

浒苔生物炭对水中萘的吸附作用

张明¹, 徐立恒¹, 吕黎²

1. 中国计量学院环境工程系, 杭州 310018
2. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310018

摘要 近年浒苔的爆发式生长给中国一些沿海城市海滨环境和景观造成很大影响, 而妥善处置清理后的浒苔至关重要。本研究将浒苔在不同温度下碳化制备成生物炭, 用于吸附处理水中的萘。结果发现, 浒苔生物质及 150℃碳化的浒苔生物炭对萘的吸附以弱的分配作用为主, 吸附等温曲线为线性; 250、350℃碳化后, 吸附能力显著增强, 表面吸附和分配作用均有贡献; 随着碳化温度进一步升高, 吸附能力明显减弱, 500℃碳化后吸附作用仅由表面吸附贡献; 而 700℃碳化时, 浒苔中的碳质几乎被完全氧化分解, 仅残留部分矿物组分, 对萘几乎没有吸附能力。

关键词 浒苔; 生物炭; 吸附; 萘; 表面吸附; 分配作用

中图分类号 TQ424.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.014

Sorption of naphthalene in water by biochar derived from *Enteromorpha prolifera*

ZHANG Ming¹, XU Liheng¹, LÜ Li²

1. Department of Environmental Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China
2. School of Environmental Science and Technology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China

Abstract The rapid growth of the *Enteromorpha prolifera* (EP) in beaches of some coastal city has caused serious environmental problems. The proper disposal of large quantity of waste EP is an important issue. In this paper, the biomass of the EP is thermally pyrolyzed into a biochar and its sorption characteristics with respect to the naphthalene in water are studied. It is shown that the sorption of the naphthalene by the EP biomass and the lower temperature (150℃) derived EP biochar is governed by a weak partition process, while the biochar derived from the EP at the higher temperatures of 250 and 350℃ exhibits much better sorption capacity than the others, and their sorption is contributed by both the adsorption and the partition. However, the EP biochar derived at 500℃ has a weaker sorption capacity than at 250 and 350℃, and the EP biochar derived at 700℃ has almost no carbon content except for some minerals, and exhibits almost no sorption capacity with respect to the naphthalene.

Keywords *Enteromorpha prolifera*; biochar; sorption; naphthalene; adsorption; partition

生物炭是指由生物质在相对较低温度下 (<700℃) 热解或碳化得到的富含碳的固体, 可作为良好的土壤改良剂, 减少土壤营养成分的流失, 并同时具有固碳的能力, 近年来被研究者广泛关注^[1-3]。由于生物炭具有较高的碳含量, 较大的比表面积及丰富的表面官能团, 在土壤中能显著吸附农药及

其他外源污染物, 减少其被农作物吸收或向地下水的迁移^[4,5], 降低污染物的生态风险。

生物炭对污染物的吸附固定能力与其碳化温度及条件、生物质种类等密切相关^[1,6,7]。一般而言, 随着碳化温度升高, 生物质中易挥发及分解组分逐渐失去, 生物炭产量下降, 极

收稿日期: 2015-05-13; 修回日期: 2015-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21307122); 浙江省自然科学基金项目(LQ12B07003)

作者简介: 张明, 讲师, 研究方向为环境化学, 电子信箱: zhangming@cjlu.edu.cn; 吕黎 (通信作者), 讲师, 研究方向为环境化学, 电子信箱:

ll0106@mail.zjgsu.edu.cn

引用格式: 张明, 徐立恒, 吕黎. 浒苔生物炭对水中萘的吸附作用[J]. 科技导报, 2014, 32(14): 78-81.

