

秸秆生物质环境材料的制备及对水中多环芳烃的处理性能

何娇, 孔火良, 韩进, 高彦征*

(南京农业大学土壤有机污染控制与修复研究所, 南京 210095)

摘要: 300~700℃ 下热解炭化黄豆、芝麻、玉米秸秆 8h, 制备了秸秆生物质环境材料, 测定了秸秆生物质环境材料的 BET 比表面积及其对亚甲基蓝和碘的吸附能力. 以多环芳烃(PAHs)为目标污染物, 探讨了生物质环境材料对水中单一和复合 PAHs 的吸附性能. 结果表明, 随热解温度升高, 秸秆生物质环境材料比表面积增大, 其对亚甲基蓝、碘的吸附能力增强. 所制备的生物质环境材料吸附水中 PAHs 的能力强, 以 700℃ 下制备的黄豆秸秆生物质环境材料为例, 0.01 g 材料对 32 mL 水中萘、苊、菲的去除率分别高达 91.28%、89.01% 和 99.66%; 生物质环境材料对水中 3 种 PAHs 的去除率大小顺序为菲 > 萘 > 苊. 不同秸秆制备的生物质环境材料对水中萘和苊的去除能力大小为玉米 > 黄豆 > 芝麻, 而对菲的去除能力则为黄豆 > 玉米 > 芝麻. 研究结果可为农作物秸秆的资源化利用、制备经济高效的生物质环境材料等提供依据.

关键词: 秸秆; 生物质环境材料; 多环芳烃(PAHs); 吸附; 制备

中图分类号: X712; X52 文献标识码: 文章编号: 0250-3301(2011)01-0135-05

Preparation Method of Stalk Environmental Biomaterial and Its Sorption Ability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water

HE Jiao, KONG Huo-liang, HAN Jin, GAO Yan-zheng

(Institute of Organic Contaminant Control and Soil Remediation, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The soybean, sesame and corn stalks were pyrolyzed and charred for 8 h at 300-700℃ to obtain stalk environmental biomaterials. The BET specific surface areas, methylene blue, and iodine adsorption capacity of the stalk environmental biomaterials were determined. The sorption efficiency of these materials on single polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) and mixing PAHs were investigated. The BET specific surface areas of stalk biomaterials enlarged, and the sorption ability on methylene blue and iodine enhanced with increasing the treatment temperature. The obtained stalk biomaterials could effectively remove the PAHs from water. For instance, 91.28%, 89.01% and 99.66% of naphthalene, acenaphthene, and phenanthrene in 32 mL water were removed by 0.01 g biomaterials obtained by soybean stalk at 700℃. The removal efficiencies of biomaterials for mixed PAHs in water were in the order of phenanthrene > naphthalene > acenaphthene. However, the sorption ability of produced stalk biomaterials differed significantly, and followed the order of corn > soybeans > sesame for the removal of naphthalene and acenaphthene, and soybean > corn > sesame for phenanthrene removal in water. Results of this work would provide some insight into the reuse of crop stalks, and also open a new view on the treatment of organic polluted water utilizing biomaterials.

Key words: stalk; environmental biomaterial; polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); sorption; preparation

活性炭具有发达的内部孔隙结构和良好的吸附性能, 在化工、制药、食品 and 环境保护等许多领域有广阔的应用前景. 在我国也已经从传统上的食品饮料提纯和医药扩展到了气体净化、脱硫、溶剂回收和半导体等产业, 近年来尤其在水处理和环保领域中有着广泛的应用. 与其他的吸附剂相比, 活性炭具有更大的比表面积和独有的微孔结构, 经过化学改性后不但在表面形成大量的特有官能团, 还可以在吸附饱和后进行脱附分离回收而反复利用, 因此近年来国内外的活性炭制备研究工作也越来越活跃. 但一直以来, 阻碍活性炭应用发展的最大问题是高昂的生产价格, 所以国内外的研究工作集中在如何利用价廉易得的废弃生物质能源来制备具有高比表面

积的生物质环境材料^[1,4]. Yalcm^[2] 利用稻壳制备了比表面达到 480 m²·g⁻¹ 的生物质环境材料, 而 Chang 等^[3] 也以稻草秸秆为原料, 经过 CO₂ 物理活化制备了比表面达到 790 m²·g⁻¹ 的生物质环境材料. Tsai^[2] 更是利用玉米芯通过 ZnCl₂ 活化的方法制得了比表面达到 960 m²·g⁻¹ 的生物质环境材料. 相对于物理活化来说化学活化制备的活性炭具有更高的比表面和更好的吸附性能.

