

不同生物质来源和热解温度条件下制备的生物炭对菲的吸附行为

颜 钰, 王子莹, 金 洁, 邱梦怡, 韩兰芳, 孙 可*

(北京师范大学环境学院 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

摘 要:以三种来源(猪粪便、玉米秸秆和松树木屑)的生物质为原料,分别在 250 °C 和 400 °C 温度条件下制备生物炭,对其理化性质进行表征,并研究菲在所选生物炭上的吸附行为及可能存在的吸附机制。结果显示,生物炭的理化性质随着生物质来源和热解温度条件的不同而有明显的变化;与 250 °C 下制备的生物炭相比,400 °C 下制备的生物炭极性官能团数量更少,芳香度更高,疏水性更强,比表面积更大,孔结构发育更加完全,灰分含量更高;同一温度下,植物来源的生物炭比动物来源的生物炭的比表面积大,而动物来源的生物炭的灰分含量明显高于植物来源的生物炭。所有生物炭对菲的吸附行为都可以用 Freundlich 模型进行很好的拟合,且吸附等温线均显示出非线性;在猪粪便和玉米秸秆制备的生物炭中,400 °C 比 250 °C 条件下制备的生物炭对菲有更强的吸附能力,表明吸附能力与热解温度有关;且同一热解温度下,动物来源的生物炭样品的吸附能力高于植物来源的生物炭样品,可能是由于其含有更多的灰分。Freundlich 非线性指数 n 值与比表面积和芳香度之间均存在负相关关系,说明菲在生物炭上的吸附不仅有疏水效应,可能还存在着孔填充效应和 π - π 电子供体受体(EDA)反应等吸附机制的贡献。

关键词:生物炭;生物质来源;热解温度;菲;吸附

中图分类号:X171.5 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)09-1810-07 doi:10.11654/jaes.2014.09.019

Phenanthrene Adsorption on Biochars Produced from Different Biomass Materials at Two Temperatures

YAN Yu, WANG Zi-ying, JIN Jie, QIU Meng-yi, HAN Lan-fang, SUN Ke*

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The properties of biochars are profoundly influenced by biomass materials and pyrolytic temperature. Different biochars produced from swine manure, maize stalk, and wood-dust at two heating temperatures (HTTs, 250 and 400 °C) were characterized and their adsorption of phenanthrene (PHE) was investigated. The physical and chemical properties of the biochars varied greatly with pyrolytic temperatures and feedstocks. The relatively high-temperature biochars (RHTBs) had fewer polar functional groups, higher ash contents, and more aromaticity than the relatively low-temperature biochars (RLTBs) did, indicating that hydrophobicity of biochars increased with increasing HTTs. The RHTBs showed greater CO₂-surface areas (CO₂-SAs) than RLTBs, indicating more porous surface structure of the RHTBs. At the same HTT, the plant residue-derived biochar (PLABs) had greater CO₂-SAs than animal waste-derived biochar (ANIBs), but ANIBs had significantly higher ash contents than PLABs did. The adsorption isotherms of PHE on biochars were nonlinear and well fitted by Freundlich model. The RHTBs produced from swine manure and maize residue exhibited higher PHE adsorption capacity compared to the RLTBs, indicating that HTTs influenced the adsorption capacity. The ANIBs had higher PHE adsorption capacity than PLABs at the same HTT, which may be influenced by the ash contents. Negative correlation of Freundlich coefficient (n) with CO₂-SA and the aromaticity of biochars suggested pore-filling mechanism and π - π bonding interactions, respectively. The results of this study highlight the impact of feedstocks and HTTs on biochar characteristics and thus adsorption behaviors.

Keywords: biochar; feedstock materials; heat treatment temperatures; phenanthrene; adsorption

收稿日期:2014-03-11

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41273106);北京高等学校“青年英才计划”(YETP0273)

作者简介:颜 钰(1993—),男,广西河池人,本科生,主要从事生物炭与污染物的相互作用机理研究。E-mail:yanyu@mail.bnu.edu.cn

* 通信作者:孙 可 E-mail:sunke@bnu.edu.cn

生物炭是生物质在缺氧或无氧条件下低温(一般<700℃)裂解制备的富含碳的物质^[1],近年来由于其固定碳^[1]、修复受污染土壤^[2]和改良土壤并提高土壤肥力^[3]等方面有重要应用前景而受到广泛关注。然而,不同生物质材料及热解温度条件下制备的生物炭的物理化学性质存在较大差异,这些差异对生物炭固定碳和改良土壤的能力有很大的影响,且能够影响生物炭对土壤中污染物的吸附行为^[4-5]。Beesley等^[6]提出以硬木材作为来源,高温条件下制得的生物炭适用于固定有机污染物;而以草类作为来源,低温条件下制得的生物炭可以作为无机污染物的吸附剂。Sun等^[7]发现相比高温生物炭,低温生物炭对含氟的芳香结构的农药有更高的吸附亲和力。相比木材来源的生物炭,草类来源的生物炭对邻苯二甲酸酯(PAEs)有更高的吸附能力^[8]。此外,有研究报道,3种不同生物炭对As(V)在土壤中的吸附量大小顺序为牛粪炭>松针炭>玉米秸秆炭^[9]。

