

王月瑛, 李丽君, 吕贻忠, 等. 三种不同生物质炭对 2,4-二氯苯氧乙酸吸附特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):699-705.

WANG Yue-ying, LI Li-jun, LÜ Yi-zhong, et al. Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by biochars derived from three feedstocks [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):699-705.

三种不同生物质炭对 2,4-二氯苯氧乙酸吸附特性的研究

王月瑛, 李丽君, 吕贻忠*

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:以植物类生物质原料(玉米秸秆和毛杨树叶)、城市污泥两类原材料在 400 °C 条件下制备生物质炭(秸秆、毛杨树叶以及城市污泥三种生物质炭分别表示为 J400、Y400 和 W400),使用酸洗法去除生物质炭表面灰分优化生物质炭,采用批量吸附实验的方法分析三种生物质炭对 2,4-二氯苯氧乙酸(简称 2,4-D)的吸附特性,并结合元素分析及显微红外等分析方法,探讨生物质原料对生物质炭吸附 2,4-D 吸附特性的影响。结果表明:三种生物质炭的元素含量、O/C、H/C 和(H+O)/C 存在差异,大小顺序均为 W400>Y400>J400,表明秸秆生物质炭具有更强的疏水性和更低的极性,有利于提高生物质炭对有机物的吸附能力。吸附试验显示秸秆生物质炭、杨树生物质炭、污泥生物质炭对 2,4-D 的吸附特性及吸附能力不同,吸附量大小依次为 2.732、2.650、2.633 mg·g⁻¹。三种生物质炭的红外光谱结果相似,但在 O-H、饱和 C-H 和不饱和 C-H 面外振动等处存在差异;污泥生物质炭在吸附 2,4-D 后多处位点的吸收峰发生变化,而杨树和秸秆生物质炭发生变化的位点较少;污泥生物质炭与其他两种生物质炭对 2,4-D 的吸附机制差异较大。

关键词:酸洗;生物质原料;生物质炭;2,4-二氯苯氧乙酸;吸附特性

中图分类号:X71 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)04-0699-07 **doi:**10.11654/jaes.2016.04.013

Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by biochars derived from three feedstocks

WANG Yue-ying, LI Li-jun, LÜ Yi-zhong*

(College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: In this study, we investigated the adsorption kinetics and isotherms of a model solute (2,4-dichlorophenoxyacetic, or 2,4-D) by biochars prepared from three feedstocks (corn stover, poplar leaves and sewage sludge) at 400 °C. At the same pyrolysis temperature, sewage sludge biochar had significant low C content in comparison with those derived from plant materials, but their O/C, H/C and (H+O)/C ratio had similar trends. The properties of feedstocks greatly influenced the adsorption characteristics of biochars. The mechanisms of 2,4-D adsorption by sewage sludge biochar were obviously different from those of the other two biochars. The selection of adsorbents must be case-by-case based on the characteristics of biochar feedstocks. This study provides us a potential way to use relatively more suitable biochar in reducing the leaching of organochlorine pesticides.

Keywords: acid elution; feedstock; biochar; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; adsorption

生物质炭是指由生物残体在缺氧的情况下,经高温慢热解(通常<700 °C)产生的一类难熔、稳定、高度

芳香化、富含碳素的固态物质^[1-3]。生物质炭前体原料成分是决定生物质炭组成及性质的基础,进而使其拥有不同的环境效应和环境应用^[4-5]。然而传统方法制备的生物质炭表面会存在灰分,Abduiah 等^[6]发现灰分含量高的生物质原料制备出的生物质炭灰分含量相应较高。由于植物生物质原料灰分一般低于家禽粪便,前者制备的生物质炭的灰分含量也低于后者,同时导致后者生物质炭的阳离子交换量和电导率更

收稿日期:2015-09-30

基金项目:国家自然科学基金项目(41271331);国家科技支撑计划项目(2012BAD14B01)

