秆、木屑和氧化铁, 利用生物质的还原能力, 可通过热解制备纳米铁复合生物炭材料。通过 SEM-EDS、XRD、FTIR 等手段进行分析, 生物炭的多孔叠层结构为纳米铁提供了很好的分布空间, 可能可以减少纳米铁颗粒在修复土壤重金属污染中极易发生的团聚现象问题, 起到保护纳米颗粒的作用。铁复合生物炭中铁主要以 Fe_3O_4 等氧化物形式存在。

第三章 生物炭颗粒在土壤介质中迁移行为与数值模拟

3.1 引言

生物炭具有良好的表面性质和丰富的官能团,作为一种环境修复材料施入土壤,一方面可以治理土壤污染,增强土壤肥力,促进固碳减排,实现良好的环境效用意义;然而另一方面,由于土壤介质的不均匀特殊性,存在着较多孔隙,而生物炭颗粒较小,生物炭也可能在土壤中沿剖面向下迁移,造成负面的环境污染影响。铁复合的过程会影响生物炭的表面官能团等结构性质,从而影响其运移行为的机制,而对于复合生物炭的机制研究还较少。

为了研究生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒在土壤介质中的迁移行为与滞留机制,结合上一章节的生物炭基本性质和等温吸附实验结果,本章节选取 500°C 温度下热解制备的木屑生物炭和秸秆生物炭以及铁复合木屑生物炭和铁复合秸秆生物炭,通过柱淋溶迁移实验,确定生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒单独迁移以及在镉存在时迁移的穿透曲线,研究其滞留机制,建立生物炭颗粒、纳米铁复合生物炭颗粒的迁移模型,为后续研究生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒对重金属镉在土壤中的迁移行为和滞留机制提供一定的实验参考。

3.2 材料与方法

3.2.1 材料与试剂

生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒:木屑和秸秆在 500°C 条件下制得的生物炭颗粒(WC 和 WS);掺杂 1%氧化铁木屑和秸秆在 500°C 条件下制得的纳米铁复合生物炭颗粒(WC@Fe 和 WS@Fe),具体表征见第二章。

KCl 为优级纯,购于阿拉丁试剂有限公司;Cd(NO₃)₂·4H₂O,购于国药集团化学试剂有限公司。

3.2.2 仪器与设备

蠕动泵:兰格恒流泵有限公司, BT100-2J

电子天平:德国 Sartorius 科学仪器有限公司, SQP

玻璃高压层析柱:上海沪西分析仪器厂有限公司,内径 1.2 cm、长 8 cm

Zeta 电位纳米粒度仪:英国马尔文仪器有限公司, ZS90

紫外可见分光光度计:上海美谱达仪器有限公司, UV-1600PC

四通道自动部分收集器:上海沪西分析仪器厂有限公司, EBS-20

3.2.3 土壤介质的采集与表征

所有的土样均采自 0 至 20 cm 的表层。土样经室温风干、去除树根、杂草等杂物后过筛,筛取粒径范围为 0.60 至 0.71 mm 的土壤(平均粒径为 0.65 mm),作为迁移试验的填充介质。性质表征包括:

(1) 土壤的 pH:将土壤介质研细成粉末,与去离子水按固液比 1:2.5 混合,在 160 rpm 条件下震荡 24 h,静置 1 h 后,用酸度计测定。

(2) 土壤的 Zeta 电位:用 Zeta 电位纳米粒度仪测定。

(3) 土壤的矿物组成:通过 X 射线衍射仪,以 2°/min 的速度从 10°扫描到 70°测定。

(4) 土壤的金属元素:Ca、Mg、Fe、Al 和 Mn 使用 HNO₃/HF/H₂O₂ 消解后用 ICP 仪测定。

3.2.4 土柱的装填与饱和

填充柱使用玻璃高压层析柱（柱子内径为 1.2 cm，长为 8 cm），柱两端分别装 80 μm 孔径的尼龙膜（Milliopore）。称取 1.5 g 左右经处理的土壤介质颗粒，缓慢倒入层析柱中，用玻璃棒轻轻夯实，重复上述操作直至层析柱装填满，记录土壤介质的总质量（M）。穿透实验中土柱的物理特性如表 3-1。填充柱的孔隙体积（PV）计算如下：

$$\text{填充柱体积: } V = (d/2) \times \pi \times h = (1.2/2) \times \pi \times 8 \quad (3-1)$$

$$\text{土柱容重: } r = M/V \quad (3-2)$$

$$\text{孔隙率: } \theta = 1 - (r/2.62) \quad (3-3)$$

$$\text{填充柱的孔隙体积: } PV = \theta \times V \quad (3-4)$$

表 3-1 穿透实验中土柱的物理特性

Exp. No	Biochar	KCl (mM)	Cd (mg L ⁻¹)	Porous media	M ^a (g)	PV ^b (mL)	θ ^c
1	WC	1	-	PS	10.4992	5.04	0.56
2	WS	1	-	PS	10.5013	5.04	0.56
3	WC	1	-	RS	11.0007	4.84	0.54
4	WS	1	-	RS	10.9996	4.84	0.54
5	WC	1	10	PS	10.0017	5.23	0.58
6	WS	1	10	PS	9.9992	5.23	0.58
7	WC	1	10	RS	11.0010	4.84	0.54
8	WS	1	10	RS	11.0003	4.84	0.54
9	WC@Fe	1	-	PS	10.4993	5.04	0.56
10	WS@Fe	1	-	PS	10.5000	5.04	0.56
11	WC@Fe	1	-	RS	11.5001	4.65	0.51
12	WS@Fe	1	-	RS	11.0007	4.84	0.54
13	WC@Fe	1	10	PS	10.5000	5.04	0.56
14	WS@Fe	1	10	PS	10.5008	5.04	0.56
15	WC@Fe	1	10	RS	11.5007	4.65	0.51
16	WS@Fe	1	10	RS	11.0004	4.84	0.54

^a装填土壤质量；^b土柱孔隙体积；^c土柱孔隙率

装填好的填充柱，用蠕动泵自下而上泵入去离子水饱和，饱和时间至少为 24 h。泵入的过程中，调节蠕动泵的流速恒定为 0.25 mL min⁻¹。实验装置如图 3-1。

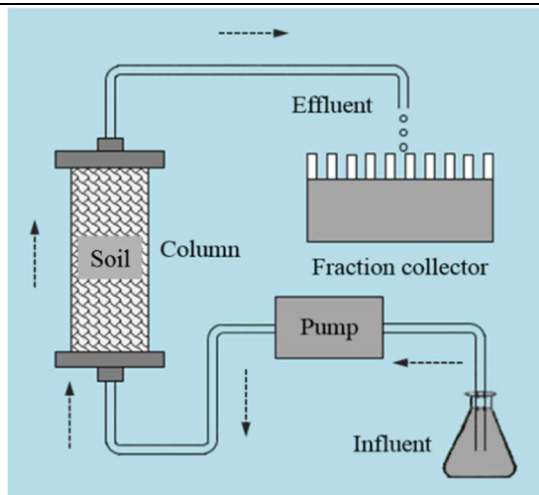


图 3-1 柱迁移实验装置图

利用 Br 离子示踪剂进行穿透试验，通过模型模拟穿透曲线得到土壤的基本运移参数，如弥散系数和孔隙水流速度。如图 3-2，模型拟合的结果与实际穿透基本相符。

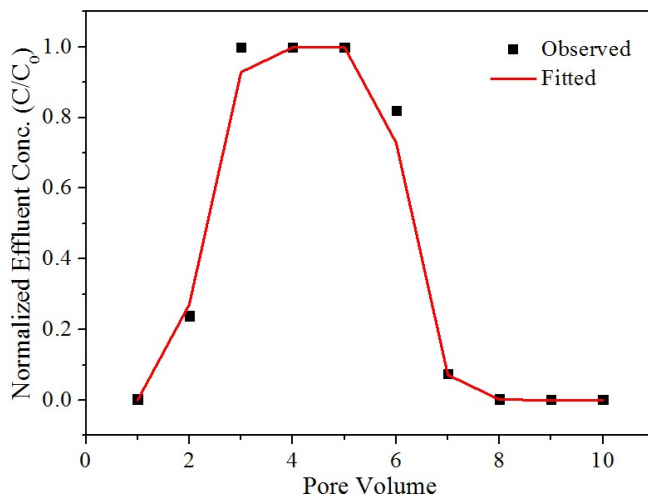


图 3-2 实测（点）与模型模拟（线）的穿透曲线之间的关系

3.2.5 生物炭颗粒在土柱中的迁移实验

(1) 单独生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭迁移实验

用蠕动泵向已饱和好的水稻土和红土柱中自下而上注入 30 个 PV 的生物炭颗粒溶液（200 mg/L，泵入前预先超声 30 min，背景电解质为 1 mM KCl），用自动部分收集器收集出流液于 10 mL 玻璃试管中，每 40 min 收集一次。

(2) 镉存在时生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭迁移实验

用蠕动泵向已经饱和好的水稻土和红土柱中自下而上注入 30 个 PV 的生物炭颗粒和镉混合溶液（生物炭颗粒浓度 200 mg L⁻¹，镉浓度 10 mg L⁻¹，背景电解质为 1 mM KCl，泵入前预混合 18 h，再预先超声 30 min），用自动部分收集器收集出流液于 10 mL 玻璃试管中，每 40 min 收集一次。

3.2.6 样品测试与表征

入流液取 1 mL、出流液取 2.5 mL 至容量瓶中，定容至 25 mL，用紫外分光光度法在 234 nm 波长处测定生物炭颗粒的浓度，绘制出流液中生物炭颗粒的穿透曲线。入流液和出流液分别取样，测试生物炭颗粒迁移前后 Zeta 电位和水力学半径。

其中,生物炭颗粒紫外分光光度法测试浓度的标准曲线获得方法如下^[72]:取 10 mg 生物炭颗粒于 100 mL 烧杯中,加入 100 mL 去离子水,先搅拌 10 min,后超声 30 min,再搅拌 10 min。最后各取 1、2、3、5、6、7 mL 定容至 50ml,配制成浓度分别为 2、4、6、8、10、12、14 mg L⁻¹ 的生物炭颗粒溶液,在 234 nm 波长处用紫外分光光度法测试吸光度,绘制标准曲线如图 3-3。铁复合生物炭颗粒紫外分光光度法测试浓度的标准曲线获得方法同上,标准曲线如图 3-4。

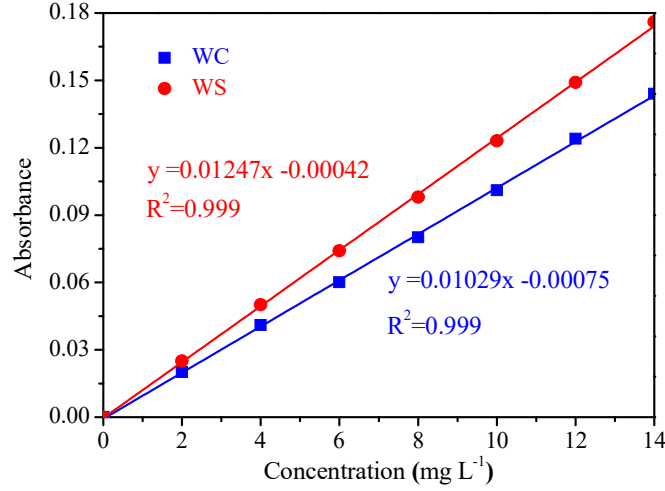


图 3-3 生物炭标准曲线

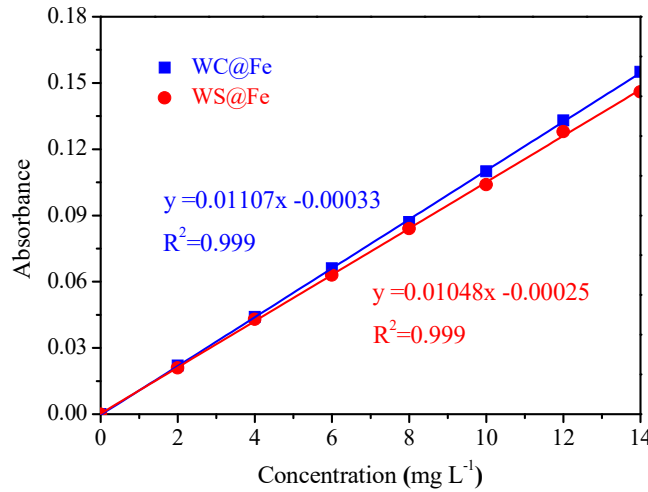


图 3-4 铁复合生物炭标准曲线

3.2.7 DLVO 理论

生物炭与土壤间的相互作用能为范德华引力和双电层静电斥力之和,可用 DLVO 理论计算:

$$\phi_{Total}(h) = \phi_{EDL}(h) + \phi_{vdW}(h) \quad (3-5)$$

其中, $\phi_{Total}(k_B T_k)$ 表示总势能、 $\phi_{EDL}(k_B T_k)$ 表示静电排斥势能, $\phi_{vdW}(k_B T_k)$ 表示范德华引力势能。 k_B 表示玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23} J/K), T_k 表示热力学温度(293 K)。

$$\phi_{EDL}(h) = \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot a_p \left\{ 2\psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa \cdot h)}{1 - \exp(-\kappa \cdot h)} \right] + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} \quad (3-6)$$

其中, ϵ_0 表示真空介电常数 [8.85×10^{-12} C/(V·M)], ϵ_r 表示相对介电常数 (85), a_p 表示

颗粒水力学半径 (m), h 表示生物炭与土壤介质颗粒之间的距离 (nm), ψ_1 和 ψ_2 分别表示生物炭颗粒和土壤介质颗粒的 Zeta 电位 (V), κ 表示德拜-休克尔参数 (m^{-1})。

$$\kappa^2 = \frac{1000e^2 \cdot N_A}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot k_B \cdot T_k} \sum_i M_i \cdot z_i^2 \quad (3-7)$$

其中, e 表示电子的电荷量 ($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$), N_A 表示阿佛加德罗常数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), M_i 表示电解质浓度 (mol/L), Z_i 表示电解质离子的价态, 无量纲。范德华引力势能 $\phi_{vdw}(h)$ 由下面的公式计算而得:

$$\phi_{vdw}(h) = -\frac{A \cdot a_p}{6h} \left(\frac{1}{1 + 14h/\lambda} \right) \quad (3-8)$$

其中, λ 表示特征波长 (通常为 100 nm), A 表示 Hamaker 常数 ($3.53 \times 10^{-21} \text{ J}$)。

3.2.8 柱迁移模拟

模拟选用的两点动力学吸附模型方程为:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_1)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_2)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial vC}{\partial x} \quad (3-9)$$

其中, θ 表示水稻土柱和红土柱的孔隙率, C 表示入流液中生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒的浓度, ρ_b 表示水稻土和红土柱的容重, x 表示空间垂直坐标轴, D 表示水稻土和红土柱的水力学弥散系数, v 表示水流速度, S_1 [N M^{-1}] 和 S_2 [N M^{-1}] 分别表示生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在土柱中的滞留位点 1 和位点 2。TSKAM 模型是将水稻土和红土颗粒表面上利于生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒吸附的位点分为位点 1 和位点 2, 在位点 1 上发生滞留的生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒, 主要受对流-弥散控制, 质量守恒方程为一阶动力学吸附、解吸方程:

$$\rho_b \frac{\partial (S_1)}{\partial t} = \theta k_1 C - \rho_b k_{1d} S_1 \quad (3-10)$$

k_1 和 k_{1d} 分别表示生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在位点 1 上的吸附速率常数和解吸速率常数, 说明生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在位点 1 上为可逆吸附。生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在位点 2 上的质量守恒方程为:

$$\rho_b \frac{\partial (S_2)}{\partial t} = \theta k_2 \psi_x C \quad (3-11)$$

k_2 表示生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在位点 2 上滞留的吸附速率常数。生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在位点 2 上的吸附是不可逆吸附。 ψ_x 是与填充柱深度有关的函数:

$$\psi_x = \left(\frac{d_c + x - x_0}{d_c} \right)^{-\beta} \quad (4-12)$$

其中, d_c 是土壤介质颗粒的平均粒径, x_0 是坐标轴上的距离, 在此距离时生物炭颗粒的滞留与柱深度有关, β 是经验系数, 控制着空间滞留曲线的形状, Bradford 等发现当 $\beta=0.432$ 时颗粒的滞留与柱深度相关。上述方程假设生物炭颗粒在柱入口处时的滞留受位点 1 控制, 而随迁移距离增加, 生物炭颗粒滞留则受位点 2 主导。生物炭颗粒的穿透曲线和空间滞留曲线通过 Hydrus-1D 软件计算数值, 得到参数 k_1 、 k_{1d} 、 k_2 及 S_{max2} 。