多环芳烃(PAHs)是一类有强“三致作用”的有毒有机污染物,很难被生物降解^[10],在环境中分布广泛。本研究选择菲作为研究对象,菲是多环芳烃的典型代表,性质相对稳定,现已成为土壤、沉积物、地表与地下水环境中常见的疏水性有机污染物^[11]。关于生物炭吸附菲的研究已有相关报道^[12],但是值得注意的是,多数研究都关注灰分含量低的植物来源的生物炭,而对灰分含量高的动物来源的生物炭的吸附行为鲜有报道^[13]。研究指出,灰分会影响疏水性有机污染物在生物炭上的吸附行为^[13]。我们假设不同生物质来源的生物炭中灰分含量的差异,会导致其对菲的吸附行为也产生差异。因此,本文研究了三种不同的生物质原料[猪粪便(动物排泄物)、玉米秸秆(草类)和松树木屑(木材)]分别在250℃和400℃温度条件下制备的生物炭对菲的吸附行为,并讨论不同生物质来源及热解温度条件对生物炭理化性质的影响,研究菲在所选生物炭上的吸附行为以及可能存在的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 吸附质

菲(Phenanthrene, 98.5%)购于Sigma-Aldrich化学公司。菲的分子质量为178.2 g·mol⁻¹,在水中的溶解度(S_w , 20℃)为1.12 mg·L⁻¹,正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)为4.57。

1.2 生物炭的制备

以猪粪便(Swine manure)、玉米秸秆(Maize straw)

和松树木屑(Wood dust)为原料,猪粪便采自北京市市郊养殖场,玉米秸秆采自河南省郑州市市郊农田,松树木屑采自黑龙江省哈尔滨市。生物炭的制备采用缺氧热解法^[13],简述如下:将一定量原始样品洗涤和粉碎,得到尺寸小于1.5 mm的样品颗粒后放入瓷坩埚中加盖,置于马弗炉中,将马弗炉通入氮气并保持15 min以使容器内处于缺氧状态。然后将马弗炉的温度以10℃·min⁻¹的升温速率升至目标温度(250℃或400℃),加热1 h后得到所需的生物炭。产物用0.1 mol·L⁻¹的HCl洗至中性,然后在105℃下烘干,过0.25 mm筛(60目)备用。猪粪便生物炭分别标记为SW250、SW400,玉米秸秆生物炭分别标记为MA250、MA400,松树木屑生物炭分别标记为WO250、WO400(字母表示原料来源,数字表示加热温度)。

1.3 生物炭的表征

1.3.1 元素分析

用Vario EI型元素分析仪(德国Elementar公司)测定生物炭中C、H、N和O四种元素的百分含量。灰分含量为生物炭在750℃下灰化4 h后得到的残余物质质量占灰化前质量的百分比。

1.3.2 固态¹³C核磁共振(¹³C NMR)分析

使用Bruker Avance 300 NMR型核磁共振分析仪(德国Karlsruhe公司)获得生物炭样品的¹³C NMR谱图,¹³C的频率为75 MHz,魔角自转频率为12 kHz。

1.3.3 表面积和孔径测定

使用AUTOSORB-1气体分析仪(美国Quanta-chrome公司),用273 K下的CO₂吸附等温线获得样品的比表面积(CO₂-SA)和孔体积,具体值通过非定域函数理论(NLDFT)和巨正则蒙特卡罗(GCMC)方法计算得到。

1.4 吸附试验

吸附试验采用序批平衡方法进行。将菲储备液用背景溶液分别稀释成10个浓度以待反应,浓度的范围是2~1100 μg·L⁻¹,甲醇和水的体积比控制在0.1%以内,避免甲醇的共溶剂效应。背景溶液中加入0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂控制离子强度,200 mg·L⁻¹的NaN₃抑制微生物的生长。将配置好的初始溶液在100 r·min⁻¹下振荡大约1 h,使溶液混合均匀之后,将其添加到已经装有预先称重的吸附剂样品(样品量为0.10~8.00 mg,从而保证菲的吸附量为初始浓度的20%~80%)的玻璃瓶(40 mL)内,并用内衬聚四氟乙烯的盖子旋紧密封好。这一过程中应保证玻璃瓶顶部空间尽量最少,以减少试验过程中吸附质以蒸汽形式

