

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019081409

李星燃, 高鹏, 祝妍华, 等. 界面化学与水力学作用下的生物炭在砂柱中的迁移特性[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1410-1419.

LI Xingran, GAO Peng, ZHU Yanhua, et al. Migration characteristics of biochar in sand column under the influence of interface chemistry and hydraulics[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1410-1419.

## 界面化学与水力学作用下的生物炭在砂柱中的迁移特性\*

李星燃<sup>1</sup> 高鹏<sup>1</sup> 祝妍华<sup>2</sup> 梁媛<sup>1\*\*</sup>

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州, 215009; 2. 苏州高新区环境监察大队, 苏州, 215009)

**摘要** 通过柱淋溶实验, 分别研究不同离子强度或不同流速作用下, 生物炭在石英砂柱中的迁移特征及驱动机制. 结果表明, 淋溶结束时, 在高离子强度条件下, 生物炭从生物炭层向石英砂柱中迁移的总质量最大, 与1号柱(CK)相比, 迁移质量提高了62%; 主要驱动力为界面化学作用, 高离子强度抑制了生物炭内部碱性物质的释放, 颗粒表面双电层被压缩, 降低了 $\zeta$ 电位, 更多生物炭颗粒滞留在不稳定的第二极小势能处, 易迁出炭层. 在高流速条件下, 生物炭在石英砂柱中径向迁移深度最大, 最大迁移深度为3.5—4 cm. 主要驱动力为水力学作用, 流速的增加, 产生的水动力剪切力促使生物炭大聚体分散成小聚体, 有利于生物炭随水流向径向深处迁移.

**关键词** 生物炭, 柱淋溶, 迁移, 界面化学, 水力学.

### Migration characteristics of biochar in sand column under the influence of interface chemistry and hydraulics

LI Xingran<sup>1</sup> GAO Peng<sup>1</sup> ZHU Yanhua<sup>2</sup> LIANG Yuan<sup>1\*\*</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China;

2. Suzhou National Hi-Tech District Environmental Monitoring Brigade, Suzhou, 215009, China)

**Abstract:** The migration characteristics and driving mechanism of biochar in quartz sand column were studied through column leaching experiment under different ionic strength or flow rate. The experiment results showed that, at the last stage of the leaching process, the total mass of biochar migration from biochar layer to quartz sand column under the condition of high ion strength was the largest, which was 62% higher than that of column 1 (CK). The main driving force was interface chemistry, and the high ionic strength inhibited the release of internal alkaline substances from the biochar. In addition, the particle surface electric double layer was compressed, and zeta potential was reduced, so more biochar particles were stranded in the instability of the minimum potential energy, making it easier to migrate out of the carbon layer. Under the condition of high flow rate, the maximum radial migration depth of biochar in quartz sand column was 3.5—4 cm, for which the main driving force was hydraulics. With the increase of the flow rate, the generated hydrodynamic

2019年8月14日收稿(Received: August 14, 2019).

\* “十三五”国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07205002), 国家自然科学基金(青年)(21507097), 江苏省自然科学基金(BK20150288)和苏州科技发展支撑(社会发展)计划(SS2019027)资助.

**Supported by** the Major Science and Technology Projects for Water Pollution Control and Treatment of China (2017ZX07205002), the National Natural Science Foundation of China (21507097), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20150288) and the Suzhou Science and Technology Support Program (SS2019027).

\*\* 通讯联系人, E-mail: liangyuan@usts.edu.cn

**Corresponding author**, E-mail: liangyuan@usts.edu.cn

shear force promoted the large polymer of biochar to disperse into small polymer, this made the migration of biochar to the radial depth along with the water flow easier.

**Keywords:** biochar, column leaching, migrate, interface chemistry, hydraulics.

生物炭(biochar)是指生物质在限氧条件下热解获得的一类含碳的、稳定的、高度芳香化的固态物质<sup>[1-5]</sup>.经研究发现,生物炭可通过自身含有的官能团和矿物质与土壤污染物发生化学吸附或者沉淀<sup>[6-8]</sup>,降低污染物的生物有效性和环境风险性<sup>[9-13]</sup>,增强其在土壤中的稳定性<sup>[14-16]</sup>,并且生物炭可以促进土壤微生物生长和增加土壤肥力,因此生物炭是一种良好的土壤改良剂<sup>[17-20]</sup>.

自然条件下的沙土中,生物炭会伴随着泥沙运输进行横向迁移,但目前许多研究表明,降水、灌溉、地表径流等的外界条件变化,会对土壤中生物炭的形态大小、官能团与表面化学作用等产生一定的影响<sup>[21-23]</sup>,进而使生物炭在土壤中发生径向迁移<sup>[24-26]</sup>.在多孔介质中(如土壤、石英砂中),颗粒较大的生物炭颗粒受到外界作用被分解为粒径小的生物炭颗粒,更容易摆脱介质束缚,发生径向迁移,因此被生物炭固定的污染物可能与生物炭发生共迁移,导致污染物向土壤深层或地下水中迁移.Chen等<sup>[27]</sup>研究了木屑衍生生物炭在水稻土填充饱和柱中迁移情况,发现正二价的钙离子比正一价钠离子对生物炭迁移的抑制作用更强;杨雯等<sup>[28]</sup>对不同原材料和不同热解条件下的制备的生物炭在多孔介质中的迁移及滞留情况研究发现生物炭的表面电势特性显著影响生物炭在多孔介质中的迁移.Wang等<sup>[29]</sup>通过研究发现土壤中的腐殖质浓度增加,导致生物炭颗粒和土壤颗粒表面负电荷增加,迁移性增加.外界条件的变化会改变生物炭自身的理化性质,并促进生物炭颗粒在多孔介质中的迁移行为,目前对生物炭输入土壤后的环境行为已经不再是单一因素对其的影响,而更应着重研究多因素下对生物炭迁移行为的作用.