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21077056, 41071212, 40701073); 江苏省自然科学基金项目(BK2009315); 霍英东教育基金项目(122045)

作者简介: 何娇(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质环境材料, E-mail: hjsbb@126.com

* 通讯联系人, E-mail: gaoyanzheng@njau.edu.cn

我国作为一个农业大国,作物秸秆产量很大,但在作物秸秆综合利用方面的实际应用技术还不完善.农作物秸秆被大量堆置,或就地焚烧,在经济发达地区秸秆焚烧现象尤为突出.这不仅造成资源浪费,同时产生了大量烟雾和 CO、CO₂ 等污染物,破坏生态环境和农田土壤结构,对工农业生产和交通安全造成极大威胁^[5-7].一些研究者指出^[8],有机物质经过炭化处理后生成的炭化物质对大气、土壤及水体中污染物具有良好的吸附性能.研究发现^[9,10],活性炭类物质对污染物的吸附性能主要与其 BET 比表面积、孔径大小和孔径的分布等有关.也有一些研究表明^[11,12],炭化温度对活性炭类物质吸附性能有很大影响,高温炭化比低温炭化得到的活性炭有更大的 BET 比表面积和孔径,吸附性能也更强.如何优化炭化处理工艺已成为该领域的一个研究重点.到目前为止,以吸附空气中挥发性污染物和水中重金属为目的,利用作物秸秆制备炭化材料的相关研究较多,而针对水中持久性有机污染物(POPs)的生物质吸附材料及其性能的研究则较少.

本实验选用黄豆、芝麻、玉米秸秆,在不同炭化温度下,制备了一系列生物质环境材料,测定了其比表面积及对亚甲基蓝和碘的吸附性能;以具有强“三致效应”的 PAHs 为目标污染物,采用批量平衡实验法,研究其吸附水中 PAHs 的性能,以期为农作物秸秆的资源化利用、制备经济高效的生物质环境材料等提供依据.

1 材料与方 法

1.1 试剂

PAHs 购自 Aldrich Chemical Co.,纯度 > 98%, CaCl₂ 和 HgCl₂ 为分析纯.实验中所用商品活性炭为粉状活性炭,分析纯,符合 HG3-1290-80.甲醇和菲为色谱纯.吸附背景液为 0.005 mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 100 mg·L⁻¹ HgCl₂ 的混合溶液,pH 值为 7.0(用 5 mg·L⁻¹ NaHCO₃ 调节).取 0.1g 菲,用甲醇配成 100 mg·L⁻¹ 菲储备液,于冰箱 4℃ 保存;用吸附背景液稀释菲储备液^[13],配置成 1 mg·L⁻¹ 菲使用液.混合 PAHs 使用液的配制方法如菲,其中萘、芘、菲的初始浓度分别为 10、3、1 mg·L⁻¹.

1.2 材料的制备方法及性质表征

实验选用江苏省普遍种植的黄豆、芝麻、玉米秸秆,采自南京市郊区农田,经水洗 4 次去除表面黏附物后,105℃ 烘干 3 h;经粉碎,过 60 目筛,装于玻璃器皿中待用.

秸秆吸附材料的制备采用限氧升温炭化法.具体为:称取 30 g 过 60 目筛的作物秸秆于坩埚中,盖上盖子,置于一定温度(300、400、500、600、700℃)的马弗炉中热解炭化 8 h,经冷却至室温后取出,筛分过 60 目筛,即制得秸秆生物质环境材料.

比表面积采用 JW-004 型全自动氮吸附比表面积测定仪^[14];亚甲基蓝、碘值测定参照文献^[15,16].

