

马家敏,王卓超,杨争鸣,等.低温空气氧化生物炭吸附苯系污染物的作用机制[J].华中农业大学学报,2024,43(3):282-292.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2024.03.030

低温空气氧化生物炭吸附苯系污染物的作用机制

马家敏,王卓超,杨争鸣,牛文娟,曹红亮

华中农业大学工学院/农业农村部智慧养殖技术重点实验室,武汉430070

摘要 为进一步明晰低温空气氧化生物炭吸附苯系污染物的作用机制,以竹屑为原料、CaCl₂为活化剂,通过两步活化法制备低温空气氧化生物炭,并综合吸附试验、炭结构表征和密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算,解析低温空气氧化生物炭吸附苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚等4种苯系污染物的过程与行为。结果表明:低温空气氧化生物炭对苯系污染物的吸附性能受生物炭孔隙结构和表面官能团的协同作用影响,生物炭通过微孔结构的孔隙填充作用在空间几何尺度调控苯系污染物的吸附存储过程。低温空气氧化生物炭后,氧原子以羟基、醛基和羧基的形式赋存于生物炭碳骨架表面,从电子尺度影响碳骨架的电子结构排布、改变碳骨架与苯系污染物间的吸附位置及作用类型,通过静电引力及氢键等作用,显著增强生物炭对苯系污染物的吸附能力,其中,羟基和羧基的氢原子作为氢键的供体,醛基的氧原子作为氢键的受体。

关键词 生物炭;低温空气氧化;苯系污染物;量子化学;吸附机制

中图分类号 S216.2;O64 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2024)03-0282-11

苯系污染物是工农业废水中一类典型的易挥发、难降解的有机污染物,寻求高效率、低成本的去除技术,是工农业生产绿色可持续发展的关键^[1-2]。生物炭是秸秆、木屑、贝壳、污泥等生物质热解炭化所得的一种低成本多孔炭材料,孔隙结构丰富、比表面积大,具有良好的吸附潜力,在苯系污染物去除领域应用前景广阔^[3-4]。

生物炭热解炭化过程中,其孔隙结构和表面官能团存在逆向生长的矛盾关系,直接炭化所得生物炭通常不能兼具这2个尺度的结构^[5]。而生物炭孔隙结构和表面官能团从不同尺度影响生物炭对苯系污染物的吸附过程与性能^[6-7]。为此,活化扩孔和表面修饰提质是促进生物炭工程化应用必不可少的手段^[8-9]。化学活化是利用酸、碱及金属化合物等来优化生物炭孔隙结构,效果显著,但强酸、强碱化学药品的使用容易造成污染。CaCl₂作为一种常见的钙盐,活化反应温和、无腐蚀性且成本低,可实现低成本绿色高效活化生物炭^[10]。

氧改性通过在生物炭表面引入大量含氧官能团,赋予生物炭良好的吸附性能。通过KMnO₄、HNO₃、H₂O₂、H₃PO₄等强氧化剂氧改性生物炭,虽然

改性效果显著,但成本高且容易造成二次污染^[11-12]。相比较而言,低温空气氧化在炭化反应结束后的降温冷却过程的低温段(<400℃)引入适量空气对生物炭表面进行氧化修饰,工艺简单、经济可行。但现有研究大多局限于讨论低温空气氧化生物炭的形成特征、性质和影响因素,而低温空气氧化过程中生物炭表面含氧官能团赋存形态、生长机制及其对苯系污染物的吸附行为与作用机制,还有待深入研究。

为提升生物炭吸附能力,本研究以CaCl₂为活化剂在800℃高温调孔,再在350℃低温氧化再生含氧官能团,实现生物炭孔隙结构和表面含氧官能团的构筑与修饰。选取苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚等典型苯系污染物通过液相吸附试验测定氧改性生物炭的吸附性能,基于密度泛函理论计算,综合静电势、Mulliken电荷分布、偶极矩及IGMH等分析方法精准研究含氧官能团对碳骨架电子结构及吸附过程的影响,综合液相吸附试验、生物炭结构表征及量子化学计算结果解析氧改性生物炭对苯系污染物的吸附机制,旨在为进一步优化生物炭结构及吸附性能提供设计思路及理论支撑。

收稿日期:2023-03-11

基金项目:国家自然科学基金项目(31971807);国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2018YFE0183600)

马家敏, E-mail: 2020307110022@webmail.hzau.edu.cn

通信作者:曹红亮, E-mail: hongliangcao@mail.hzau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验原料为竹屑,来自武汉市郊区家具厂。涉及药品包括含量 $\geq 99\%$ 的无水 CaCl_2 、苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚及质量分数为38%的盐酸溶液。以上涉及药品均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 氧改性生物炭的制备