本文主要通过控制淋溶液流速和离子强度,分别探究在不同水力学和界面化学作用下,生物炭在石英砂中的迁移特征和分布规律,揭示生物炭在不同水力学和界面化学条件下迁移的关键驱动机制,为生物炭还田后在土壤中的迁移和分布研究提供参考.

## 1 材料和方法(Materials and methods)

### 1.1 生物炭的制备

将玉米秸秆粉碎后,置于密闭容器中放置在马弗炉中,以通氮气限氧、350 °C的条件下热解 3 h,制得的生物炭过 100 目筛,储存备用.借助傅立叶红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、Boehm 滴定法等对秸秆生物炭进行表观、官能团表征,并测定生物炭 pH、灰分、阳离子交换量(CEC),表面官能团等理化性质.

### 1.2 柱淋溶实验

#### 1.2.1 石英砂预处理

选用 20—40 目的石英砂,先用 0.01 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 溶液浸泡 24 h 后用去离子水洗净,再用 0.01 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl 溶液浸泡 24 h 后用去离子水洗净<sup>[30]</sup>,酸碱清洗是为了去除石英砂表面的金属氧化物,105 °C 条件下烘干,储存备用.

#### 1.2.2 生物炭柱迁移实验

将预处理后的石英砂缓慢加入内径 8 cm、高度为 20 cm 的填充柱中,用玻璃棒压实,装填高度约 1.5 cm,重复上述操作直至填充柱 7 cm 高度,再加入 3 g 生物炭,上层覆盖 0.45 μm 滤膜,最后用石英砂压实,实验装置如图 1 所示.用去离子水自下而上缓慢饱和填充柱,泵入的流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>,使填充柱达到饱和,静置 24 h 左右,排出柱中气泡.计算总淋溶液体积和记录淋出液体积,二者之差即为石英砂孔隙体积(PV).

正式柱淋溶实验开始时,采用上进水下出水方式,连续进水,不同水力学和界面化学条件由控制流速和淋溶液离子强度实现,去离子水的初始 pH 值为 6.27,0.05 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>溶液的初始 pH 值为 7.18. 1 号柱(CK)、2 号柱和 3 号柱的淋溶条件见表 1.

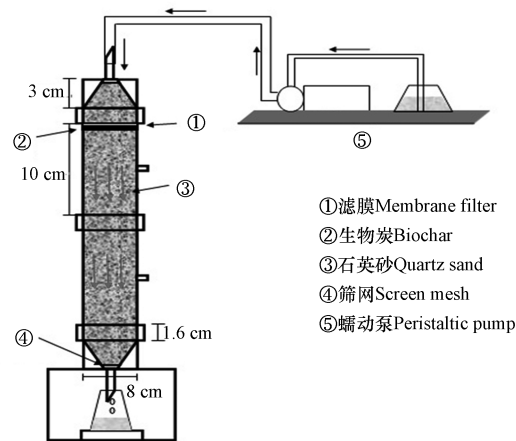


图1 实验装置图

Fig.1 Experimental setup

表1 装置淋溶条件

Table 1 Device leaching conditions

砂柱编号 Sand column number	介质 Medium	流速 Flow rate/( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	淋溶时长 Leaching time/h	淋溶量 Leaching amount/L
1号	去离子水	1.06	600	36
2号	$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	1.06	600	36
3号	去离子水	5.96	600	219

### 1.2.3 不同深度生物炭迁移量的测定

淋溶结束后,测定砂柱中不同深度生物炭的迁移量,具体为将填充柱两端拆下,用钢勺轻轻地将不同深度的石英砂转移到 250 mL 锥形瓶中,加入去离子水 200 mL,于振荡器上以  $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件振荡 24 h 后收集溶液,并用分光光度计波长为 550 nm 测量收集液中生物炭的浓度,再根据体积分数与浓度计算迁移质量。

### 1.2.4 石英砂和生物炭 $\zeta$ 电位测定

#### (1) 生物炭 $\zeta$ 电位测量

准确称取 10 mg (误差不超过  $\pm 0.05 \text{ mg}$ ) 过 100 目筛的生物炭颗粒 (浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),置于 200 mL 的去离子水中,在 100 W、45 kHz 条件下超声分散 30 min 得生物炭胶体悬浊液<sup>[26]</sup>,用 Zeta 电位仪 (Malvern Nano-ZS90) 测定<sup>[24]</sup>。

#### (2) 石英砂 $\zeta$ 电位测量

称取 5.0 g 石英砂于玛瑙研钵中研磨,过 100 目筛,将过筛的石英砂粉末转移至装有去离子水的烧杯中,于 100 W、45 kHz 条件下超声分散 30 min,通过虹吸法取得上层悬液,用 Zeta 电位仪 (Malvern Nano-ZS90) 测定<sup>[30]</sup>。

## 1.3 DLVO 理论

本研究采用经典 DLVO 理论分析生物炭颗粒在饱和石英砂中的迁移特征与分布规律<sup>[33]</sup>。根据 DLVO 理论,胶体粒子之间因为范德华作用而相互吸引,又因为粒子间的双电层的交联而产生排斥作用,这两种相互作用能量大小会影响颗粒的稳定性,常用来描述胶体-胶体以及胶体-固相表面之间的相互作用<sup>[26]</sup>。