1.3 材料对水中 PAHs 的处理性能

称取 0.01 g 秸秆生物质环境吸附材料于 35 mL 玻璃离心管中,加入 PAHs 使用液和吸附背景液,使吸附液体积达 32 mL,盖紧盖子,恒温(25 ± 1)℃ 避光下振荡 24 h(吸附动力学实验表明,24 h 已达平衡),6 000 r·min⁻¹ 离心 30 min,测定上清液中 PAHs,根据 PAHs 初始浓度和吸附平衡浓度计算秸秆生物质环境材料对 PAHs 的吸附量.实验设 3 个重复.预实验表明,秸秆生物质环境材料本身不溶出 PAHs;对照实验表明,玻璃器皿吸附、挥发、生物及光降解对水中 PAHs 损失的贡献可忽略不计.吸附动力学实验表明,菲在秸秆生物质环境材料上的吸附在 24 h 内达到表观平衡.

2 结果与讨论

2.1 材料的比表面积

在不同热解炭化温度下制得的秸秆生物质环境材料具有不均匀结构,其比表面积发生着规律性的变化.3 种秸秆生物质环境材料的比表面积见图 1.300℃ 时 3 种秸秆生物质环境材料的比表面积都较低,可能是由于孔隙不发达,仍残留有相当量秸秆有机质^[17,18].而随热解炭化温度升高而逐渐增大,到 700℃ 时秸秆生物质环境材料的比表面积都较高,孔隙高度发达,已拥有一些精细孔结构^[18].与商品活

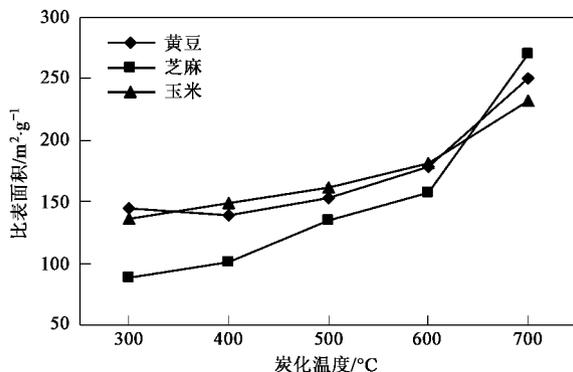


图 1 生物质环境材料的比表面积

Fig. 1 Specific surface area of stalk environmental biomaterials

性炭比表面积($523.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)相比,这3种秸秆制得的生物质环境材料的比表面积较低,这是由于不同原料制备的秸秆生物质环境材料的孔形状、孔径大小和孔隙分布有很大不同^[19]。一般而言,比表面积大小取决于秸秆生物质环境材料孔隙的数目。炭化过程中,不同成分的原料可以生产出孔隙结构不同的秸秆生物质环境材料。可见,温度可调控秸秆生物质环境材料的表面结构和性质,将对其吸附特征和机制产生重要影响。

2.2 材料对亚甲基蓝的吸附性能

亚甲基蓝吸附值代表吸附材料对较大有机分子吸附的容量。能够吸附亚甲基蓝的最小孔隙为 1.5 nm ,由此可以表征中孔吸附的能力^[20]。从表1中可以看出,黄豆和芝麻秸秆生物质环境材料对亚甲基蓝的吸附量在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 没有明显变化,到 700°C 随着温度的升高而增加,而玉米秸秆生物质环境材料对亚甲基蓝的吸附量随着温度的升高则没有变化。同时表1还表明,在 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 热解材料中灰分都较高,这是由于在较低反应温度下秸秆热解反应不完全,仍有部分未分解的碳氢化合物残留在热解材料中。随着温度升高,挥发分逐渐析出,使得固定碳和灰分质量分数相对升高^[21],产物中灰分和固定碳的比例增加,挥发性物质的比例减少,即温度越高,吸附材料的性能越好。Pakdel 等^[22]利用真空热解装置得到的热解炭灰分也高达 11.4% 。因此,对于黄豆和芝麻秸秆而言,热解炭化温度的升高会利于中孔结构的形成,其亚甲基蓝吸附值随热解炭化温度升高而增大;玉米秸秆受热解炭化温度的影响则不明显。