损失。将样品放在振荡速度为 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的回转摇床上,在 $(23\pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下振荡平衡 10 d。吸附平衡后,将玻璃瓶竖直静置 24 h,并用滴管取出上层清液至 2 mL 自动进样瓶内,用高效液相色谱仪(HPLC)测定吸附质浓度。液相色谱分析采用 C18 反相色谱柱($5\text{ }\mu\text{m}$, $4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$), $0.5\sim 50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的样品可用荧光检测器检出, $50\sim 1100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的样品则用光电二极管阵列检测器检出,因为溶液中菲的浓度大于 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时超出荧光检测器的检出限。流动相为 90:10(V:V)的甲醇和超纯水。试验过程中,同时进行空白试验,空白组是由没有加入吸附质菲的溶液组成。为了保证结果的准确性,所有的样品都进行两次平行吸附试验。从空白试验组的结果可知,吸附剂中菲的含量可以忽略不计,因此被吸附在固相(生物炭)上的菲的量可以通过原始溶液菲的浓度和平衡时液相中菲的浓度之差而求得。

1.5 数据分析

采用 Freundlich 模型拟合吸附等温线,模型公式如下:

$$Q_e = K_F C_e^n \quad \text{或者} \quad \lg Q_e = \lg K_F + n \lg C_e$$

式中: Q_e 是吸附平衡后吸附质在固相上的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 是吸附平衡后吸附质在液相中的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F 是 Freundlich 吸附能力参数; n 为吸附等温线的非线性因子或位能非均质性指数。当 $n=1$ 时公式即为线性模型, $n<1$ 时公式代表的是非线性模型, n 越小吸附等温线的非线性越强。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的物理化学性质

生物炭的元素组成、原子比、灰分含量、比表面积和孔体积如表 1 所示。玉米(MA)和松树木屑(WO)制备的生物炭样品 C 含量高于猪粪便制备的生物炭(SW)样品。随着热解温度的升高,MA 和 WO 样品的

C 含量升高,相反,所有类型生物炭样品的 H 和 O 元素含量均随热解温度的升高而降低。H 主要与植物有机质有关,H/C 原子比可评价生物炭的碳化水平及表征有机质芳香性大小,较低的 H/C 值意味着较高的碳化水平和芳香性^[14]。由表 1 数据可看出,H/C 原子比随温度升高而下降,表明生物炭的碳化程度随着温度的升高而升高,即相对高温生物炭(RHTBs, relatively high-temperature biochars)热成熟度较相对低温生物炭(RLTBs, relatively low-temperature biochars)更高。因此可以推测,有较高 H/C 原子比的 RLTBs 含有大量的原始有机组分,比如聚合 CH_2 、脂肪酸、木质素和一些纤维素^[15]。以上现象表明,生物质在热解过程中有机组分的组织形式发生了变化,长链逐步断裂,稠环逐渐形成,芳香性也逐渐增强^[16]。

O/C 和 (O+N)/C 原子比可作为评价生物炭样品极性和亲水性的指标^[4]。RHTBs 的 O/C 和 (O+N)/C 值比 RLTBs 的低,表明随着温度的升高,生物炭中含氧官能团如羟基、羧基和羰基等被大量烧失^[17],即极性官能团数量减少,生物炭的疏水性增强。

以上结果与 Novak 等^[4]报道的结果一致:RLTBs 主要由木质素和纤维素组成,一般具有较高的 H/C 和 O/C 原子比,且极性更强;而 RHTBs 则主要由富含芳香烃的基团组成,H/C 和 O/C 原子比较低。对灰分而言,SW 样品的灰分含量明显高于 MA 和 WO 样品,表明动物来源的生物炭含有更多的灰分或矿物组分;对于不同来源的生物炭,随着温度的升高,生物炭灰分含量也增加,与张鹏等^[18]研究结果一致。同一温度下,植物来源的生物炭比动物来源的生物炭比表面积大,且 MA400、WO400 的比表面积大于 $200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1),表明这些样品具有较多的微孔结构。如图 1 所示,对同一种生物质来源的生物炭而言,RHTBs 比 RLTBs 的比表面积更大(图 1a),前者芳香度也更高(图 1b)。如图 2a 所示,生物炭的比表面积和其有机

表 1 生物炭的灰分含量、元素组成、原子比、比表面积和孔体积

Table 1 Ash contents, elemental compositions, atomic ratios, CO_2 -surface areas(CO_2 -SAs) and total pore volume of biochars