竹屑烘干并充分粉碎,过孔径 $150\ \mu\text{m}$ 筛。取一定量竹屑,氮气氛围下,管式炉以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,加热至 $450\ ^\circ\text{C}$,保温30 min,自然冷却后取出,记为BC-450。按照质量比1:1的比例将无水 CaCl_2 药品与BC-450混合,加入适量纯水搅拌24 h。干燥研磨后备用,记为BC-450-Ca。取一定量BC-450-Ca,氮气氛围下,管式炉以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,加热至 $800\ ^\circ\text{C}$,保温60 min。之后的处理过程存在差异:加热过程结束后,氮气氛围下自然冷却至室温后,记为1-800-0;加热过程结束后,氮气氛围下自然冷却至 $350\ ^\circ\text{C}$ 后关闭氮气,通入空气,并分别保温1、2、3、4 h,保温程序结束后关闭氧气,通入氮气,自然冷却至室温,依次记为2-800-1O、3-800-2O、4-800-3O、5-800-4O。所有生物炭样品均使用 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液进行酸洗,水洗处理后烘干并密封保存。

1.3 苯系污染物液相吸附试验

配置质量浓度分别为0、10、20、40、60、80、100 mg/L的苯系污染物溶液,用 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液调整pH至苯系污染物的最佳吸附酸性环境,作为标准液,避光保存。分别取适量的苯系污染物标准液于比色管中,使用紫外分光光度计调整至不同苯系污染物的最佳吸收波长,依次测定吸光度,得到标准曲线。

配置质量浓度为 $50\ \text{mg}/\text{L}$ 的苯系污染物溶液,用 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液调整pH至苯系污染物的最佳酸性吸附环境,避光保存备用。取 $30\ \text{mL}$ 苯系污染物溶液至锥形瓶,加入生物炭 $10\ \text{mg}$, $25\ ^\circ\text{C}$ 、 $150\ \text{r}/\text{min}$ 振荡4 h。测定废水中剩余苯系污染物的浓度,并由公式(1)计算单位吸附量 q_e 。每组吸附试验设置3个平行对照,取平均值。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (1)$$

其中, q_e 是生物炭对苯系污染物的单位吸附量,mg/g; c_0 和 c_e 分别为吸附前后苯系污染物的质量浓度,mg/L。

氧改性生物炭相较于未改性生物炭(1-800-0)对4种苯系污染物的单位吸附量的提升率由公式(2)计算。

$$R = \frac{q_{e1} - q_{e0}}{q_{e0}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, R 为氧改性生物炭相较于1-800-0对4种苯系污染物的单位吸附量的提升率, q_{e1} 是氧改性生物炭对苯系污染物的单位吸附量,mg/g; q_{e0} 是1-800-0对苯系污染物的单位吸附量,mg/g。

1.4 氧改性生物炭的表征

利用美国ASAP 2460比表面积与孔径分析仪在液氮温度($-196\ ^\circ\text{C}$)、 $150\ ^\circ\text{C}$ 脱气温度及8 h脱气时间测试条件下获得氮气吸附等温线。利用BET法计算得到比表面积,利用BJH方法得到生物炭的总孔体积和平均孔径。借助T-Plot、H-K(Original)方程获取生物炭的微孔表面积、中孔表面积、微孔体积以及中孔体积等孔隙结构信息。借助法国LabRAM HR Evolution拉曼光谱仪检测生物炭石墨微晶碳骨架的无定形碳结构。使用德国D8 Advance的X射线衍射仪在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 扫描范围检测生物炭表面石墨碳骨架微晶结构。将生物炭与溴化钾按照质量比1:200混合,研磨后压片成型,利用美国Nicolet iS50傅里叶红外光谱仪(FTIR)在 $0 \sim 4\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内扫描测试。采用英国AXIS ULTRA的X射线光电子能谱分析生物炭各类元素的含量及其化学状态。

1.5 量子化学计算参数

采用Gaussian 09程序构建分子模型,包括4种典型苯系污染物分子结构、碳骨架结构、生物炭与苯系污染物的吸附构型。参照Yang等^[13]方法,在红外谱图和XPS对生物炭表面含氧官能团的表征基础上,引入不同的含氧官能团至原始碳骨架。采用Gaussian 09程序进行所有的密度泛函理论计算,使用M06-2X泛函和6-311g(d)基组进行几何结构优化和振动频率分析。采用SMD隐式溶剂化模型设置水溶液环境。添加em=gd3计算关键词以保证吸附作用计算的精确度。涉及到的4种苯系污染物分子与生物炭模型的初始距离均设置为 $3\ \text{\AA}$ 。完成优化过程后计算稳定分子结构的频率,确保不存在虚频。通过静电势分析预测氧掺杂碳骨架的活性位点;采用Multiwfn^[14]和VMD软件,利用独立梯度模型(IGMH)^[15]明晰不同类型碳骨架与4种苯系污染物之间的吸附作用类型。

