

果壳生物质炭的改性及其对 DEP 的吸附机理

范新会¹, 郭笑盈¹, 王晓庆¹, 王昊彬², 姜忠昱¹, 邢永强³

(1.郑州大学生态与环境学院,郑州 450001;2.郑州大学化工学院,郑州 450001;3.河南省国土资源科学研究院,郑州 450001)

摘要:为探究改性前后生物质炭的理化属性变化及其对邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的吸附机理,以椰子壳和花生壳为原料制备生物质炭,分别进行 14% H₃PO₄改性和 1.0 mol/L NaOH—30% H₂O₂联合改性处理。结果表明:改性后生物质炭的芳香化程度和含氧官能团含量增加,除 C300N(经 NaOH—H₂O₂改性的 300℃—椰子壳生物质炭)外比表面积(SA)都增大。P800N(经 NaOH—H₂O₂改性的 800℃—花生壳生物质炭)有最大的 SA(584.22 m²/g),因此对 DEP 的吸附亲和力最高。经过 NaOH—H₂O₂联合改性的生物质炭对 DEP 的有机碳标化分配系数 $K_{oc}(C_e=0.1S_w)$ 值较高,对 DEP 的吸附亲和力更强。 $\pi-\pi$ EDA 相互作用在所有生物质炭对 DEP 的吸附过程中发挥了重要的作用,而孔隙填充效应主导了原始生物质炭、经 NaOH—H₂O₂改性的生物质炭和经 H₃PO₄改性的 800℃—生物质炭对 DEP 的吸附。与原始生物质炭相比,由氢键形成的水团簇作用抑制了经 H₃PO₄改性的 300,500℃制备的生物质炭对 DEP 的吸附。此外,氢键作用有助于增强低温(300℃)生物质炭对 DEP 的吸附亲和力。

关键词: 邻苯二甲酸二乙酯; 生物质炭; 改性处理; 吸附机理

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2021)05-0336-11

DOI:10.13870/j.cnki.stbcxb.2021.05.045

Study on the Modification of Nutshell Biochar and Its Sorption Mechanism for DEP

FAN Xinhui¹, GUO Xiaoying¹, WANG Xiaoqing¹, WANG Haobin²,
JIANG Zhongyu¹, XING Yongqiang³

(1.School of Ecology Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001; 2.School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001; 3.Henan Academy of Land and Resources Sciences, Zhengzhou 450001)

Abstract: In this study, biochar were produced from coconut shell and peanut shell, and then modified with 14% H₃PO₄ and 1.0 mol/L NaOH—30% H₂O₂, respectively. The changes of physicochemical properties of biochar before and after modification and the sorption mechanism of diethyl phthalate (DEP) were studied. The results showed that the aromatization degree and the content of oxygen-containing functional groups of modified biochar increased, the specific surface area (SA) increased except C300N (the 300℃—coconut shell biochar modified by NaOH—H₂O₂). P800N (the 800℃—peanut shell biochar modified by NaOH—H₂O₂) had the highest sorption affinity for DEP because of the largest SA (584.22 m²/g). The sorption affinity of DEP by the NaOH—H₂O₂ modified biochar was stronger because of the higher organic carbon partition coefficient $K_{oc}(C_e=0.1S_w)$ value. The $\pi-\pi$ EDA interaction played an important role in the sorption of DEP by all biochar, while the pore-filling effect regulated the sorption of DEP by the original biochar, NaOH—H₂O₂ modified biochar and H₃PO₄ modified 800℃—biochar. The water clusters formed by hydrogen bonding inhibited the sorption of DEP by the 300℃— and 500℃—biochar modified by H₃PO₄ compared with the original biochar. In addition, the hydrogen bonding was helpful to enhance the sorption affinity of low-temperature (300℃) biochar for DEP.

Keywords: diethyl phthalate; biochar; modification; sorption mechanism

收稿日期:2021-03-19
资助项目:国家自然科学基金项目(41601524,41701545,21706241);河南省科技攻关项目(172102110134)
第一作者:范新会(1995—),女,在读硕士研究生,主要从事水土污染的修复与保护研究。E-mail:zzufanxh@163.com
通信作者:郭笑盈(1987—),女,副教授,研究生导师,主要从事炭质材料、微塑料颗粒对有机污染物的调控机制研究。E-mail:xyguo@zzu.edu.cn

生物质炭是生物质原料在限氧条件下通过热化学转化得到的富含碳的固态产物^[1]。由于具有较大的比表面积、复杂的孔隙结构、丰富的表面官能团以及良好的生物化学稳定性等优点^[2],生物质炭作为土壤改良剂和修复剂受到越来越多的关注。已有研究^[3]表明,生物质炭对有机污染物的吸附强度和修复能力与其理化性质(如比表面积、芳香性、含氧官能团等)密切相关。

当生物质炭应用于环境修复时,不可避免地与环境中的酸碱性物质(如 HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、KOH、NaOH、H₂O₂、ZnCl₂等)或者生物相互作用,并经历一系列的生物地球化学反应,即“老化过程”^[4]。这种老化作用将导致生物质炭的理化性质(如含氧官能团、比表面积、芳香性、酸碱度、零点电荷等)随时间发生改变,进而导致生物质炭对污染物的吸附能力产生变化^[5]。自然环境中的老化过程通常需要较长时间,因而难以在有限的时间内研究生物质炭从制备到自然老化的过程。实验室研究可通过改性处理模拟并加速生物质炭的老化,进而研究老化作用对生物质炭的理化性质影响和对其吸附污染物的能力变化,并探讨内在的吸附机制。

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是一类具有固定苯环和邻位取代的有机化合物,通常作为增塑剂应用到塑胶制品中^[6]。由于 PAEs 无法与聚合物进行化学结合,随着时间推移较容易从塑料聚合物中脱落下来释放到环境中^[7],给环境造成极大的污染。邻苯二甲酸二乙酯(DEP)是 PAEs 中应用最普遍的化合物之一。释放到环境中的 DEP 会伤害暴露的皮肤和严重刺激眼睛,若进入人体内会导致体内的内分泌失调,从而危及人类健康^[8]。使用农林业废弃物(例如废弃果壳)制备出生物质炭,可作为吸附剂降低水—土环境中的邻苯二甲酸酯类污染物的浓度,进而起到环境修复的作用,是一种相对高效、简单且环保的环境修复方法^[9]。

本研究选用椰子壳和花生壳制备生物质炭,并对其分别进行酸改性和碱改性处理来模拟老化过程。通过各种表征手段比较改性前后生物质炭的理化性质变化,并探究生物质炭的理化属性对 DEP 的吸附能力的影响以及内在的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 生物质炭的制备

原始生物质炭:选取椰子壳和花生壳为原料制备生物质炭,将这些原料用水清洗并风干后放入马弗炉中,分别在 300,500,800 ℃下热解 3 h,升温速率为 5 ℃/min,并连续通入氮气以保持无氧条件^[10]。热解后样品放入球磨机进行研磨之后密封保存以备用,将其分别标记为 CX、PX,其中 X 为温度。将原始椰子壳生物质炭和原始花生壳生物质炭分别统称为 CBOs 和 PBOs。

改性生物质炭:目前,生物质炭的改性方法主要有酸改性法(H₃PO₄、H₂SO₄、HNO₃、HCl 和 HF)和碱改性法(KOH 和 NaOH)^[11]。与其他酸相比,磷酸(H₃PO₄)无污染,且容易被水冲走^[12],因此选用 14%的 H₃PO₄溶液对生物质炭进行酸改性处理。在碱改性处理中,与 KOH 相比,NaOH 腐蚀性较小,且较为环保^[11],因此选用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液,同时加入 30% H₂O₂对生物质炭进行联合改性处理^[13]。

14% H₃PO₄溶液改性处理^[14]:按照 5 g 生物质炭/10 mL 的 H₃PO₄溶液的比例在烧杯中混合。

1.0 mol/L NaOH—30% H₂O₂溶液联合改性处理^[13]:按照 5 g 生物质炭/先 12.5 mL NaOH 溶液后 2.5 mL H₂O₂溶液的比例加入烧杯中混合,混合后需先放置 30 min。