样品	灰分/ %	元素组成和原子比							比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
		C/%	N/%	H/%	O/%	H/C	O/C	(O+N)/C		
SW250	29.5	44.30	4.01	3.85	18.40	1.04	0.31	0.39	81.0	0.026
MA250	5.4	55.70	0.80	4.43	33.70	0.96	0.45	0.47	110.2	0.034
WO250	1.0	56.30	0.01	5.66	37.10	1.21	0.49	0.49	85.0	0.027
SW400	38.4	42.20	3.52	2.91	12.90	0.83	0.23	0.30	166.9	0.047
MA400	7.0	72.80	1.26	3.83	15.10	0.63	0.16	0.17	274.0	0.077
WO400	9.1	69.40	0.14	4.63	16.70	0.80	0.18	0.18	288.9	0.081

碳含量之间有正相关关系,与 Sun 等^[13]研究结果一致。为了排除有机碳含量差异造成的影响,对 $\text{CO}_2\text{-SA}$ 数据用有机碳含量进行了归一化,从而得到 $\text{CO}_2\text{-SA}/\text{OC}$ 。如图 2b 所示,将进行归一化后的比表面积和芳香度进行拟合后,发现生物炭的比表面积和芳香度之间呈现显著正相关关系,说明本研究中生物炭的微孔可能来源于芳香碳^[13]。

生物炭的 ^{13}C NMR 积分结果和谱图分别如表 2 和图 3 所示,其化学位移的主要归属为:烷基碳($0\sim 45$) $\times 10^{-6}$,甲氧基碳($45\sim 63$) $\times 10^{-6}$,碳水化合物($63\sim 93$) $\times 10^{-6}$,芳香碳($93\sim 148$) $\times 10^{-6}$,氧取代芳香碳($148\sim 165$) $\times 10^{-6}$,羧基碳($165\sim 187$) $\times 10^{-6}$ 和羰基碳($187\sim 220$) $\times 10^{-6}$ ^[19]。从表 2 和图 3 可看出,温度对生物炭的结构组成有显著影响,RLTBs 主要是由芳香碳、脂肪

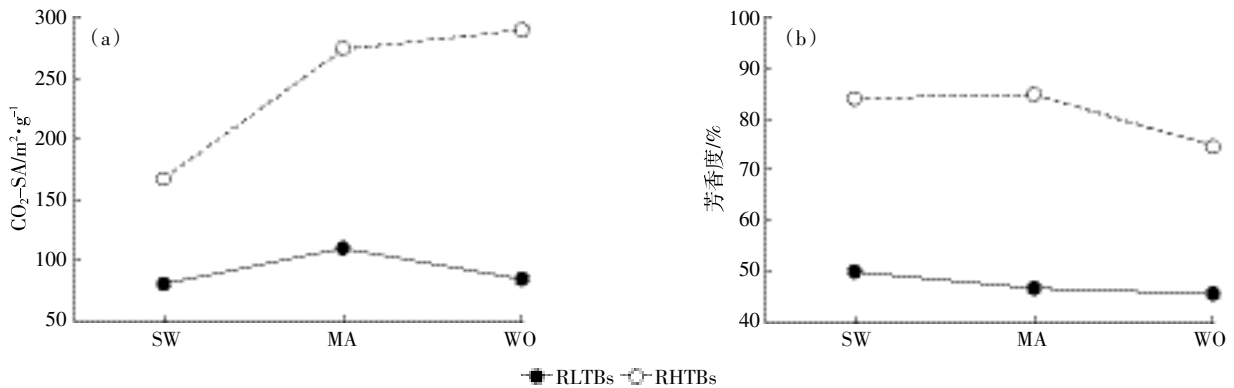


图 1 低温和高温生物炭的比表面积对比(a)和芳香度对比(b)

Figure 1 Comparisons of $\text{CO}_2\text{-SA}$ (a) and aromaticity(b) between low-temperature biochars(RLTBs) and high-temperature biochars(RHTBs)