生物炭与石英砂之间的作用力势能 ( $\varphi_{\text{Total}(h)}$ ) :

$$\varphi_{\text{Total}(h)} = \varphi_{\text{EDL}(h)} + \varphi_{\text{vdw}(h)} \quad (1)$$

式中,  $\varphi_{\text{Total}(h)}$ 、 $\varphi_{\text{EDL}(h)}$ 、 $\varphi_{\text{vdw}(h)}$  分别为总势能、静电势能、范德华势能;  $h$  为两者之间的距离 (nm)。

静电势能 ( $\varphi_{\text{EDL}(h)}$ ) :

$$\varphi_{\text{EDL}(h)} = \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \alpha_p \left\{ 2 \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \ln \left[ \frac{1 + \exp(-k \cdot h)}{1 - \exp(-k \cdot h)} \right] + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2kh)] \right\}$$

$$k^2 = [(1000e^2 N_A) / (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot K_B \cdot T_K)] \sum_i M_i \cdot Z_i^{-2} \quad (2)$$

式中,  $\epsilon_0$  为真空介电常数:  $[8.85 \times 10^{-12} \text{ C} \cdot (\text{V} \cdot \text{m})^{-1}]$ ;  $\epsilon_r$  为相对介电常数: 81.5;  $\alpha_p$  为生物炭的半径 (m):  $7.5 \times 10^{-5} \text{ m}$ ;  $\psi_1$  和  $\psi_2$  分别为生物炭和石英砂的  $\zeta$  电位 (V);  $\kappa$  为德拜-休克尔参数 ( $\text{m}^{-1}$ );  $e$  为电子的电荷量  $[1.60 \times 10^{-19} \text{ C}]$ ;  $N_A$  为阿佛加德罗常数  $[6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}]$ ;  $M_i$  为电解质的浓度  $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ ;  $Z_i$  为电解质离子的价态。

范德华势能 ( $\varphi_{\text{vdw}(h)}$ ):

$$\varphi_{\text{vdw}(h)} = (A \cdot \alpha_p / 6h) [1 + 14h / \lambda] \quad (3)$$

式中,  $A$  为 Hamaker 常数 ( $-0.87 \text{ J}$ );  $\lambda$  为特征波长 (100 nm)。

胶体与固体颗粒间的 DLVO 相互作用能 (图 2) 与胶体与固体颗粒的距离 ( $d$ ) 相关。当  $d < 1 \text{ nm}$ , 生物炭和石英砂间以范德华力 ( $\varphi_{\text{vdw}}$ ) 为主, 有利于生物炭吸附在石英砂表面, 此区域称为第一极小势能点 ( $\varphi_{\text{pri}}$ ); 当  $1 < d < 10 \text{ nm}$ , 静电势能 ( $\varphi_{\text{EDL}}$ ) 随  $d$  增加呈指数递减, 而范德华势能 ( $\varphi_{\text{vdw}}$ ) 随  $d$  增加而递增, 因此相互作用势能曲线上会依次出现第一极小势能点 ( $\varphi_{\text{pri}}$ )、最大势能点 ( $\varphi_{\text{max}}$ ) 和第二极小势能点 ( $\varphi_{\text{min}}$ )。由于  $\varphi_{\text{pri}}$  和  $\varphi_{\text{min}}$  均小于零, 因此生物炭容易吸附在第一极小势能点和第二极小势能点区域, 被多孔介质滞留<sup>[16]</sup>。

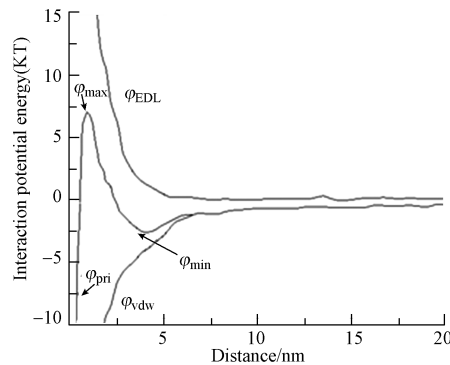


图 2 胶体与固相颗粒间的 DLVO 相互作用能示意图

Fig.2 Schematic diagram of DLVO interaction energy between colloid and solid particles

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 生物炭的表征结果

秸秆生物炭 pH 为 9.55, 灰分含量为 25.82%, 消解后主要无机元素为 K、Ca、Mg, 阳离子交换量为  $110.67 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 采用 Boehm 滴定法测定的秸秆生物炭表面官能团数量, 结果显示秸秆生物炭表面富含丰富的官能团, 酸性官能团为  $2.008 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 碱性官能团为  $0.9373 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

秸秆生物炭表面具有大量而稳定的微孔结构 (图 3); 根据 FT-IR 光谱可以分析 (图 4), 在  $3400 \text{ cm}^{-1}$  附近有明显的吸收峰, 为羟基 ( $-\text{OH}$ ) 伸缩振动峰;  $2927 \text{ cm}^{-1}$  附近为亚甲基饱和碳的碳氢伸缩振动峰 ( $-\text{CH}-$ ), 证明秸秆生物炭表面存在 CHX 官能团;  $1630 \text{ cm}^{-1}$  处为羧基振动峰 ( $-\text{COOH}$ ),  $1314-1500 \text{ cm}^{-1}$  附近主要为  $\pi$  共轭芳香结构增加阳离子  $\pi$  作用;  $1090 \text{ cm}^{-1}$  附近为 P—O 振动峰, 说明秸秆生物炭存在一定的磷酸根官能团;  $781 \text{ cm}^{-1}$  附近为 Si—O—Si 伸缩振动峰。