将上述烧杯放在磁力搅拌器上,在 25 ℃下持续搅拌 24 h。搅拌结束后,将样品用超纯水洗至中性,后放在 105 ℃的烘箱中烘干。之后再置于马弗炉中,分别升温至原始样品对应的制备温度下热解 2 h,连续通入氮气以保持无氧条件。待马弗炉冷却后,将样品密封保存以备用。

将 CX 和 PX 经 14% H₃PO₄溶液改性处理后的样品分别标记为 CXP 和 PXP,分别统称为 CBPs 和 PBP;经 1.0 mol/L NaOH—30% H₂O₂溶液联合改性处理后的样品分别标记为 CXN 和 PXN,分别统称为 CBNs 和 PBNs。

将上述所有的椰子壳类生物质炭统称为 CBs,所有花生壳类生物质炭统称为 PBs。生物质炭的制备过程见图 1。

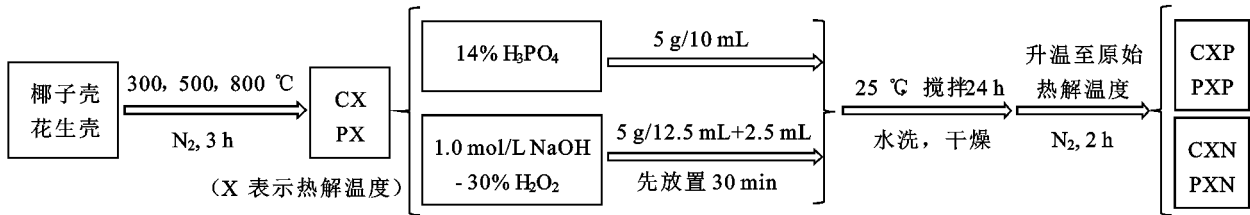


图 1 生物质炭制备的流程

1.2 试验方法

根据前期探究得出的合适的固液比和吸附平衡

时间进行吸附试验。DEP 原液用甲醇配制,后用背景溶液稀释成 10 个不同的浓度,其中背景溶液包括

0.1 mol/L CaCl₂ (保持溶液中的离子强度)和 0.1 mol/L 的 NaN₃ (作为微生物活动的抑制剂以排除生物降解的干扰)^[15]。吸附试验是在恒温振荡器(25℃下)避光振荡 7 天。所有的样品均设有 3 个平行样品并做空白对照。

1.3 测定方法

(1) 生物质炭的表征。本研究使用 Vario EL III 元素分析仪(德国 Elementar 公司)测定生物质炭的 C、H、N 元素含量,并结合 900℃ 高温下加热 4 h 得到的灰分含量,通过质量差减法得出 O 元素含量。运用 400 MHz 宽腔固体核磁共振波谱仪(瑞士 AVI-IIA HD 400)获取生物质炭的固相核磁共振图谱。采用傅里叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer, Frontier)测得生物质炭的官能团。使用扫描电镜(SEM, 美国 FEI Nova Nona 450)获取了生物质炭的表面形态结构信息。生物质炭的比表面积和孔隙结构由表面积和孔径分析仪(美国 Micromeritics ASAP 2460)分别在 77, 273 K 下测定的 N₂ 和 CO₂ 吸附-脱附曲线获得。

(2) DEP 溶液浓度的测定。用带有反相 C18 柱(4 μm, 4.6 mm × 150 mm)的高效液相色谱仪(HPLC1260, 美国安捷伦科技有限公司)测定吸附体系中上清液的 DEP 浓度。测定所用的流动相是超纯水和乙腈, 比例为 45/55 (v/v), 流速是 1 mL/min。检测进样量为 10 μL, 最适柱温为 30℃, 紫外检测波长为 228 nm。

1.4 数据分析

平衡时的吸附容量计算公式为:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \times 1000 \tag{1}$$

式中: Q_e 为吸附平衡时生物质炭对 DEP 的吸附容量 (mg/kg); C_0 为 DEP 溶液的初始浓度 (mg/L); C_e 为 DEP 的平衡浓度 (mg/L); V 为溶液的体积 (mL); m 为生物质炭样品的质量 (mg)。

用 Freundlich model (FM, 公式(2)) 和 Langmuir model (LM, 公式(3)) 对吸附等温线进行拟合, 公式分别为:

$$Q_e = K_F \times C_e^n \tag{2}$$

$$Q_e = \frac{Q_m C_e}{K_L + C_e} \tag{3}$$

式中: K_F 为 FM 的吸附常数 ((mg/kg)(L/mg)ⁿ); n 为 Freundlich 常数, 可作为吸附等温线非线性指标; Q_m 为生物质炭对 DEP 的最大单层吸附容量 (mg/kg); K_L 为 LM 的吸附常数 (L/mg)。

采用 Excel 2010 软件和 SPSS 25.0 软件对数据进行

统计分析。利用 Origin 2018 软件进行数据绘图。

2 结果与分析

2.1 生物质炭的特征

2.1.1 生物质炭的元素组成 由表 1 可知, 所有生物质炭的灰分含量都随着热解温度的升高而增加。由于原始花生壳中的矿物含量(4.25%)高于原始的椰子壳(0.59%), 使得 PBOs 的灰分含量远大于 CBOs。随着热解温度的升高, 生物质炭中的 H 和 O 元素含量逐渐降低, C 元素含量呈上升趋势, 表明炭化程度增大, 有机组分的水解反应更加完全致使水分流失。C/H、O/C 和 (O+N)/C 通常用来表示芳香性、亲水性和极性的指标^[16]。随热解温度的升高, 生物质炭的 C/H 升高, 即芳香性增强, 说明随热解温度的升高, 生物质炭由疏松的烷基结构逐渐转化为致密稳定的芳香化结构。而 O/C 和 (O+N)/C 下降则表明亲水性和极性降低。

生物质炭经过碱改性处理后的灰分含量增加, 而经过磷酸改性处理后的灰分含量降低。这是由于与碱相比, 酸更容易与生物质炭中的一些组分(例如可溶性盐、钾化合物、碳酸盐、溶解性有机物质等)发生反应, 从而生成一些挥发性气体以及其他的物质, 导致灰分含量降低。800℃—原始生物质炭分别经过酸和碱改性后 C 元素含量增加, O 元素含量降低, 表明 800℃—原始生物质炭经过改性处理后含碳极性官能团降低。与原始生物质炭相比, 改性生物质炭的 C/H 增大, 表明经改性后生物质炭的芳香化程度增强, 有更加稳定的芳香化结构。经酸改性的生物质炭(除 C300P 和 C500P 外)的 O/C 大于经碱改性的生物质炭的 O/C, 说明经酸改性后的生物质炭中含有更多的含氧官能团。

2.1.2 ¹³C NMR 分析 生物质炭的¹³C NMR 测定结果见图 2 和表 2。其中 800℃ 制备的生物质炭由于结构极其复杂而导致固相核磁共振图谱无法进行有效积分。当热解温度从 300℃ 升到 500℃ 时, 生物质炭的芳香性增强, 总体极性下降。经过酸改性和碱改性处理, 生物质炭结构及化学组成都发生了变化, 导致羰基基团增加。300℃—原始生物质炭经过酸和碱改性后脂肪族结构和极性基团下降, 芳香性增强。与 500℃—原始生物质炭相比较, 经过 NaOH—H₂O₂ 联合改性后, C500N 和 P500N 芳香性显著降低, 脂肪性增强, 而经过 H₃PO₄ 改性处理后 C500P 和 P500P 芳香性和脂肪性变化不明显, 表明原始生物质炭经过 NaOH—H₂O₂ 联合改性更容易引起生物质炭的组分变化。