表1 不同温度下制备的秸秆生物质环境材料的性质

Table 1 Characteristics of the prepared stalk environmental biomaterials at different carbonization temperatures

炭化温度/ $^\circ\text{C}$	亚甲基蓝吸附值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$			灰分/ $\%$		
	黄豆	芝麻	玉米	黄豆	芝麻	玉米
300	15	15	15	11.62	22.34	13.67
400	15	15	15	20.49	31.17	19.93
500	15	15	15	21.99	38.19	22.25
600	15	15	15	23.87	43.54	24.34
700	45	45	15	25.49	47.68	27.31

与商品活性炭亚甲基蓝吸附值($30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)相比,黄豆和芝麻秸秆生物质环境材料对亚甲基蓝的吸附量在热解温度较低时比商品活性炭低,但随着温度的升高则超过了商品活性炭。因为温度较低时,秸秆炭化不完全,孔隙不发达,且孔隙中残留了较多

的秸秆有机质,影响了其对亚甲基蓝的吸附。另外,不同的 pH 值对亚甲基蓝的吸附也会产生影响^[23]。

2.3 材料对碘的吸附性能

碘吸附值反映的是秸秆生物质环境材料中孔径略 $> 1.0 \text{ nm}$ 微孔的发达程度。碘值作为秸秆生物质环境材料性能的主要指标,碘值高,说明去除有机物效果好。从图2中可以看出,这3种秸秆生物质环境材料的吸碘值随着炭化温度的升高而增大。与商品活性炭吸碘值($375 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)相比,这3种秸秆制得的秸秆生物质环境材料的吸碘值较低。因为各种秸秆生物质环境材料中都存在微孔、中孔、大孔,但它们的差别在于不同秸秆生物质环境材料中不同孔径所形成的孔容比例相差很大,因此秸秆生物质环境材料产生了吸附的选择性能,从而影响其对碘的吸附。炭化温度 700°C 时,3种生物质环境材料的吸碘值分别为 337 、 256 和 $318 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,总体趋势为黄豆 $>$ 玉米 $>$ 芝麻。

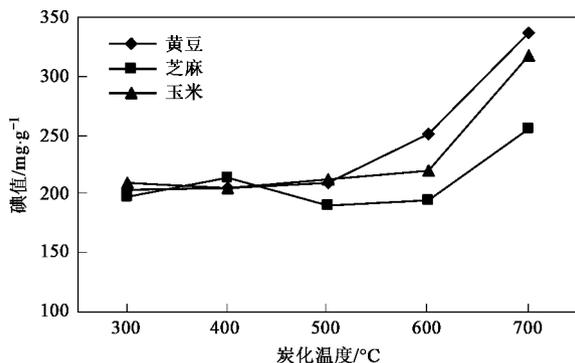


图2 生物质环境材料对碘的吸附值

Fig. 2 Adsorption of iodine by stalk environmental biomaterials

2.4 材料对水中 PAHs 的处理性能

2.4.1 对水中菲的处理性能

如图3所示,随着热解炭化温度的升高,秸秆生物质环境材料对菲的去除率增大,热解温度达到 700°C 时,3种秸秆材料的去除率均超过 99% ,与商品活性炭对菲的去除率 99.68% 相当。这是因为,秸秆生物质环境材料热解不充分时,其中存在“无定型”和“浓缩型”组分^[24,25]。秸秆生物质环境材料对菲吸附是菲在无定型组分和浓缩型组分上吸附的总和。低温热解秸秆生物质环境材料中,无定型组分含量相对较高,对菲吸附贡献较大,菲在秸秆生物质环境材料上吸附量较低。随热解温度升高,秸秆生物质环境材料无定型组分减少,浓缩型组分增多,孔隙度

增高,对非亲和力增大,更多菲被俘获,菲吸附量均增加,去除率升高^[12].