作者简介:王月瑛(1990—),女,河北唐山人,中国农业大学博士研究生,从事土壤污染修复研究。

E-mail:wangyueying0408@sina.com

*通信作者:吕贻忠 E-mail:lyz@cau.edu.cn

高^[7-8]。这些灰分不仅会遮盖生物质炭表面的官能团,影响生物质炭的吸附性,灰分中的金属氧化物还会填充生物质炭的微孔,造成炭的比表面积下降。同时,无机盐、焦油、醋液等会附着在生物质炭的表面,随生物质炭一同进入环境,而且其性质较活跃,在环境中易发生变化,会进一步影响生物质炭对污染物的吸附行为。去除掉生物质炭表面的灰分及副产物,能够有效地提高生物质炭的吸附能力。郭悦等^[9]研究发现,去除灰分后的生物质炭对铜离子的吸附能力增强,且洗脱剂不同,吸附能力的提高效果也不同;Zhang 等^[10]研究了去除灰分后的生物质炭对西维因和莠去津的吸附效果,发现去除灰分后炭的比表面积增大,其对两种有机物的吸附能力也随之变大。目前,关于生物质原料对无灰分生物质炭吸附特性的影响这一方面的研究仍鲜有报道。

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)是一种典型的低毒性有机氯农药,易溶于有机溶剂,通常被作为除草剂和植物生长调节剂广泛应用于农业生产。但它同时是一种外源性干扰内分泌系统的化学物质,可以通过摄入、积累等各种途径对生物体造成潜在的威胁,导致生物体的内分泌失衡,并引起种种异常现象发生,因此近年来引起人们的极大关注^[11]。大量研究发现,生物质炭能够作为一种吸附剂,较好地吸附环境及土壤中的2,4-D,减少2,4-D在环境中的移动性和活性。

本研究选择植物类生物质原料和城市污泥为原料制备生物质炭,其中植物类生物质原料包括玉米秸秆(禾本科)和毛杨树叶(木本科),通过酸洗去除生物质炭表面的灰分优化生物质炭,采用批量吸附实验的方法分析三种生物质炭对2,4-D的吸附特性,并结合元素分析及显微红外等分析方法,深入探讨制备原料对生物质炭吸附2,4-D吸附特性的影响,为生物质炭在有机氯农药污染修复领域中的进一步应用和推广提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

选用玉米秸秆、毛杨树叶和污泥,在400℃条件下制备生物质炭。供试玉米秸秆来自中国农业大学上庄试验站,位于北京市海淀区上庄镇(N40°08'12.15", E116°10'44.83", 海拔50.21 m),所用秸秆去掉其根茬及顶端,取中间部位剪碎备用;毛杨树叶来自中国农业大学校园内毛杨树凋落物,并将树叶去除叶柄剪碎备用;污泥来自北京市高碑店污水处理厂干污泥样品

(有机质含量 $\geq 25\%$,氮、磷、钾含量之和 $\geq 4\%$);2,4-D原药(试剂级)购自国药集团化学试剂有限公司,质量浓度为98.5%。

1.2 生物质炭的制备及酸化处理

1.2.1 生物质炭的制备

将生物质原料约250 g装入不锈钢桶内(直径65 mm,高105 mm),在马弗炉中以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至400℃后保持2 h,冷却后充分混匀用瓷碾钵细碾后过60目尼龙筛^[12-13]。

1.2.2 生物质炭的酸洗处理

取20 g生物质炭放入250 mL振荡瓶中,加入200 mL浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl并于振荡机(型号HZQ-C,哈尔滨东联电子技术开发有限公司)上振荡10 h,以 $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心20 min后去除上清液,重复进行4次,以去除生物质炭表面的金属氧化物^[10,14];向振荡瓶中加入200 mL体积比为1:1的HCl-HF溶液,HCl和HF浓度均为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡10 h后离心倒掉上清液,重复这一步骤4次,以去除生物质炭表面的硅氧化物^[10,14];使用去离子水漂洗生物质炭至其洗脱液的电导率小于 $10\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,烘干后测定生物质炭的灰分含量,若灰分未完全去除,则重复上述酸洗步骤直至生物质炭中的灰分完全去除。由秸秆、污泥和杨树叶制备的三种生物质炭分别记为J400、W400和Y400。