3.3 结果与讨论

3.3.1 土壤介质的表征

两种土壤介质的性质表征如表 3-2。红土和水稻土的性质差异较大, 红土为酸性土壤, pH 为 5.05, 而水稻土是中性土壤, pH 为 7.58。红土的 Zeta 电位为 $-31.4 \pm 1.7 \text{ mV}$, 水稻土的

Zeta 电位为 -17.3 ± 0.9 mV。两种土壤介质的 XRD 分析结果如图 3-5，红土和水稻土的矿物组成不同，红土主要由石英、蒙脱土、钠长石、针铁矿和赤铁矿等组成，而水稻土主要由石英、蒙脱土、高岭土、钠长石、针铁矿和绿铁矿等组成。不同的金属元素在两种土壤中的分布情况不同，水稻土中的 Fe、Al、Ca 和 Mg 含量较高（ 35.5 g kg^{-1} 、 45.1 g kg^{-1} 、 20.9 g kg^{-1} 、 10.9 g kg^{-1} ），红土和水稻土中的 Mn、As 和 Cd 含量接近，都比较小。

表 3-2 土壤介质的基本理化性质

	水稻土	红土
pH	7.58	5.05
Zeta 电位 (mV)	-17.3 ± 0.26	-31.4 ± 1.7
矿物组成	石英、蒙脱土、高岭土、钠长石、针铁矿和绿铁矿	石英、蒙脱土、钠长石、针铁矿和赤铁矿
Fe (g kg^{-1})	35.50 ± 0.92	32.30 ± 0.54
Al (g kg^{-1})	45.1 ± 2.3	16.7 ± 1.8
Ca (g kg^{-1})	20.90 ± 0.70	5.19 ± 0.41
Mg (g kg^{-1})	10.90 ± 0.76	1.03 ± 0.16
Mn (g kg^{-1})	0.6000 ± 0.0150	0.0861 ± 0.0043
As (g kg^{-1})	0.01860 ± 0.00100	0.09390 ± 0.00056
Cd (g kg^{-1})	0.000617 ± 0.000076	0.000917 ± 0.000100
Cr (g kg^{-1})	0.0777 ± 0.0013	0.1000 ± 0.0024

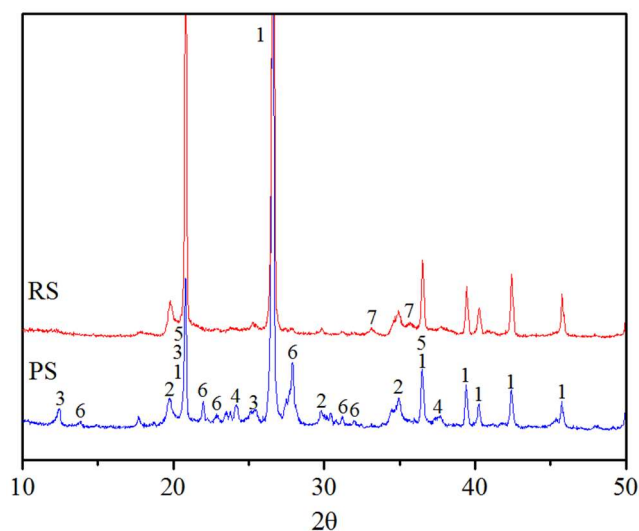


图 3-5 水稻土和红土 XRD 图

(1: 石英, 2: 蒙脱土, 3: 高岭土, 4: 绿铁矿, 5: 针铁矿, 6: 钠长石, 7: 赤铁矿)

3.3.2 生物炭颗粒在土壤介质中的迁移实验

生物炭颗粒在土壤介质中的迁移实验穿透曲线如图 3-6，即生物炭颗粒的出流比(C/C_0 ，出流液中生物炭颗粒的浓度与入流液浓度的比值)随着孔隙体积(PV)的变化规律。可以看到，出流液中的生物炭颗粒浓度随着泵入生物炭溶液的增加而增加。其中，在水稻土柱中，

出流液中的 WC 在泵入 15 个 PV 左右即达到了相对恒定的浓度，稳定的出流比分别为 0.307（单独 WC）迁移、0.251（有镉存在时 WC 迁移）、0.362（单独 WS）和 0.291（有镉存在时 WS 迁移）（表 4-3）。可以看出，WS 在水稻土柱中的迁移能力强于 WC，主要是由于 WS 表面的负电荷大于 WC，如 WS 的 Zeta 电位值为 -48.3 mV，而 WC 的 Zeta 电位值为 -44.2 mV（表 4-4）。根据 DLVO 理论分别计算 WS 和 WC 与水稻土之间的相互作用能，如图 3-7。WS 与水稻土之间最大势能为 121 k_BT，WC 与水稻土之间的最大势能为 112 k_BT（表 4-4）。因此，WS（质量回收率 36.2%）比 WC（质量回收率 30.7%）更容易穿透水稻土柱（表 4-3）。当体系中有镉存在时，由于生物炭颗粒会吸附镉，因此生物炭表面的负电荷减少，WS 和 WC 对应的 Zeta 电位值分别降低至 -35.7 mV 和 -34.0 mV，导致 WS 和 WC 与水稻土之间的最大势能降低，生物炭颗粒更容易在土柱中滞留，因此对于水稻土柱，出流液中 WS 和 WC 的质量回收率分别从 36.2% 降低至 29.1% 和 30.7% 降低至 25.1%。

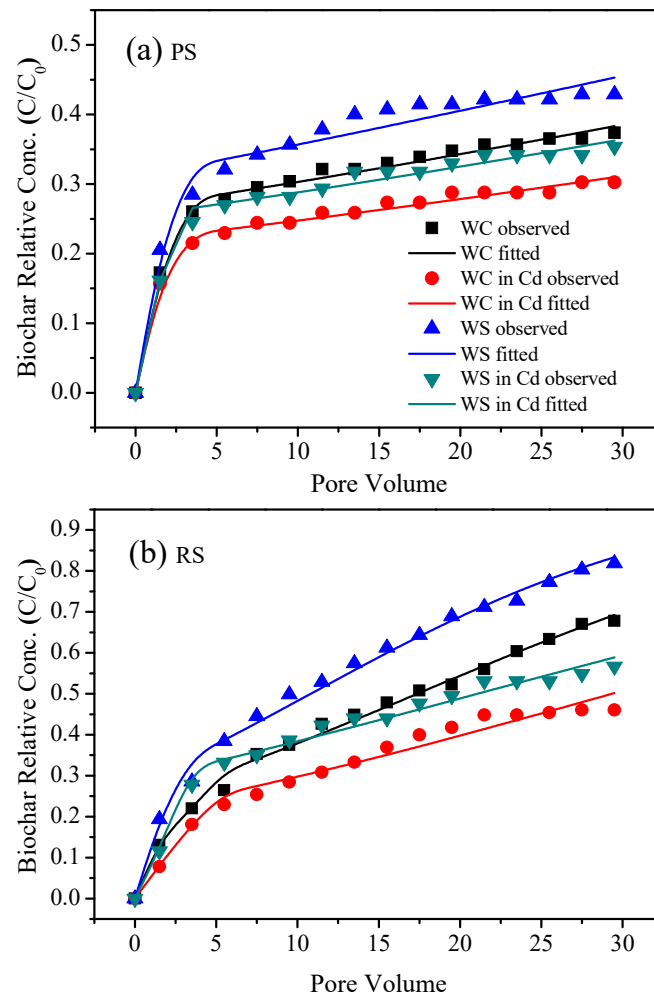


图 3-6 生物炭颗粒在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的穿透曲线

而在红土柱中，出流液中的 WC 和 WS 浓度在实验条件范围内不断增加，30 个 PV 时最大出流比在 0.40 至 0.80 之间。同样 WS 的穿透能力强于 WC 的穿透能力，并且有镉存在时生物炭的迁移能力降低，如图 3-6 (b)。这一规律与生物炭和土壤介质之间 DLVO 相互作用能的规律一致（图 3-7），即最大势能越高，生物炭颗粒与土壤介质之间的斥力势能越大，生物炭颗粒更容易发生迁移。

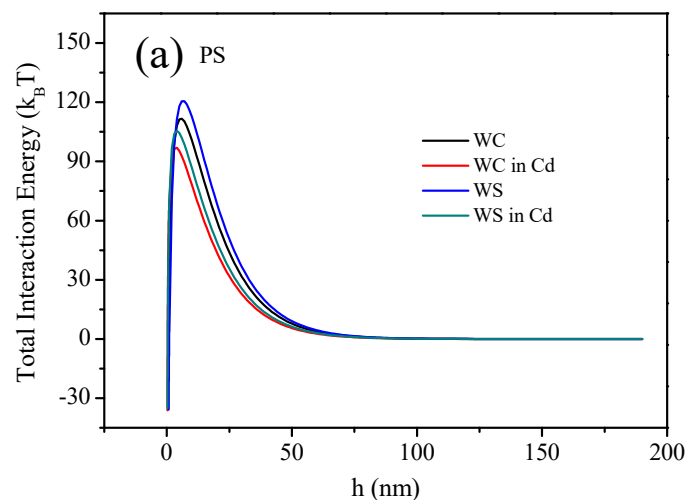
对比图 3-6 (a) 和 (b)，发现生物炭颗粒在土壤介质中穿透曲线与水稻土和红土的性质差异有关。生物炭颗粒在红土中的穿透能力要高于水稻土，如在红土柱出流液中，WS

和 WC 的质量回收率分别为 55.2%和 43.5%（表 4-3），而在水稻土出流液中，这一值分别降低至 36.2%和 30.7%（表 4-3）。主要是由于水稻土含有较多带正电荷铁、铝氧化物（表 3-2），会与负电荷的生物炭颗粒发生静电吸附，使得生物炭颗粒在水稻土中发生滞留，迁移能力降低^[76]。当体系中有镉存在时，具有相同的迁移规律（表 4-3）。

表 3-3 不同实验条件下生物炭颗粒的质量回收率和两点动力学吸附模型模拟参数

Exp ^a No	Effluent recovery ^b (%)	k_1 ^c (min ⁻¹)	k_{1d} ^d (min ⁻¹)	k_{1d}/k_1	k_2 ^e (min ⁻¹)	S_{max2} ^f (mg g ⁻¹)	R^2 ^g
1	30.7	0.829	0.452	0.546	0.0739	38.6	0.976
2	36.2	2.43	1.26	0.518	0.0650	30.1	0.913
3	43.5	0.609	0.313	0.514	0.0796	10.5	0.967
4	55.2	2.66	1.29	0.485	0.0699	7.14	0.987
5	25.1	1.05	0.678	0.646	0.0819	53.2	0.970
6	29.1	1.17	0.671	0.572	0.0738	44.0	0.965
7	32.6	0.802	0.426	0.531	0.0872	17.3	0.952
8	41.1	2.02	1.04	0.515	0.0699	14.5	0.955
9	26.5	0.0861	0.0466	0.541	0.0868	33.6	0.987
10	32.5	1.75	0.906	0.516	0.0759	26.1	0.970
11	37.7	1.25	0.623	0.499	0.0761	16.3	0.904
12	47.0	1.36	0.627	0.460	0.0646	11.6	0.973
13	22.4	1.00	0.605	0.604	0.0940	45.8	0.964
14	25.7	0.888	0.495	0.558	0.0829	50.6	0.961
15	28.7	2.00	1.04	0.523	0.0979	20.7	0.980
16	35.7	0.533	0.270	0.508	0.0768	18.3	0.929

^a实验序号见表 3-1；^b出流液中生物炭的质量回收率；^c位点 1 吸附效率；^d位点 1 解吸效率；^e位点 2 吸附效率；^f滞留在位点 2 上的最大量；^g位 Person 均方校正系数



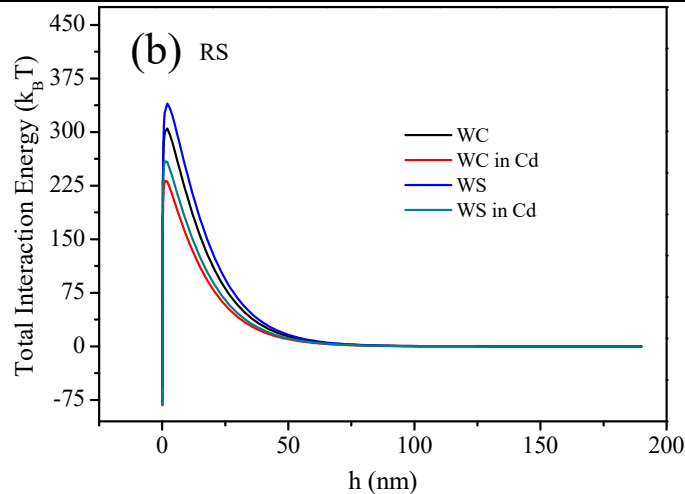


图 3-7 生物炭-水稻土 (a) 和红土 (b) 中体系 DLVO 能量随距离之间的变化关系

表 3-4 不同实验条件下生物炭颗粒和土壤介质之间的电学特性

Exp ^a	Zeta potential (mV)		$\Phi_{\max}^b$ ($k_B T$)	$\Phi_{\min 2}^c$ ($k_B T$)	h ^d (nm)
	Biochar	Soils			
1	-44.2 ± 0.96	-17.3 ± 0.26	112	-0.0051	172
2	-48.3 ± 0.26	-17.3 ± 0.76	121	-0.0053	171
3	-44.2 ± 0.96	-30.7 ± 1.82	305	-0.0046	181
4	-48.3 ± 0.26	-30.7 ± 1.82	340	-0.0048	181
5	-34.0 ± 0.76	-17.3 ± 0.26	96.9	-0.0049	165
6	-35.7 ± 1.10	-17.3 ± 0.76	106	-0.0052	166
7	-34.0 ± 0.76	-30.7 ± 1.82	232	-0.0044	174
8	-35.7 ± 1.10	-30.7 ± 1.82	259	-0.0047	176
9	-44.8 ± 0.67	-17.3 ± 0.26	105	-0.0047	169
10	-49.3 ± 0.20	-17.3 ± 0.76	110	-0.0048	172
11	-44.8 ± 0.67	-30.7 ± 1.82	287	-0.0043	182
12	-49.3 ± 0.20	-30.7 ± 1.82	311	-0.0043	180
13	-34.8 ± 0.47	-17.3 ± 0.26	94.2	-0.0047	165
14	-36.2 ± 0.69	-17.3 ± 0.76	100	-0.0048	163
15	-34.8 ± 0.47	-30.7 ± 1.82	197	-0.0037	177
16	-36.2 ± 0.69	-30.7 ± 1.82	247	-0.0044	175

^a 实验序号见表 3-1; ^b 最大总势能; ^c 第二极小势能; ^d 第二极小势能发生时纳米颗粒与石英砂之间的距离

3.3.3 纳米铁复合生物炭颗粒在土壤介质中的迁移实验

纳米铁复合生物炭颗粒在土壤介质中的迁移实验穿透曲线如图 3-8。不管是水稻土柱还是红土柱, 纳米铁复合生物炭颗粒的穿透能力分别为: 单独 WS@Fe 迁移 (质量回收率 32.5%、47.0%) > 单独 WC@Fe 迁移 (质量回收率 26.5%和 37.7%); 单独 WS@Fe 迁移 (质量回收率 32.5%和 47.0%) > 镉存在时 WS@Fe 迁移 (质量回收率 25.7%和 35.7%); 单独 WC@Fe 迁移 (质量回收率 26.5%和 37.7%) > 镉存在时 WC@Fe 迁移 (质量回收率 22.4%和 28.7%)。