表 1 生物质炭的元素组成及比表面积

生物质炭	样品	Ash / %	C / %	N / %	H / %	O / %	C / H	O / C	(O+N) / C	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	孔体积 / (cm ³ · g ⁻¹)	平均 孔径 / nm
椰子壳	C300	0.79	65.51	0.16	4.74	28.80	13.82	0.44	0.44	4.03	0.0288	
	C300N	1.88	62.70	0.52	4.21	30.69	14.90	0.49	0.50	2.96	0.0038	6.1785
	C300P	0.64	67.06	1.07	4.55	26.69	14.75	0.40	0.41	4.92	0.0135	10.4682
	C500	1.39	84.82	0.16	3.24	10.39	26.22	0.12	0.12	24.83	0.0701	
	C500N	2.29	83.08	0.38	2.82	11.43	29.45	0.14	0.14	292.34	0.0226	3.4403
	C500P	1.21	85.45	0.30	2.73	10.31	31.29	0.12	0.12	304.67	0.0192	2.7242
	C800	2.58	91.30	0.06	1.25	4.80	72.87	0.05	0.05	415.13	0.1269	
	C800N	4.37	94.03	0.39	0.92	0.29	102.27	0.01	0.01	544.02	0.0711	4.0729
花生壳	C800P	2.48	93.26	0.44	0.94	2.87	98.77	0.03	0.04	472.16	0.0400	4.1854
	P300	6.09	60.16	2.10	5.08	26.58	11.85	0.44	0.48	3.15	0.0244	
	P300N	9.63	62.22	3.13	4.93	20.10	12.63	0.32	0.37	3.76	0.0080	9.5674
	P300P	4.26	63.59	2.57	4.10	25.49	15.51	0.40	0.44	5.46	0.0123	11.2391
	P500	10.55	76.84	1.08	1.93	9.59	18.81	0.13	0.14	22.43	0.0560	
	P500N	12.67	72.05	2.52	2.67	10.09	27.01	0.14	0.18	223.93	0.0161	2.7714
	P500P	7.52	75.71	2.65	2.56	11.56	29.53	0.15	0.19	277.14	0.0414	4.8566
	P800	16.30	76.54	0.56	1.31	5.29	58.38	0.07	0.08	439.82	0.1109	
	P800N	17.89	79.57	0.79	1.04	0.72	76.83	0.01	0.02	584.22	0.2001	4.6123
	P800P	11.96	83.62	0.94	0.92	2.56	90.84	0.03	0.04	581.75	0.1743	4.7620

注:原始生物质炭的比表面积是通过 N₂ 吸脱附曲线测得,孔体积是通过 CO₂ 吸脱附曲线测得;改性生物质炭的比表面积、孔体积和孔径都是通过 N₂ 吸脱附等温线测得。

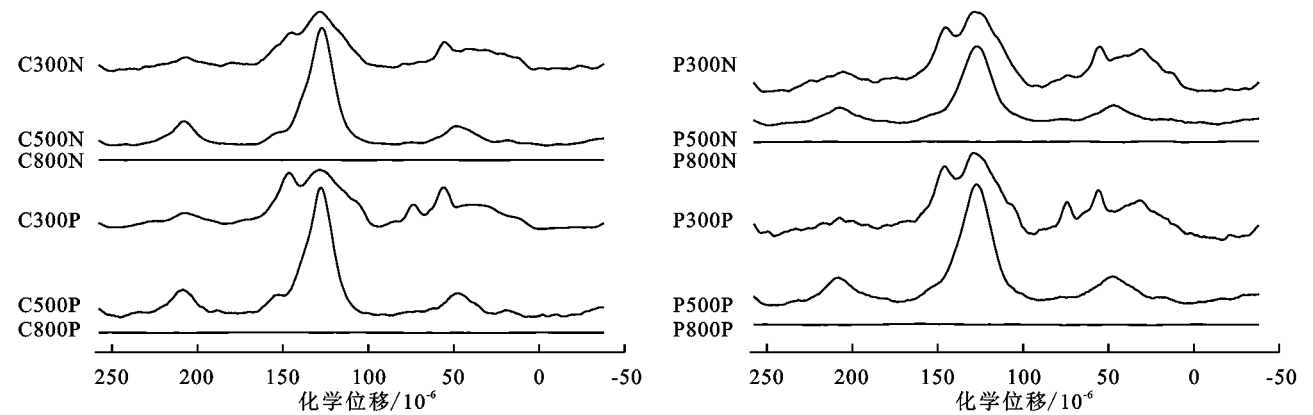


图 2 生物质炭的¹³C NMR 图谱

表 2 生物质炭的¹³C NMR 测定分析

生物 质炭	处理	烷基碳 0—50	烷氧碳 50—109	芳香碳 109—145	酚基碳 145—163	羧基碳 163—190	羰基碳 190—220	芳香性 ^a / %	脂肪性 ^b / %	总极性碳 ^c
椰子壳	C300	21.05	26.88	34.56	11.17	1.86	4.49	48.83	51.17	44.39
	C300N	19.21	14.35	45.69	11.85	3.07	5.83	63.16	36.84	35.10
	C300P	16.07	20.67	39.83	13.85	3.13	6.45	59.36	40.64	44.09
	C500	4.09	1.62	75.83	7.15	1.79	9.53	93.57	6.43	20.09
	C500N	7.37	3.96	71.79	5.06	1.30	10.52	87.15	12.85	20.84
	C500P	4.77	2.29	73.90	8.09	0.31	10.64	92.07	7.93	21.32
花生壳	P300	17.77	30.59	35.65	10.26	2.49	3.23	48.70	51.30	46.58
	P300N	21.31	15.55	41.53	11.31	4.16	6.20	58.91	41.09	37.23
	P300P	16.77	18.48	42.47	12.70	4.01	5.57	61.02	38.98	40.76
	P500	5.18	8.09	66.88	8.85	1.19	9.82	85.09	14.91	27.94
	P500N	11.45	10.87	61.28	5.03	0.72	10.64	74.82	25.18	27.27
	P500P	6.64	6.36	70.75	4.84	1.49	9.93	85.33	14.67	22.61

注:化学位移的单位用 10⁻⁶ 表示;芳香性^a=100×芳香碳(109—163)/(芳香碳(109—163)+脂肪碳(0—109));脂肪性^b=100—芳香性;总极性碳^c(50—109 和 145—220)。

2.1.3 FTIR 分析 生物质炭的 FTIR 图谱见图 3。所有生物质炭在 $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 附近的 —OH 吸收峰强度在改性处理后增强,表明 —OH 增加。改性椰子壳生物质炭中 $1\,405\text{ cm}^{-1}$ 处和改性花生壳生物质炭中 $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{O}=\text{C}—\text{O}$ 吸收峰强度与同温度制备的原始生物质炭相比有所增强,且改性花生壳生物质

炭中 $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{O}=\text{C}—\text{O}$ 吸收峰偏移至 $1\,430\text{ cm}^{-1}$ 处。表明了生物质炭在改性过程中 —COOH 和 —OH 的数量增加,这与前人^[12]的研究一致。 —COOH 和 —OH 官能团的增加提供了更多吸附位点,有利于增强生物质炭与吸附质之间的氢键作用,从而提高生物质炭的吸附能力。