### 2.2 3 种条件下生物炭的迁移特征

1 号、2 号和 3 号石英砂柱中的初始生物炭层总质量均为 3 g, 经过约 600 h 时的持续淋溶后, 生物炭颗粒从生物炭层向下层石英砂层迁移的质量分别为 0.5355、0.8691、0.7092 g, 分别占生物炭总质量的 17.85%、28.97%、23.64%。淋出液中均未检出生物炭颗粒。提高淋溶液离子强度 (2 号柱) 和流速 (3 号柱) 均提高了生物炭向下层迁移质量和深度 (表 2、图 5)。与 1 号柱相比, 2 号柱和 3 号柱的生物炭颗粒从生物炭层向下层石英砂柱的迁移质量分别提高了 62% 和 32%; 3 个柱子中, 1 号柱中生物炭径向迁移深度最小, 径向迁移距离约 2—3 cm; 3 号柱迁移深度最大, 迁移距离约为 3.5—4 cm。

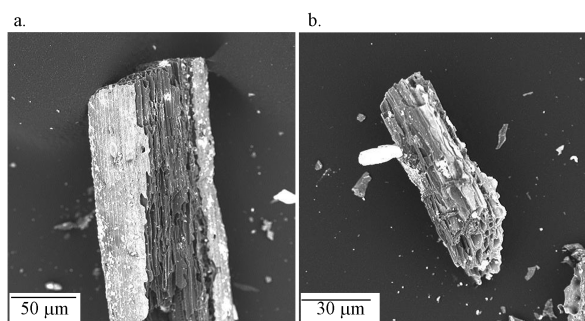


图3 秸秆生物炭扫描电镜图

(a. 方法 1200 倍( $\times 1200$ ), b. 放大 2250 倍( $\times 2250$ ))

Fig.3 Scanning electron micrograph of straw biochar

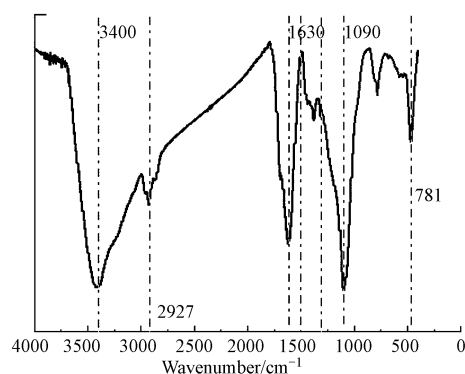


图4 秸秆生物炭表面 FT-IR 图谱

Fig.4 FT-IR spectra of straw biochar

3 种淋溶条件下 pH 随 V/PV(淋溶总量/孔隙体积)的变化(图 6)趋势基本一致,均随着淋溶时间的增加而提高,最后趋于稳定,2 号柱淋出液 pH 值整体小于 1 号柱和 3 号柱.

表 2 3 种条件下生物炭在石英砂柱中的质量迁移情况

Table 2 Mass transfer of biochar in quartz sand column under three conditions

砂柱编号 Sand column number	径向迁移质量 Radial migration quality/g	炭层滞留量 Carbon layer retention/g	淋出液中 生物炭累积量 Leachate biochar accumulation/g	加入生物 炭总质量 Total mass of biochar/g	误差 Error/%
1 号	0.5355	2.3622	0	3 g	3.41%
2 号	0.8691	2.1080	0	3 g	0.76%
3 号	0.7092	2.3627	0	3 g	-2.40%

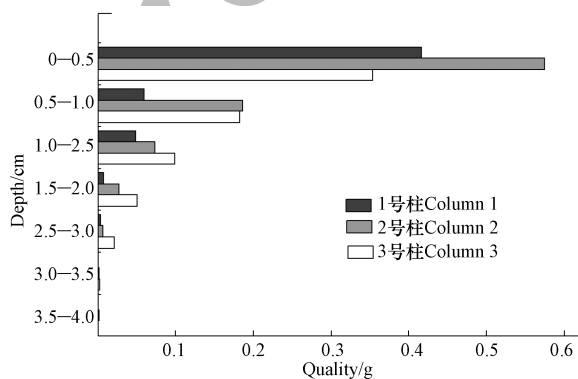


图5 3 种条件下石英砂柱中不同深度的生物炭滞留量

Fig.5 Biochar retention at different depths in quartz sand columns under three conditions

## 2.3 生物炭在石英砂柱中迁移驱动机制研究

### 2.3.1 离子强度对生物炭迁移量的影响

图 7 为不同离子强度条件下生物炭颗粒与石英砂的  $\zeta$  电位.图 8 为根据 DLVO 理论(1.3 节,公式 ①、②、③)计算出不同离子强度下颗粒之间总势能随距离的变化情况.生物炭颗粒之间以及生物炭与石英砂颗粒之间的  $\varphi_{\max}$  和  $\varphi_{\min}$  如表 3 所示,生物炭与石英砂颗粒表面均带负电荷( $\zeta$  电位的绝对值代表其稳定性,正负代表粒子带何种电荷)<sup>[31]</sup>.在去离子水介质中石英砂和生物炭的表面电势分别为  $-36.80$  mV 和  $-55.23$  mV,在  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaNO}_3$  溶液中的表面电势分别为  $-25.68$  mV 和  $-28.49$  mV,较去离子水体表面电势分别降低了 30.22% 和 48.42% (电势降低增大均指绝对值),则降低颗粒之间的最大势能点



和第二极小势能点(势能降低指实际值).

