

环境保护科学

Environmental Protection Science

氧化活性炭负载巯基修复汞污染土壤

李述贤1,2,龚建军1,陈 刚2,郑旭东1,薛向欣1,杨 合1

(1. 东北大学冶金学院,辽宁 沈阳 110006;
 2. 沈阳环境科学研究院,辽宁 沈阳 110167)

摘 要: 文章通过预氧化+负载巯基改性制备了改性活性炭 OACSH,并利用 XRD、FTIR、SEM-EDS、BET 等技术手 段进行了表征。实验对负载巯基的氧化改性活性炭的稳定化效果进行了验证。结果显示:活性炭经氧化改性后表面变得粗 糙,负载巯基后碳基中出现团聚物,团聚物中出现了含硫物质(C4SO3),且红外谱图中出现了-SH峰,说明巯基负载成 功。负载巯基的氧化改性活性炭添加 3% 时,稳定化效率高达 99.95%,汞浸出值为 2 μg/L,远低于 GB 5085.3—2007 规定 的汞限值 0.10 mg/L,结果表明 OACSH 对汞污染土壤的具有很好的稳定化修复效果。

关键词: 汞污染土壤;修复;改性活性炭;巯基

中图分类号: X53 文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004 - 6216.2020.05.023

Remediation of Mercury Contaminated Soil with Sulfhydryl Groups Loaded on Oxidized Activated Carbon

LI Shuxian^{1,2}, GONG Jianjun¹, CHEN Gang², ZHENG Xudong¹, XUE Xiangxin¹, YANG He¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China;

2. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110006, China)

Abstract: Modified activated carbon OACSH was prepared by pre-oxidation and sulfhydryl groups modification. And it was characterized by XRD, FTIR, SEM-EDS, BET and other technical methods. The experiment was performed to verify the stabilization effect of the oxidized modified activated carbon loaded with sulfhydryl groups. The results showed that the surface of activated carbon became rough after oxidative modification. Agglomerates appeared in the carbon group after loading sulfhydryl groups, and the sulfur-containing substances (C_4SO_3) appeared in the agglomerates. In addition, the -SH peak appeared in the infrared spectrum, indicating that the sulfhydryl group was loaded successfully. The stabilization efficiency was up to 99.95% and the mercury leaching value was 2 μ g/L with 3% OACSH added to the mercury contaminated soil. The data was far lower than the mercury limit of 0.10 mg/L specified in GB 5085.3-2007. The results showed that there was a good stabilization and remediation effect of OACSH to the mercury contaminated soil.

Keywords: Mercury Contaminated Soil; Remediation; Modified Activated Carbon; Sulfhydryl Groups CLC number: X53

汞具有持久性、高度的生物累积性、高生物毒 性和长距离传输性等特点,对人类健康和生态环 境构成了很大的危害^[1],汞污染问题已经成为国内 外关注的热点^[2]。我国有着悠久的汞开采、冶炼和 利用的历史,是汞生产、使用和排放大国,涉汞行 业众多,长期汞开采、冶炼和使用过程中造成土壤 汞污染问题比较突出。根据《全国土壤污染状况 调查公报》^[3],我国土壤环境状况总体不容乐观,全 国土壤总的超标率为16.1%,汞污染点位超标率 为1.6%,其中轻微、轻度、中度和重度污染点位比 例分别为1.2%、0.2%、0.1%和0.1%,工矿业、农 业等人为活动以及土壤环境背景值高是造成土壤 污染或超标的主要原因。文献[4]显示,我国的汞 污染主要集中于贵州、吉林、陕西、湖北、辽宁和

收稿日期: 2020-04-28

基金项目:国家自然基金项目(U1360204)

作者简介: 李述贤(1984-), 男, 博士研究生。研究方向: 汞污染土壤修复。E-mail: xiaowei.1126@163.com

通信作者:杨 合(1970 -),男,博士、教授。E-mail: yangh@smm.neu.edu.cn

引用格式:李述贤,龚建军,陈 刚,等.氧化活性炭负载巯基修复汞污染土壤[J].环境保护科学,2020,46(5):133-137.