性降低,比表面积增大^[8],对疏水性有机污染物的吸附能力显著增强^[9];而较低温度碳化的生物炭由于其具有更为丰富的极性官能团,对重金属及部分极性有机物具有较好的吸附能力^[1]。同时,由于生物质材料的复杂性,其纤维素、半纤维素、木质素等主要成分含量差别很大,不同类型生物质碳化后对生物炭的性能影响很大。如 Keiluweit 等^[9]研究发现,以草本植物和木本植物为生物质原材料的生物炭产量与性质有显著差别。目前,研究及应用中普遍使用的生物质主要包括农业秸秆^[10]、活性污泥^[11]、造纸废渣等^[12]。

浒苔是一种管状膜质的海洋藻类,由于气候变化和富营养化污染,近几年在山东等地沿海呈现爆发之势。大量的浒苔被清理上岸,而尚未得到经济、有效的利用。本研究拟将浒苔作为生物炭的原料,研究经碳化后的浒苔对水中有机污染物的吸附去除能力,探索浒苔资源化的新途径,以期探索“以废治废”的新方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

浒苔于2013年收集自青岛某海滩。经自来水漂洗,清除杂质后烘干,用IKA组织捣碎机捣碎,过100目筛,保存于置于干燥器的样品瓶中备用。选择萘为有机污染物的代表,购自Acros Organics公司,纯度>99%;液相色谱流动相甲醇为色谱纯(HPLC grade),纯度>99.9%,购自百灵威化学;水为超纯水,由Millipore明澈-D24UV超纯水机制得,电阻率大于18.2 MΩ/cm。

1.2 实验方法

1.2.1 浒苔生物炭的制备

浒苔生物炭的制备参考Chen等^[9]的方法。将每份大约20 g过筛后的浒苔在瓷坩埚中压实,盖上盖子,分别于150、250、350、500、700℃下限氧碳化6 h,升温速率为5℃/min。碳化后样品经玛瑙碾钵碾碎后过200目筛备用。

1.2.2 浒苔生物炭的表征

浒苔及其生物炭的表观形貌用配备了能量散射光谱的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM-EDS, SU8000, Hitachi, Tokyo, Japan; 15.0 kV × 5.0 k)表征。

浒苔及其生物炭的N₂-BET比表面积采用氮气吸附-脱附法,用Micromeritics ASAP 2020测定。

1.2.3 等温吸附实验

用批量平衡实验研究浒苔及其生物炭对萘的吸附性能。具体而言,配置一系列质量浓度的萘水溶液(0~30 mg/L),并通过测定空白样品中萘的质量浓度来精确定量。背景溶液中含有0.01 mol/L CaCl₂以保持离子强度,含200 mg/L NaN₃用于抑制可能存在的微生物降解。

在22 mL样品瓶中分别称取浒苔生物质及150、250、350、500℃下碳化的浒苔生物炭0.100、0.200、0.010、0.008、0.030 g,加入20 mL一定质量浓度的萘溶液,用带特氟龙垫片的瓶盖盖紧后,放入振荡器以150 r/min的速度振荡24 h。每

个质量浓度设置2个平行样品及1个空白对照样品。用空白对照样品中及含吸附剂样品中萘质量浓度的差值计算获得浒苔及其生物炭上吸附的萘的量。700℃下碳化的浒苔生物炭对萘的吸附作用极弱,无法获得准确的等温吸附曲线,因此结果未包含在等温吸附实验中。

振荡结束后,含吸附剂样品在3000 r/min下离心10 min,吸取1.8 mL上层清液至2 mL液相样品瓶中,用于萘质量浓度的分析;空白样品直接吸取1.8 mL放入2 mL液相样品瓶中。用配备了反相C18色谱柱(150 mm × 5 μm)的高效液相色谱(Agilent 1260)分析溶液中萘的质量浓度。色谱流动相为甲醇:水=90:10(V:V),检测波长为254 nm。