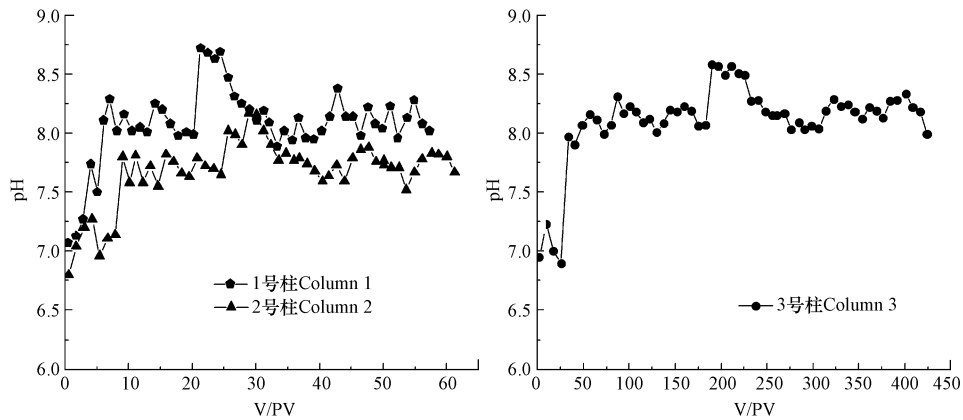


图 6 3 种淋溶条件下淋出液 pH 变化情况

Fig.6 pH change of leachate under three leaching conditions

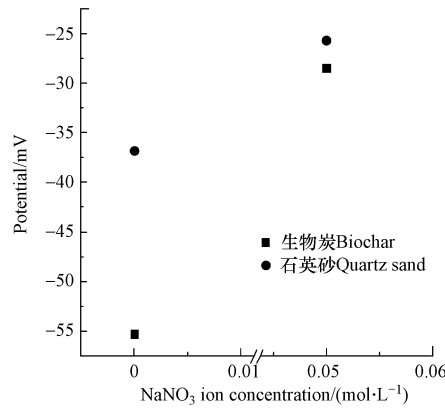


图 7 不同离子强度条件下生物炭颗粒与石英砂  $\zeta$  电位

Fig.7 Biochar particles and quartz sand  $\zeta$  potential under different ionic strength conditions

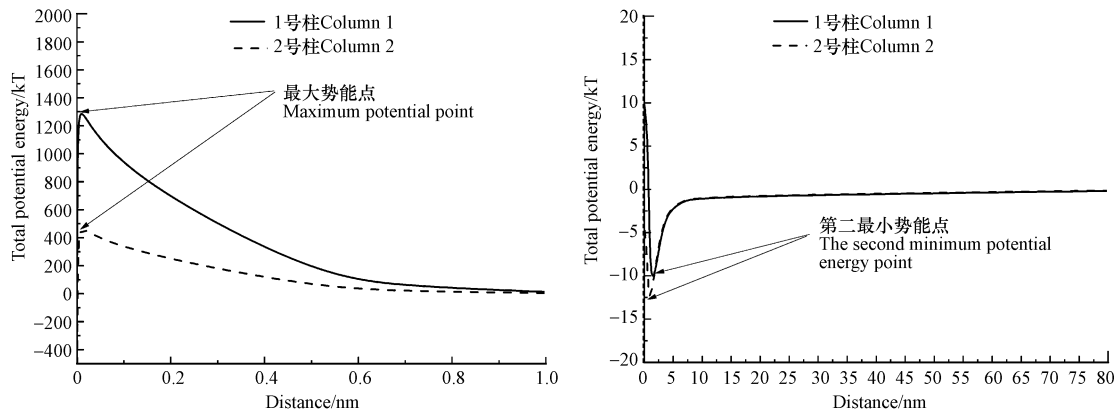


图 8 不同离子强度条件下生物炭颗粒与石英砂之间的总势能变化

Fig.8 Variations in total potential energy between biochar particles and quartz sand at different ionic strengths with distance between the two

生物炭颗粒的相互作用势能受到离子强度的影响,  $\text{NaNO}_3$  溶液会抑制生物炭碱性物质的释放, 导致 2 号柱淋出液 pH 值较 1 号柱低, 颗粒表面的负电荷减少, 从而降低了颗粒表面电势以及颗粒之间势能<sup>[32]</sup>. 根据 DLVO 理论分析<sup>[33-41]</sup>, 最大势能的价值越大, 颗粒越难跨越最大势能, 表面吸引力主要由范德华力 ( $\varphi_{\text{vdw}}$ ) 控制; 第二极小势能越小, 颗粒越容易在第二极小势能处沉降相互附着, 颗粒之间吸引力主要是由静电势能 ( $\varphi_{\text{EDL}}$ ) 控制的, 属于亚稳定状态. 由于在 2 号柱条件下, 较于 1 号柱最大势能和第二极小势能均

降低,2号柱有更多的生物炭颗粒更易跨过最大势能点,通过活性碰撞沉降在第二极小势能点处,此处生物炭颗粒属于亚稳定状态,外界条件改变下易从炭层迁出,因此2号柱炭层中迁出的生物炭质量最大。

由于2号柱生物炭和石英砂颗粒表面电势降低,二者表面的双电层斥力降低,生物炭颗粒更容易吸附在石英砂颗粒表面.通过计算生物炭颗粒和石英砂之间 $\varphi_{\max}$ (BS)和 $\varphi_{\min}$ (BS)分析, $\varphi_{\max}$ (BS)和 $\varphi_{\min}$ (BS)相应减小,颗粒易跨越最大势能,沉降在第二极小势能处,且 $\varphi_{\min}$ (BS) $<$  $\varphi_{\min}$ (BB),将利于生物炭颗粒在石英砂颗粒中的滞留,致使2号柱中生物炭大量阻塞在填充柱的入口0—1 cm处。

表3 不同离子强度下 $\varphi_{\max}$ 和 $\varphi_{\min}$ 变化

Table 3 Variation of  $\varphi_{\max}$  and  $\varphi_{\min}$  under different ionic strengths

介质 Medium	$\varphi_{\max}$ (BS)	$\varphi_{\min}$ (BS)	$\varphi_{\max}$ (BB)	$\varphi_{\min}$ (BB)
去离子水	1350	-9.95	900	-6.63
0.05 mol·L <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub>	486	-12.53	438	-11.3

注:BS为生物炭与石英砂颗粒之间势能,BB为生物炭颗粒之间势能。

Note: BS means potential energy between biochar and quartz sand particles, BB means potential energy between biochar particles.