主要是由于 WS@Fe 表面的负电荷大于 WC@Fe (表 4-4), 使得纳米铁复合生物炭颗粒与土壤介质之间的最大斥能增加 (图 3-9), WS@Fe 迁移能力增强。此外, 由于镉在纳米铁复合生物炭颗粒表面发生吸附作用, 导致颗粒表面的电位降低。如镉存在体系条件下, WS@Fe 和 WC@Fe 对应的 Zeta 电位值分别从 -49.3 mV 和 -44.8 mV 降低至 -36.2 mV 和 -34.8 mV, 对应的最大势能从 110 k_BT 和 105 k_BT 降低至 100 k_BT 和 94.4 k_BT (水稻土柱), 311 k_BT 和 287 k_BT 降低至 247 k_BT 和 197 k_BT (红土柱) (表 4-4 和图 3-9)。有镉存在条件下生物炭颗粒迁移能力降低, 出流液中纳米铁复合生物炭颗粒的质量回收率分别从 32.5% 和 26.5% 降低至 25.7% 和 22.4% (水稻土柱), 47.0% 和 37.7% 降低至 35.7% 和 28.7% (红土柱) (表 4-3)。

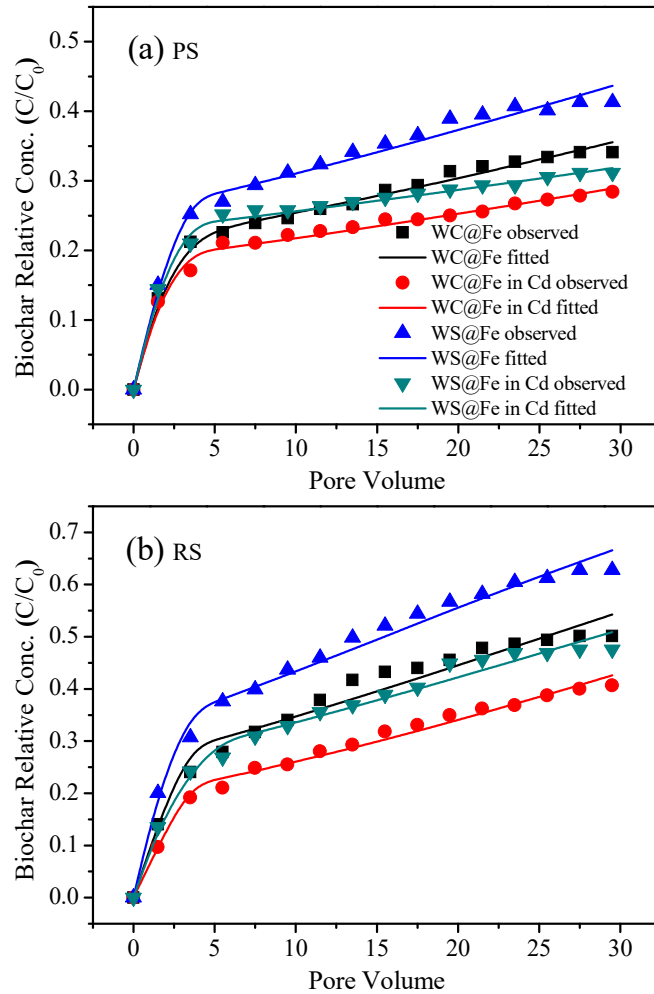


图 3-8 纳米铁复合生物炭在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的穿透曲线

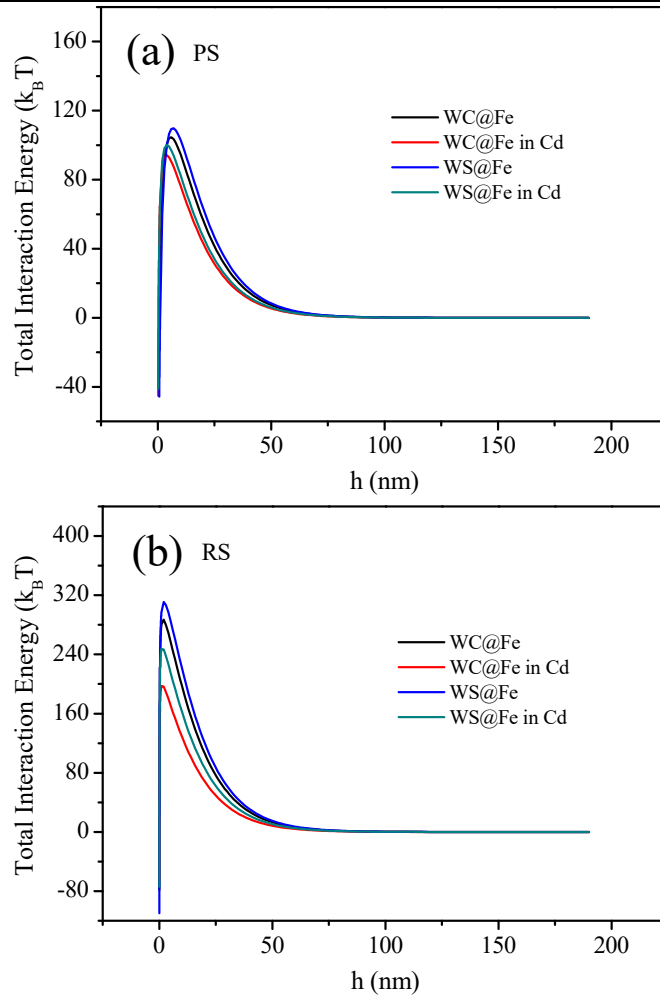


图 3-9 铁复合生物炭-水稻土 (a) 和红土 (b) 中体系 DLVO 能量随距离之间的变化关系

3.3.4 滞留机制

阻塞效应可能是引起生物炭颗粒滞留的原因之一^[76]。本实验中不同条件下生物炭颗粒与土壤介质的直径比如表 3-5。可以看到，直径比在 0.00050 至 0.00060 之间。而研究表明，当颗粒物与土壤介质的直径比大于 0.0020 时，开始发生阻塞效应。因此，生物炭颗粒与纳米铁复合生物炭颗粒在红土、水稻土中的滞留不以阻塞效应为主。

表 3-5 不同条件下生物炭颗粒与土壤介质的直径比

Exp ^a No	Size ^b (nm)	d_b/d_s ^c
1, 3	364 ± 4.0	0.00056
2, 4	388 ± 3.0	0.00060
5, 7	336 ± 11	0.00052
6, 8	360 ± 7.0	0.00056
9, 11	340 ± 2.0	0.00052
10, 12	352 ± 7.0	0.00054
13, 15	324 ± 5.0	0.00050
14, 16	340 ± 4.0	0.00052

^a 实验序号见表 3-1; ^b 生物炭颗粒水力学直径; ^c 生物炭水力学和土壤介质直径比

次级势阱效应也可能是引起生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒滞留的原因。根据 DLVO 理论计算而得，第二极小势能在 $-0.0040 \text{ k}_B\text{T}$ 到 $-0.0050 \text{ k}_B\text{T}$ 之间（表 3-4）。而不同实验条件下，这一数值变化不大，所以次级势阱效应未发生作用。

胶体颗粒物的团聚也可能是滞留机制之一^[77]。本实验中出流液和入流液中生物炭的水力学半径如图 3-10。可以发现，出流液中生物炭颗粒的水力学半径均小于入流液中生物炭颗粒的水力学半径，说明生物炭颗粒在土柱中迁移的过程发生了团聚，大的团聚体滞留在土柱中，使得生物炭颗粒的迁移能力降低。

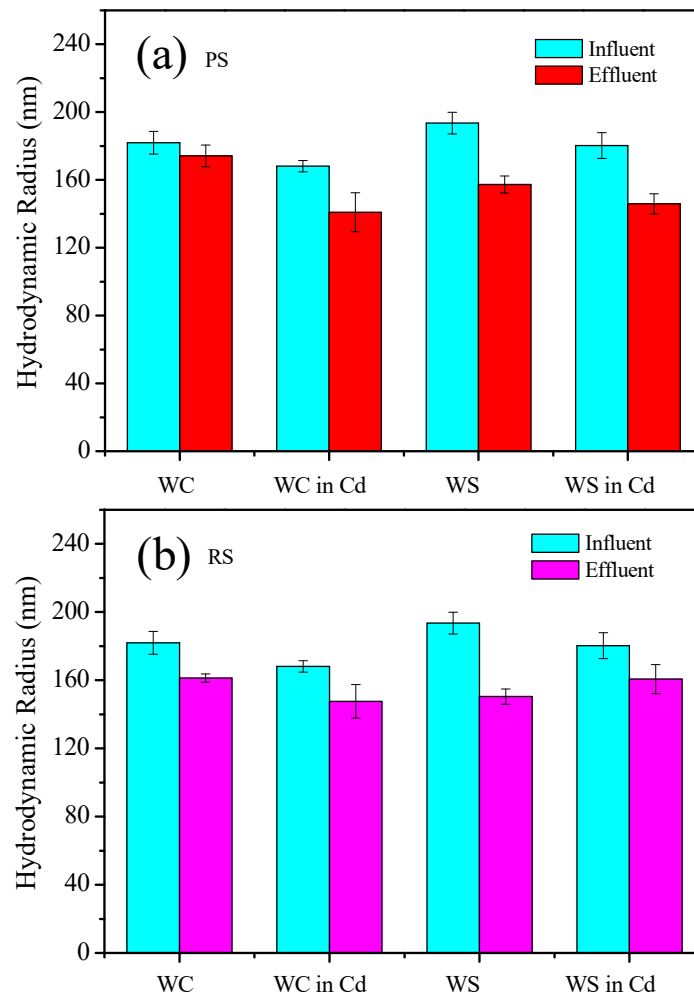


图 3-10 入流液和出流液中的生物炭颗粒水力学半径

本实验中出流液和入流液中纳米铁复合生物炭颗粒的水力学半径如图 3-11。可以发现，出流液中生物炭颗粒的水力学半径均小于入流液中生物炭颗粒的水力学半径，说明生物炭颗粒在土柱中迁移的过程发生了团聚，大的团聚体滞留在土柱中，使得生物炭颗粒的迁移能力降低。

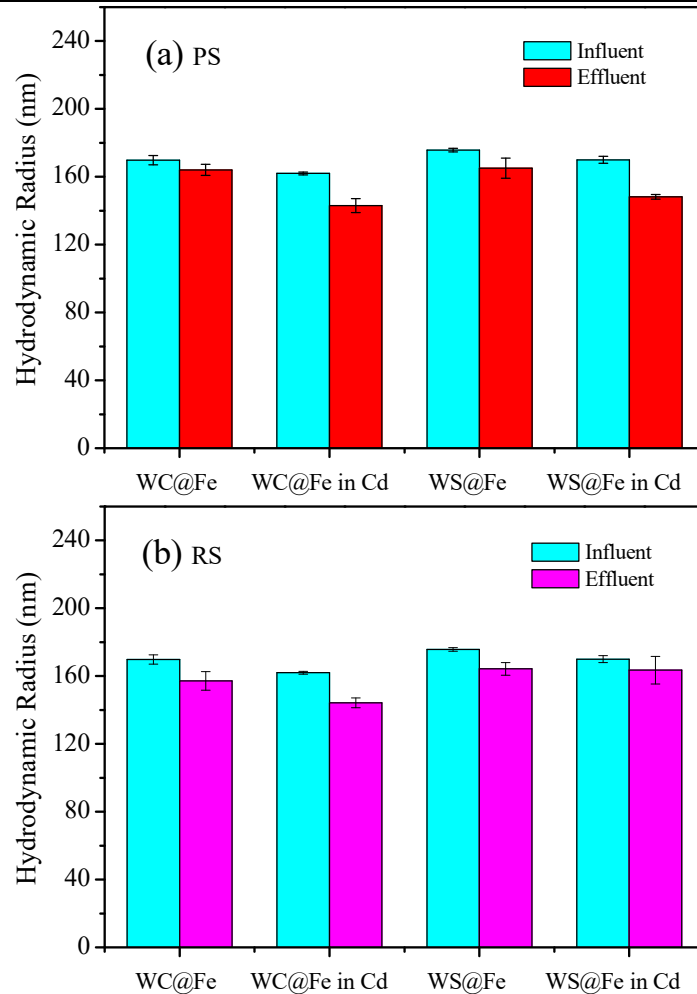


图 3-11 入流液和出流液中的铁复合生物炭颗粒水力学半径

颗粒表面电荷异质性也可能是滞留机制之一^[78]。本实验中出流液和入流液中生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒的 Zeta 电位如图 3-12 和 3-13。可以发现，所有实验条件下出流液中生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒的 Zeta 电位均低于入流液中（负电荷减少）。说明较负的生物炭颗粒更容易与土壤中带正电荷的铁氧化物和铝氧化物发生静电吸附，滞留在土壤中。此外，水稻土柱出流液中生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒的 Zeta 电位明显少于红土柱出流液中，主要是由于水稻土中铁氧化物和铝氧化物含量较多（表 4-2）。

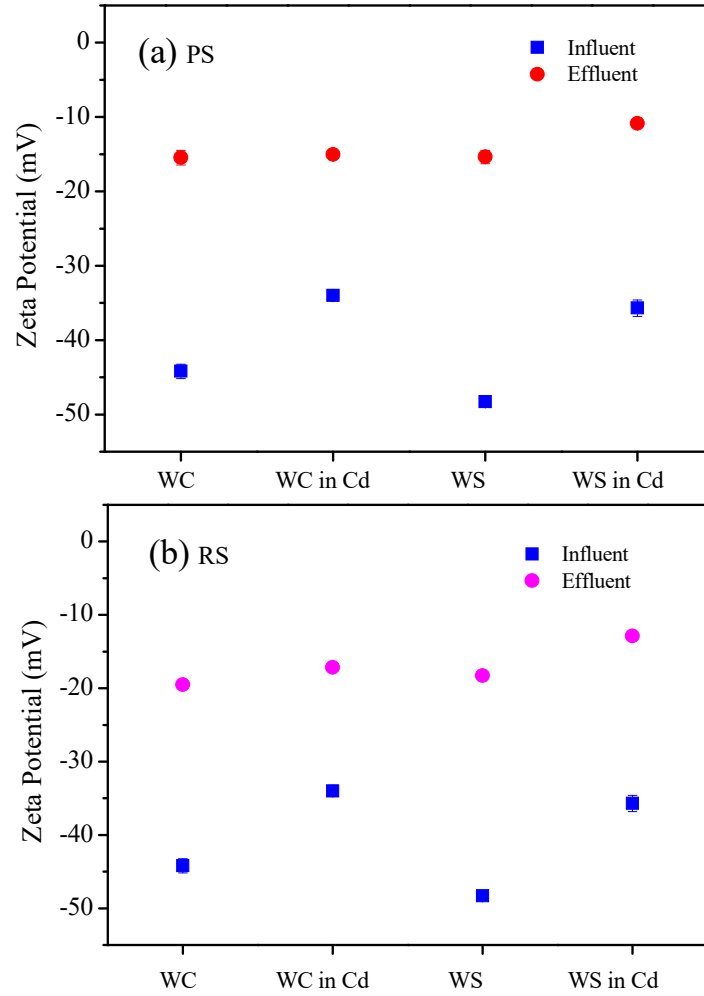
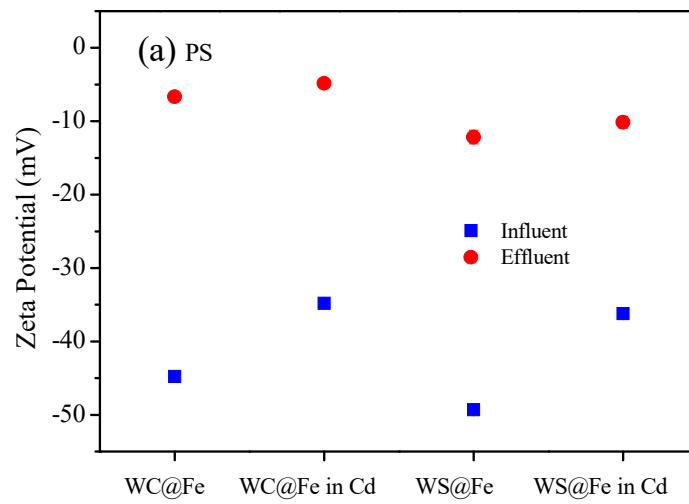