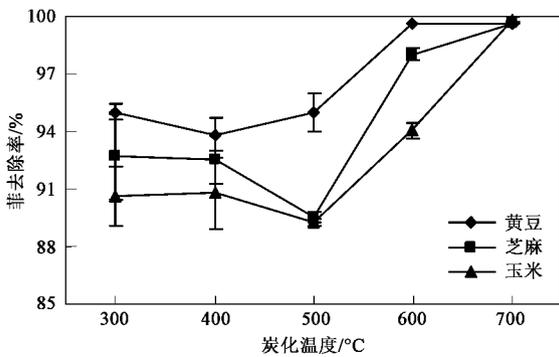


图3 生物质环境材料对菲的处理性能

Fig.3 Removal percentage of phenanthrene in water by stalk environmental biomaterials

2.4.2 对 PAHs 复合污染的处理性能

由图4可知,随着热解炭化温度的升高,秸秆生物质环境材料对水中 PAHs 萘、苊、菲的去除率呈现先降低再升高的趋势,说明了秸秆生物质环境材料对 PAHs 的吸附可能缘于孔隙填充作用而非分配作用^[19],另一方面因为刚开始时炭化温度较低,秸秆炭化不完全,孔隙不发达,且孔隙中残留了较多的秸秆有机质,随着炭化温度的升高,秸秆炭化较为完全,孔隙较发达,对 PAHs 的去除率增大.700°C时,相同的固液比条件下,商品活性炭对污染物的去除率为萘 89.71%、苊 88.61%、菲 99.57%,而秸秆生物质环境材料对这3种污染物的去除率与商品活性炭相当,有的处理则高于活性炭. Dias 等^[26]指出,孔径分布是秸秆生物质环境材料吸附有机化合物最重要的特性,吸附能力取决于有机分子可到达的微孔的大小而定.对于复合污染物中的3种 PAHs,秸秆生物质环境材料对其的去除率是菲 > 萘 > 苊,这是由于3种秸秆热解炭化后所生成的秸秆生物质环境材料的孔隙大小不同,所以对污染物则出现选择性吸附.另外,这3种污染物自身的分子极性、分配系数等性质及其在水中的溶解度不同也造成了秸秆生物质环境材料的吸附性能的变化.

另外,图3与图4(c)分别为单一菲及复合污染物中菲在相同初始浓度下的去除率,两者在低炭化温度下的去除率不同,这可能是因为复合污染物中3种污染物之间的相互作用对菲的去除率产生影响,导致秸秆生物质材料对菲的去除率有所不同.

3 结论

(1) 不同热解温度下制备了系列秸秆生物质环

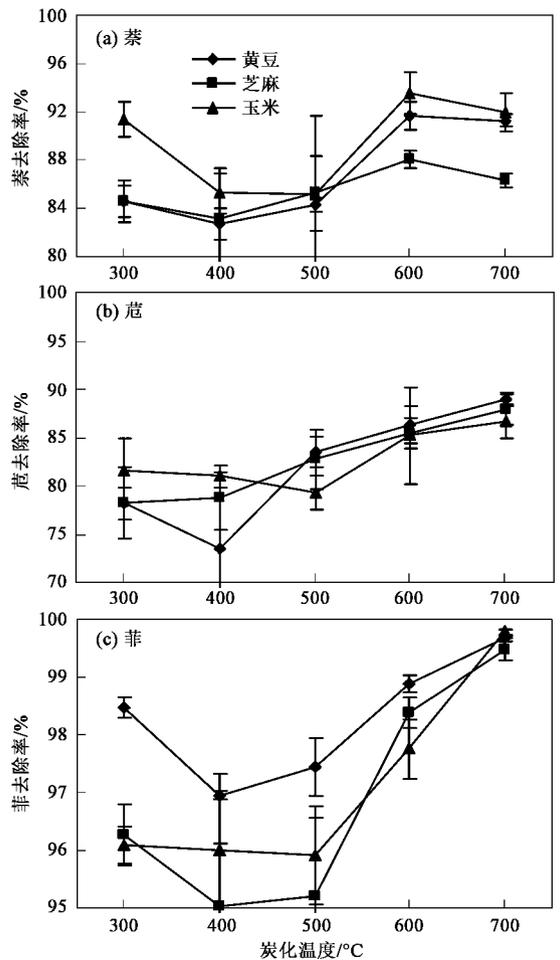


图4 生物质环境材料对复合污染体系中萘、苊、菲的处理性能

Fig.4 Removal percentage of naphthalene, acenaphthene, and phenanthrene in water contaminated with PAH-mixtures utilizing stalk environmental biomaterials

境材料,其化学组成与表面特性有显著差异.随热解温度升高,秸秆生物质环境材料比表面积增大,其对亚甲基蓝和碘的吸附能力增强.