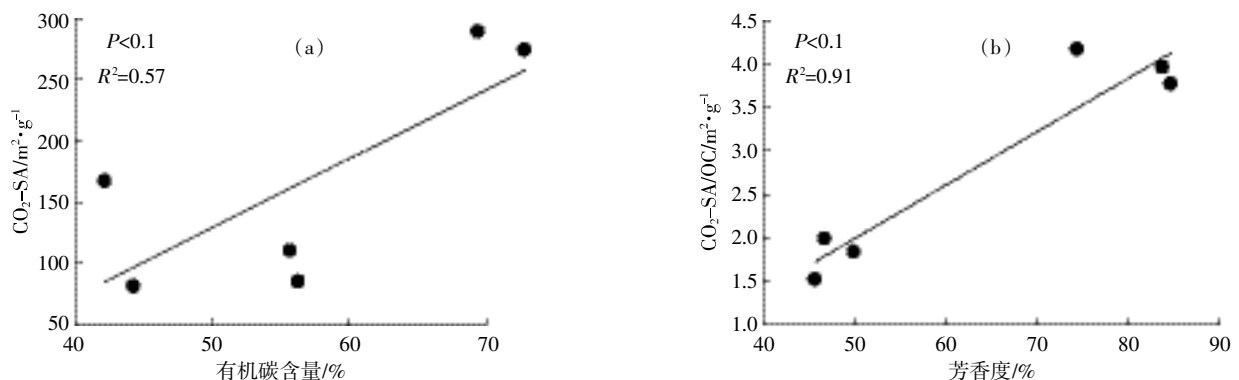


图 2 生物炭的比表面积和有机碳含量的相关关系(a),归一化比表面积和芳香度的相关关系(b)

Figure 2 Correlation between $\text{CO}_2\text{-surface area}(\text{CO}_2\text{-SA})$ and organic carbon(OC) contents(a) and between OC-normalized $\text{CO}_2\text{-SA}(\text{CO}_2\text{-SA}/\text{OC})$ and aromaticity(b) of biochars

表 2 生物炭的固态 ^{13}C 核磁共振图谱积分结果

Table 2 Functional groups of biochars from ^{13}C NMR spectra

样品	烷基碳 ($0\sim 45$) $\times 10^{-6}$	甲氧基碳 ($45\sim 63$) $\times 10^{-6}$	碳水化合物 ($63\sim 93$) $\times 10^{-6}$	芳香碳 ($93\sim 148$) $\times 10^{-6}$	氧取代芳香碳 ($148\sim 165$) $\times 10^{-6}$	羧基 ($165\sim 187$) $\times 10^{-6}$	羰基 ($187\sim 220$) $\times 10^{-6}$	芳香度 a/ %	极性碳 b/ %
SW250	28.1	7.9	9.0	37.1	7.9	6.7	3.4	50.0	34.8
MA250	12.9	9.4	27.1	36.0	7.5	4.3	3.0	46.8	51.3
WO250	10.0	9.5	33.0	39.3	4.9	1.9	1.4	45.7	50.7
SW400	13.6	0.8	0.1	64.6	11.0	4.9	5.0	83.9	21.8
MA400	11.8	1.9	1.1	72.9	9.3	1.4	1.5	84.8	15.2
WO400	16.8	4.5	2.5	59.7	9.7	3.9	2.9	74.5	23.5

注:a 芳香度= $100\times$ 芳香碳($93\sim 165$) $\times 10^{-6}$ /[芳香碳($93\sim 165$) $\times 10^{-6}$ +脂肪碳($0\sim 93$) $\times 10^{-6}$].

b 极性碳=极性脂肪碳($45\sim 93$) $\times 10^{-6}$ +极性芳香碳($148\sim 165$) $\times 10^{-6}$ +羧基碳($165\sim 187$) $\times 10^{-6}$ +羰基碳($187\sim 220$) $\times 10^{-6}$.

碳、羧基碳和羰基碳组成,而 RHTBs 主要由芳香碳组成。RHTBs 中极性碳的含量(15.2%~23.5%)低于 RLTBs 中极性碳的含量(34.8%~51.3%),表明温度升高后,生物炭极性官能团含量减少,这与元素分析中样品的极性指标(O+N)/C 的变化趋势一致。RHTBs 的芳香度(74.5%~84.8%)高于 RLTBs 的芳香度(45.7%~50.0%),这表明温度升高后,生物炭的芳香性增加,这与元素分析中 H/C 原子比随温度升高而下降的结果一致。且从图 3 可看出,RHTBs 在 130×10^{-6} 处有明显的主峰,表明这些生物炭主要由芳香碳组成^[14]。

2.2 生物炭对菲的吸附及机理

2.2.1 菲的吸附等温线

菲在生物炭上的吸附等温线如图 4 所示,拟合参数见表 3。Freundlich 模型拟合决定系数(R^2)大于 0.955,表明 Freundlich 模型可以很好地拟合吸附数据。菲在生物炭上的吸附等温线均表现出非线性(n 值为 0.37~0.73)。对不同热解温度条件下制备的生物炭,RLTBs 的 n 值(0.70~0.73)高于 RLTBs 的 n 值(0.37~