图 3-12 入流液和出流液中的生物炭 Zeta 电位



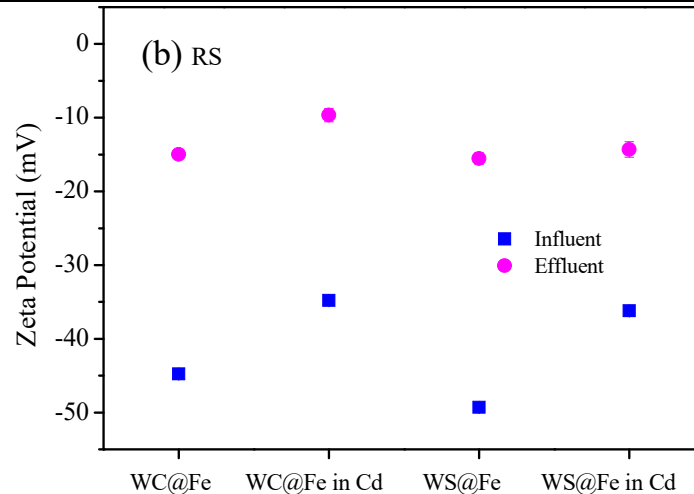


图 3-13 入流液和出流液中的铁复合生物炭 Zeta 电位

3.3.5 模型拟合

运用两点动力学模型拟合不同实验条件下生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在水稻土和红土中迁移的穿透曲线。通过模型拟合，可以得到位点 1 上的吸附速率系数 (k_1) 和解吸速率系数 (k_{1d})，位点 2 上的吸附速率系数 (k_2) 和最大滞留量 (S_{max2})，以及相关系数 (R^2)。如图 3-6、3-8 和表 4-3， R^2 基本上都大于 0.950，说明两点动力学模型能够很好地拟合生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在水稻土和红土中迁移的穿透曲线。WC 以及 WC@Fe 在位点 2 上的吸附速率系数和最大滞留量均大于相同条件下 WS 以及 WS@Fe 在位点 2 上的吸附速率系数和最大滞留量，表明木屑生物炭颗粒更容易在土柱中滞留。这一现象与木屑生物炭颗粒迁移能力弱于秸秆生物炭颗粒吻合。对于水稻土，生物炭颗粒在位点 2 上的最大滞留量明显高于在红土中迁移时的数值。如 WC 和 WS 在水稻土中迁移时，滞留在位点 2 上的最大滞留量分别为 38.6 mg g^{-1} 和 30.1 mg g^{-1} ，而当在红土中迁移时，这一数值分别仅为 10.5 mg g^{-1} 和 7.14 mg g^{-1} ，分别降低了 72.8% 和 76.3% (表 4-3)。说明生物炭颗粒在水稻土中更容易滞留，主要是由于水稻土中含有较高的铁氧化物和铝氧化物。木屑生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在水稻土和红土中迁移过程中，在位点 1 上滞留的吸附速率常数和解吸速率常数均小于秸秆生物炭颗粒，说明位点 1 上秸秆生物炭更容易滞留。由于位点 1 为可逆滞留，因此秸秆生物炭大部分再次释放，重新穿透土柱。此外，对于所有实验条件下， k_{1d}/k_1 这一数值均保持在 0.50 左右 (表 4-3)，表明木屑生物炭和秸秆生物炭在水稻土和红土中迁移时，在位点 1 上滞留的情况相似。

3.4 本章小结

本章实验结果表明，WS 和 WS@Fe 在水稻土柱中和红土柱中的迁移能力强于 WC 和 WC@Fe。主要是由于 WS 和 WS@Fe 表面的 Zeta 电位较负，与土壤介质之间的相互斥能较大，迁移能力更强。生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在红土柱中的迁移能力强于其在水稻土中的迁移能力。因为水稻土中含有较多带正电荷的铁氧化物和铝氧化物，带负电荷的生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在迁移过程中会与其发生静电吸附作用，从而滞留在土柱中。当实验体系中含有镉时，生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在土柱中的迁移能力降低。具体原因为生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒会吸附溶液中的镉，使得其表面的负电荷减少，与土壤介质之间的最大势能降低，迁移能力变弱。同时，两点动力学模型能够很好的拟合不同实验条件下生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒的穿透曲线 ($R^2 > 0.900$)。此外，生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒团聚效应和表面电荷异质性效应对其在水稻土和红土柱

中滞留发挥作用，进而影响其迁移行为。而阻塞效应和次级势阱效应对本实验中生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在水稻土和红土柱中的滞留未起作用。本章实验为生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒在重金属污染土壤的修复过程中的迁移机制提供一定的数据依据以及模型指导。

第四章 生物炭颗粒对镉在土壤介质中迁移行为的影响

4.1 引言

根据上述实验结果,纳米铁复合生物炭可以一定程度上缓解纳米铁在环境过程中,如修复重金属镉过程,易发生团聚的现象,同时也能显著提升对重金属镉的修复性能。但是纳米铁复合生物炭施入土壤后,在地表径流、雨水冲刷、灌溉过程中,可能携带吸附的重金属镉,以纳米级的胶体颗粒物形式,在土壤中向下迁移,随后进入地下水系统,进而可能对人类健康和生活环境产生危害。生物炭以及铁复合生物炭对于重金属的吸附能力远大于土壤介质,故其会显著地影响重金属的迁移。关于纳米铁复合生物炭这种复合材料在土壤中的协同重金属镉迁移行为的机制还不明确。

为了研究生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒对镉在土壤介质中的迁移行为与滞留机制,结合上一章节的生物炭颗粒及铁复合生物炭颗粒在土壤介质中的迁移实验结果,本章节通过柱淋溶迁移实验,进一步确定镉在单独迁移和协同生物炭颗粒、协同铁复合生物炭颗粒迁移时的穿透曲线,确定单独迁移和协同迁移过程中镉在出流液、生物炭颗粒、土壤介质的分配情况,研究其迁移行为与作用机制。

4.2 材料与方法

4.2.1 材料与试剂

生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒:木屑和秸秆在 500℃条件下制得的生物炭颗粒(WC 和 WS);掺杂 1%氧化铁木屑和秸秆在 500℃条件下制得的纳米铁复合生物炭颗粒(WC@Fe 和 WS@Fe)。

KCl 为优级纯,购于阿拉丁试剂有限公司;Cd(NO₃)₂·4H₂O、H₂SO₄、30%H₂O₂均为分析纯,HNO₃为优级纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

4.2.2 仪器与设备

蠕动泵:兰格恒流泵有限公司, BT100-2J

预热平台:深圳市创美威电子科技有限公司, CM298

电子天平:德国 Sartorius 科学仪器有限公司, SQP

玻璃高压层析柱:上海沪西分析仪器厂有限公司, 内径 1.2 cm、长 8 cm

原子吸收分光光度计:德国耶拿分析仪器股份公司, ControAA

四通道自动部分收集器:上海沪西分析仪器厂有限公司, EBS-20

4.2.3 生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭颗粒对镉的吸附试验

以 50 mL 离心管作为反应器,在室温条件下进行 WC、WS、WC@Fe 和 WS@Fe 对镉的吸附实验。在每个离心管中加入 4 mg 生物炭颗粒,以及 20 mL 一定浓度的镉溶液(0.5、1.0、2.5、5、10、20、35、50、75、100、150、180 mg/L,其中背景电解质 KCl 的浓度均为 1 mM)。将离心管在旋转培养器上旋转 18 h 以达到吸附平衡,然后在 4000 r min⁻¹转速下用离心机将其离心 2 min,使用 0.45 μm 水相针式滤器过滤以达到固液分离。使用原子吸收分光光度计测定分离液中的镉浓度,绘制生物炭颗粒及铁复合生物炭颗粒对重金属镉的等温吸附曲线。

4.2.4 土壤介质对镉的吸附试验

以 50 mL 离心管作为反应器, 在室温条件下进行红土和水稻土对镉的吸附实验。在每个离心管中加入 0.1 g 研细的土壤介质粉末, 其它操作同上, 绘制红土和水稻土对重金属镉的等温吸附曲线。

4.2.5 土柱的装填与饱和

同上一章 4.2.3

4.2.6 重金属镉在土柱中的迁移实验

(1) 单独镉迁移实验

用蠕动泵向已经饱和好的水稻土和红土柱中自下而上注入 30 个 PV 的 10 mg L^{-1} 镉溶液 (背景电解质为 1 mM KCl), 用自动部分收集器收集出流液于 10 mL 玻璃试管中, 每 40 min 收集一次。

(2) 生物炭颗粒协同镉迁移实验

用蠕动泵向已经饱和好的水稻土和红土柱中自下而上注入 30 个 PV 的生物炭颗粒和镉混合溶液 (生物炭颗粒浓度 200 mg L^{-1} , 镉浓度 10 mg L^{-1} , 背景电解质为 1 mM KCl , 泵入前预混合 18 h, 再预先超声 30 min), 用自动部分收集器收集出流液于 10 mL 玻璃试管中, 每 40 min 收集一次。

(3) 生物炭颗粒协同镉滞留实验

协同迁移实验结果后, 将土柱冷冻干燥, 并将其分为八段, 每段长度 1 cm, 自下而上分别将每段的土壤转移至玻璃瓶中。

4.2.7 样品测试与表征

(1) 单独镉迁移实验

使用原子吸收分光光度计测定镉浓度, 绘制出流液中镉的穿透曲线。

(2) 生物炭颗粒协同镉迁移实验

入流液取 1 mL、出流液取 2.5 mL 至容量瓶中, 定容至 25 mL, 用紫外分光光度法在 234 nm 波长处测定生物炭颗粒的浓度, 绘制出流液中生物炭颗粒的穿透曲线。

入流液和出流液取 3 mL 用 $0.45 \mu\text{m}$ 水相针式滤器过滤, 使用原子吸收分光光度计测定镉浓度, 绘制出流过滤液中镉的穿透曲线。

入流液和出流液取 2 mL 进行消解, 使用原子吸收分光光度计测定镉浓度, 绘制出流消解液中镉的穿透曲线。

其中, 入流液和出流液的消解方法如下: 取 2 mL 至 25 mL 烧杯中, 在预热平台上于 300°C 加热 5 min, 将液体蒸干。加入 1 mL H_2SO_4 , 再于 300°C 加热 20 min。加入 10 滴 H_2O_2 , 于 300°C 加热 5 min, 最后用去离子水定容至 5 mL。

(3) 生物炭颗粒协同镉滞留实验

取 0.5g 土壤样品进行消解, 使用原子吸收分光光度计测定镉浓度, 绘制镉在土柱中的滞留曲线。

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同原材料对生物炭以及铁复合生物炭对镉的吸附镉的影响

生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒对镉的等温吸附试验结果如图 4-1。可以看到 WC@Fe 和 WS@Fe 对镉的吸附强于 WC 和 WS, 秸秆生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒对于镉的吸附强于木屑生物炭。这可能是由于秸秆生物炭具有更强的碱性, 铁复合生物炭的吸附能力远强于原始生物炭, 铁复合后的最大吸附量出现上升, 由 3.08 至 47.1 到 22.6 至 52.1 mg g^{-1} 。这是由于复合铁后, 生物炭表面的官能团出现了明显的增加, 从而更多的镉可以通过沉淀形式被固定^[75]。

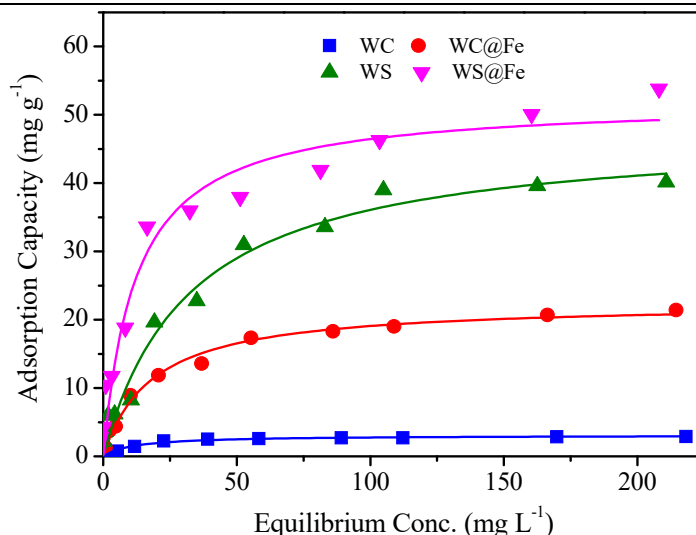


图 4-1 生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒对镉的吸附等温曲线

4.3.2 不同类型土壤介质对吸附镉的影响

水稻土和红土两种介质对镉的等温吸附试验结果如图 4-2。可以看到，水稻土对镉的吸附远远强于红土对镉的吸附能力。这可能与红土偏酸性，自身镉含量相对较高，且其铁和铝含量较低，对镉的沉淀作用弱，因而对镉吸附能力不高有关。

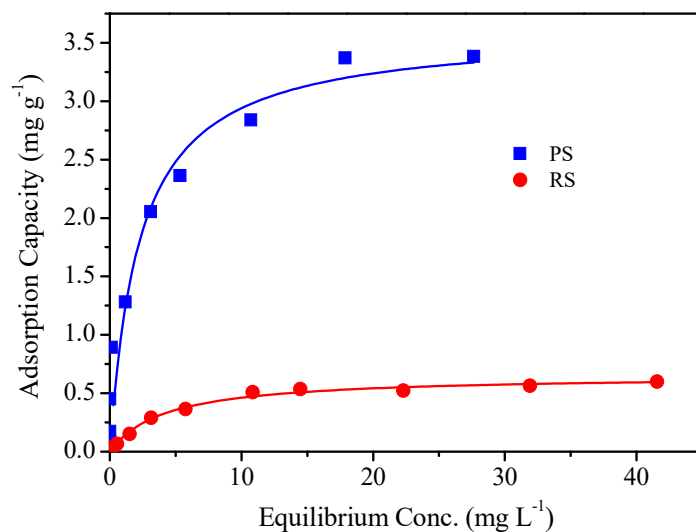


图 4-2 水稻土和红土对镉的吸附等温曲线

Langmuir 方程对于生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒 (R^2 在 0.959 至 0.990 之间) 和土壤介质 (R^2 分别为水稻土 0.870, 红土 0.989) 对镉的等温吸附过程可以实现较好的参数拟合, 具体参数如表 3-2。结果表明, 纳米铁复合生物炭颗粒对镉的吸附能力都强于生物炭颗粒。水稻土对镉的最大吸附量为 3.60 mg g^{-1} , 是红土对镉的最大吸附量的近 60 倍。吸附达到平衡后, WS500@Fe 对镉的最大吸附量可达到 52.1 mg g^{-1} , 较原始生物炭 WS 对镉的最大吸附量 47.7 mg g^{-1} 提高了 10% 左右, 而 WC@Fe 较 WC 对镉的最大吸附量提高了 7.5 倍, 为 22.6 mg g^{-1} 。生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒对镉的吸附能力要强于土壤介质对镉的吸附能力 (2 至 3 个数量级), 这为生物炭颗粒携带污染物在多孔介质中迁移提供了有利条件。