1.3 指标测定

生物质炭的灰分测定^[15-16]:称取0.500 0 g的生物质炭样品放入马弗炉(中仪ZY-DZL)内,在750℃温度下灰化4 h,称重计算其灰分含量。

生物质炭的元素测定^[15-16]:采用元素分析仪(Vario EL III,德国Elementar公司)测定生物质炭中C、H、N含量,并扣除灰分对元素含量的影响,通过差减法计算O的含量。

红外光谱分析^[15-16]:将微量纯样品放置在金刚石窗片上压平制备后,采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet Nexus-470 FTIR,美国热电公司)测定红外光谱。测试范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,检测器MCT/A,分束器KBr,扫描次数32次,分辨率 6 cm^{-1} 。

1.4 实验方法

1.4.1 吸附动力学实验

在50 mL碘量瓶中,分别加0.05 g的生物质炭和30 mL供试浓度的2,4-D(pH=7.0)溶液,在 $(25\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下分别振荡10 min、30 min和1、2、5、10、15、24、36、48 h,将吸附液倒入10 mL离心管中,盖好盖子,

在离心机中以 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 20 min, 将上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后, 用高效液相色谱仪(Water717, 美国沃特斯公司)测试其浓度。设置 3 个重复, 10 个对照实验, 对照实验不加入生物质炭, 其他条件与各处理一致, 分别振荡相应时间对样品进行校正^[7]。

1.4.2 吸附平衡试验

称取一定质量生物质炭样品于 50 mL 具塞三角瓶中, 分别加入 30 mL 含有一定浓度的 2,4-D 溶液 (pH=7.0), 密封后进行恒温振荡达到吸附平衡, 在离心机中以 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 20 min, 将上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后分析其中的污染物浓度, 试验设置 3 个重复, 同时设置空白实验^[8]。

1.4.3 仪器分析条件

溶液中 2,4-D 浓度采用高效液相色谱法测定。测定条件为: 采用液相色谱仪(Water717, 美国沃特斯公司), 色谱柱为 C18 柱: $4.6\times 100 \text{ mm}$, 流动相为甲醇: 水=60:40, 可变波长 VWD 检测器, 检测波长 220 nm, 进样量 $10 \mu\text{L}$ 。

1.4.4 数据分析

生物质炭对 2,4-D 的吸附量通过质量平衡方程进行计算^[9]:

$$q_e = V(C - C_e) / m$$

其中: q_e 为吸附质的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; V 为 2,4-D 溶液的体积, mL; C 为 2,4-D 溶液的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为 2,4-D 溶液的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

采用三种模型对吸附动力学过程进行拟合^[20]:

伪二级动力学模型

$$t/q_e = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

Elovich 模型

$$q_t = a + bt$$

颗粒内扩散模型

$$q_t = k_p t^{1/2} + c$$

其中: q_e 为吸附质的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; k_p 为内扩散速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ 。

采用三种模型对吸附等温线进行拟合^[21]:

线性模型

$$q_e = K_d C_e$$

Langmuir 模型

$$q_e = b q_m C_e / (1 + b C_e)$$

Freundlich 模型

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

其中: C_e 为 2,4-D 溶液的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_d 为直线分配系数; K_F 为容量因子, 指在一定吸附质溶液下, 固体吸附剂的吸附容量; $1/n$ 为指数因子, 反映了吸附等温线的弯曲程度, 表示与吸附过程有关的能量大小和非均质性; q_m 为最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为常数。