0.61)。这表明热解温度越高的生物炭,其吸附等温线非线性越强,这与生物炭吸附其他疏水性有机污染物(HOCs)的结果一致:吸附等温线非线性的强度随着生物炭热解温度增加而增加^[16]。

单点有机碳 OC 归一化的吸附系数($\lg K_{oc}$)可以通过 $Q_e/(C_e f_{oc})$ 得到,其中 f_{oc} 是有机碳含量。单点吸附 $\lg K_{oc}$ 值可以很好地说明样品对菲的吸附能力(表 3)。在同一热解温度下,三类生物炭中,SW 样品有最高的 $\lg K_{oc}$ ($C_e=0.005S_w$) 值,表明 SW 在环境应用中可能是一种优良的吸附剂。对 SW 和 MA 样品而言,RHTBs 的 $\lg K_{oc}$ 值高于 RLTBs,与 Chen 等^[16]的研究结果相似:在 400 °C 下制备的生物炭对芳族化合物(萘,硝基苯和间二硝基苯)的吸附能力要强于在 250 °C 制备的生物炭。而对 WO 样品而言,W0250 样品的 $\lg K_{oc}$ ($C_e=0.005S_w$) 值为 5.05,WO400 样品则为 4.94,表明 400 °C 下制备的生物炭对菲表现出相似的吸附能力(表 3)。

2.2.2 吸附机理

将 $\lg K_{oc}$ 值用正辛醇水分配系数($\lg K_{ow}$) 归一化后,得到的 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ 值可以用来判断吸附剂和正辛醇对吸附质亲和力的高低。正辛醇既含有疏水基团又含有亲水基团,属于两性分子,因此常可代表天然有机质进行分析^[8]。六种生物炭的 $\lg K_{oc}/\lg K_{ow}$ 值在 1.08~1.37 之间,均大于 1,说明相比等量的天然有机质,所选的生物炭更适合作为菲的吸附剂,同时也可以推测菲在生物炭上的吸附不仅是疏水效应的贡献,应该还有其他机制的作用[如孔填充效应或 $\pi-\pi$ 电子供体受体(EDA)反应]^[8]。Chun 等^[14]报道了孔填充效应是 HOCs 在生物炭上的主要吸附机制之一。随着热解温度的上升,生物炭的碳化程度升高,从而增加了生物炭的比表面积以及微孔数目^[14]。Pignatello 等^[20]报

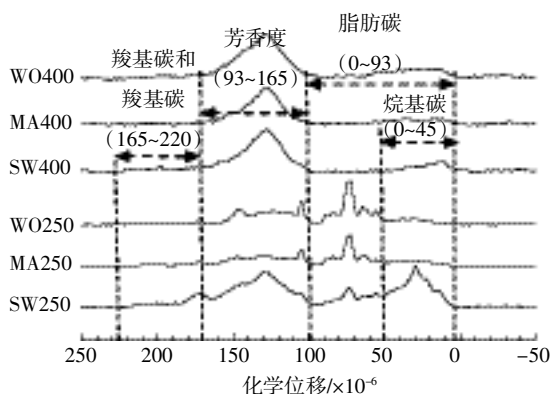


图 3 生物炭的固态 ^{13}C 核磁共振图谱 (^{13}C -NMR)

Figure 3 ^{13}C -NMR spectra of biochars

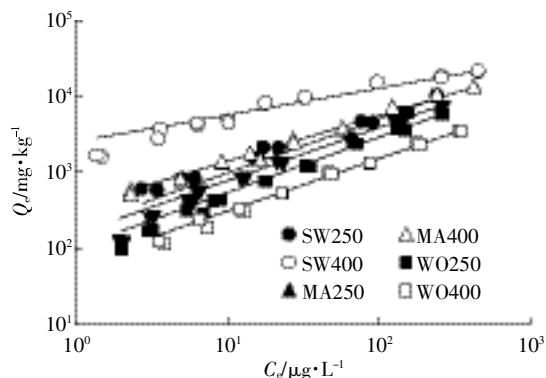


图 4 菲在生物炭上的 Freundlich 模型吸附等温线

Figure 4 Freundlich isotherms of phenanthrene adsorption by biochars

表 3 Freundlich 等温线参数和菲在生物炭上的吸附结果

Table 3 Freundlich isotherm parameters and calculated phenanthrene adsorption by biochars

Samples	$\lg K_F$	n	N	R^2	K_d ($C_e=0.005S_w$)	$\lg K_{oc}/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ($C_e=0.005S_w$)
SW250	2.29	0.71 ± 0.05	16	0.980	11 7545.40	5.42
MA250	2.18	0.70 ± 0.02	20	0.996	91 492.64	5.22
WO250	2.00	0.73 ± 0.02	20	0.994	62 918.20	5.05
SW400	3.36	0.37 ± 0.02	20	0.955	771 002.51	6.26
MA400	2.53	0.61 ± 0.02	19	0.991	172 687.41	5.37
WO400	2.14	0.53 ± 0.03	20	0.967	60 526.33	4.94