表 4-1 由 Langmuir 方程推导出的生物炭颗粒和土壤介质对镉的吸附等温式拟合参数

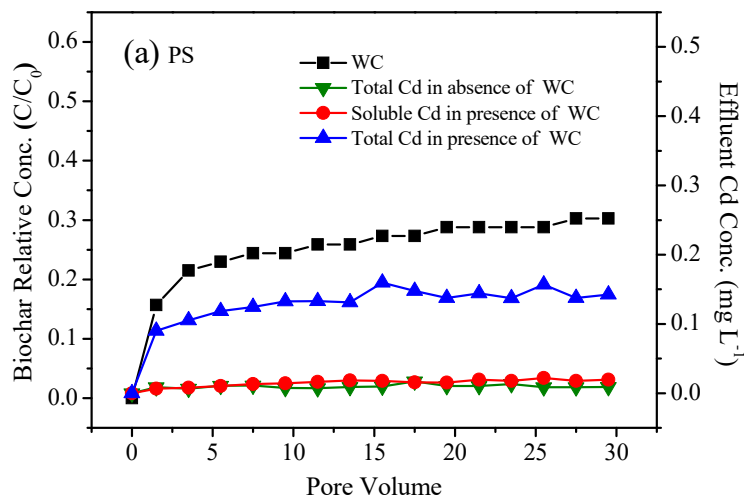
	K (L mg ⁻¹)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²
WC500	0.0855	3.08	0.985
WC500@Fe	0.0547	22.6	0.990
WS500	0.0310	47.7	0.977
WS500@Fe	0.08185	52.1	0.959
PS	0.443	3.60	0.870
RS	0.239	0.655	0.989

4.3.3 生物炭颗粒对镉在土壤介质中的迁移实验

镉和不同类型生物炭颗粒在不同土壤中的穿透曲线如图 4-3 和 4-4，即镉和生物炭颗粒和协同迁移过程中，出流液中镉的浓度和生物炭颗粒出流比随孔隙体积 PV 的变化规律。如图 4-3，WC 在水稻土和红土中均在 1.5 PV 时穿透土壤柱。WC 在水稻土和红土柱中的质量回收率分别为 25.1%和 32.6%（表 4-2），说明 WC 在红土中的穿透能力强于水稻土。主要由于水稻土中铁铝氧化的含量高于红土，带负电荷的生物炭颗粒在迁移过程中更容易在其中发生滞留，具体的滞留机制见第三章。

对于镉的迁移行为，在没有 WC 存在的条件下，镉单独在水稻土和红土中迁移，出流液中基本检测不到镉的浓度，其浓度仅为入流液中镉浓度的 0.1%左右。说明镉完全被土壤介质吸附，滞留在土柱中。当 WC 和镉在水稻土和红土中协同迁移时，出流液中总镉的浓度随着泵入土柱中的溶液体积的增加而增加，最终水稻土和红土柱出流液中总镉的浓度分别达到 0.143 mg L⁻¹ 和 0.222 mg L⁻¹。可以发现，出流液中总镉的浓度随着 WC 浓度的增加而增加。出流液中溶解态镉的浓度非常低，基本和单独镉迁移一致。说明镉在土柱中主要以 WC 结合态镉形式发生迁移。方婧等同样发现在 TiO₂ 纳米颗粒和铜协同迁移时，TiO₂ 纳米颗粒结合态铜是铜在灰褐土中发生迁移的主要形态^[79]。因此，当 WC 用于镉污染土壤修复时，部分微纳米颗粒可能会作为镉的载体，与之协同迁移至地下水中，造成进一步污染。

比较图 4-3 (a) 和 (b) 可以发现，总镉在红土柱中的迁移能力强于在水稻土中的迁移能力。主要是由于 WC 在红土中的迁移能力强于在水稻土中的迁移，而 WC 结合态镉是镉在土柱中的主要迁移形式，因此更多的镉吸附在 WC 上，并随之穿透土壤柱。



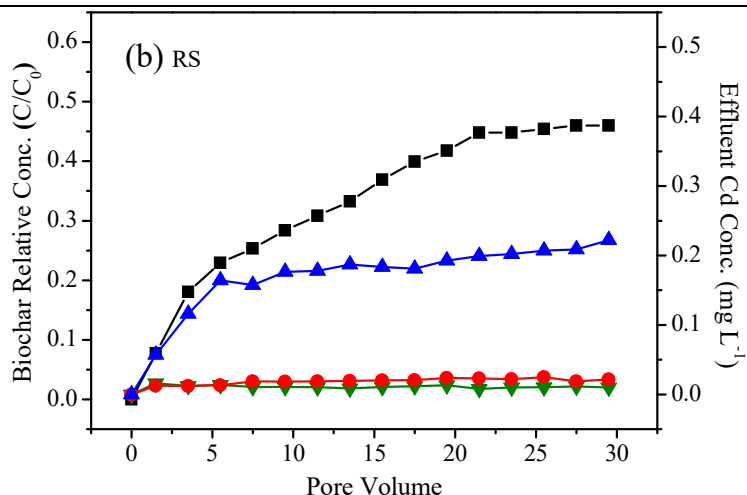


图 4-3 镉和 WC 在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的穿透曲线

表 4-2 入流液和出流液中镉的存在形态百分比和出流液中生物炭颗粒的质量回收率

Exp No	Biochar	Porous media	Influent (%)		Effluent (%)			Retained (%)
			Biochar-Cd	Soluble Cd	Biochar	Biochar-Cd	Soluble Cd	Retained Cd
CK1	-	PS	-	100	-	-	0.10	106
CK2	-	RS	-	100	-	-	0.11	99.1
1	WC	PS	5.00 ± 0.0	95.0	25.1	1.13	0.15	98.1
2	WC	RS	5.00 ± 0.0	95.0	32.6	1.50	0.18	97.0
3	WS	PS	10.3 ± 0.85	89.7	29.1	2.75	0.22	96.5
4	WS	RS	10.3 ± 0.85	89.7	41.1	3.87	0.20	93.9
5	WC@Fe	PS	12.6 ± 0.0	87.4	22.4	2.20	0.51	95.2
6	WC@Fe	RS	12.6 ± 0.0	87.4	28.7	3.92	0.56	94.0
7	WS@Fe	PS	26.5 ± 1.8	73.5	25.7	5.92	0.60	90.3
8	WS@Fe	RS	26.5 ± 1.8	73.5	35.7	9.85	0.65	83.5

同样,当 WS 和镉在水稻土和红土中协同迁移时,出流液中总镉的浓度随着 WS 浓度的增加而增加。水稻土和红土柱出流液中总镉的浓度大约是单独镉迁移时的 30 倍和 40 倍。溶解态镉的浓度较低,与单独镉迁移相当。说明出流液中镉的存在形态也以 WS 结合态镉为主。因此 WS 也可能成为镉进一步迁移至地下水的载体。此外,红土柱出流液中总镉的浓度大于水稻土柱处理液中镉的浓度。由于 WS 在红土柱的迁移能力(质量回收率 41.1%)强于其在水稻土柱中的迁移能力(质量回收率 29.1%)。

比较 WC 和 WS 对镉在相同土壤柱中迁移行为的影响,发现 WS 对镉迁移能力的促进作用强于 WC(图 4-3 (a) 和图 4-4 (a),图 4-3 (b) 和图 4-4 (b))。主要有两个原因:首先,WS 对镉的吸附能力强于 WC(图 4-1)。如表 4-2,入流液中 WC 结合态镉的浓度约为 0.5 mg L^{-1} ,约占总浓度的 5.0%。而 WS 结合态镉的浓度约占 10%,说明更多的镉吸附在 WS 上,并随着协同迁移;此外,WS 在土壤中的迁移能力强于 WC。如水稻土和红土柱出流液中,WS 的质量回收率分别为 29.1%和 41.1%,而 WC 的质量回收率分别只有 25.1%和 32.6%。因此 WS 对镉的迁移能力强于 WC。另一方面说明 WS 用于镉污染土壤修复后,对环境产生的潜在风险较 WC 大。

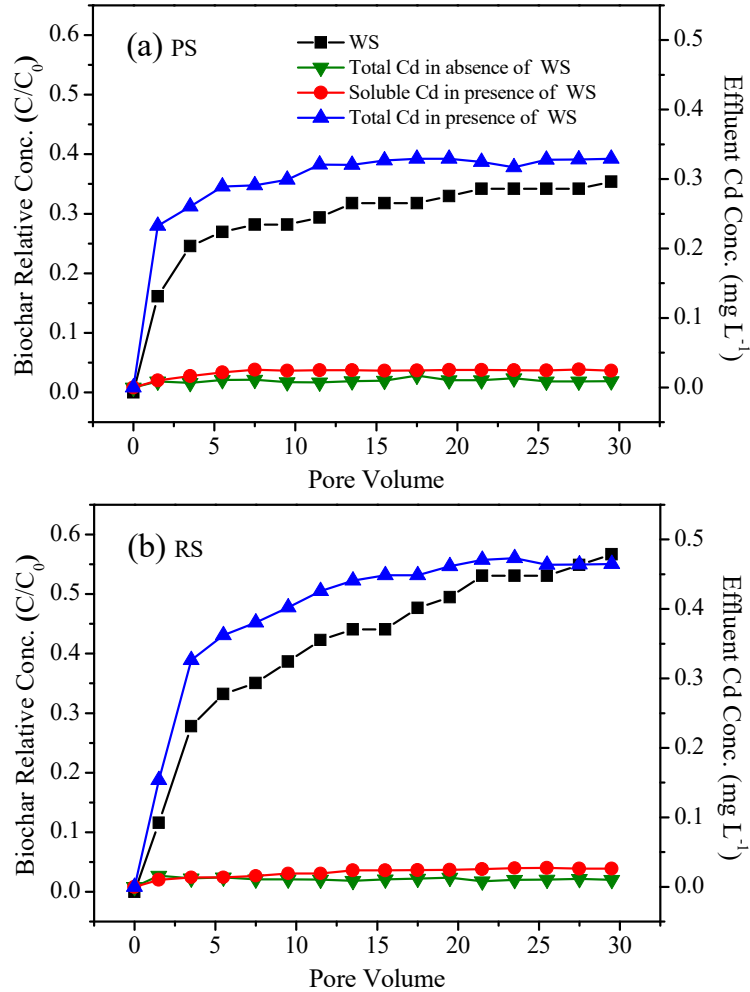


图 4-4 镉和 WS 在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的穿透曲线

4.3.4 纳米铁复合生物炭颗粒对镉在土壤介质中的迁移实验

不同类型纳米铁复合生物炭颗粒协同镉在不同土壤介质中的穿透曲线如图 4-5 和 4-6。如图所示,出流液中总镉的穿透曲线形状和纳米铁复合生物炭颗粒的穿透曲线相似,即纳米铁复合生物炭颗粒可能协同镉在土壤介质中发生迁移。比较图 4-5 (a) 和 (b),水稻土柱出流液中 WC@Fe 的质量回收率为 22.4%,而在红土柱出流液中的质量回收率为 28.7% (表 4-2),因此 WC@Fe 在红土柱中对镉的迁移能力(3.92%)的影响作用强于在水稻土中(2.20%)。同样对于 WS@Fe 也有相同的作用规律 (图 4-6)。

比较图 4-5 和 4-6,相同实验条件下,WS@Fe 对总镉在土壤中迁移的协同作用强于 WC@Fe。主要是由于 WS@Fe 对镉的吸附能力强于 WC@Fe (图 4-1),入流液中 WS@Fe 结合态镉的浓度约占总浓度的 26.5% (表 4-2),高于 WC@Fe 结合态镉的浓度 (12.6%) 的 2 倍;并且相同实验条件下,WS@Fe 在土壤中的穿透能力强于 WC@Fe。对于水稻土柱,WS@Fe 的迁移能力较 WC@Fe 的迁移能力增加了 14.7%;而对于红土柱,增加量达到 24.4%。

如图 4-5 和 4-6,出流液中少部分镉以可溶态形式穿透土壤柱。而生物炭颗粒协同镉迁移过程中,出流液中可溶态镉的浓度极低。主要是由于纳米铁复合生物炭颗粒含有铁氧化物 (如 Fe_3O_4 、 FeO) 表面带正电荷,与土壤表面带正电荷铁铝氧化物产生斥力作用,扰动土壤可溶性有机碳的释放。文献报道土壤中可溶性的有机碳可能会通过对重金属产生强烈的络合作用,形成稳定的可溶性有机碳-重金属复合体,进而以可溶性有机碳-重金属复合体形式协同重金属发生迁移^[80]。因此出流液中有少部分镉以可溶性有机碳结合态镉的形式发生迁移。

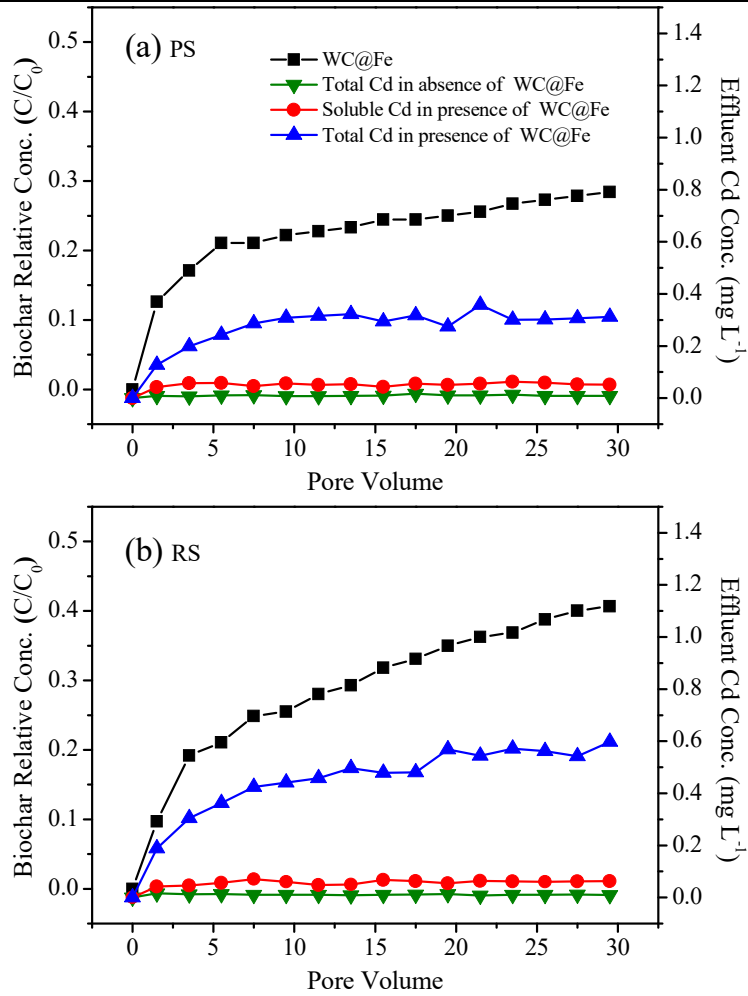
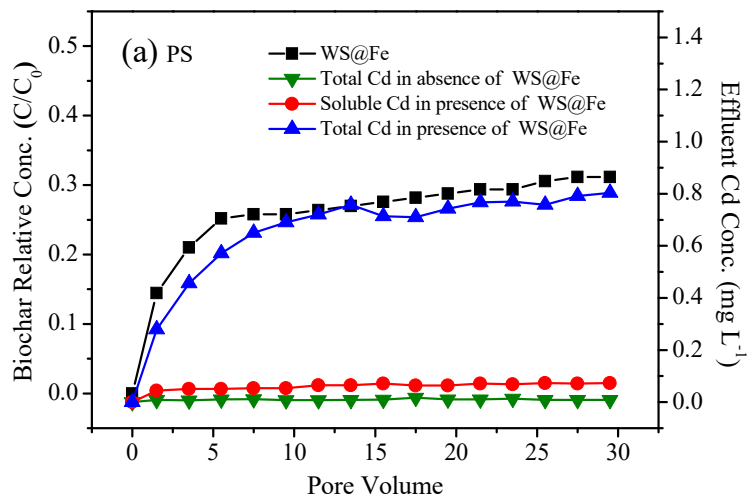