2 结果与讨论

2.1 浒苔生物炭的表观形貌

图1为浒苔及其生物炭的扫描电子显微镜图像(FE-SEM, SU8000)。由图1可知,浒苔生物质呈现管状结构,管体饱满,表面略微粗糙。经碳化后,在各个碳化温度下,浒苔生物炭基本仍保留管状结构,没有发生明显破碎,且表面粗糙度基本不变,也无新的孔道出现。N₂-BET比表面积数据也验证了这一现象,由于没有明显的孔结构,浒苔及其生物炭的比表面积非常小,均小于10 m²/g。一般而言,碳化温度升高,生物质中的脂肪族烷基链及酯类基团开始逐渐分解,暴露出生物质中难分解的芳香性结构,导致比表面积增大^[13]。但本研究中,随着碳化温度升高,浒苔生物炭的表观形貌未有明显变化,比表面积也未有显著差异。

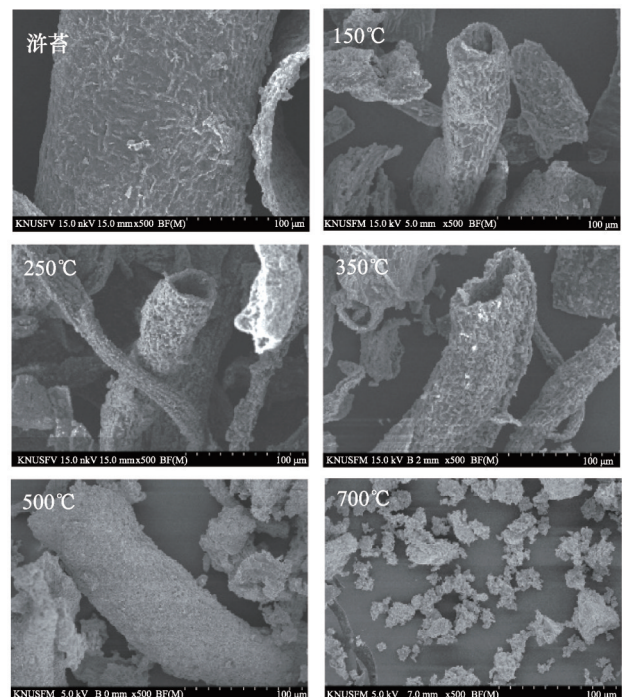


图1 浒苔及其生物炭的扫描电镜(SEM)图像
Fig. 1 Scanning electronic microscopy (SEM) image of *Enteromorpha prolifera* and its biochar

此外,值得注意的是,700℃浒苔炭样品中没有观察到管状的浒苔或浒苔炭结构,取而代之的是微小的矿物颗粒。由此可推断该温度下浒苔中所有的有机组分均已被热解。

2.2 等温吸附

浒苔及其生物炭对萘的等温吸附曲线如图2所示。浒苔以及150℃浒苔炭对萘的等温吸附曲线呈现明显的线性,等温吸附曲线可用以下线性公式拟合:

$$Q_e = K_d C_e \quad (1)$$

式中, Q_e 为萘的平衡质量浓度为 C_e 时萘在吸附剂上的量; K_d 为固-液分配系数。

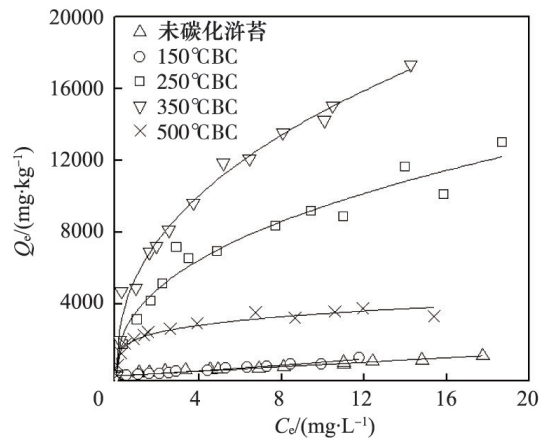


图2 浒苔及其生物炭对水中萘的等温吸附曲线
Fig. 2 Sorption isotherms of naphthalene with respect to *Eeteromorpha prolifera* and its biochar