### 2.3.2 流速对生物炭迁移深度的影响

3种淋溶条件下,生物炭在石英砂柱不同深度(0—4.0 cm)相对浓度见表4.淋溶结束后,1—3号柱中生物炭的滞留量随砂柱深度的增加而逐渐减少.在石英砂柱表层(0—1.0 cm)的生物炭滞留量与阻塞效应相关<sup>[30]</sup>;在1—4 cm深度时,3号柱深处的生物炭滞留量大于1号柱,主要影响生物炭迁移深度的因素为淋溶液的流速作用。

表4 3种淋溶条件下0—4 cm生物炭相对浓度

Table 4 Relative concentration of 0—4 cm biochar under three leaching conditions

深度 Depth/cm	生物炭相对浓度 Relative concentration of biochar/%		
	1号柱 Column 1	2号柱 Column 2	3号柱 Column 3
0—1.0	77.69	66.11	49.84
1—1.5	11.08	21.45	25.69
1.5—2	9.08	8.39	13.93
2—3.0	1.41	3.06	7.19
3—3.5	0.65	0.75	3.01
3.5—4	0.07	0.12	0.32

图9为3种淋溶条件下不同深度生物炭的 $\zeta$ 电位,表5为3种淋溶条件下不同深度的生物炭迁移质量与 $\zeta$ 电位的相关性.在3号柱条件下,石英砂柱深处的的 $\zeta$ 电位大于1号柱,生物炭迁移质量与 $\zeta$ 电位在0.01的水平呈正相关性,说明高流速条件会改变生物炭的向下迁移质量,从而也影响了石英砂柱深处的 $\zeta$ 电位。

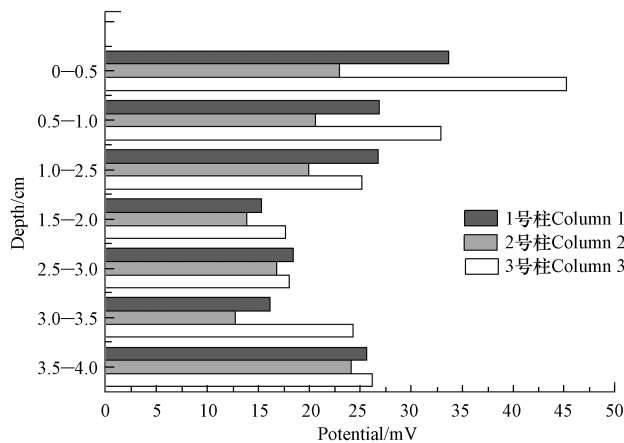


图9 3种淋溶条件下不同深度生物炭的 $\zeta$ 电位

Fig.9  $\zeta$  potential of biochar at different depths under three leaching conditions

由于流速增加,水流会产生交大的径流剪切力,致使生物炭大团聚体分散成为小团聚体<sup>[42-43]</sup>,从而促进了生物炭颗粒在石英砂柱中的向下迁移;流速增大的同时,淋出液体积增大,将生物炭淋溶过程中释放的碱性物质更多地带入了石英砂柱的深处,因此3号柱深层处的 $\zeta$ 电位大于1号柱.根据颗粒表面作用势能分析,3号柱深处的石英砂与生物炭颗粒表面势能较大,二者之间的双电层斥力较大,生物炭颗粒较稳定,不易被石英砂颗粒吸附,因此更易向下迁移.

表5 3种淋溶条件下不同生物炭的迁移质量与 $\zeta$ 电位的相关性

Table 5 Correlation between migration quality and  $\zeta$  potential of different biochars under three leaching conditions

砂柱编号 Sand column number	相关性 Correlation
1号柱	0.752
2号柱	0.214
3号柱	0.899**

\*\*  $P < 0.01$ .

### 3 结论(Conclusions)

(1) 淋溶液中离子强度增加,胶体的双电层被压缩,颗粒表面电势减小, $\varphi_{\max}$ 和 $\varphi_{\min}$ 相应减小,更多的生物炭颗粒通过活性碰撞进入第二极小势能处发生沉降,沉降在第二极小势能处的生物炭并不稳定,生物炭颗粒容易迁移出炭层,且大量阻塞在石英砂填充柱的入口0—1 cm处.

(2) 淋溶液的流速增加,淋溶液产生的水动力剪切力会使生物炭大聚体分散成小聚体,生物炭颗粒更易向石英砂柱下迁移,同时增高了砂柱深处生物炭与石英砂颗粒表面的 $\zeta$ 电位,二者颗粒表面斥力增大,生物炭不易被吸附在石英砂颗粒表面,促进了生物炭在石英砂柱中的向下迁移行为.

(3) 淋溶液的离子强度发生变化,会使得生物炭和石英砂颗粒表面界面化学发生变化,从而影响生物炭在石英砂柱中发生迁移的总量;淋溶液的水力学作用会对生物炭聚体产生物理作用,改变石英砂深处的 $\zeta$ 电位,从而影响生物炭在石英砂柱中的迁移深度.