图 4-5 镉和 WC@Fe 在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的穿透曲线



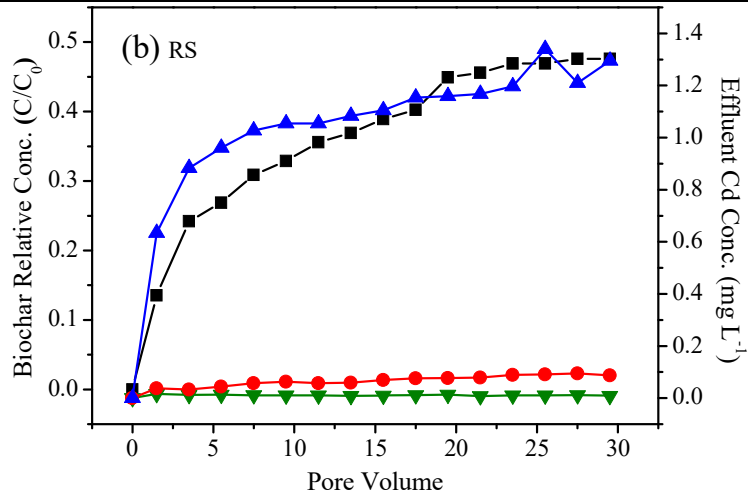


图 4-6 镉和 WS@Fe 在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的穿透曲线

此外, 纳米铁复合生物炭颗粒对镉在土壤中的协同迁移能力强于生物炭对镉在土壤中协同迁移能力。如在水稻土和红土柱中, WS@Fe 对镉的协同能力分别为 5.92% 和 9.85%, WS 对镉的协同能力仅分别为 2.75% 和 3.87%。由于出流液中总镉的存在形态主要是生物炭结合态镉, 因此认为生物炭自身的迁移能力是影响镉迁移的重要影响因素。由表 4-2, WS@Fe 在水稻土和红土柱中的迁移能力 (分别为 25.7% 和 35.7%) 均小于 WS 在水稻土 (29.1%) 和红土 (41.1%) 柱中的迁移能力。但是由于 WS@Fe 对于镉的吸附能力强于 WS (图 4-1), 入流液中 WS@Fe 结合态镉约占 26.5%, 高于 WS 结合态镉浓度 (10.3%) 2 倍多, 得到出流液中总镉的浓度较高。说明纳米铁复合生物炭颗粒虽然能够有效的固定土壤中的重金属, 但是应该注意到其产生的潜在风险。

4.3.5 生物炭颗粒对镉在土壤中的滞留实验

生物炭颗粒对镉在水稻土和红土中的滞留曲线如图 4-7 和图 4-8。当没有生物炭颗粒存在的条件下, 镉在水稻土和红土中滞留量较大, 滞留的质量回收率为 99.1% 和 106%, 这一结果与迁移规律一致。比较镉在水稻土和红土中滞留曲线发现, 对于水稻土柱, 镉基本滞留在入口处 (0-1 cm), 大约占总滞留量的 91.7%, 随着土柱深度的增加, 镉的滞留量急剧降低, 最终基本为 0。而在红土柱入口处的滞留量仅为总滞留量的 60.9%, 随着土柱深度的增加, 镉的滞留量缓慢降低。主要是由于水稻土中含有较高的铁铝氧化物对镉的吸附能力较高 (图 4-2), 镉泵入水稻土柱后很快被水稻土吸附。当有生物炭颗粒存在时, 镉在土柱中的滞留量降低, 如没有生物炭存在时, 镉约 100% 滞留在土柱中, 当有生物炭存在时, 镉在土柱中的滞留量降低至 80%-98% (表 4-2)。木屑生物炭颗粒对镉的滞留能力 (97.0%) 强于秸秆生物炭颗粒 (93.9%)。并且镉在水稻土 (96.5%) 中的滞留量高于红土 (93.9%)。由于纳米铁复合生物炭颗粒对镉的吸附能力较强 (图 4-1), 协同镉的能力较强 (图 4-5 和图 4-6), 因此镉在土柱中的滞留量减少。如当 WS 存在时, 镉在土柱中的滞留量为 93.9%, 而 WS@Fe 存在时, 镉的滞留量降低至 83.5%, 说明纳米铁复合生物炭颗粒更容易携带镉在土壤中发生迁移。

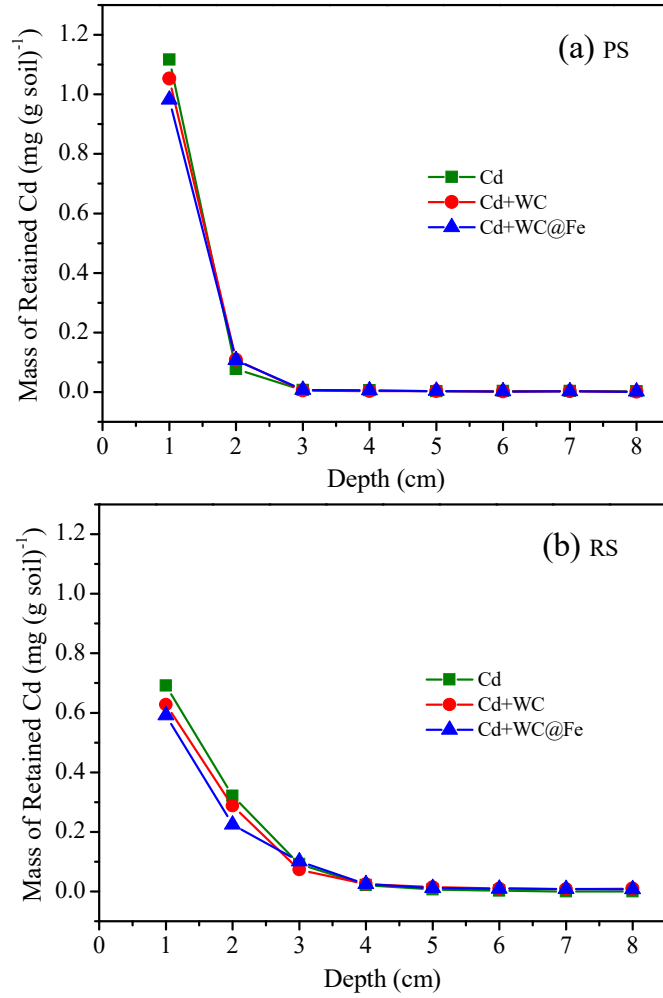
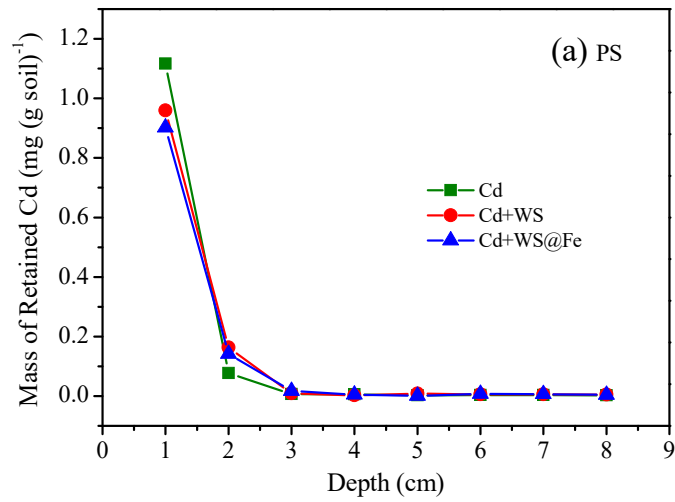


图 4-7 镉在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的滞留曲线



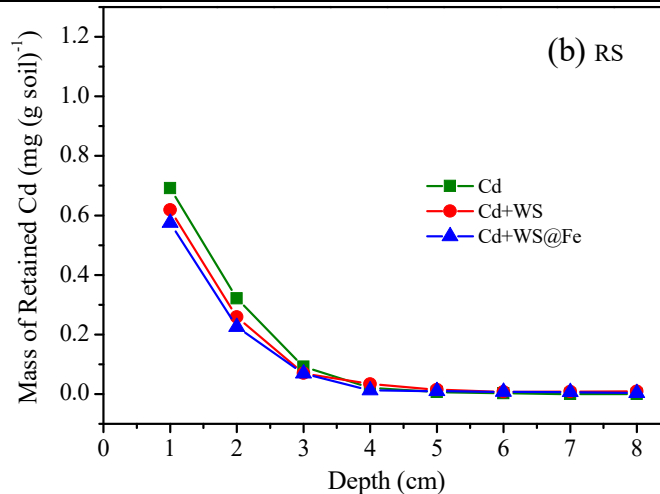


图 4-8 镉在水稻土 (a) 和红土 (b) 中的滞留曲线

4.3.6 生物炭颗粒对镉协同迁移机制

为了进一步研究生物炭颗粒协同镉的迁移行为与作用机制,对出流液中纳米铁复合生物炭颗粒进行 SEM-EDS 表征(图 4-9),发现纳米铁复合生物炭颗粒表面有镉元素存在,说明纳米铁复合生物炭颗粒协同镉在土柱中发生迁移。此外,分析出流液中生物炭纳米颗粒以及纳米铁复合生物炭浓度与总镉浓度的线性相关关系(图 4-10 和 4-11)。可以发现,出流液中生物炭纳米颗粒以及纳米铁复合生物炭浓度与总镉浓度具有较好的相关性。对于生物炭颗粒协同镉迁移实验,相关系数分别为:0.934(WC 协同镉在水稻土中迁移)、0.888(WC 协同镉在红土中迁移)、0.928(WS 协同镉在水稻土中迁移)、0.931(WS 协同镉在红土中迁移)。对于纳米铁复合生物炭颗粒协同镉迁移实验,相关系数分别为:0.882(WC@Fe 协同镉在水稻土中迁移)、0.960(WC@Fe 协同镉在红土中迁移)、0.961(WS@Fe 协同镉在水稻土中迁移)、0.900(WS@Fe 协同镉在红土中迁移)。出流液中生物炭颗粒及纳米铁复合生物炭浓度与总镉浓度较好的相关性表明生物炭结合态镉是镉在土壤中迁移的主要形态。因此,生物炭可以作为镉的载体,并协同镉在土壤中迁移。相关文献也有关于胶体作为污染物载体,并且协同污染物迁移的报道^[81, 82]。