通过线性回归可得,浒苔及150℃浒苔炭对萘的分配系数分别为62.5和73.9 L/kg,表明两者对萘的吸附能力基本一致。Chen等^[14]研究了竹叶生物质对多环芳烃的吸附作用,发现萘、蒽、芘、菲、芘5种多环芳烃的吸附等温曲线均呈现线性,其中萘在竹叶-水间的分配系数为179 L/kg,略高于本研究中的浒苔生物质。究其原因,浒苔中含有较高的无机盐类,单位质量浒苔对萘的分配能力较弱。研究表明,生物质对疏水性有机污染物的吸附机理主要以分配作用为主,也即污染物从水相通过分配作用进入到生物质的有机相中^[14]。

Chen等^[15]指出,150℃下浒苔生物质中各种组分几乎没有分解,其与浒苔生物质的差别仅为脱除了少量的结合水。因此150℃浒苔炭性质与浒苔无明显差别,单位质量吸附能力由于结合水分的因素略有增加。生物质的主要成分为纤维素、半纤维素、木质素、酯类等。Jonker^[15]研究发现,纤维素对多环芳烃(PAHs)的吸附作用呈现线性。包括分子量较大的芘在内,只要吸附时间足够长,吸附以分配作用为主。本课题组以往研究也表明,木质素^[16]和脂肪^[17]对PAHs的吸附也以线性分配作用为主,究其原因,木质素的无定型结构及脂肪

为PAHs的分配作用提供了良好场所。因此,浒苔生物质中各主要组分,如纤维素、木质素、脂类等,为萘提供了良好的分配域,因此吸附作用以分配为主,等温吸附曲线为线性。

随着碳化温度的升高,250℃浒苔炭和350℃浒苔炭对萘的吸附能力显著增加,等温吸附曲线呈非线性,在受试的萘质量浓度范围内未达吸附饱和,等温吸附曲线在高质量浓度时仍呈一定斜率上升(图2)。陈再明等^[18]在研究水稻秸秆生物炭吸附有机污染物的过程中也发现了类似现象,并指出在较低的碳化温度下,并非所有生物质都被完全碳化,因此生物炭本身含有碳化组分和非碳化生物质^[9]。因此,250和350℃下碳化的浒苔炭对萘的吸附由表面吸附和分配作用共同决定,萘在碳化组分上的吸附以表面吸附为主,而在非碳化生物质上的吸附以分配作用为主^[1]。此时,等温吸附曲线可由Freundlich经验模型拟合(图2),其表述为

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

式中, K_f 为吸附系数, $1/n$ 为线性系数。

250和350℃浒苔炭的 K_f 分别为3634和5626,表明350℃浒苔炭的吸附能力更强;非线性系数 $1/n$ 分别为0.41和0.42,表明两者非线性程度接近。陈再明等^[18]研究了300℃下碳化的水稻生物炭对萘的吸附性能,发现等温吸附曲线也可用Freundlich等温吸附模型拟合,吸附系数 K_f 为7929,表明水稻生物炭对萘的吸附能力略高于本研究中的浒苔生物炭。

随着碳化温度进一步升高,500℃浒苔炭对萘的吸附能力反而弱于250和350℃浒苔炭。在受试萘质量浓度范围内,基本达到吸附饱和(图2),表明该温度下大部分生物质已经完全碳化,萘的吸附主要以在炭质表面的表面吸附为主,因此等温吸附线可用基于单分子层吸附原理的Langmuir等温吸附模型拟合,其表述为:

$$Q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (3)$$

式中, Q_m 为饱和吸附量, K_a 为吸附系数。

该模型的优势是可通过拟合计算出等温吸附曲线的理论最大吸附量。本研究中,500℃浒苔炭对萘的饱和吸附量为3305 mg/kg,吸附能力弱于250和350℃下碳化的浒苔炭。

一般认为,碳化温度越高,对疏水性有机污染物的吸附能力越强^[6,8]。而本研究中,由于700℃浒苔炭对萘几乎没有吸附能力,因此无法准确绘制等温吸附曲线。经元素分析表征,700℃浒苔炭中的碳元素质量分数低于总质量的0.09%,这也与SEM图中的特征基本吻合。