(4) 在对生物炭修复的农田进行灌溉和施肥时,应考虑到界面化学和水力学对生物炭迁移行为的影响,合理选取灌溉和施肥条件,避免生物炭与污染物质发生共迁移的情况.

### 参考文献(References)

- [1] O'LAUGHLIN J, MCELLIGOTT K. Biochar for environmental management: Science and Technology, Johannes Lehmann Stephen M. Joseph Earthscan, London UK (2009), 448 p[J]. Forest Policy and Economics, 2009, 11(7):535-536.
- [2] 李婉媛,曹升,周垂帆.浅析生物炭修复土壤重金属污染研究进展[J].内蒙古林业调查设计,2019,42(4):98-100,104.  
LI W Y, CAO S, ZHOU C F, et al. Brief analysis of the research progress of biochar remediation brief analysis of the research progress of biochar remediation of heavy metal pollution in soil[J]. Inner Mongolia Forestry Investigation and Design, 2019, 42(4):98-100, 104 (in Chinese).
- [3] HOWAT P. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(12):3269-3282.
- [4] WANG X S, MIAO H H, HE W, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) ions on wheat-residue derived black carbon[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 56(3):444-449.
- [5] VILVANATHAN S, SHANTHAKUMAR S. Modeling of fixed-bed column studies for removal of cobalt ions from aqueous solution using Chrysanthemum indicum[J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(1):229-243.
- [6] 吴林. 小麦秸秆生物炭对典型药用活性化合物的吸附机制研究[D].北京:中国地质大学(北京),2018.  
WU L. Sorption of typical pharmaceutically active compounds to wheat straw-derived biochars [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018 (in Chinese).
- [7] 潘亚男,陈灿,王欣,等.凤眼莲源生物炭对土壤As、Hg、Cd溶出特性与化学形态的影响[J].环境科学学报,2017,37(6):2342-2350.  
PAN Y N, CHEN C, WANG X, et al. Effects of water hyacinth biochar on the leaching characteristics and fractionations of As, Hg and Cd in a multi-metal contaminated soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(6):2342-2350 (in Chinese).
- [8] SINGH C, TIWARI S, GUPTA V K, et al. The effect of rice husk biochar on soil nutrient status, microbial biomass and paddy productivity



- of nutrient poor agriculture soils[J]. *Catena*, 2018, 171: 485-493.
- [ 9 ] 王震宇, 刘国成, MONICA, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd( II ) 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2014, 35(12): 4735-4744.  
WANG Z Y, LIU G C, MONICA X, et al. Adsorption of Cd( II ) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12): 4735-4744 (in Chinese).
- [ 10 ] LIU H, XU F, XIE Y L, et al. Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 702-709.
- [ 11 ] 张华伟, 甄华杨, 岳士忠, 等. 水稻秸秆生物炭对污染土壤中镉生物有效性的影响[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(6): 1068-1074.  
ZHANG H W, ZHEN H Y, YUE S Z, et al. Bioavailability of Cd in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(6): 1068-1074 (in Chinese).
- [ 12 ] 刘笑生, 陆海鹰, 崔红标, 等. 秸秆生物炭还田应用及环境风险综述[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(24): 28-35.  
LIU X S, LU H Y, CUI H B, et al. Review on application and environmental risk of straw biochar in returning to field [J]. *Jiangsu Agricultural Science*, 2018, 46(24): 28-35 (in Chinese).
- [ 13 ] 杨刚. 高灰基生物炭农用对镉污染的控制机制及生态风险评价[D]. 南京: 南京大学, 2018.  
YANG G. Control mechanism and ecological risk assessment of cadmium pollution in high ash-based biochar agriculture [D]. Nanjing: Nanjing University, 2018 (in Chinese).
- [ 14 ] 刘旭东, 张润花, 李志国, 等. 生物炭对设施栽培土壤重金属 Cd 形态变化的影响[J]. *中国农学通报*, 2016, 32(15): 125-129.  
LIU X D, ZHANG R H, LI Z G, et al. Effects of biochar on the morphology of heavy metal Cd in cultivated soil [J]. *Bulletin of Chinese Agronomy*, 2016, 32(15): 125-129 (in Chinese).
- [ 15 ] 陈昱, 钱云, 梁媛, 等. 生物炭对 Cd 污染土壤的修复效果与机理[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2528-2534.  
CHEN Y, QIAN Y, LIANG Y, et al. Remediation effect and mechanism of biochar on Cd contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4): 2528-2534 (in Chinese).
- [ 16 ] 汪登俊. 生物炭胶体和几种人工纳米粒子在饱和多孔介质中的迁移和滞留研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.  
WANG D J. Migration and retention of biochar colloids and several artificial nanoparticles in saturated porous media [D]. Beijing: University of Chinese academy of sciences, 2014 (in Chinese).
- [ 17 ] 朱庆祥. 生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.  
ZHU Q X. Experimental study on remediation of Pb and Cd contaminated soil by biochar [D]. Chongqing: Chongqing University, 2011 (in Chinese).
- [ 18 ] EL-NAGGAR A, LEE S S, AWAD Y M, et al. Influence of soil properties and feedstocks on biochar potential for carbon mineralization and improvement of infertile soils [J]. *Geoderma*, 2018, 332: 100-108.
- [ 19 ] 唐行灿, 陈金林. 生物炭对土壤理化和微生物性质影响研究进展[J]. *生态科学*, 2018, 37(1): 192-199.  
TANG X C, CHEN J L. Advances in studies on the effects of biochar on soil physicochemical and microbial properties [J]. *Ecological Science*, 2018, 37(1): 192-199 (in Chinese).
- [ 20 ] 唐行灿, 张民. 生物炭修复污染土壤的研究进展[J]. *环境科学导刊*, 2014(1): 17-26.  
TANG X C, ZHAN M. Advances in biochar remediation of contaminated soils [J]. *Guide to Environmental Science*, 2014(1): 17-26 (in Chinese).
- [ 21 ] GRAETZ R D, SKJEMSTAD J O. The charcoal sink of biomass burning on the Australian continent [M]. *CSIRO Atmospheric Research*, 2003.
- [ 22 ] CARCAILLET C. Are Holocene wood-charcoal fragments stratified in alpine and subalpine soils? Evidence from the Alps based on AMS <sup>14</sup>C dates [J]. *The Holocene*, 2001, 11(2): 231-242.
- [ 23 ] 李帅霖. 生物炭对旱作农田土壤生态功能的影响机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院教育部水土保持与生态环境研究中心), 2019.  
LI S L. Study on the mechanism of biochar's influence on soil ecological function in upland farmland [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Soil and Water Conservation and Ecological Environment Research Center, Ministry of Education, Chinese Academy of Sciences), 2019 (in Chinese).
- [ 24 ] OBIA A, BØRRESEN T, MARTINSEN V, et al. Vertical and lateral transport of biochar in light-textured tropical soils [J]. *Soil & Tillage Research*, 2017, 165: 34-40.
- [ 25 ] JULIE M, JOHANNES L, MARCO R, et al. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration [J]. *Global Change Biology*, 2010, 16(4): 1366-1379.
- [ 26 ] FOEREID B, LEHMANN J, MAJOR J. Modeling black carbon degradation and movement in soil [J]. *Plant and Soil*, 2011, 345(1-2): 223-236.
- [ 27 ] CHEN M, WANG D J, YANG F, et al. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 540-549.
- [ 28 ] 杨雯, 郝丹丹, 徐东昊, 等. 生物炭颗粒在饱和多孔介质中的迁移与滞留[J]. *土壤通报*, 2017, 48(2): 304-312.  
YANG W, HAO D D, XU D H, et al. Migration and retention of biochar particles in saturated porous media [J]. *Soil Bulletin*, 2017, 48