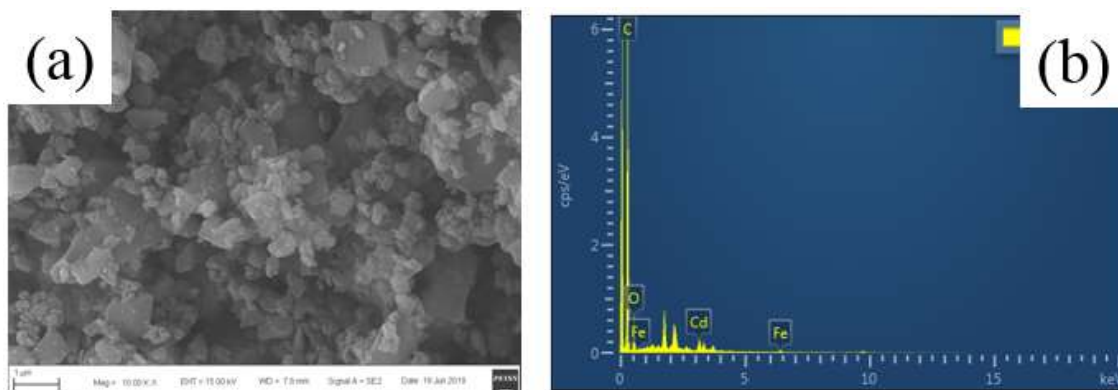


图 4-9 出流液中纳米铁复合秸秆生物炭颗粒 SEM-EDS 图

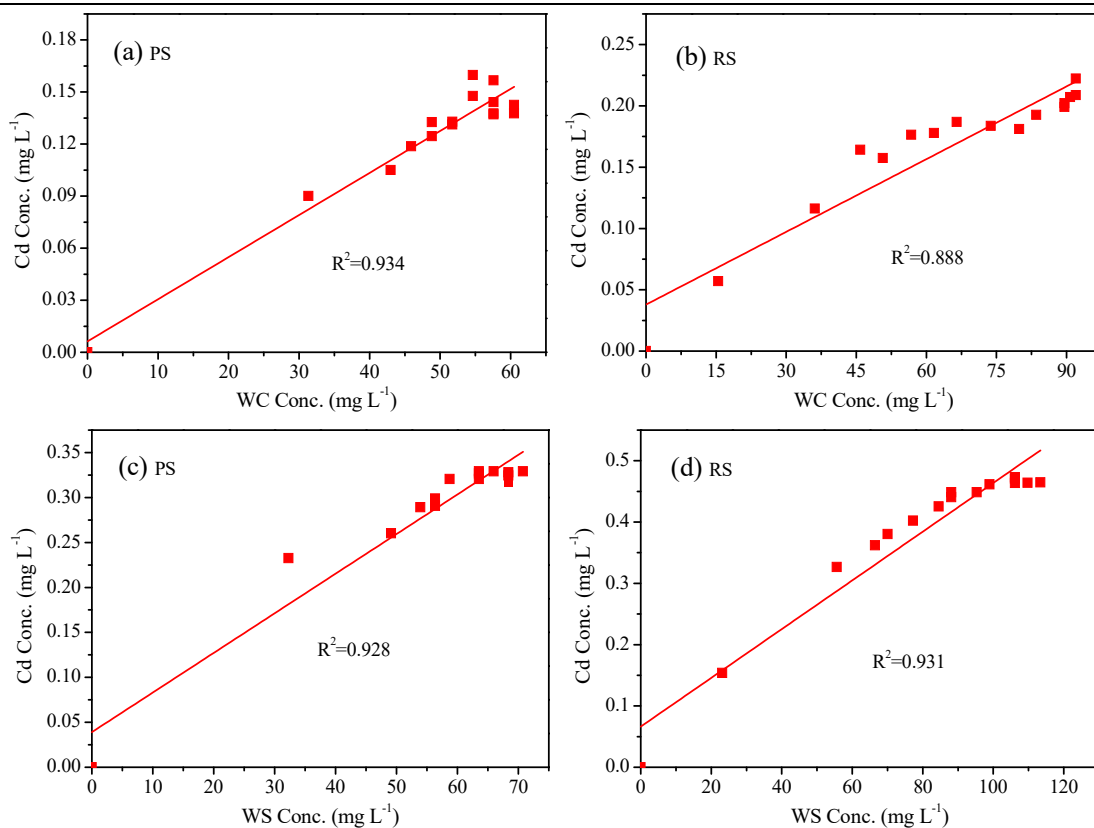


图 4-10 出流液中生物炭颗粒浓度与总镉的线性关系

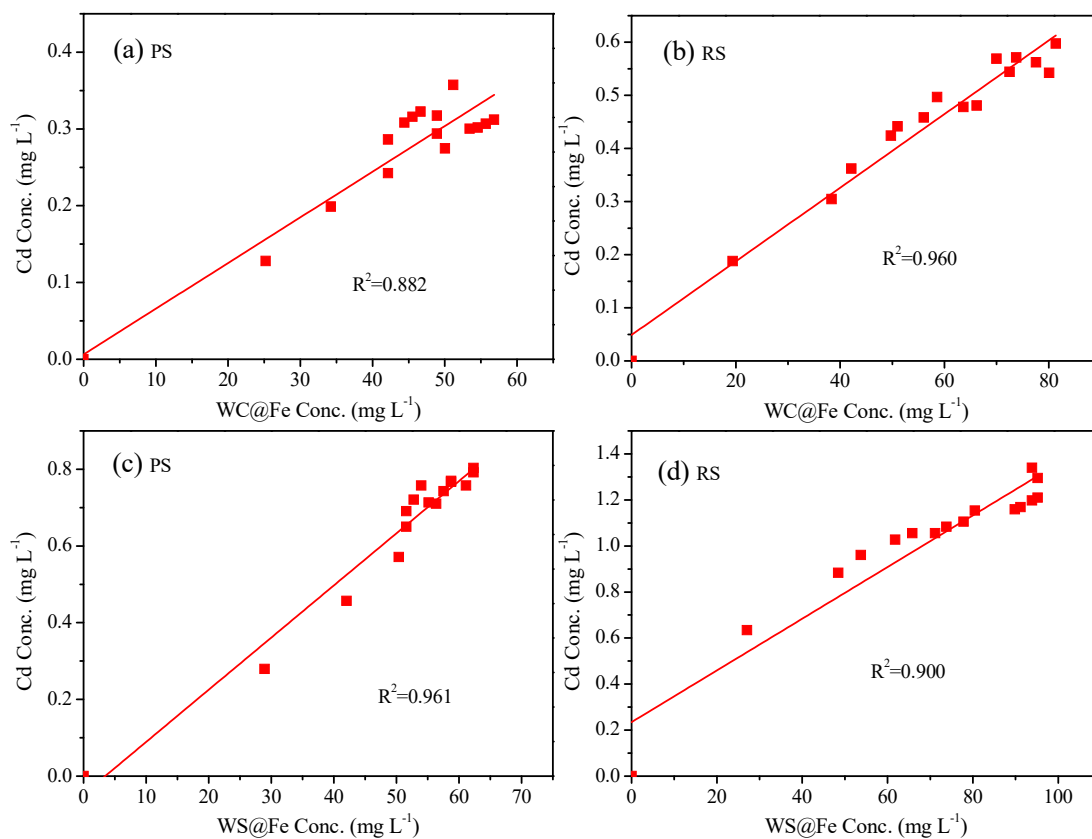


图 4-11 出流液中纳米铁复合生物炭颗粒浓度与总镉的线性关系

4.4 本章小结

本章实验结果表明,生物炭颗粒能够作为载体,协同镉发生迁移。生物炭颗粒对镉在红土中的协同作用强于在水稻土中,主要是由于生物炭颗粒在红土中的迁移能力强于在水稻土中的迁移。所以不同的土壤特性会影响颗粒物的迁移能力,从而影响协同污染物的能力,因此后期的实验应该着重在真实的土壤,取代简单的石英砂体系。由于 WS 对镉的吸附能力强于 WC,因此 WS 对镉的协同迁移能力强于 WC。当纳米铁复合生物炭后,其对镉的迁移能力明显增强,主要是由于纳米铁复合生物炭对镉的吸附能力较强。因此后期在应用纳米铁复合生物炭修复镉污染土壤时,关注其高的固定效果的同时,应该考虑到其进一步协同污染物迁移的风险。

第五章 结论与展望

5.1 研究结论

本论文选取了两种典型的生物质原材料,即木屑和秸秆,通过预混合氧化铁,利用生物质的还原能力,在 500°C 温度下热解制备纳米铁复合生物炭。通过扫描电子显微镜-能谱分析、X 射线衍射、红外光谱等分析方法,研究纳米铁复合生物炭的结构性质;通过等温吸附实验,确定生物炭、纳米铁复合生物炭和土壤介质对于镉的吸附能力;通过柱淋溶实验,分别研究在水稻土和红土介质中,生物炭和纳米铁复合生物炭单独迁移和协同镉迁移的穿透曲线与滞留机制,以及生物炭和纳米铁复合生物炭对镉在土壤中迁移行为的影响,并通过两点动力学对不同实验条件下生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒的穿透曲线进行拟合。主要研究结果如下:

(1) 制备的纳米铁复合生物炭,通过 SEM-EDS、XRD、FTIR 等分析发现生物炭呈片层结构,纳米铁呈点状分散分布在片层间。纳米铁的主要存在形态为 Fe_3O_4 。

(2) 原始生物炭中含有 SiO_2 、 CaCO_3 等矿物,秸秆生物炭由于秸秆中 K 元素含量高而还含有大量的 KCl,且含有大量的碳氧结构,铁复合的生物炭存在一定的羧基,含氧官能团为镉的固定提供了吸附位点,因此秸秆生物炭对镉的吸附强于木屑生物炭,铁复合生物炭对镉的吸附强于原始生物炭。所采用的土壤介质存在较大的性质差异,红土 pH 值为 5.05。水稻土 pH 值为 7.58,含有更多的铁铝氧化物,因此水稻土对镉的吸附能力较红土更强。

(3) 柱淋溶实验中,发现生物炭颗粒浓度和铁复合生物炭颗粒浓度都随着泵入溶液的增加而增加,且由于表面电位更负,与土壤颗粒间斥力更强,秸秆生物炭和铁复合秸秆生物炭在土柱中的迁移强于木屑生物炭和铁复合木屑生物炭;由于带有更多带正电荷的铁、铝氧化物,与生物炭及铁复合生物炭表面带有的负电荷发生静电吸附作用,水稻土对其滞留能力强。当实验条件含镉时,生物炭和铁复合生物炭由于吸附镉使得表面负电荷减少,与土壤介质间最大势能降低,而迁移能力降低。所有实验条件下出流液中生物炭颗粒的水力学半径均小于入流液中生物炭颗粒的水力学半径,出流液中生物炭颗粒和纳米铁复合生物炭颗粒的 Zeta 电位均低于入流液中生物炭颗粒的 Zeta 电位(负电荷减少),所以滞留机制主要是颗粒的团聚效应和表面电荷异质性效应。

(4) 两点动力学模型能够很好地对不同实验体系中的颗粒穿透曲线进行拟合, R^2 基本上都大于 0.950。

(5) 柱淋溶实验还表明,生物炭颗粒作为载体协同镉在土壤中发生了迁移。在没有生物炭颗粒或铁复合生物炭颗粒时,镉几乎完全被土壤介质吸附,滞留在土柱中。生物炭颗粒对镉在红土中的协同迁移作用强于在水稻土中,秸秆生物炭对镉的协同迁移能力强于木屑生物炭,铁复合增强了生物炭协同镉迁移的能力。出流液中的生物炭颗粒浓度与铁复合生物炭颗粒浓度基本与总镉浓度呈线性关系,不同生物炭颗粒在不同土壤介质中的迁移能力和对镉的吸附能力,以及土壤介质对镉的吸附能力,共同影响着生物炭和纳米铁复合生物炭协同镉在土壤介质中的迁移行为。

5.2 主要创新点和研究特色

通过吸附热力学和柱淋溶实验,结合胶体过滤理论和两点动力学模型,揭示了生物炭颗

粒及纳米铁复合生物炭颗粒在土壤介质中的迁移规律和滞留机制;并进一步阐明了协同重金属镉在土壤介质中迁移的作用机制。

5.3 展望

(1) 考虑原料、制备温度、改性方式等其他因素,综合确定用于环境中土壤重金属镉污染的最佳纳米铁复合生物炭制备方法。

(2) 不同性质的土壤会影响生物炭和镉的迁移能力,可选取更多种类的土壤,以更好地预测颗粒物在环境中的运移行为。

(3) 每一种模型对穿透曲线的拟合都存在优劣性,采用两点动力学模型对生物炭颗粒和铁复合生物炭颗粒在土柱中穿透曲线进行数值拟合,效果较好,但仍可尝试其他模型进行多次拟合修正,以更全面地预测颗粒物在环境中的归趋。

参考文献

- [1]. 郭亚平,胡曰利, 土壤-植物系统中重金属污染及植物修复技术[J]. 中南林学院学报, 2005, (02), p 59-62.
- [2]. 环境保护部,国土资源部, 全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014.
- [3]. 李婧,周艳文,陈森等, 我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J]. 安徽农学通报, 2015, (24), p 104-107.
- [4]. 曾咏梅,毛昆明,李永梅, 土壤中镉污染的危害及其防治对策[J]. 云南农业大学学报, 2005, (03), p 360-365.
- [5]. Hedda, S.,L., G. D.,Aloys, H., Whole plant aspects of heavy metal induced changes in CO₂ uptake and water relations of spruce (*Picea abies*) seedlings[J]. *Physiologia Plantarum*, 1987, 69 (2), p 265-270.
- [6]. 蒋汉明,李书启,韩希凤等, 镉对植物生长的影响及植物耐镉机理研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2012, (05), p 1-6.
- [7]. 李鸣, 非镉米型镉污染对人群健康影响评估[D]. 硕士, 遵义医学院 2014.
- [8]. Kelly, J. M.,Parker, G. R.,Mc Fee, W. W., Heavy Metal Accumulation and Growth of Seedlings of Five Forest Species as Influenced by Soil Cadmium Level[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1979, 8 (3), p 361-364.
- [9]. 孙磊, 淋洗法和稳定化法修复镉污染土壤[D]. 硕士, 华东师范大学 2015.
- [10]. 孙朋成,黄占斌,唐可等, 土壤重金属污染治理的化学固化研究进展[J]. 环境工程, 2014, (01), p 158-161.
- [11]. Adriano, D. C., Trace Elements in Terrestrial Environments[J]. *Quarterly Review of Biology*, 2001, 32 (1), p 374.
- [12]. 吴燕玉,陈涛,孔庆新等, 张士灌区镉污染及其改良途径[J]. 环境科学学报, 1984, (03), p 275-283.
- [13]. 陈学诚,李生志,董文庚等, 江西省大余污灌田中镉的形态分布及治理研究[J]. 河北轻化工学院学报, 1989, (Z1), p 67-72.
- [14]. 罗希,林莉,李青云等, 镉污染稻田土壤土柱淋洗修复研究[J]. 长江科学院院报, 2017, (06), p 24-28+34.
- [15]. 彭良梅, 电动法及其增强技术修复镉污染土壤的试验研究[D]. 硕士, 成都理工大学 2013.
- [16]. 杨秀敏,胡桂娟, 凹凸棒石修复镉污染的土壤[J]. 黑龙江科技学院学报, 2004, (02), p 80-82.
- [17]. 乔云蕾, 几种植物对土壤重金属镉、铬污染的修复潜力研究[D]. 硕士, 浙江师范大学 2016.
- [18]. 张燕, 试论农业生态修复技术在农田土壤重金属污染中的应用[J]. 环境与可持续发展, 2015, (05), p 136-137.
- [19]. 唐欢, 纳米零价铁对水中 As(III)和 Cd(II)的吸附特性研究[D]. 硕士, 哈尔滨工业大学 2014.
- [20]. O'Carroll, D.,Sleep, B.,Krol, M., et al., Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for

- contaminated site remediation[J]. *Advances in Water Resources*, 2013, p 104-122.
- [21]. Tosco, T., Petrangeli Papini, M., Cruz Viggi, C., et al., Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, p 10-21.
- [22]. W., G. R., F., O. H. S., Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero - Valent Iron[J]. *Groundwater*, 1994, 32 (6), p 958-967.
- [23]. Lehmann, J., Joseph, S., Biochar for environmental management: science, technology and implementation[M]. Routledge: 2015.
- [24]. Hammes, K., Schmidt, M. W., Changes of biochar in soil[J]. *Biochar for environmental management: Science and technology*, 2009, p 169-182.
- [25]. Li, F., Cao, X., Zhao, L., et al., Short-term effects of raw rice straw and its derived biochar on greenhouse gas emission in five typical soils in China[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, Oct 1, 2013, 59 (5), p 800-811.
- [26]. 续晓云, 曹心德, 于宏然, 稻壳和牛粪基生物炭对水中重金属 Pb、Cu、Zn、Cd 的吸附研究[A], In 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会[C], 中国上海, 2011, p 2.
- [27]. Zhao, L., Cao, X. D., Wang, Q., et al., Mineral Constituents Profile of Biochar Derived from Diversified Waste Biomasses: Implications for Agricultural Applications[J]. *Journal of Environmental Quality*, Mar-Apr, 2013, 42 (2), p 545-552.
- [28]. Xu, X. Y., Cao, X. D., Zhao, L., Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. *Chemosphere*, Aug, 2013, 92 (8), p 955-961.
- [29]. Antal, M. J., Gronli, M., The art, science, and technology of charcoal production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Apr, 2003, 42 (8), p 1619-1640.
- [30]. Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T. D., et al., Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation[J]. *Environmental Science & Technology*, Sep, 2005, 39 (18), p 6881-6895.
- [31]. Bell, M. J., Worrall, F., Charcoal addition to soils in NE England: A carbon sink with environmental co-benefits?[J]. *Science of the Total Environment*, Apr, 2011, 409 (9), p 1704-1714.
- [32]. Hadjittofi, L., Prodromou, M., Pashalidis, I., Activated biochar derived from cactus fibres – Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, p 460-464.
- [33]. Regmi, P., Garcia Moscoso, J. L., Kumar, S., et al., Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, p 61-69.
- [34]. Xue, Y., 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, p 673-680.
- [35]. 蒋旭涛, 迟杰, 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2014, (09), p 1817-1822.
- [36]. 张江, 孙宁宁, 张景环等, 改性石墨烯-生物炭复合材料对磺胺类抗生素的吸附[J]. *山东化工*, 2017, (23), p 39+46.
- [37]. 蔡茹, 复合铁生物炭对富营养化水体中磷的捕集与再利用[D]. 硕士, 湖南师范大学

- 2017.
- [38].李宗宇, 铁改性秸秆生物炭对水体中氮素的吸附特征[D]. 硕士, 扬州大学 2016.
- [39].薛嵩, 生物炭复合纳米零价铁对有机污染物的去除研究[D]. 硕士, 苏州科技大学, 苏州科技学院 2015.
- [40].张凤, 生物炭和复合铁生物炭对镉、砷的吸附钝化效应与反应机制[D]. 硕士, 湖南师范大学 2016.
- [41].李瑞月, 秸秆生物炭及其改性炭对重金属的吸附性能及机理研究[D]. 硕士, 南京农业大学 2015.
- [42].Bird, M. I., Wurster, C. M., Silva, P. H. D., et al., Algal biochar - production and properties[J]. *Bioresource Technology*, Jan, 2011, 102 (2), p 1886-1891.
- [43].Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., et al., A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental pollution*, 2011, 159 (12), p 3269-3282.
- [44].李力, 刘娅, 陆宇超等, 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30 (8), p 1411-1421.
- [45].杨晓庆, 侯仔尧, 常梦婷等, 生物炭对镉污染土壤的修复研究[J]. *江苏农业科学*, 2015, (06), p 335-337.
- [46].张振宇, 生物炭对稻田土壤镉生物有效性的影响研究[D]. 博士, 沈阳农业大学 2013.
- [47].王凤, 稻壳生物炭对重金属镉的吸附特性及对镉污染土壤的修复效应[D]. 硕士, 沈阳农业大学 2017.
- [48].Uchimiya, M., Klasson, K. T., Wartelle, L. H., et al., Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations[J]. *Chemosphere*, 2011, 82 (10), p 1431-1437.
- [49].Khan, S., Chao, C., Waqas, M., et al., Sewage Sludge Biochar Influence upon Rice (*Oryza sativa* L) Yield, Metal Bioaccumulation and Greenhouse Gas Emissions from Acidic Paddy Soil[J]. *Environmental Science & Technology*, Aug, 2013, 47 (15), p 8624-8632.
- [50].Lin, D., Tian, X., Wu, F., et al., Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39 (6), p 1896-1908.
- [51].Schrick, B., Hydutsky, B. W., Blough, J. L., et al., Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (11), p 2187-2193.
- [52].Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., et al., Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (1), p 284-290.
- [53].Kanel, S. R., Nepal, D., Manning, B., et al., Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, 9 (5), p 725-735.
- [54].Chen, M., Xu, N., Cao, X., et al., Facilitated transport of anatase titanium dioxides nanoparticles in the presence of phosphate in saturated sands[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, p 134-143.
- [55].Wang, D., Bradford, S. A., Paradelo, M., et al., Facilitated Transport of Copper with Hydroxyapatite Nanoparticles in Saturated Sand[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, 76 (2), p 375-388.
- [56].Fang, J., Shan, X.-q., Wen, B., et al., Mobility of TX100 suspended multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and the facilitated transport of phenanthrene in real soil columns[J]. *Geoderma*, 2013, p 1-7.