(2) 秸秆生物质环境材料对复合污染体系中3种 PAHs 的去除率高;不同 PAHs 间存在差异,去除率大小为菲 > 萘 > 苊.不同作物秸秆制备的生物质环境材料对水中萘和苊的去除能力大小为玉米 > 黄豆 > 芝麻.

参考文献:

- [1] Suzuki R M, Andrade A D, Sousa J C, et al. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran [J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(10):1985-1991.
- [2] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review [J]. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews, 2007, **11**(9):1966-2005.
- [3] Chang H Y, Yun H P, Chong R P. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw[J]. Carbon, 2001, **39**(4):559-567.
- [4] 王玉新,刘聪敏,周亚平. 竹质中孔活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 功能材料, 2008, **39**(3):420-423.
- [5] Liu H, Jiang G M, Zhuang H Y, *et al.* Distribution, utilization structure and potential of biomass resources in rural China: With special references of crop residues [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, **12**:1402-1418.
- [6] Zhang W D, Zhou B, He C Y. Organic waste resources and their biogas potentiality in rural areas of China [J]. Natural Resources, 1997, **1**:68-71.
- [7] Duan F K, Liu X D, Yu T. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(9):1275-1282.
- [8] Yang Y N, Sheng G Y. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns [J]. Journal of Agricultural Food and Chemistry, 2003, **51**(17):5047-5051.
- [9] Huang M C, Chou C H, Teng H. Pore-size effects on activated carbon capacities for volatile organic compound adsorption [J]. AIChE Journal, 2002, **48**:1804-1810.
- [10] Quinlivan P A, Li L, Knappe D R U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter [J]. Water Research, 2005, **39**:1663-1673.
- [11] Ludger C, Bornemann G W. Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood [J]. Chemosphere, 2007, **67**:1033-1042.
- [12] 吴成,张晓丽,李关宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附菲的影响 [J]. 中国环境科学, 2007, **27**(1):125-128.
- [13] Walter J, Weber J R. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(3):881-888.
- [14] GB/T 19587-2004, 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积 [S].
- [15] GB/T 12496. 10-1999, 木质活性炭亚甲基蓝的测定 [S].
- [16] GB/T 12496. 8-1999, 木质活性炭碘吸附值的测定 [S].
- [17] Kuhlbusch T A J. Method for determining black carbon in residues of vegetation fires [J]. Environmental Science and Technology, 1995, **29**(10):2695-2702.
- [18] Chun Y, Sheng G Y, Chou T. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(17):4649-4655.
- [19] 崔静,赵乃勤,李家俊. 活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展 [J]. 炭素技术, 2005, **24**(1):26-31.
- [20] 高尚愚,周建斌. 碘值、亚甲基蓝及焦糖脱色力与活性炭孔结构的关系 [J]. 南京林业大学学报, 1998, **22**(4):23-26.
- [21] 张志霄,池涌,阎大海,等. 废轮胎回转窑中试热解产物特性 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, **39**(5):715-721.
- [22] Pakdel H, Pantea D M, Roy C. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used fires [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, **57**(1):91-107.
- [23] 彭书传,王诗生,陈天虎,等. 坡缕石对水中亚甲基蓝的吸附动力学 [J]. 硅酸盐学报, 2006, **34**(6):733-738.
- [24] Gerard Ö, Gustafsson T. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(18):6881-6895.
- [25] Huang W L, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(9):2562-2569.
- [26] Dias J M, Alvim-Ferraz M C M, Almeida M F, *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment [J]. Environmental Management, 2007, **85**:833.