重庆等地,约有3200万hm²的耕地受到不同程度 污染,重污染区分布在汞工业厂区用地及工厂周 围的农田,耕地大都是轻度污染,由化肥农药的过 度使用以及污水灌溉引起,严重威胁粮食安全和 人体健康。

目前, 汞污染土壤修复的技术主要包括固化稳 定化技术、淋洗技术、热脱附技术、植物修复技术 和微生物修复技术等, 其中固化/稳定化技术是一种 成本低、处理效果好、处理时间短和应用广泛^[5]。 固化/稳定化技术的主要原理在土壤中添加固化/稳 定化药剂, 通过物理吸附或者化学反应降低污染土 壤中生物有效形态汞含量, 减弱汞活性, 进而降低 汞的环境危害和环境风险^[6]。

固化/稳定化修复技术最为关键的是修复材料 的选择^[7],目前常见的稳定剂有有机试剂、无机试 剂、新型环境矿物^[8]及改性试剂。活性炭是由含碳 材料制成的黑色碳质材料,具有比表面积大、表面 官能团多、耐酸碱和简单易得等优点,主要成分为 碳,并含少量氧、氢、硫、氮和氯等元素,是一种常 见的重金属吸附材料,由于它比表面积大、发达的 多孔结构以及稳定的物理化学性质,其本身具有吸 附能力强、化学稳定性好、速度快、机械强度高和 耐酸碱等优势,是设计与制备除汞材料的理想基 体^[9]。但活性炭吸附选择性差,在土壤环境中很容 易吸附饱和而丧失功能,同时吸附点位与重金属结 合能力不强,易解吸附,长效性不足。因此对活性 炭进行表面修饰,嫁接上对汞具有很高亲和力的功 能基团—巯基(-SH),在活性炭氧化吸附后负载巯 基,制备了改性活性炭吸附药剂,并对药剂性能和 对汞污染土壤修复能力进行了试验。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

汞污染土壤取自辽宁省葫芦岛市某氯碱工业 场地,污染土壤外观为黑色壤土,采用多点采样法 采集距土壤表面 15 cm 以下土壤,并将其置于干燥 通风处,定期翻动晾晒 2 周,去杂质后研磨并通过 2 000 μm 后密封。土壤具体的理化性质见表 1。

表 1 供试土壤理化性质

pН	阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹	氧化还原电位/mV	总汞/mg·kg ⁻¹	汞浸出浓度/mg·L⁻¹	氯离子/wt.%
7.4	29.83	530.8	675	3.79	16

1.2 供试活性炭

本实验使用的活性炭粉为市售活性炭,生产厂 家为天津致远集团,其中各元素的质量分数为C: 99.22%, Si: 0.32%, Al: 0.35%, Ca: 0.11%。

1.3 实验及测试方法

1.3.1 活性炭预氧化 按照固液比 1:5(g:mL), 将 10.0 g活性炭(AC)和 50 mL、0.03 mol/L 的 KMnO₄溶液置于 250 mL 三角瓶中,调节恒温震荡 箱参数为:温度 25 ℃,转数 200 r/min,震荡 12 h 后 取出,用去离子水洗涤至中性,置于烘箱烘干后过 150 μm,得到氧化改性活性炭(OAC)。

1.3.2 负载巯基实验 用无水乙醇溶液作为溶剂, 配置成体积分数约为 13% 的巯基-乙醇溶液, 室温 下静置 30 min 后, 边搅拌边加入氧化改性活性炭, 调节震荡箱温度为 25 ℃, 转数为 110 r/min, 震荡 6 h 后取出, 用去离子水和乙醇洗涤至中性, 烘干后 过 150 μm, 得到负载巯基的氧化改性活性炭 (OACSH)。