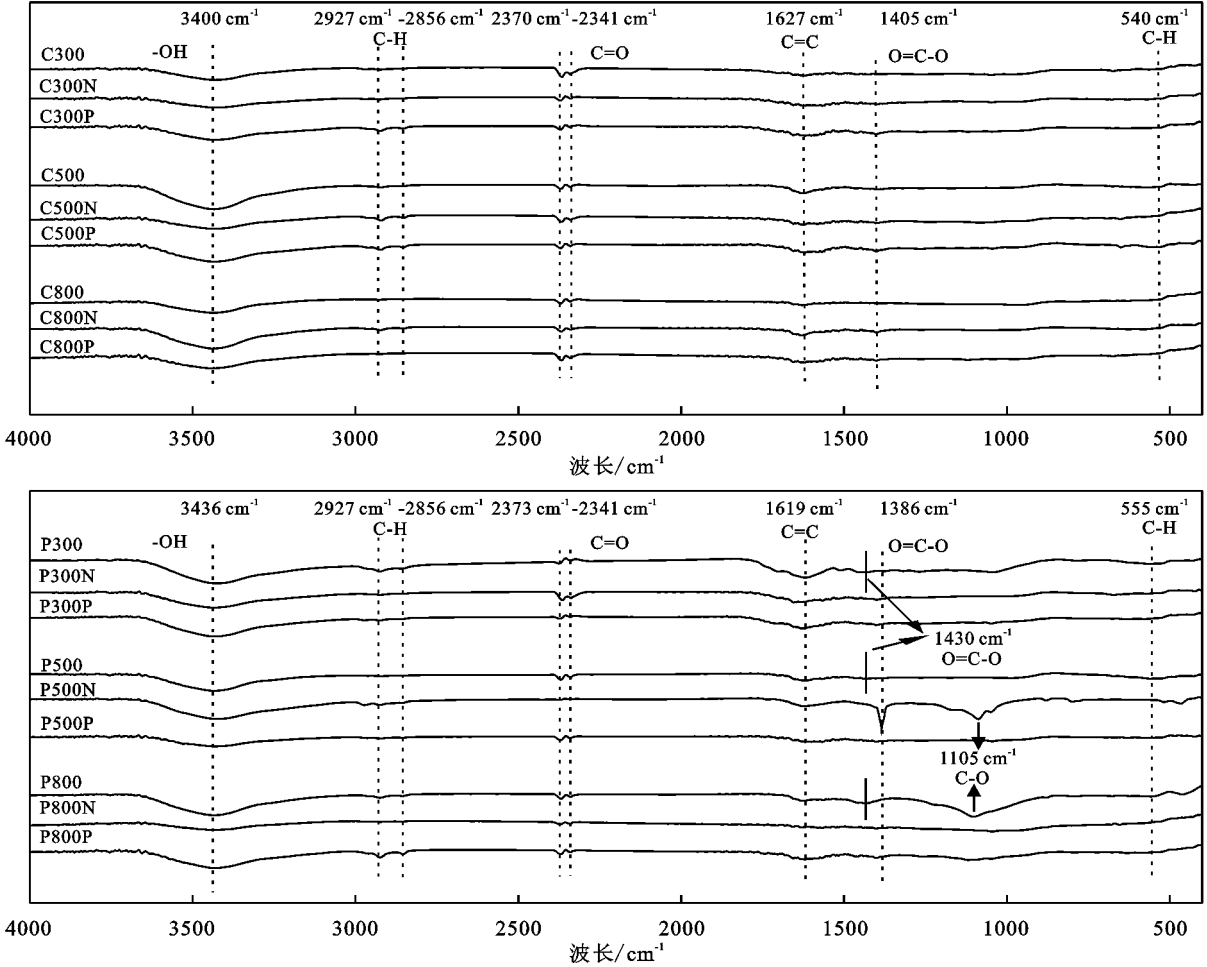


图 3 所有生物质炭的 FTIR 图谱

2.1.4 形貌结构特征 当原始生物质受热炭化时,大量能量和由 C、O、N 等元素形成的气体从孔隙内部释放出来,破坏固体原有结构,形成更多孔隙,为吸附质提供了吸附位点,从而增强了吸附能力^[17]。从扫描电镜图(图 4)中可观察到原始生物质炭表面凹凸不平且干净,表面布满了大小不等且不规则形的孔隙或孔洞结构。然而,经酸改性和碱改性处理后生物质炭表面结构被破坏严重,粗糙且致密,大部分孔隙呈现出被碎屑堵塞的现象。经酸改性的生物质炭表面更加杂乱,呈现的脊状结构或团簇结构更加明显,堵塞部分吸附位点,使其吸附能力下降。

2.1.5 SA 和孔结构 生物质炭的比表面积(SA)随热解温度的升高而增大(表 1)。热解过程中由于挥发组分的逸出,产生了许多孔结构,在高温 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 SA 达到最高。在低温 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,改性后生物质炭的 SA 变化不明显。但对于高温 $500, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备的生

物质炭,改性后 SA 增大很多,表明在氧化改性处理的过程中,生物质炭中的一些有机物质被分解或消耗,暴露了生物质炭中隐藏的一些孔隙,导致孔扩展,并形成了多孔结构^[18]。而对于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭,改性后 SA 增大的非常明显,与 C500 的 SA 相比,C500N 和 C500P 的 SA 分别增大了 $1\,077\%$ 和 $1\,127\%$;与 P500 的 SA 相比,P500N 和 P500P 的 SA 分别增大了 898% 和 $1\,136\%$ 。改性后大部分生物质炭的孔体积降低,表明经氧化改性处理会导致部分孔结构堵塞,在 SEM 图(图 4)中也看到此现象。

已有研究^[19]表明, N_2 扩散需要较高的活化能,但在 77 K 的低温下, N_2 分子由于受阻难以在有限的平衡时间内进入所测样品的内部超微孔中,因此 77 K 下的 N_2 吸脱附无法检测到生物质炭的微孔,然而 CO_2 分子在较高温度 273 K 下可以进入生物质炭的微孔($0\sim 1.4\text{ nm}$)^[20],因此,原始生物质炭的孔径分

布图是通过 273 K—CO₂吸脱附曲线获得,由图 5 可知,原始生物质炭的孔径分布在<2 nm 的范围以内,则生物质炭样品中的孔隙为微孔。而改性生物质炭的孔径尺寸分布图是通过 77 K—N₂吸脱附曲线测

得,其孔径分布大部分集中在 2~10 nm 的范围以内,表明改性生物质炭样品中的孔隙主要为介孔,在改性过程中,生物质炭的结构受到酸或碱的腐蚀,使得孔结构扩展,形成介孔。