注: K_F 为吸附力相关参数, $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^n$; N 为实验数据点; K_{oc} 为单点有机碳归一化的吸附系数($K_{oc}=K_F/C_e^{n-1}$), $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ OC。

道了微孔率能增加吸附等温线的非线性。本研究中,除了SW400,其他五种生物炭的 Freundlich 非线性指数 n 值均随着表面积的增加而减小(图 5a),说明孔填充效应可能是影响菲在生物炭上吸附行为的因素之一^[21]。虽然 WO400 有比 SW400 更高的比表面积,SW400 却有更高的 $\lg K_{oc}$ 值,而且 $\lg K_{oc}$ 值和 $\text{CO}_2\text{-SA}$ 不存在正相关关系。这说明除了孔填充效应之外,还有其他的机制影响着菲的吸附。

生物炭 n 值与芳香度呈负相关关系(图 5b),表

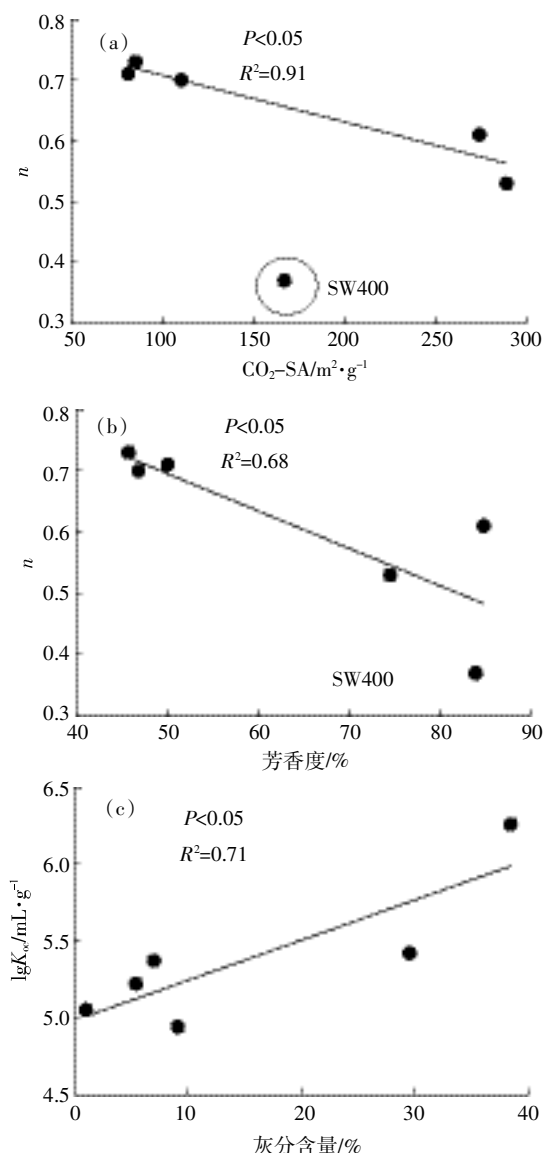


图5 生物炭 Freundlich 非线性指数 n 值与 $\text{CO}_2\text{-SA}$ 的相关关系(a), n 值与芳香度之间的相关关系(b)和菲在生物炭上吸附的 $\lg K_{oc}$ 值与灰分含量之间的相关关系(c)

Figure 5 Correlation between Freundlich nonlinearity coefficient (n) of phenanthrene adsorption and $\text{CO}_2\text{-SA}$ (a) and aromaticity (b) and between $\lg K_{oc}$ and ash contents (c) of biochars