- [57]. Zhang, L., Wang, L., Zhang, P., et al., Facilitated Transport of 2,2',5,5'-Polychlorinated Biphenyl and Phenanthrene by Fullerene Nanoparticles through Sandy Soil Columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, p 1341-1348.
- [58]. Ryan, J. N., Elimelech, M., Colloid mobilization and transport in groundwater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, p 1-56.
- [59]. Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media[J]. *Water Resources Research*, 1997, p 1129-1137.
- [60]. Yao, K. M., Habibian, M. T., O'Melia, C. R., Water and waste water filtration. Concepts and applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 1971, p 258-298.
- [61]. A., B. S., Saeed, T., Feike, L., et al., Modeling the coupled effects of pore space geometry and velocity on colloid transport and retention[J]. *Water Resources Research*, 2009.
- [62]. 汪登俊, 周东美, 纳米羟基磷灰石在石英砂柱中迁移规律的研究[A], 全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会[C], 2011.
- [63]. Yuan, R., Guo, W., Wang, S., et al., Microbial Transport in Saturated Porous Media[J]. *Journal of Water Resources Research*, 2016.
- [64]. 胡俊栋, 鞠莉, 寇小明等, 几种物理因素对四氧化三铁纳米颗粒在有机质存在条件下的饱和和多孔介质中迁移滞留行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (10), p 2017-2024.
- [65]. Kookana, R. S., Naidu, R., Tiller, K. G., Sorption non-equilibrium during cadmium transport through soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1994, p 635-651.
- [66]. Gerritse, R. G., Dispersion of Cadmium in Columns of Saturated Sandy Soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, p 1344-1349.
- [67]. Song, L., Johnson, P. R., Elimelech, M., Kinetics of Colloid Deposition onto Heterogeneously Charged Surfaces in Porous Media[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, p 1164-71.
- [68]. Bradford, S. A., Simunek, J., Bettahar, M., et al., Modeling Colloid Attachment, Straining, and Exclusion in Saturated Porous Media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, p 2242-2250.
- [69]. Adamczyk, Z., Siwek, B., Zembala, M., et al., Kinetics of localized adsorption of colloid particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1994, p 151-280.
- [70]. Johnson, P. R., Elimelech, M., Dynamics of Colloid Deposition in Porous-Media - Blocking Based on Random Sequential Adsorption[J]. *Langmuir*, 1995, p 801-812.
- [71]. Bradford, S. A., Wang, Y., Kim, H., et al., Modeling Microorganism Transport and Survival in the Subsurface[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2014, p 421-440.
- [72]. Chen, M., Wang, D., Yang, F., et al., Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2017, p 540-549.
- [73]. 冯毅, 秸秆中钾的提取及回收利用[D]. 硕士, 成都理工大学 2008.
- [74]. 王章鸿, 郭海艳, 沈飞等, 热解条件对生物炭性质和氮、磷吸附性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, (09), p 2805-2812.
- [75]. 徐义亮, 生物炭的制备热动力学特性及其对镉的吸附性能和机理[D]. 硕士, 浙江大学 2013.
- [76]. 王道京, 桑文静, 周雪飞等, 生物炭在土壤中的运动迁移及其对土壤污染物影响研究进展[J]. *广东农业科学*, 2015, (19), p 122-129.
- [77]. 陈明, 不同环境因子对人工纳米 TiO_2 在饱和和多孔介质中迁移与转化的机制研究[D]. 硕士, 苏州科技学院 2015.

- [78]. 郭威, 化学异质性对胶体在饱和多孔介质中迁移的影响[D]. 硕士, 山西大学 2017.
- [79]. 方婧, 周艳萍, 温蓓, 二氧化钛纳米颗粒对铜在土壤中运移的影响[J]. 土壤学报, 2011, (03), p 549-556.
- [80]. 卢信, 赵炳梓, 张佳宝等, 不同可溶性有机碳对铜在土壤中迁移的影响[J]. 土壤学报, 2007, (03), p 418-424.
- [81]. Wang, D., Paradelo, M., Bradford, S. A., et al., Facilitated transport of Cu with hydroxyapatite nanoparticles in saturated sand: Effects of solution ionic strength and composition[J]. Water Research, 2011, 45 (18), p 5905-5915.
- [82]. Fang, J., Zhang, K., Sun, P., et al., Co-transport of Pb^{2+} and TiO_2 nanoparticles in repacked homogeneous soil columns under saturation condition: Effect of ionic strength and fulvic acid[J]. Science of The Total Environment, 2016, p 471-478.

谢辞

转眼一瞬，随着毕业设计的完成，在交大的生活也即将结束。四年说长不长，说短不短，交大卓越的科研平台，优秀的老师、师兄师姐，善良的同学、朋友，在学习生活上帮助了我很多，影响了我很多。在此我衷心地向所有曾给予了我帮助、鼓励、支持的人们表示最诚挚感谢。

感谢上海交通大学为学生全面综合发展考虑而制定的各项培养计划和课程设置，我在一入学之时即与赵玲老师取得了联系，赵老师在适应大学生活、初步接触科研等方面给予了我很多贴心的建议。在赵老师和杨帆师兄的指导下，我顺利地完成了第 28 期 PRP 本科生研究计划项目“生物炭与土壤矿物质界面行为对生物炭动态溶解过程及稳定性的影响”，并且项目获评优秀。在徐子博师兄的促成下，大四我在曹心德老师的课题组继续进行了本科毕业设计的研究。

感谢我论文的指导老师曹心德教授，曹老师虽然忙于学院各项教学管理事务，但仍非常关注并督促着课题组各项不论大小研究的进展，在科研上为我们树立了很好的严谨认真的榜样；也非常关心并体贴着课题组每一位成员，PRP 项目和大学生创新项目的学生也都能得到曹老师从选题到实验方案到结题全过程中的指导。

感谢课题组的赵玲老师、仇浩老师，两位老师在日常实验和组会讨论中，都给予了我很大帮助，他们的科研处事态度也深深影响着我。

感谢陈明师兄在毕业设计全程中对我的帮助指导，陈明师兄认真细致，自我开始进行毕业设计的研究，师兄就非常耐心地教会我实验的各项细节操作，以便于我在后期独立进行实验，在实验后期的数据处理、论文撰写上，师兄也给了我莫大的帮助。

感谢课题组的其余所有成员，师兄范缙、梁峻、赵英豪、戴翌涵、陈翔、肖东林、徐子博、陈键，师姐张月、南红岩、龚冰、黄煌、宋冰清、杨小云、邱业文、李建秋、杨秋爽，同学季节、加尼别克，师弟张怡涛，师妹努尔古再丽，感谢你们在实验和生活上对我的指导和帮助，使我的毕业设计过程更为欢乐圆满。

感谢环境学院的各位老师，在课业、生活中对我们的关怀和帮助；感谢学院分析测试中心的各位老师，在样品测试中不厌其烦地为我们调试仪器。

感谢环境学院 F14 级的全体同学，大学四年时光里与你们相遇是我最大的幸运，感谢你们在学习生活的方方面面给我的陪伴、帮助、支持。

感谢亲爱的爸爸妈妈对我物质上和精神上的支持，亲人们是我最坚实的后盾，你们的关心鼓励是我大学生活中最不可或缺的前进力量。

感谢大学四年相交相识的朋友们，有你们分享快乐、荣耀，分担忧愁、苦闷，是我最珍贵最难忘的经历，愿未来的日子里大家万事如意、一切顺利。

感谢论文评审和答辩组的各位专家老师。

陶欣怡

2018 年 6 月 1 日于上海交通大学

INTERACTIONS AND CO-TRANSPORT OF CADMIUM WITH NANO-IRON-BIOCHAR IN NATURAL SOILS: LABORATORY TEST AND NUMERICAL MODELING

Biochar is a kind of pyrogenic carbon produced from bioenergy feedstocks or agricultural wastes in limited oxygen at relatively low temperatures. Recently, land application of biochar has been widely implemented for carbon sequestration, soil remediation, nutrient retention, and contaminant stabilization. The biochar particles applied in soils have a wide range of size. Depending on the feedstock sources and pyrolysis temperature, the weight of the biochar nanoparticles (NPs) ranges from 1.6% to 2.6% of the total generated biochar particles. Although the biochar NPs have a relatively smaller portion among the biochar populations compared to those of the larger ones, these small biochar particles are reactive and will vertically leach into the surface water via runoff, drainage, or irrigation. The biochar NPs may likely transport downward along the soil profile via infiltration and enter the groundwater system, posing potential environmental risks because the pyrolyzed biochar could intrinsically be rich in organic contaminants (such as PAHs and dioxins). Furthermore, the biochar NPs that inherently show high adsorption affinities for a wide array of environmental contaminants (e.g., inorganic, organic, and pathogenic microorganism), are likely to expedite the transport and the wide dissemination of sorbed contaminants via ‘colloid-facilitated transport’. Therefore, a full understanding of the fate and transport of biochar NPs is critical, not only to better optimize their benign use in agronomic and environmental advantages but also to evaluate and minimize potential negative impacts of biochar NPs and biochar-facilitated transport of contaminants in the subsurface environments.

In this thesis, two typical biomass raw materials, wood chips(WC) and wheat straw(WS) were selected and pre-mixed with iron oxide to produce nano-iron-biochar(WC@Fe and WS@Fe) by pyrolysis at a temperature of 500°C. The structural properties of the nano-iron-biochar are characterized by scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS), X-ray diffraction(XRD), and infrared spectroscopy(FTIR). The adsorption capability of biochar, nano-iron-biochar and soil media for cadmium is studied by isothermal adsorption experiments. Through column leaching experiments, the breakthrough curves and retention mechanisms of biochar and nano-iron-biochar alone and co-transport with cadmium in paddy soil and red soils are studied, as well as the effect of biochar and nano-iron-biochar on the transport behavior of cadmium. The two-point kinetics are used to fit the breakthrough curves of biochar particles and nano-iron-biochar particles under different experimental conditions. The main findings are as follows:

Firstly, the produced nano-iron-biochar is characterized by SEM-EDS, XRD, FTIR, etc. It is found that the biochar is in a lamellar structure, and the nano-iron is dotted and distributed among the layers, reducing its agglomeration. The content of iron in WS@Fe is 59.34%, and the main form of nano-iron is ferroferric oxide. The original biochar contains silicon dioxide, calcium carbonate, and other minerals. WS contains a large amount of KCl due to the high content of K in the straw,

and it contains a lot of C-O structure. WC@Fe and WS@Fe have a certain carboxyl functional groups, and these O-functional groups provide adsorption sites for nano-iron-biochar to absorb cadmium. So, WS and WS@Fe have stronger adsorption of cadmium than WC and WC@Fe, nano-iron-biochar has stronger adsorption of cadmium than the original biochar. The maximum adsorption capacity of cadmium was 52.1 mg g^{-1} (WS@Fe), 47.7 mg g^{-1} (WS), 22.6 mg g^{-1} (WC@Fe), and 3.08 mg g^{-1} (WC).

Secondly, the studied soil mediums have large differences in properties. For red soil, the pH value is 5.05, partial acidity, the Zeta potential is -31.4 mV . For paddy soil, the pH value is 7.58, partial alkali, the Zeta potential is -17.3 mV and the contents of iron oxides and aluminum oxides are higher. So the adsorption of paddy soil for cadmium is stronger, its maximum adsorption capacity is 3.60 mg g^{-1} , six times as much as that of red soil, which is 0.655 mg g^{-1} .

Thirdly, in the column leaching experiments, it is found that both the biochar particle concentration and the nano-iron-biochar particle concentration increases with the pumping of the solution. Because the surface potential was more negative and the repulsion between soil particles was stronger, the transport of WS and WS@Fe in soil column is stronger than that of WC and WC@Fe. The outflow ratio of the final point of alone transport in red soil was 0.818, 0.628, 0.678, 0.502. Due to the higher content of iron oxides and aluminum oxides, which are positively charged and may lead to stronger electrostatic adsorption on the surface of the biochar and nano-iron-biochar, the paddy soil has a strong retention capacity, and the outflow ratio of the final point of alone transport of the above-mentioned particles decreases to 0.429, 0.413, 0.374, 0.341. When they co-transport with cadmium, biochar and nano-iron-biochar show a decrease in surface negative charge due to cadmium adsorption and a decrease in the maximum potential energy between the soil medium and the transport capacity. The outflow ratio of the final point of co-transport of the above-mentioned particles decreases to 0.567, 0.476, 0.460, 0.407 (in red soil) and 0.354, 0.312, 0.302, 0.284 (in paddy soil). Under all experimental conditions, the hydraulic radius of the biochar particles and the nano-iron-biochar particles in the outflow liquid was smaller than that of the biochar particles in the influent liquid. The Zeta potentials of biochar particles and the nano-iron-biochar particles in the outflow liquid were all lower than those in the inflow liquid(negative charge reduces). So the retention mechanisms are mainly the particle agglomeration effect and the surface charge heterogeneity. The diameter ratio of biochar particles to soil medium particles under different conditions in the experiment is between 0.00050 and 0.00060, which is less than 0.0020, so the obstruction effect does not play a role. According to the DLVO theory, the second minimum potential energy is between $-0.0040 \text{ k}_B\text{T}$ and $-0.0050 \text{ k}_B\text{T}$. Between the different experimental conditions, this value does not change much, so the effect of the secondary potential trap is not significant.

Fourthly, the two-point kinetic model can well fit the particle breakthrough curves in different experimental systems. R^2 is basically greater than 0.950.

Fifthly, column leaching experiments also show that biochar particles act as a carrier to co-transport cadmium in soil. In the absence of biochar particles or nano-iron-biochar particles, cadmium is almost completely absorbed by the soil medium and retained in the soil column. Biochar particles co-transport cadmium more significantly in red soil than in paddy soil. The ability of WS to co-transport cadmium is stronger than that of WC. Nano-iron loading enhances the ability of biochar to co-transport cadmium. The concentration of biochar particles and nano-iron-biochar particles in the outflow liquid is basically linear with the concentration of the total cadmium. The

ability of different biochar particles to transport in different soil media and their adsorption capacity of cadmium, and the capacity of soil medium to absorb cadmium, affect the co-transport behavior of biochar and nano-iron-biochar with cadmium in soil medium.

The major innovations and research features include: (a) Pre-mix ferric oxide and biochar before pyrolysis to produce nano-iron-biochar rather than use the common method of liquid-phase reduction deposition; (b) Study the co-transport regularity and retention mechanism of biochar particles and nano-iron-biochar particles with cadmium by absorption in real soil medium; (c) In addition to the basic experimental work, the two-point kinetics model is used to fit the breakthrough curves of different biochar and nano-iron-biochar in different soil columns to predict their transport risk.

For further research, several improvements can be made. First of all, different biomass raw materials and different production temperatures have a certain influence on the structure and properties of biochar. Different modification methods also have a great influence on the characteristics of biochar. The materials for this study are only the wood chips biochar and the wheat straw biochar produced at a temperature of 500°C, as well as the nano-iron-biochar with a 1% pre-mixed ratio of ferric oxide, so there are definitely certain limitations. Therefore, other biomass raw materials, other production temperatures, other modification methods (including premix ratios) and other factors can be comprehensively studied, and their co-transport mechanisms with cadmium can be studied, to comprehensively determine the best method to produce the nano-iron-biochar to apply in remediation of soil cadmium pollution in the environment.

Besides, in practical applications, different soil properties will affect the ability of transport of biochar, nano-iron-biochar, and cadmium. Subsequent studies can be based on the actual soil system, besides the ideal quartz sand system, for better prediction of the transport and fate of particles in the environment.

What's more, each type of model has pros and cons to fit the breakthrough curve. Two-point dynamic model is used to numerically fit the biochar particles and nano-iron-biochar particles in the soil column. The result is good in these experiments conditions, but other models for multiple corrections can be tried to more fully predict the fate of particles in the environment.