1.3.3 材料表征方法及汞检测 1)材料性能表征

仪器及方法。采用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射 光谱仪(XRD, D8ADVANCE)对稳定剂进行表征, 扫描角度 20=5°~70°;采用德国 Carl Zeiss 公司的 扫描电镜能谱仪(SEM-EDS)对稳定剂进行表征,速 电压为 200 kV;采用美国热电集团生产的 Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外表征,KBr 作为载体;采用美国康塔仪器生产的 NOVA 1200e 型比表面积及孔径分析仪进行比表面积及孔 容孔径测定。

2) 汞的检测方法。土壤的汞的浸出毒性测定 参考《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法 (HJ/T299—2007)》^[10] 固体废物浸出毒性浸出方 法。总汞的测定参考《土壤质量总汞、总砷、总铅 的测定原子荧光法第一部分(土壤总汞的测定: GB/T22105.1—2008)》^[11]。

1.3.4 汞污染土壤修复效果测试方法 分别称取 6等份 20.00g供试汞污染土壤,置于塑料瓶中,分 别按照土壤质量的 2%、3%、5%、7%、8%和 9% 添 加负载巯基的氧化改性活性炭(OACSH),在7和 14 d 分别按照 1.3.3 中的方法进行毒性浸出实验, 探究稳定剂对稳定化效果。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

原始活性炭(AC)、氧化改性活性炭(OAC)以 及负载巯基的氧化改性活性炭(OACSH)的 XRD 见图 1。



图 1 AC、OAC、OACSH 的 XRD 图

图 1 可见,在 2*θ*=20.5°处的衍射峰为 SiO₂,在 2*θ*=27.5°附近为 SiO₂和 C 的折叠峰,在 2*θ*=29.5°附 近为 CaCO₃的峰,说明在氧化改性之后,活性炭晶 体物相组成并未发生变化。而负载巯基之后,在 2*θ*=29.5°和 2*θ*=22.5°附近都出现了一种新物质峰, 这表明巯基材料中的 S 部分进入到了活性炭中,出 现了新的晶体物相。

2.2 FTIR 分析

活性炭、氧化改性活性炭和负载巯基的氧化改 性活性炭的红外谱见图 2。

整体看来,改性前后活性炭的红外图谱变化不



图 3 AC、OAC、OACSH 的 SEM-EDS 图

图 3 可见,活性炭粉末是由很多棒状的碳基构成的。原始活性炭碳基表面比较光滑,经过氧化改

大,说明经氧化改性和巯基改性之后,并没有改变 活性炭的原始构成。



图 2(a)可见, 3 444 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为 活性炭内部或水合作用产生的醇羟基(-OH), 而如 (b)和(c)可知, 在 3 432 cm⁻¹ 出现了醇羟基的吸收 峰, 且峰强明显变强, 说明经氧化改性之后活性炭 表面的醇羟基发生了偏移并使官能团数量增加, 这 与活性炭的氧化改性有关^[9]。在 2 919 和 2 847 cm⁻¹ 时出现了饱和 C-H 伸缩振动峰; 在 1 183 cm⁻¹ 可能 出现了 C-O 或 C=O 的伸缩振动峰, 改性后峰强变 弱, 这是因为经过 KMnO₄ 改性之后使得不饱和 C=C 键向饱和方向变化; 图 2(b)可见, 在 2 370 cm⁻¹ 出现了新峰, 对照红外光谱表, 应为含 O=C 基团伸 缩振动吸收峰, 有可能是经氧化改性后出现的; 图 2(c)可见在 2 547 cm⁻¹ 出现了一种新峰, 查阅红 外吸收光谱表得知, 为 S-H 吸收峰, 峰强相对较 弱^[9,12], 经检测 OACSH 中含硫量达 4.08%。