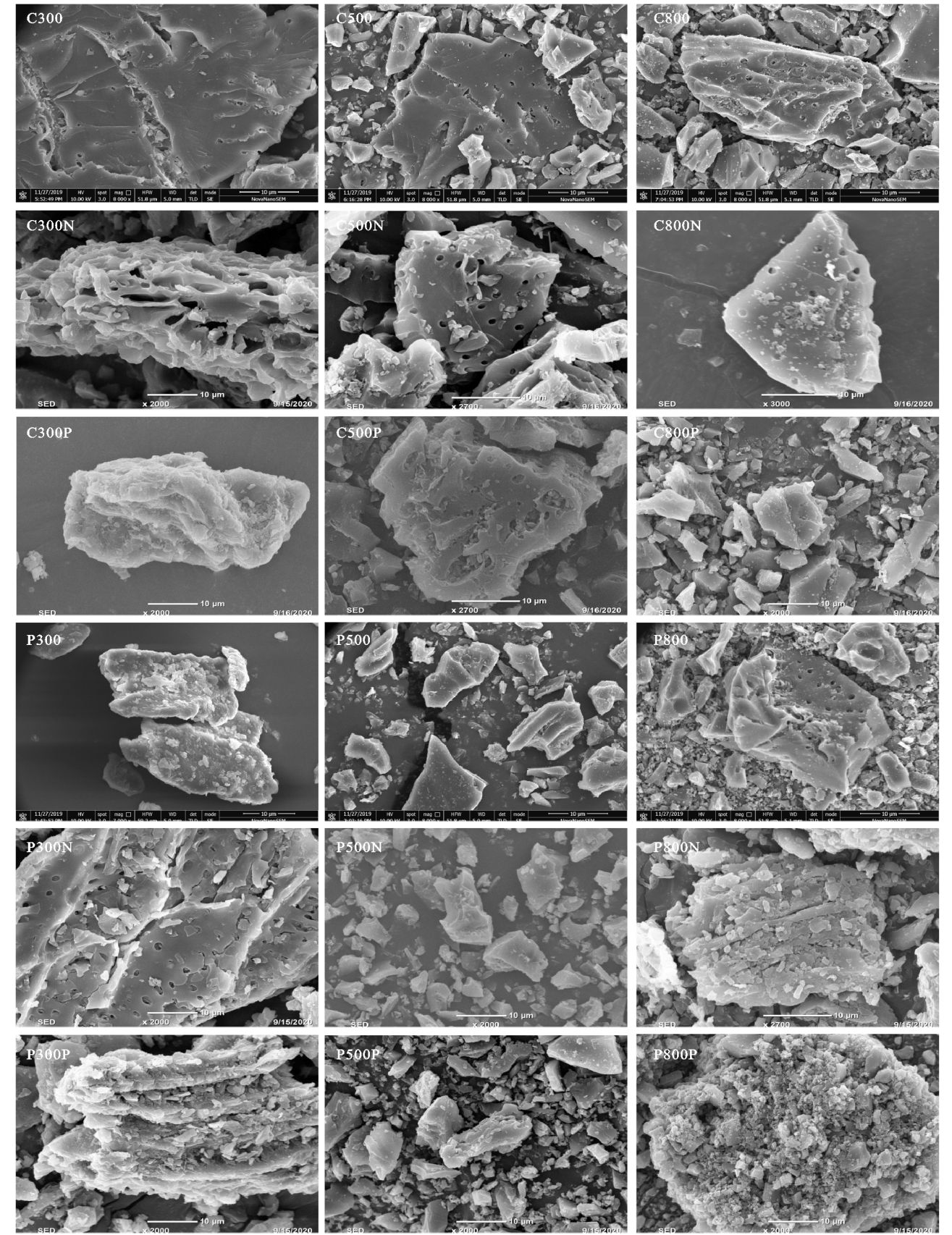
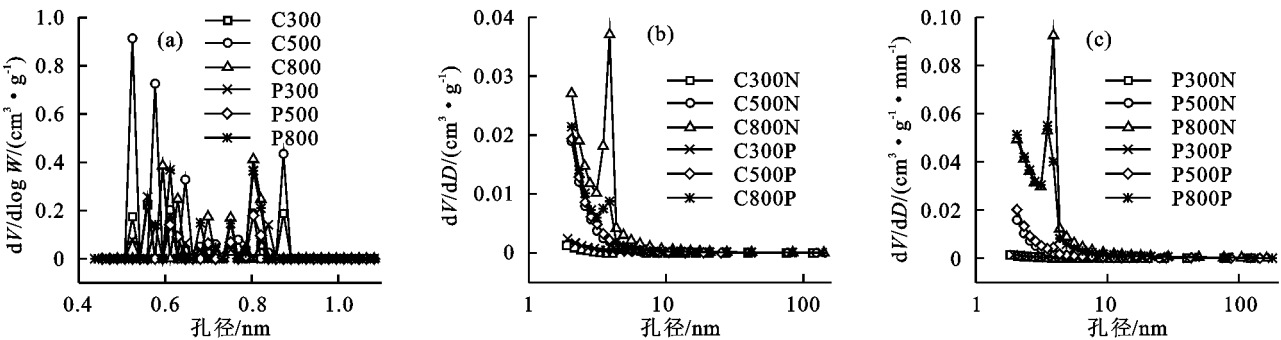


图 4 生物质炭的 SEM



注:a 为由 BET—CO₂测得的原始生物质炭的孔径分布;b 和 c 为由 BET—N₂等温线测得的改性生物质炭的孔径分布。

图 5 原始生物质炭的孔径分布

2.2 生物质炭对 DEP 的吸附等温线分析

2.2.1 生物质炭的理化属性对吸附等温线非线性的影响 用 Freundlich 吸附等温线模型和 Langmuir 吸附等温线模型拟合改性前后生物质炭对 DEP 的所

有吸附数据,相关参数见表 3。根据较高的 R^2 (0.981~0.999)可知,相较于 Langmuir 吸附模型, Freundlich 吸附模型拟合度更高,表明本研究中生物质炭对 DEP 的吸附是多层吸附。

表 3 改性前后生物质炭对 DEP 的吸附等温线参数

生物质炭	处理	Freundlich 模型					Langmuir 模型			
		log K_F	n	R^2	K_{oc}^b		$Q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	
					$0.01S_w^a$	$0.1S_w$				
椰子壳	C300	3.51±0.01	0.49±0.01	0.997	18.15	5.66	69.37±4.03	136.45±19.19	0.981	
	C300N	3.06±0.02	0.47±0.01	0.997	9.13	2.68	28.69±1.30	115.70±14.04	0.985	
	C300P	3.03±0.02	0.53±0.02	0.994	4.05	1.38	20.43±1.79	179.60±33.81	0.972	
	C500	3.04±0.02	0.42±0.02	0.981	5.48	1.45	18.72±0.78	97.09±11.82	0.983	
	C500N	3.43±0.02	0.56±0.02	0.995	13.31	4.80	90.85±5.26	180.80±21.93	0.989	
	C500P	3.16±0.02	0.41±0.01	0.996	4.94	1.28	16.46±0.87	98.03±15.19	0.974	
	C800	3.83±0.03	0.41±0.03	0.982	24.97	6.36	81.39±4.69	81.88±14.34	0.967	
	C800N	4.88±0.01	0.12±0.01	0.983	166.99	21.80	140.05±2.87	3.47±0.78	0.950	
	C800P	4.36±0.01	0.20±0.02	0.985	58.27	9.14	66.69±2.03	10.64±2.49	0.952	
	P300	3.02±0.02	0.55±0.01	0.997	12.33	4.40	57.22±2.20	162.44±13.56	0.994	
花生壳	P300N	3.29±0.01	0.53±0.01	0.999	14.66	5.02	63.22±3.17	149.59±16.62	0.990	
	P300P	3.21±0.02	0.43±0.01	0.997	11.22	3.01	27.61±1.14	82.67±10.06	0.985	
	P500	3.67±0.01	0.36±0.01	0.994	15.50	3.58	35.06±1.95	69.33±12.94	0.961	
	P500N	3.58±0.01	0.42±0.01	0.995	17.89	4.73	50.27±2.44	90.01±12.74	0.979	
	P500P	3.63±0.01	0.27±0.01	0.990	12.59	2.33	18.03±0.79	42.53±8.22	0.956	
	P800	4.88±0.02	0.20±0.02	0.984	228.99	36.70	221.36±7.69	10.80±2.84	0.934	
	P800N	5.17±0.01	0.14±0.01	0.984	393.18	54.23	303.48±7.33	4.30±1.03	0.957	
	P800P	5.20±0.01	0.07±0.01	0.988	361.74	42.84	225.56±3.92	0.11±0.02	0.972	

注: S_w^a 为 DEP 的水中溶解度 591 mg/L; K_{oc}^b 为有机碳标化的分配系数(L/kg),可由 FM 方程中的参数计算得到,当 $C_e=0.01S_w$ 和 $C_e=0.1S_w$ 时, $K_{oc}=K_d/f_{oc}=(K_F \cdot C_e^{n-1})/f_{oc}$ 。

Freundlich 吸附模型拟合的参数 n 值均 <1 ,表明生物质炭对 DEP 的吸附等温线为高度非线性,且生物质炭上的吸附位点的能量分布不均匀。另外,随热解温度的升高, n 值下降(C500N 除外),非线性更强,表明高温生物质炭比低温生物质炭具有更大的异质性^[21]。非线性 n 值与所有生物质炭的 C/H 比值呈显著的负相关性(图 6a, $p<0.05$),表明生物质炭对 DEP 的吸附等温线的非线性随芳香化程度的增强而增强。与脂肪族结构相比,生物质炭的芳香族结构比较复杂和紧实,使得吸附位点高度不均匀,导致非