为进一步了解700℃浒苔炭中的大致成分,用SEM-EDS半定量地分析了该样品中主要的元素组成(图3)。结果发现,样品中基本没有炭质组分,绝大部分为硅酸盐、碳酸盐类及氯化物矿物颗粒,这些成分主要来源于浒苔生长过程中吸收的海水中的矿物及少量夹杂的细颗粒沙粒。因此,700℃下碳化的浒苔对有机污染物萘几乎没有吸附能力。

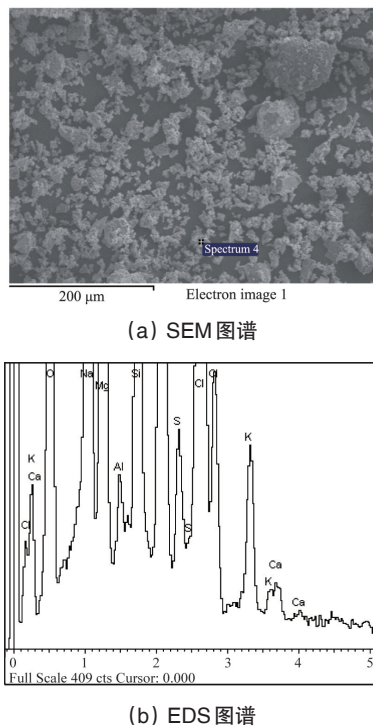


图3 700°C 浒苔炭的SEM-EDS 图谱

Fig. 3 SEM-EDS spectrum of 700°C *E. Prolifera* biochar

3 结论

浒苔可作为生物炭的原料,在相对较低的温度下(如350°C左右)碳化获得性能优良的生物炭,虽然比表面积较低,但对萘具有较强的吸附去除能力。较低温度下碳化的浒苔炭(<350°C)由于含有尚未碳化的生物质组分,对萘的吸附机理包含了碳化组分上的表面吸附和未碳化组分中的分配作用;较高温下碳化的浒苔炭(>500°C)已基本已碳化完全,对萘的吸附以表面吸附为主;当碳化温度升高至700°C时,有机组分几乎被完全分解,残留无机固体对萘几乎没有吸附能力。本文为探索浒苔资源化的新途径及开发“以废治废”的新方法提供了理论依据。

参考文献(References)

- [1] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [2] Lehmann J, Joseph S. *Biochar for environmental management: Science and technology*[M]. London: Earthscan, 2009.
- [3] Chen Z M, Chen B L, Chiou C T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(20): 11104-11111.
- [4] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2282-2287.
- [5] Jones D L, Edwards-Jones G, Murphy D V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*.

2011, 43(4): 804-813.

- [6] 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 and Technology*, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [7] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [8] Uchimiya M, Chang S, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190: 432-441.
- [9] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [10] Kong H, He J, Gao Y, et al. Cosorption of phenanthrene and mercury (II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar[J]. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 2011, 59(22): 12116-12123.
- [11] Lu H, Zhang W, Yang Y, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854-862.
- [12] Zweiten L V, Kimber S, Morris S, et al. Effect of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327: 235-246.
- [13] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127-133.
- [14] Chen B L, Yuan M X, Liu H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1-3): 436-442.
- [15] Jonker M T O. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to cellulose[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(5): 778-782.
- [16] Zhang M, Ahmad M, Lee S S, et al. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to lignin: Effects of hydrophobicity and temperature[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 93(1): 84-88.
- [17] Zhang M, Zhu L Z. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to carbohydrates and lipids of ryegrass root and implications for a sorption prediction model[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(8): 2740-2745.
- [18] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[M]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 9-19.
Chen Zaiming, Chen Baoliang, Zhou Dandan. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 9-19.

(责任编辑 王媛媛)

《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。