2.3 SEM-EDS 分析

对 AC、OAC、OACSH 稳定剂进行 SEM-EDS 测试分析,结果见图 3。



性后,碳基通道相较之前明显变得粗糙许多,这证明经过氧化改性后,去除了活性炭面的杂质,使得

其含氧官能团更多的暴露出来,有利于巯基的结合。负载巯基的氧化改性活性炭表面更加粗糙,碳基中有团聚的现象出现,能谱数据见表 2,显示碳基缝隙中的团聚物含硫,证明-SH与C结合,且S和Si的原子比大约为1:1,与所用的巯基物质中的比例一致,可以证明巯基负载成功。由此可见,用预氧化+负载巯基的制备方法不会打破活性炭原有的晶型结构,但却改变了活性炭的形貌和表面官能团,进而有利于对土壤汞的吸附稳定。

表 2 OACSH 的 EDS 分析结果 wt.%

С	0	Si	S	Ca	Fe
69.32	14.84	7.30	7.12	0.95	0.46

2.4 OACSH 面扫图

OACSH的 C、Si、S、O、Al的 EDS 面 扫 见 图 4。



图 4 OACSH 的 SEM-EDS 图谱

图 4(b)可见, OACSH 的主要成分为 C, 由于活 性炭导电性较差, 故而使用导电胶作为导电载体, 导电胶成分为炭质, 故而底图中红色面积较大。而 活性炭碳基上面的红色反而相对较弱, 这代表 C 元 素相对较少, 可能是因为巯基材料主要是附着在活 性炭的碳基上, 并且与含碳成分相结合, 导致面扫 图碳基表面上 C 元素含量分布较少。对比图 4(c) 与图 4(d)可知, S 元素与 Si 元素均匀分布在活性炭 碳基上。

2.5 BET 分析

OACSH的N2吸附脱附等温线见图5。



图 5 OACSH 的 N_2 吸脱附等温线

对负载巯基的氧化改性活性炭 OACSH 进行 比表面积以及孔径结构表征分析,依据吸附等温 线,采用多点 BET 公式计算得到 OACSH 比表面 积,根据 SF 方程计算得出孔径分布和孔容。分析 结果见表 3。

表 3 OACSH 的孔容、孔径及比表面;

孔容/cm ³ ·g ⁻¹	孔径/nm	比表面积/m ² ·g ⁻¹
0.4954	5.757	7.30

活性炭按孔径可分为微孔 (<2 nm), 中孔过渡 孔 (2 ~ 50 nm) 和大孔 (>50 nm)。根据表 3 的计算 结果可知, OACSH 的孔径分布主要是中孔。

2.6 OACSH 对汞污染土壤稳定化效果

室温条件下 OACSH 的不同添加量在 7 和 14 d 时对稳定化效果的影响, 见图 6。



图 6 可见,稳定化时间为 7 d 时,添加量由 2% 增至 9%,汞的浸出浓度由 0.19 降至 0.002 36 mg/L, 对应的稳定化效率由 94.99% 升至 99.94%,稳定化 时间为 14 d 时,稳定剂添加量由 2%增加至 9% 时,汞的浸出浓度由 0.15 降至 0.000 8 mg/L,相对 应稳定率由 96.04%增至 99.98%,随着稳定剂添加 量变大,稳定化效率增大趋势平缓,尤其添加量由 2% 变成 3% 时,稳定化效率上升最为明显,但当添加量为 3% 时, 表浸出浓度已经远远低于汞限值 0.10 mg/L,证明 OACSH 对汞污染土壤具有显著的稳定化能力。