- (2):304-312(in Chinese).
- [29] WANG D,ZHANG W,ZHOU D. Antagonistic effects of humic acid and iron oxyhydroxide grain-coating on biochar nanoparticle transport in saturated sand[J].*Environ Sci Technol*, 2013, 47(10): 5154-5161.
- [30] 褚灵阳,汪登俊,王玉军,等. 不同环境因子对纳米羟基磷灰石在饱和填充柱中迁移规律的影响[J]. *环境科学*, 2011, 32(8): 2284-2291.  
CHU L Y,WANG D J,WANG Y J, et al.Effects of different environmental factors on the migration pattern of nanometer hydroxyapatite in saturated packed columns [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(8):2284-2291(in Chinese).
- [31] 刘明. 几种典型水溶液分散体系的 Zeta 电位及其稳定性研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2010.  
LIU M. Zeta potential and its stability of several typical aqueous dispersion systems[D].Wuhan: Wuhan University of Technology,2010(in Chinese).
- [32] 刘庆玲,徐绍辉,刘建立. 饱和多孔介质中高岭石胶体和 SiO<sub>2</sub>胶体运移行为比较[J]. *土壤学报*, 2008, 45(3):445-451.  
LIU Q L,XU S H,LIU J L, et al. Comparison of migration behavior between kaolinite colloids and SiO<sub>2</sub> colloids in saturated porous media [J]. *Journal of Soil*, 2008, 45(3):445-451(in Chinese).
- [33] TUFENKJI N, ELIMELECH M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(2):529-536.
- [34] MARTIN S M, KOOKANA R S, VAN Z L, et al. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231-232(6):70-78.
- [35] GROLIMUND D, ELIMELECH M, BORKOVEC M, et al. Transport of in situ obilized colloidal particles in packed soil columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(22):3562-3569.
- [36] JOHNSON W P, LI X, YAL G. Colloid retention in porous media: Mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4):1279-1287.
- [37] HAHN M W, O'MELIAE C R. Deposition and reentrainment of Brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: some concepts and applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1):210-220.
- [38] HAHN M W, ABADZIC D, O'MELIA C R. Aquasols: On the role of secondary minima[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22):5915-5924.
- [39] REDMAN J A, WALKER S L, ELIMELECH M. Bacterial adhesion and transport in porous media: Role of the secondary energy minimum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(6):1777-1785.
- [40] TUFENKJI N, ELIMELECH M. Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2004, 20(25):10818-10828.
- [41] SHEN C. Kinetics of coupled primary- and secondary-minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 41(20):6976-6982.
- [42] 高红贝,张扬,董起广.土壤颗粒在多孔介质中的迁移[J].*西部大开发(土地开发工程研究)*,2016(6):19-27.  
GAO H B,ZHANG Y,DONG Q G, et al. Migration of soil particles in porous media[J]. *Western Evelopment (Land Development Engineering Research)*, 2016(6):19-27(in Chinese).
- [43] 聂小东. 水力侵蚀对红壤丘陵区土壤有机碳迁移分布及稳定机制的影响[D].长沙:湖南大学,2017(in Chinese).  
NIE X D. Effects of hydraulic erosion on soil organic carbon migration distribution and stabilization mechanism in hilly areas of red soil [D].Changsha: Hunan University, 2017(in Chinese).