2 结果与讨论

2.1 不同生物质原料对生物质炭元素含量及原子比的影响

表 1 列出了三种生物质炭的元素组成、灰分含量和原子比。由元素分析的结果可知, 三种生物质炭都主要包括 C 和 O 两种元素, 其中玉米秸秆(J400)和毛杨树叶(Y400)两种生物质炭 C 元素含量很高, 均达到 70% 以上, 城市污泥(W400)的碳含量较低, 仅有 45.57%。三种炭的 H 元素含量差异不大, 含量在 3.73%~4.18% 之间; N、O 含量差异显著, J400 生物质炭中 N 元素较低, 含量为 1.82%, W400 和 Y400 两种生物质炭的 N 含量较高, 达到 5% 左右; 对于 O 元素含量, W400 中 O 元素含量较高, 达到 36.47%, 而其他两种炭的 O 元素含量较低, 且差异不大^[21-22]。

已有研究显示, O/C、H/C 和 (H+O)/C 越小, 表明生物质炭的疏水性越强、芳香官能团越多及更低的极性, 因而对污染物具有更好的吸附效果^[23]。对比三种生物质炭的元素含量及元素比, 发现 Y400 和 J400 的 C 含量及 O/C、H/C 和 (H+O)/C 差异不明显, 而 W400 与 Y400 和 J400 的差异较大。这可能是由于秸秆和毛杨树叶两种生物质材料均为植物原料, 而制备污泥生物质炭的原材料与秸秆和毛杨树叶差异较大。因为生物质炭的性质对其吸附特性有重要影响, 故这种差异

表 1 三种生物质炭的元素含量及元素比

Table 1 Elemental composition and atomic ratios of biochars

生物质炭种类	C/%	H/%	N/%	Ash/%	O/%	H/C	O/C	(H+O)/C
J400	73.11	3.73	1.82	0.00	21.34	0.61	0.22	0.83
W400	45.57	3.93	5.17	0.00	36.47	1.03	0.60	1.64
Y400	71.10	4.18	5.10	0.00	19.62	0.71	0.21	0.91

注: J400、W400 和 Y400 依次为以玉米秸秆、毛杨树叶和城市污泥为原材料制备的生物质炭。

也将进一步影响三种生物质炭的吸附特性及方式。

2.2 不同生物质原料对 2,4-D 在生物质炭上吸附行为的影响

2.2.1 生物质炭对 2,4-D 的吸附动力学特性

图 1 是三种生物质炭对 2,4-D 的吸附动力学曲线。2,4-D 在 W400 上的吸附过程相对较快,吸附 15 h 内即达到平衡状态;在 J400 和 Y400 上的吸附过程较慢,均需要 36 h 的吸附才能达到平衡状态。从吸附过程来看,三种炭的吸附量增加主要集中在 15 h 内,而后缓慢达到吸附平衡;达到平衡时,J400、Y400 和 W400 的平衡吸附量分别为 2.732、2.650、2.633 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 W400 和 J400 的平衡吸附量差异显著 ($P < 0.05$)。采用伪二级动力学模型、Elovich 模型、颗粒内扩散模型对动力学吸附数据进行拟合,计算结果如表 2 所示。由三种动力学模型拟合的相关系数(r)可知,颗粒内扩散模型很好地描述秸秆和杨树两种生物质炭对 2,4-D 的吸附过程,而污泥生物质炭对 2,4-D 的吸附过程比较符合伪二级动力学模型。

不难发现,在吸附动力学过程中,W400 的吸附过程与吸附特性和其他两种生物质炭差异较大,这与生物质炭的元素含量、O/C、H/C 和(H+O)/C 的规律一致,说明生物质炭的元素组成及本身极性和疏水性明显影响其对有机污染物的吸附特性。