2.7 稳定后土壤的 SEM-EDS 分析

用 OACSH 稳定化修复后土壤的 SEM-EDS 面 扫图谱, 见图 7。



图 7 稳定后土壤的 SEM-EDS 图谱

图 7(a)显示,稳定后碳基中的缝隙基本被填 满,图 7(b)显示土壤中的汞主要集中在活性炭碳基 中,证明土壤中的汞已经被 OACSH 所吸附,再由 图 7(c)所示,S 元素和 Hg 元素所在位置基本重叠, 证明在 OACSH 表面存在 S 和 Hg 的结合。对其进 行能谱打点表征,结果见表 4,碳基充填物的成分中 含汞,证明 Hg 被吸附到了 OACSH 上,使用负载巯 基的氧化改性活性炭可以很好的吸附稳定土壤中 的汞。

衣 4	稳定向上壤的 CDS 万机结末
元素	含量/wt.%
С	51.66
Ο	18.46
Si	10.93
S	3.29
Al	7.42
Cl	1.52
Hg	6.72

按古다 / 端상 = > > ^ 사내 / + + + + +

3 结论与展望

选择吸附性能优良的活性炭作为载体,对其进行氧化改性并负载巯基,使用 XRD、FTIR、BET、 SEM-EDS 等表征手段对活性炭、氧化改性活性炭、负载巯基的氧化改性活性炭进行表征,并使用 SEM-EDS 对稳定化后的土壤进行表征,并通过实验对负载巯基的氧化改性活性炭的稳定化效果进行了验证。结果显示:活性炭经氧化改性后表面变得粗糙,负载巯基后碳基中出现团聚物,团聚物中出现了含硫物质(C₄SO₃),且红外谱图中出现了-SH峰,说明巯基负载成功。负载巯基的氧化改性活性炭添加 3% 时,汞浸出值为 2 µg/L,稳定化效率高达 99.95%,远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB 5085.3—2007)》^[13]规定的汞限值 0.10 mg/L,结果表明新型稳定剂对汞污染土壤的具有很好的稳定化修复效果。

参考文献

- [1] 王祖光, 靳敏, 郑伟, 等. 借鉴国际经验助推我国汞污染场地修 复[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 816-821.
- [2] 杨雨寒, 靳炜, 刘俐媛, 等. 基于 SCI 论文的汞污染防治领域的 文献计量分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1488 - 1501.
- [3] 国家环境保护部,国家国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. (2014-07-17) [2020-04-10]. http://www.gov.cn/foot/site1/20140417/782bcb88840814ba158d01.pdf.
- [4] 董佳, 常军军, 陈金全. 土壤汞污染修复技术研究进展[J]. 环境 科学导刊, 2019, 38(S2): 92-96.
- [5] 李洪伟, 邓一荣, 肖荣波, 等. 固化稳定化技术修复汞污染土壤 的中试试验研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(10): 1156-1159.
- [6] TENG D Y, MAO K, ALI W, et al. Describing the toxicity and sources and the remediation technologies for mercury-contaminated soil[J]. Rsc Advances, 2020, 10(39): 23221 – 23232.
- [7] 闫淑兰,赵秀红,罗启仕.基于文献计量的重金属固化稳定化修复技术发展动态研究[J].农业环境科学学报,2020,39(2):229-238.
- [8] 冯钦忠, 陈扬, 李悦, 等. 膨润土类矿物脱汞吸附材料的制备及应用研究[J]. 环境保护科学, 2020, 46(1): 155-161.
- [10] 国家环境保护总局. 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法: HJ/T299-2007 [S/OL]. (2007-04-18) [2020-04-10]. http://www. mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/200704/t20070418_10285 9.shtml.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准 化管理委员会.土壤质量总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法 第1部分:土壤总汞的测定:GB/T 22105.1-2008[S].北京:中 国标准出版社,2008.
- [12] 王亚玲, 李述贤, 杨合. 有机改性蒙脱石负载巯基修复汞污染 土壤[J]. 环境工程学报, 2018, 12(12): 3433 - 3439.
- [13] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别:GB 5085.3-2007[S/OL].(2012-01-04)
 [2020-04-10]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/gthw/wxfwjbffbz/200705/W020120104532752182600.pdf.