线性增强。另外非线性 n 值也随着 SA 和孔体积的增大而增强(图 6b,c, $p<0.05$)。由于所有的吸附等温线都是高度非线性的,表明了生物质炭对 DEP 的吸附主要是由表面吸附而不是分配作用来调节的。生物质炭的 SA 和孔体积越大,为 DEP 分子提供了更多的吸附位点,使得生物质炭对 DEP 的吸附受表面吸附和孔隙填充效应的调控。因此,吸附等温线的非线性随 SA 和孔体积的增大而增强。在其他文献^[22]也提到了生物质炭的芳香性和孔隙率会影响吸附等温线的非线性。另外,随着生物质炭的灰分含量

增加,吸附等温线的非线性也增强(图 6d)。这是由于原材料内部的矿物质在热解过程中催化碳分解,使

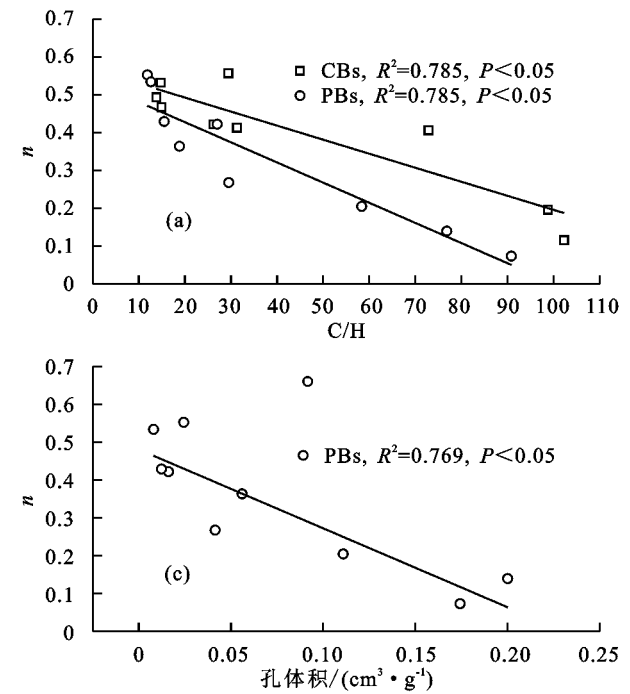
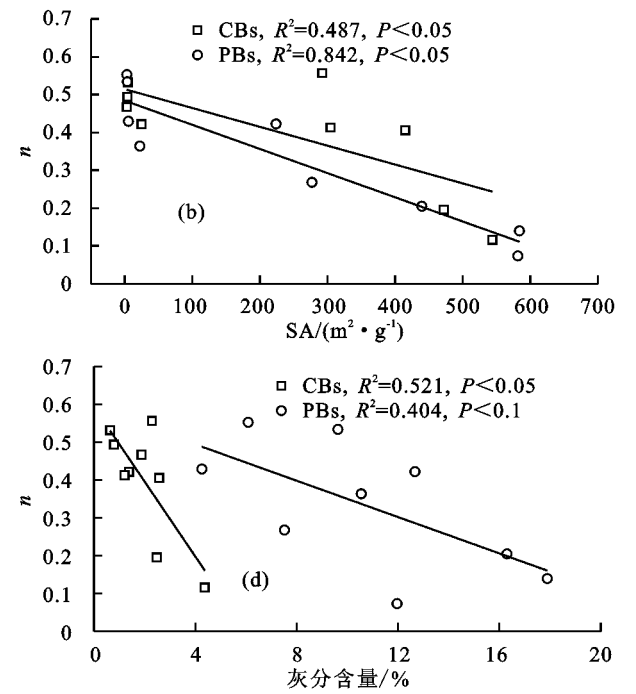


图 6 非线性 n 值与 C/H、SA、孔体积和灰分含量的关系

2.2.2 吸附性能分析 由图 7 可知,在试验设定的 DEP 浓度范围内,CBs 对 DEP 的吸附能力为 $\text{C800N}>\text{C800P}>\text{C800}>\text{C500N}>\text{C300}>\text{C300N}>\text{C500}>\text{C300P}>\text{C500P}$;PBs 对 DEP 的吸附能力为 $\text{P800N}>\text{P800P}>\text{P800}>\text{P300N}>\text{P500N}>\text{P300}>\text{P500}>\text{P300P}>\text{P500P}$ 。显然,对于同一系列的生物质炭,所有 800 $^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭有较高的 K_{oc} ($C_e=0.1S_w$) 值,对 DEP 的吸附能力最强。而在所有生物质炭中 P800N 有最高的 K_{oc} ($C_e=0.1S_w, 54.23 \text{ L/kg}$) 值和最大的 SA (584.22 m^2/g),使得 P800N 对 DEP 的吸附亲和力最高。

与原始生物质炭和经过酸改性处理后的生物质炭相比,经过 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 联合改性后的生物质炭(除 C300N 外)的 K_{oc} ($C_e=0.1S_w$) 值较高,对 DEP 的吸附能力更强,表明此方法是提高生物质炭对 DEP 吸附能力的有效改性方法。而 C300N 对 DEP 的吸附能力低于 C300 的原因是 C300N 的 SA 下降,使得吸附位点减少。另外 PBNs 的 K_{oc} ($C_e=0.1S_w$) 值最高,对 DEP 的吸附能力最强,是去除或修复环境中 DEP 污染物更有效的吸附剂。对于酸改性的生物质炭来说,与原始生物质炭相比,C800P 和 P800P 对 DEP 的吸附能力增强,而 C300P、C500P、P300P 和 P500P 的吸附能力都降低。这是由于经酸改性的生物质炭中含有更多的含氧官能团,这些含氧官能团可以通过强大的 H 键连接相邻的水分子产生了三维水团簇,而这些改性生物质炭上的三维水团簇阻碍了 DEP 分子和生物质炭表面官能团的结合,从而降低

得生物质炭的碳结构无序化,导致了生物质炭吸附域的非均质性^[23]。



了改性生物质炭和 DEP 之间的氢键作用^[18],使其对 DEP 的吸附能力降低。然而对于 C800P 和 P800P 来说,芳香化程度高且比表面积大,使得 $\pi-\pi$ EDA 相互作用和孔隙填充效应在吸附过程中补偿了上述水团簇带来的抑制作用。

在同一系列生物质炭对 DEP 的吸附过程中出现了 300 $^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭的吸附能力大于 500 $^{\circ}\text{C}$ 制备的生物质炭的吸附能力的现象,除了 C500N $>$ C300N。这是由于相对 500 $^{\circ}\text{C}$ 的生物质炭,300 $^{\circ}\text{C}$ 的生物质炭通常含有较强的极性和丰富的含氧官能团(表 1),可通过特定的吸附作用(包括 H 键作用和 $\pi-\pi$ EDA 相互作用)与 DEP 相互作用^[15]。

2.3 生物质炭对 DEP 的吸附机理

2.3.1 $\pi-\pi$ 电子受体-供体相互作用 已有研究^[18]表明,对于含有苯环结构的化合物来说,在吸附过程中 $\pi-\pi$ 电子受体-供体相互作用($\pi-\pi$ EDA 相互作用)被认为是一个重要的吸附机制。本研究中,DEP 因具有酯官能团可作为电子受体,而生物质炭中的高度芳香结构因富含电子结构域可作为电子供体,因此生物质炭的芳香性在 $\pi-\pi$ EDA 相互作用中起着至关重要的作用。本研究表明,由 CBs 和 PBs 的 K_{oc} 值($C_e=0.1S_w$)与 C/H 之间的正相关性(图 8a, $p<0.05$)表明生物质炭的芳香结构层可以通过与 DEP 之间发生 $\pi-\pi$ EDA 相互作用来增强对 DEP 的吸附亲和力。由表 1 可知,改性后生物质炭的 C/H 增大,表明芳香化程度增强,使得改性后的生物质