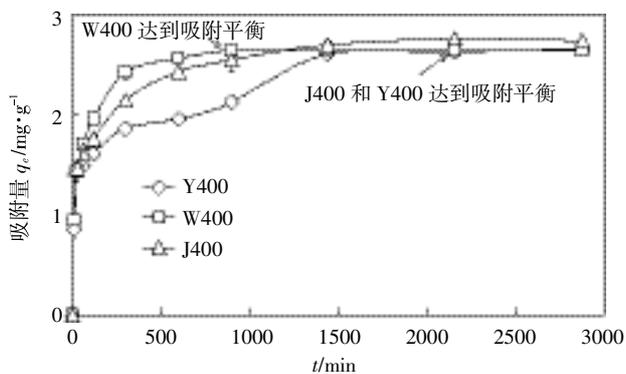


图 1 2,4-D 在生物质炭上的吸附动力学曲线

Figure 1 Kinetics of 2,4-D adsorption on biochars

2.2.2 生物质炭对 2,4-D 的吸附等温线

三种生物质炭对 2,4-D 的等温吸附实验结果如图 2。采用线性模型、Langmuir 模型、Freundlich 模型对实验结果进行拟合,拟合参数结果见表 3。由吸附拟合参数可知,Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地拟合三种炭的吸附等温过程, r 值均在 0.948~0.966 之间。Langmuir 模型主要用于描述均匀吸附表面上吸附剂对吸附质的吸附过程, q_m 表示其单分子层的最大吸附量,由拟合结果可知各生物质炭对 2,4-D 的吸附量较小,只有 0.140~0.637 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;生物质炭对 2,4-D 的最大吸附量顺序为 J400>Y400>W400。Freundlich 方程也能较好地描述等温吸附过程,式中 K_F 表示生物质炭的吸附容量,顺序为 J400>Y400>W400;2,4-D 在生物质炭上的吸附强度值 $1/n$ 差异较大,秸秆生物质炭和杨树生物质炭的吸附强度值 $1/n$ 均小于 1,属于“L”型吸附等温线,而污泥生物质炭的吸附强度值大于 1,吸附等温线为“S”型。 $1/n$ 的大小表现为 J400<Y400<W400,表明生物质炭对 2,4-D 的吸附难易程度存在差异,即秸秆生物质炭对 2,4-D 最容易吸附,杨树生物质炭次之,污泥生物质炭最难。

上述结果表明,随着溶液平衡浓度的增加,生物质炭对 2,4-D 的吸附量也随之增加;由于不同制备原

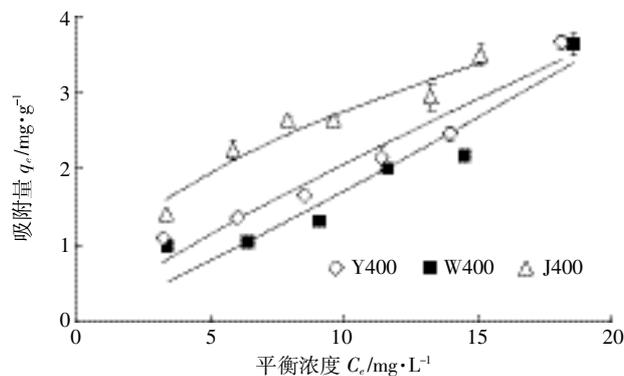


图 2 2,4-D 在生物质炭上的吸附等温线

Figure 2 Isotherms of 2,4-D adsorption on biochars

表 2 2,4-D 在生物质炭上的吸附动力学参数

Table 2 Parameters for 2,4-D adsorption kinetics on biochars

生物质炭种类	伪二级动力学模型			Elovich 模型			颗粒扩散模型		
	q_e	k	r	a	b	r	K_p	c	r
J400	2.754	0.013	0.748	1.757	4.57E-4	0.834	0.029	1.466	0.943
W400	2.555	0.018	0.927	1.871	3.76E-4	0.674	0.025	1.589	0.839
Y400	2.652	0.008	0.818	1.489	5.14E-4	0.855	0.031	1.181	0.940

表3 2,4-D在生物质炭上的吸附等温线参数

Table 3 Parameters for 2,4-D adsorption isotherm equations on biochars

生物质炭种类	线性模型		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	K_p	r	q_m	K	r	K_f	$1/n$	r
J400	0.195	0.960	0.637	0.126	0.966	0.873	0.499	0.958
W400	0.174	0.946	0.140	-0.014	0.954	0.131	1.113	0.948
Y400	0.258	0.574	0.217	0.008	0.953	0.284	0.856	0.961