明生物炭的芳香族区域导致强烈的非线性吸附,因此推测生物炭和菲(π 供体)之间的主要专属性作用可能为 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用^[8]。Wang 等^[22]发现生物炭中的石墨层可以与芳香族化合物发生 $\pi\text{-}\pi$ 作用,其中菲可以作为电子供体,生物炭石墨层表面可以作为电子受体,而且最近的研究表明,作为 π 供体的菲能与作为 π 受体的土壤腐殖质相互作用^[23]。 $\lg K_{oc}$ 值与灰分含量间存在正相关关系(图 5c),意味着灰分会影响菲等 HOCs 在生物炭上的吸附行为。这与 Sun 等^[13]研究结果一致:450 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的生物炭对菲的吸附中, $\lg K_{oc}$ 值与灰分含量间也存在正相关关系。菲在生物炭上的 Freundlich 模型吸附等温线(图 4)显示,同一热解温度条件下,动物来源的生物炭样品吸附能力高于植物来源的生物炭样品: $\text{SW400} > \text{MA400} > \text{WO400}$, $\text{SW250} > \text{MA250} > \text{WO250}$ 。这可能是由于动物来源的生物炭灰分含量(29.5%~38.4%)较植物来源的生物炭灰分含量(1.0%~9.1%)更高,且对于四种植物原料的生物炭样品,其吸附能力排序为 $\text{MA400} > \text{MA250} > \text{WO250} > \text{WO400}$,可以看出来源为玉米秸秆的生物炭样品的吸附能力高于来源为松树木屑的生物炭样品,且 $\text{MA250} > \text{WO400}$ 表明生物炭吸附能力大小并非只与制备温度有关,还有可能与其生物质来源有关。因此,对不同生物质来源生物炭的结构特征与吸附性能需要进行更深入的研究。

3 结论

本研究揭示了生物炭的理化性质随其原料及热解温度不同所发生的变化规律,并研究了这些生物炭对菲的吸附行为。生物炭的理化性质随着生物质来源和热解温度的不同有明显的变化。400 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的生物炭与 250 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的生物炭相比,芳香度更高,极性官能团数量更少,疏水性更强,比表面积更大,孔结构发育更加完全,灰分含量更高。同一温度下,植物来源生物炭比动物来源生物炭的比表面积大,而动物来源生物炭的灰分含量明显高于植物来源生物炭。生物炭对菲的吸附行为可以用 Freundlich 模型进行很好的拟合,而且吸附等温线均呈非线性;在猪粪便和玉米秸秆制备的生物炭中,400 $^{\circ}\text{C}$ 比 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的生物炭对菲有更强的吸附能力,表明吸附能力与温度有关;且同一热解温度下,动物来源的生物炭样品的吸附能力高于植物来源的生物炭样品,可能是由于其含有更多的灰分。Freundlich 模型非线性指数 n 值与比表面积和芳香度之间均存在负相关关系说明菲

在生物炭上的吸附不仅有疏水效应,可能还存在着孔填充效应、 π - π EDA 反应等吸附机制的贡献。因此,以动物粪便为原料在较高热解温度条件下制备的生物炭具有潜在的环境治理效用,可以为有效利用生物炭作为吸附剂提供参考,从而有助于降低环境中有机污染物的生态风险,同时开发了动物粪便利用的新市场。

参考文献:

- [1] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2): 395-419.
- [2] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 935-940.
- [3] Yang Y, Sheng G. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(16): 3635-3639.
- [4] Novak J M, Lima I, Xing B, et al. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand[J]. *Annals of Environmental Science*, 2009, 195-206.
- [5] Chen B, Yuan M. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 11(1): 62-71.
- [6] 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): 3269-3282.
- [7] Sun K, Keiluweit M, Kleber M, et al. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 9897-9903.
- [8] Sun K, Jin J, Keiluweit M, et al. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 120-127.
- [9] 关连珠, 周景景, 张 昀, 等. 不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(10): 2941-2946.
GUAN Lian-zhu, ZHOU Jing-jing, ZHANG Yun, et al. Effects of biochars produced from different sources on arsenic adsorption and desorption in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(10): 2941-2946.
- [10] Voice T C, Weber Jr J W. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids: I. Theory and background[J]. *Water Research*, 1983, 17(10): 1433-1441.
- [11] Brun G L, Vaidya O C, Léger M G. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Atlantic Canada: Geographic and temporal distributions and trends 1980-2001[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(7): 1941-1948.
- [12] Wang X, Xing B. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24): 8342-8348.
- [13] Sun K, Kang M, Zhang Z, et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11473-11481.
- [14] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [15] 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.
- [16] 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(14): 5137-5143.
- [17] Schmidt M W I, Noack A G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3): 777-793.
- [18] 张 鹏, 武健羽, 李 力, 等. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 416-421.
ZHANG Peng, WU Jian-yu, LI Li, et al. Sorption and catalytic hydrolysis of carbaryl on pig-manure-derived biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 416-421.
- [19] Zhang G, Zhang Q, Sun K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2594-2601.
- [20] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 30(1): 1-11.
- [21] Sun K, Ran Y, Yang Y, et al. Interaction mechanism of benzene and phenanthrene in condensed organic matter: Importance of adsorption (nanopore-filling)[J]. *Geoderma*, 2013, 204: 68-74.
- [22] Wang F, Yao J, Sun K, et al. Adsorption of dialkyl phthalate esters on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(18): 6985-6991.