炭与 DEP 之间的 $\pi-\pi$ EDA 相互作用增强进而提高

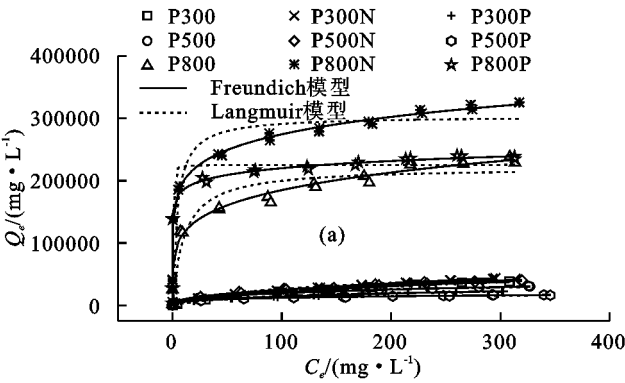
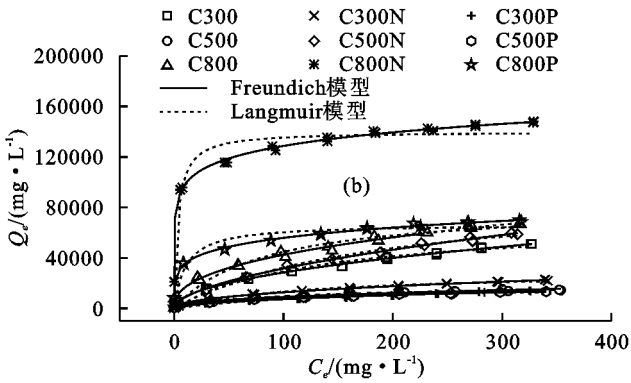


图 7 改性前后生物质炭对 DEP 的吸附等温线

2.3.2 氢键作用 氢键作用在吸附过程中发挥着十分重要的作用,特别是对于低温生物质炭。因为低温生物质炭中含有大量的含氧官能团和氮含量,可作为氢键受体或供体来参与吸附过程。已有研究^[24]也认为,特定的 H 键是低温生物质炭对 PAEs 高亲和力的原因。因此在本研究中氢键作用可以用来解释低温(300 ℃)生物质炭对 DEP 的吸附亲和力强于高温(500 ℃)生物质炭的原因。

生物质炭中的 $-OH$ 基团和 DEP 中的 $C=O$ 基团之间可形成 H 键($O-H\cdots O$),有助于增强生物质炭与 DEP 之间的相互作用^[25]。从 FTIR 图谱(图 3)可知,改性后生物质炭中的含氧官能团($-COOH$ 和 $-OH$)增加,可增强改性生物质炭与 DEP 之间的氢键作用。而 PBs 对 DEP 的 K_{oc} 值($C_e=0.1S_w$)与极性($O+N$)/C 之间呈显著负相关性(图 8b, $p<0.05$),表明了 K_{oc} 值随极性的增高而减小,使得氢键作用在 PBs 吸附 DEP 的过程中发挥的作用不大,可能是其他作用(例如 $\pi-\pi$ EDA 相互作用和孔隙填充效应)在 PBs 对 DEP 的吸附过程中占主导地位。另外与原始生物质炭相比,经酸改性的 300,500 ℃ 的生物质炭中的含氧官能团可通过强大的氢键连接相邻的水分子,将其吸引到生物质炭的表面可产生三维水团簇,进而占据了 DEP 分子进入生物质炭表面的可吸附结构域,与 DEP 分子竞争可吸附位置,从而抑制了这些生物质炭对 DEP 的吸附能力。

对 DEP 的吸附能力。



2.3.3 孔隙填充效应 孔隙填充效应也是生物质炭吸附疏水性有机化合物的主要机制之一。从图 4 可看出,生物质炭表面都具有多孔结构,可为吸附质提供吸附位点。在同一类型的生物质炭中,800 ℃ 下的生物质炭的 SA 最大,使得对 DEP 的吸附亲和力最高。经过改性处理后,生物质炭的大部分孔结构由微孔转化成了介孔,可吸附更多的 DEP 分子。而 C300N 的 SA 下降,使得对 DEP 的吸附能力低于原始生物质炭。其余生物质炭的 SA 都增加,为吸附质提供了更多的吸附位点,特别是对于经过碱改性的生物质炭,使其对 DEP 分子具有更高的吸附亲和力。由图 8c 中 CBs 和 PBs 对 DEP 的 K_{oc} 值($C_e=0.1S_w$)与 SA 之间的显著正相关性($p<0.05$)可知,孔隙填充效应在吸附过程中发挥了重要的作用。而对于酸改性的 300,500 ℃ 下的生物质炭来说,虽然 SA 增加,但是上面所述的水团簇作用强于孔隙填充效应,使其对 DEP 的吸附能力下降。

2.3.4 疏水效应 一般来说,随热解温度的升高,极性下降,疏水性增强,通过疏水作用分配的吸附作用就随之增强^[18]。由表 1 可知,改性生物质炭的极性和亲水性下降,表明疏水性增强。但是由吸附等温线结果(图 7)可得出,部分改性生物质炭对 DEP 的吸附能力低于原始生物质炭的吸附能力,且出现了部分高温生物质炭的吸附能力低于低温生物质炭的现象,表明疏水作用并不是主要的吸附机制。

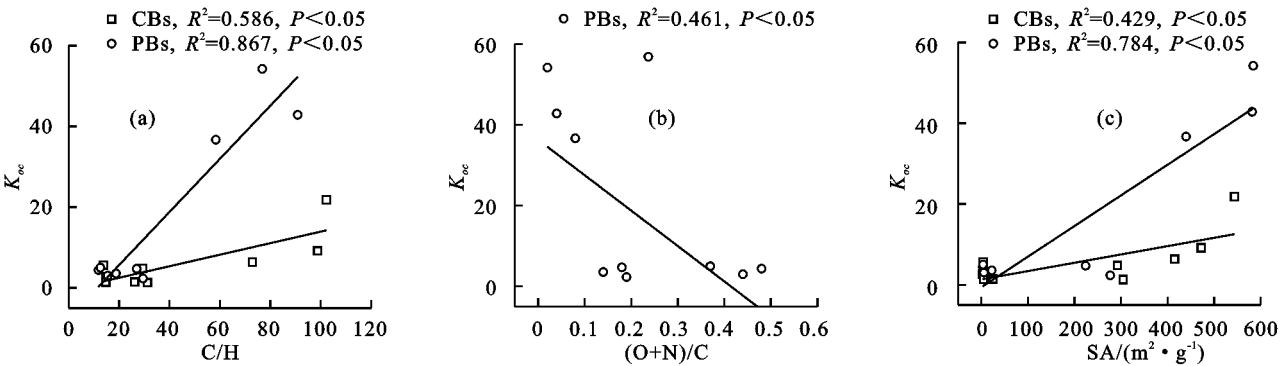


图 8 生物质炭的 K_{oc} 与 C/H、(O+N)/C 和 SA 之间的相关性

3 结 论

(1)经过改性处理后,生物质炭的亲水性与极性降低,芳香化程度增强,—COOH 和—OH 含量增加,孔隙结构由微孔转化为介孔,除 C300N 外 SA 都增大。对于同一系列的生物质炭,所有 800 ℃ 下的生物质炭有最大的 SA。

(2)Freundlich 模型能够更好地拟合生物质炭对 DEP 的吸附等温线,表明生物质炭对 DEP 的吸附是多层吸附。经过 NaOH—H₂O₂ 联合改性后的生物质炭(除 C300N 外)对 DEP 的吸附能力更强。对于酸改性的生物质炭,与原始生物质炭相比,由于氢键产生的水团簇作用抑制了 300,500 ℃ 的生物质炭对 DEP 的吸附能力,而孔隙填充效应和 $\pi-\pi$ EDA 相互作用增强了 C800P 和 P800P 的吸附能力。在所有生物质炭样品中,P800N 对 DEP 的吸附能力最强。

(3) $\pi-\pi$ EDA 相互作用在所有生物质炭吸附 DEP 分子的过程中发挥了重要的作用。孔隙填充效应主导了 CBOs、CBNs、C800P、PBOs、PBNs 和 P800P 对 DEP 的吸附。与原始生物质炭相比,由氢键形成的水团簇作用抑制了 C300P、C500P、P300P 和 P500 对 DEP 的吸附,另外氢键作用有助于增强低温(300 ℃)生物质炭对 DEP 的吸附亲和力。

本研究有助于明晰改性处理对生物质炭的理化性质的变化及其对 DEP 吸附能力的影响,为生物质炭作为吸附剂去除环境中的邻苯二甲酸酯类污染物提供了有效的理论依据。

参考文献:

[1] 李贞霞,孙涌栋,郑万通,等.生物质炭对邻苯二甲酸二丁酯污染土壤黄瓜幼苗生理特性的影响[J].水土保持学报,2019,33(5):243-250.