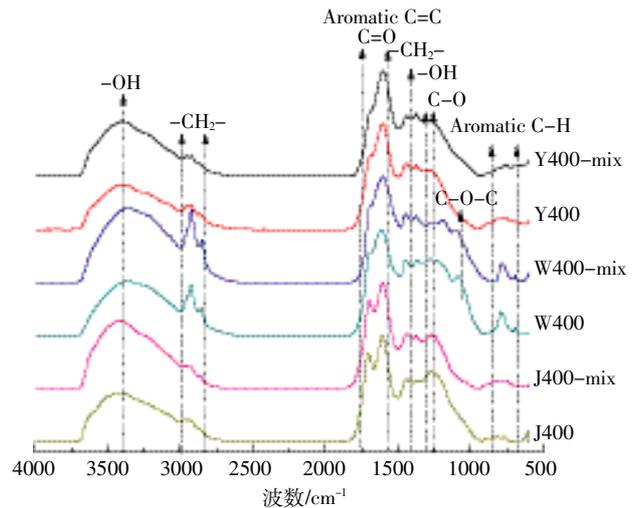
料的生物质炭其结构性质和吸附特性存在差异,三种生物质炭对2,4-D的吸附能力不尽相同,其吸附能力大小为J400>Y400>W400。这一结果与吸附动力学的平衡吸附量结果基本一致。另外,通过模型模拟发现,J400和Y400的吸附等温线一致,均为“L”型吸附等温线,而W400的吸附等温线则表现为“S”型,与其他两种炭吸附等温线差异较大,进一步说明生物质炭原料的差异会影响生物质炭对2,4-D的吸附特性。

2.3 不同生物质原料对生物质炭红外光谱特性的影响

分析三种生物质炭的红外光谱图(图3)得知,三种生物质炭均在 $696\sim 885\text{ cm}^{-1}$ 、 $1281\sim 1449\text{ cm}^{-1}$ 、 $1694\sim 1701\text{ cm}^{-1}$ 、 $2850\sim 2965\text{ cm}^{-1}$ 、 $3368\sim 3424\text{ cm}^{-1}$ 左右出现吸收峰,具有一定的相似性。 $3368\sim 3424\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰表示-OH吸收峰^[24],三种生物质炭在这一范围的峰强度大小为W400>J400>Y400; $2850\sim 2965\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收峰代表饱和烷基^[25],三种炭中均存在-CH₂基,且W400生物质炭在此范围内只存在这一种饱和C-H伸缩振动;J400、Y400中还在 2960 cm^{-1} 处存在吸收峰,表明生物质炭中还存在-CH₃;除此之外,Y400生物质炭在 2871 cm^{-1} 处出现R₂CH-基吸收振动峰, 1700 cm^{-1} 左右出现的吸收振动峰代表C=O^[26-27], 1610 cm^{-1} 左右出现的吸收峰表示C=C伸缩振动,三种生物质炭在这两处均有吸收峰出现。 $1370\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为饱和烃的吸收特征峰,三种生物质炭饱和烃均为-C-CH₃。三种生物质炭均在 1280 cm^{-1} 处出现吸收峰,表明三种生物质炭表面均存在Ar-COOR基,而W400在 1084 cm^{-1} 处出现吸收峰,表明有C-O-C的存在^[28-29]。三种生物质炭在 $695\sim 885\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰代表取代苯的C-H外振动吸收峰^[30],W400、J400炭表面苯环的取代类型为1,3-取代,而Y400炭表面的苯环取代类型为1,2-取代。

三种生物质炭吸附前后的红外光谱大体上相似(图3),由于三种生物质炭表面结构特性不同,吸附前后的红外光谱变化位置仍然呈现明显差异。

污泥生物质炭吸附后的复合物在 3368 cm^{-1} 处峰



J400为玉米秸秆;Y400为毛杨树叶;W-400为城市污泥;
J400-mix为J400吸附2,4-D后的混合物;W400-mix为W400吸附
2,4-D后的混合物;Y400-mix为Y400吸附2,4-D后的混合物

图3 三种生物质炭的红外光谱图

Figure 3 IR spectra of three biochars before and after 2,4-D adsorption

强度增加,波数下降,表明吸附过程中有氢键的形成;复合物中 2927 cm^{-1} 和 2856 cm^{-1} 的峰强度明显增加,表明2,4-D中的C-H基团吸附在生物质炭上^[31]; 1694 cm^{-1} 处的振动峰在吸附后峰强度减弱,可能是吸附过程中发生了水解反应;另外, 1084 cm^{-1} 处的吸收峰移动到 1102 cm^{-1} ,且吸光度减弱,表明吸附发生在C-O上^[32]。秸秆生物质炭的吸附复合物在 3424 cm^{-1} 波数下降,峰强度增加,表明吸附过程中同样有氢键的形成;另外,秸秆生物质炭吸附2,4-D后对其芳香C-H基团的光谱特性影响较显著,吸附后 885 cm^{-1} 和 822 cm^{-1} 处的吸收峰峰强度增加,说明2,4-D的苯环吸附在生物质炭上,但吸附量不多。杨树生物质炭吸附2,4-D后在 3399 cm^{-1} 峰强度变强,峰型变窄,表明在吸附过程中有氢键形成,其他波数未发现明显的波数变化及新吸收峰的出现。

污泥生物质炭吸附前后红外光谱变化位点较多,

可能是因为吸附过程中其表面吸附位点较多,多发生在-OH、脂肪 C-H、C=O、C-O 基团;而杨树生物质炭在吸附 2,4-D 过程中,基团变化较少,表明主要为物理吸附,其孔径分布和比表面积对杨树生物质炭的吸附起主要作用。另外,三种生物质炭的平衡吸附量大小为 J400>Y400>W400,表明化学吸附对这三种生物质炭吸附 2,4-D 的贡献不大。

3 结论

制备原料会显著影响生物质炭的化学组成和吸附容量,其中植物生物质制备的生物质炭(Y400 和 J400)具有更多的碳含量及较小的原子比,说明植物类生物质炭较污泥生物质炭具有更好的疏水性、极性、等吸附特性,且三种生物质炭对 2,4-二氯苯氧乙酸的吸附量大小为 J400>Y400>W400。生物质炭的红外光谱结果表明,污泥生物质炭吸附前后红外光谱变化位点较多,可能是因为吸附过程中其表面吸附位点较多,吸附发生在-OH、脂肪 C-H、C=O、C-O 基团上;而杨树生物质炭在吸附 2,4-二氯苯氧乙酸过程中,基团变化较少,表明其吸附主要为物理吸附,其孔径分布和比表面积对杨树生物质炭的吸附起主要作用。

总之,生物质炭制备原料的不同,可导致生物质炭的结构特性差异,进而影响生物质炭对 2,4-D 的吸附特性及吸附方式。因此,在环境及土壤修复中,选择合适的生物质炭种类,能够有利于精确表征生物质炭对污染物的吸附行为,从而为达到预期的环境修复效果奠定基础。

参考文献:

- [1] Roberts K G, Gloy B A, Joseph S, et al. Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 827-833.
- [2] Emma M. Black is the new green[J]. *Nature*, 2006, 442: 624-626.
- [3] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [4] Saran S, Elisa L C, Evelyn K, et al. Biochar, climate change and soil: A review to guide future research[R]. CSIRO Land and Water Science Report, 2009: 5-6.
- [5] Chen Z M, Chen B L, Zhou D, et al. Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 12476-12483.
- [6] Abdullah H, Wu H. Biochar as a Fuel: Properties and grind ability of biochars produced from the pyrolysis of malleewood under slow-heating conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(8): 4174-4181.
- [7] Shinogia Y, Yoshidab H, Koizumia T, et al. Basic characteristics of low-temperature carbon products from waste sludge[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(3): 661-665.
- [8] Singh B, Singh B P, Cowie A L. Characterization and evaluation of biochars for their application as a soil amendment[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 516-525.
- [9] 郭悦,唐伟,代静玉,等.洗脱处理对生物质炭吸附铜离子行为的影响[J].农业环境科学学报,2014,33(7):1407-1413.
GUO Yue, TANG Wei, DAI Jing-yu, et al. Influence of elution of biochar on its adsorption of Cu(II)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1407-1413.
- [10] Zhang P, Sun H W, Yu L, et al. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure derived biochars: Impact of structural properties of biochars[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245: 217-224.
- [11] 聂亚峰,强志民,张鹤清,等.内分泌干扰物在城市污水处理厂中的行为和归趋:综述[J].环境科学学报,2011,31(7):1352-1362.
NIE Ya-feng, QIANG Zhi-min, ZHANG He-qing, et al. Behavior and fate of endocrine disrupting chemicals in municipal sewage treatment plants: A review[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7): 1352-1362.
- [12] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 5137-5143.
- [13] Chen Z, Chen B, Chiou C T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 11101-11111.
- [14] Amonette and Joseph. Characterization of biochar: Microchemical properties of Biochar for environmental management; Science and technology[M]. Earthscan, London, 2009: 33-52.
- [15] Qian K Z, Kumar A, Zhang H L, et al. Recent advances in utilization of biochar[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42: 1055-1064.
- [16] Alessandro G R, Will Meredith, Colin E S, et al. Fate of soil organic carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons in a vineyard soil treated with soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 11037-11044.
- [17] 孙红文,翟红艳,高媛,等.活性炭对水中典型环境内分泌干扰物的吸附[J].水处理技术,2005,31(6):47-50.
SUN Hong-wen, ZHAI Hong-yan, GAO Yuan, et al. Adsorption of endocrine disruptors in waste by active carbon in typical environment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2005, 31(6): 47-50.
- [18] 常春英,吕贻忠.两种胡敏酸对 2,4-D 的吸附特性及机理研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(11):2926-2929.
CHANG Chun-ying, LÜ Yi-zhong. Adsorption characteristics and mechanism of 2,4-D on two types of humic acid[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(11): 2926-2929.
- [19] Kasozi K N, Zimmerman A R, Nkedi-Kizza P, et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (Biochars)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 158-

- 162.
- [20] Benoit P, Barriuso E, Calvet R, et al. Biosorption characterization of herbicides, 2, 4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 37:1271-1282.
- [21] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011a, 102:716-723.
- [22] Demirbas. Effect of temperature and particle size on biochar yield from pyrolysis of agricultural residues[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72(2):243-248.
- [23] Liao P, Yuan S H, Zhang W B, et al. Adsorption of N-heterocyclic organic compounds on bamboo charcoal; Kinetics, thermodynamic and microwave regeneration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013(390):189-195.
- [24] Fang Q, Chen B L, Lin Y J, et al. Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48:279-288.
- [25] 王震宇, 刘国成, Monica Xing, 等. 不同热解温度生物质炭对 Cd(II)的吸附特性[J]. *环境科学*, 2014, 35(12):4735-4744.
WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, et al. Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(12):4735-4744.
- [26] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. *Environment Science Pollution Research*, 2013, 20(1):358-368.
- [27] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(Biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4):1247-1253.
- [28] 王惟萍, 柴阿丽, 石延霞, 等. 基于傅立叶变换红外光谱的大白菜根肿病定量检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(5):1243-1247.
WANG Wei-ping, CHAI A-li, SHI Yan-xia, et al. Quantitative detection of Chinese cabbage ciubroot based on FTIR spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(5):1243-1247.
- [29] Chen Z M, Xiao X, Chen B L, et al. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49:309-317.
- [30] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of waste water sludge biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92:223-228.
- [31] Tan X L, Fang M, Chen C L, et al. Counterion effects of nickel and sodium dodecyl benzene sulfonate adsorption to multiwalled carbon nanotubes in aqueous solution[J]. *Carbon*, 2008, 46:1741-1750.
- [32] Xu D P, Xu Z H, Zhu S Q, et al. Adsorption behavior of herbicide butachlor on typical soils in China and humic acids from the soil samples [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2005, 285(1):27-32.