[2] 温尔刚,赵伟宁,杨兴,等.法国梧桐叶片炭和枝条炭对水中 Pb²⁺ 的吸附特性影响[J].水土保持学报,2019,33(2):309-316.

[3] 史兵方,全海娟,左卫元,等.麻疯树籽壳生物质炭的制备及其吸附水中 PAHs 性能研究[J].中国环境科学,2016,36(4):1059-1066.

[4] Farrell M, Kuhn T K, Macdonald L M, et al. Microbial utilisation of biochar-derived carbon[J].Science of the Total Environment,2013,465:288-297.

[5] Chang R, Sohi S P, Jing F Q, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation[J].Environmental Pollution,2019,254(B):e113123.

[6] Ghaffar A, Ghosh S, Li F F, et al. Effect of biochar ag-

ing on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates [J]. Environmental Pollution, 2015, 206:502-509.

[7] 丁梦雨,康启越,张释义,等.全国 23 个城市水源水中邻苯二甲酸酯代谢物浓度调查[J].中国环境科学,2019,39(10):4205-4211.

[8] 陈明,商贵芹,王红松.塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量调查[J].中国食品卫生杂志,2013,25(4):355-358.

[9] 饶潇潇,方昭,王建超,等.花生壳生物炭的制备、表征及其吸附性能[J].环境科学与技术,2017,40(6):14-18.

[10] Zheng H, Wang Z Y, Deng X, et al. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures[J].Bioresource Technology,2013,130:463-471.

[11] Jang H M, Yoo S, Choi Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar [J]. Biore-source Technology,2018,259:24-31.

[12] Peng H B, Gao P, Chu G, et al. Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars[J].Environmental Pollution,2017,229:846-853.

[13] Fan Q Y, Sun J X, Chu L, et al. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar[J].Chemosphere,2018,207:33-40.

[14] Chen T W, Luo L, Deng S H, et al. Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure[J].Bioresource Technology,2018,267:431-437.

[15] 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 and Technology,2013,47(20):11473-11481.

[16] Lu L, Wang J, Chen B L. Adsorption and desorption of phthalic acid esters on graphene oxide and reduced graphene oxide as affected by humic acid[J].Environmental Pollution,2018,232:505-513.

[17] Shang J G, Kong X R, He L L, et al. Low-cost biochar derived from herbal residue: Characterization and application for ciprofloxacin adsorption[J].International Journal of Environmental Science and Technology,2016,13(10):2449-2458.

[18] Jing F Q, Sohi S P, Liu Y Y, et al. Insight into mechanism of aged biochar for adsorption of PAEs: Reciprocal effects of ageing and coexisting Cd(2)[J].Environmental Pollution,2018,242(B):1098-1107.

含量显著提高,脲酶、蔗糖酶活性显著增强($P<0.05$)。

(4)铁矿废石混合土碳排放除受土壤温度和湿度的影响外,混合土有机碳含量和蔗糖酶活性等土壤理化性质对其也有重要影响。

参考文献:

[1] 马志良,赵文强,刘美,等.土壤呼吸组分对气候变暖的响应研究进展[J].应用生态学报,2018,29(10):321-330.

[2] 杜锟,李发东,涂纯,等.模拟增温对华北农田土壤碳排放的影响[J].农业环境科学学报,2020,39(4):35-43.

[3] 郭义强,邸文聚,黄妮,等.土地整理工程对土壤碳排放的影响[J].土壤通报,2016,47(1):36-41.

[4] 杨天戈.唐县土地整治项目区土壤碳排放变化特征及影响因素研究[D].河北 保定:河北农业大学,2018.

[5] 卞正富.国内外煤矿区土地复垦研究综述[J].中国土地科学,2000,14(1):6-11.

[6] 陈耀明.山西采煤塌陷地的复垦途径探讨[J].能源环境保护,1996,10(5):33-35.

[7] 耿绍波,饶良懿,鲁绍伟,等.国内应用 LI-8100 开路式土壤碳通量测量系统测量土壤呼吸研究进展[J].内蒙古农业大学学报(自然科学版),2010,31(3):309-316.

[8] 鲍士旦.土壤农化分析.[M].北京:中国农业出版社,2000:32-146.

[9] 关松荫.土壤酶及其研究法[M].北京:农业出版社,1986:260-360.

(上接第 345 页)

[19] Hu S J, Zhang D, Yang N Y , et al. Effects of the chemical structure, surface, and micropore properties of activated and oxidized black carbon on the sorption and desorption of phenanthrene[J].Environmental Science and Technology,2019,53(13):7683-7693.

[20] Jin J, Sun K, Wang Z Y, et al. Effects of chemical oxidation on phenanthrene sorption by grass- and manure-derived biochars [J].Science of the Total Environment,2017,598:789-796.

[21] Liu G C, Zheng H, Zhai X W, et al. Characteristics and mechanisms of microcystin-LR adsorption by giant reed-derived biochars: Role of minerals, pores, and functional groups[J].Journal of Cleaner Production, 2018,176:463-473.

[22] Wang Z Y, Han L F, Sun K, et al. Sorption of four

[10] 陈晓鹏,王根绪,孙菊英,等.增温和氮添加对长江源区高寒沼泽草甸生态系统呼吸的影响[J].草地学报, 2020,28(1):196-202.

[11] 马志良,赵文强,刘美,等.高寒灌丛生长季土壤转化酶与脲酶活性对增温和植物去除的响应[J].应用生态学报,2018,29(7):2211-2216.

[12] 李贤红.滨海盐碱地垦殖土壤呼吸特征及其影响因子研究[D].山东 泰安:山东农业大学,2018.

[13] 周际海,陈晏敏,袁颖红,等.秸秆与生物质炭施用对土壤温室气体排放的影响差异[J].水土保持学报,2019, 33(4):248-254.

[14] 张东秋,石培礼,张宪洲.土壤呼吸主要影响因素的研究进展[J].地球科学进展,2005,20(7):778-785.

[15] 胡伟,张亚红,李鹏,等.不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响[J].环境科学,2019, 40(6):2858-2868.

[16] 葛晓改,童冉,曹永慧,等.模拟干旱下凋落物输入对毛竹林土壤呼吸及温度敏感性的影响[J].应用生态学报,2018,29(7):2233-2242.

[17] 梁国鹏.施氮水平下土壤呼吸及土壤生化性质的季节性变化[D].北京:中国农业科学院,2016.

[18] 何伟静,江洪,原焕英.土壤呼吸的酶促作用研究[J].安徽农业科学,2010,38(27):14983-14985.

[19] 熊亚,莫彩莲,刘园.攀枝花尾矿土壤微生物数量及土壤酶活性分析[J].广州化工,2017,45(10):132-135.

hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures[J].Chemosphere,2016, 144:285-291.

[23] 顾博文,曹心德,赵玲,等.生物质内源矿物对热解过程及生物炭稳定性的影响[J].农业环境科学学报,2017, 36(3):591-597.

[24] Sun Y K, Takahashi K, Hosokawa T, et al. Diethyl phthalate enhances apoptosis induced by serum deprivation in PC12 cells[J].Basic and Clinical and Pharmacology,2012,111:113-119.

[25] Abdul G, Zhu X Y, Chen B L. Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters [J].Chemical Engineering Journal,2017,319:9-20.