2 结果与分析

2.1 氧改性生物炭对苯系污染物的吸附性能

1-800-0及氧改性生物炭对4种苯系污染物的吸附量如图1所示。氧改性生物炭对苯系污染物的吸附量随着氧化处理时间延长而提升,最佳的氧改性条件是低温空气氧化4 h。

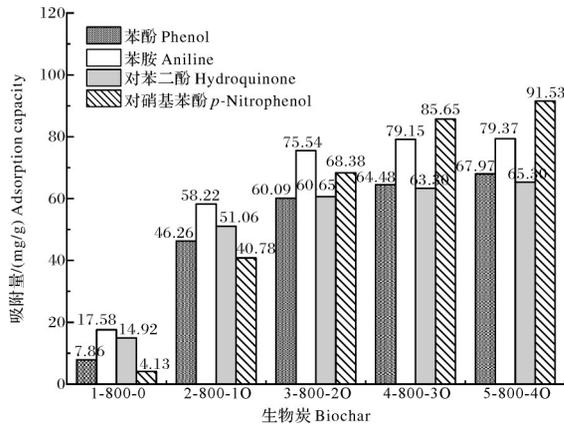


图1 氧改性生物炭的苯系污染物单位吸附量
Fig.1 Unit adsorption capacity of benzenes by oxygen-modified biochar

如图2所示,氧改性生物炭对苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚的吸附量相较于1-800-0分别提升488.16%~764.22%、58.22%~79.37%、242.27%~337.70%、888.22%~2118.10%。可见,低温空气氧化可大幅提升生物炭对4种苯系污染物的吸附量,尤其是对硝基苯酚。

2.2 氧改性生物炭结构分析

1) 孔隙结构。表1列出了未改性及氧改性生物

表1 未改性及氧改性生物炭孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of zero-modified and oxygen-modified biochar

生物炭 Biochar	$S_{BET}/(m^2/g)$	$S_{micro}/(m^2/g)$	$S_{meso}/(m^2/g)$	$R_{Smic}/\%$	$V_{total}/(cm^3/g)$	$V_{micro}/(cm^3/g)$	$V_{meso}/(cm^3/g)$	$R_{Vmic}/\%$	D_{total}/nm
1-800-0	405.73	341.61	64.12	84.20	0.25	0.15	0.10	60.00	2.48
2-800-10	472.43	426.49	45.94	90.28	0.28	0.17	0.11	59.41	2.37
3-800-20	505.97	446.97	59.00	88.34	0.28	0.18	0.10	62.63	2.21
4-800-30	533.13	465.96	67.16	87.40	0.27	0.18	0.09	66.76	2.05
5-800-40	540.66	472.82	67.84	87.45	0.28	0.19	0.10	65.39	2.09

2) 缺陷结构。未改性及氧改性生物炭的拉曼谱图如图3A所示,D峰与大量的无序结构或缺陷结构有关,而G峰则归因于含有 sp^2 杂化的有序石墨化结构^[17]。可用D峰和G峰的强度比值来表征生物炭的石墨化的程度,即 I_D/I_G ,其数值越小,表明生物炭石墨化程度越高,无序度越低^[18]。1-800-0、2-800-10、3-800-20、4-800-30、5-800-40的 I_D/I_G 依次是2.15、

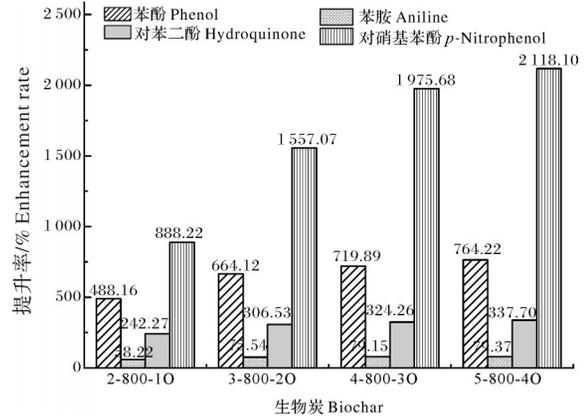


图2 氧掺杂生物炭的苯系污染物吸附量提升率
Fig.2 Enhancement rate of benzene adsorption by oxygen modified biochar

炭的孔隙结构参数。1-800-0的比表面积为 $405.73 m^2/g$,与代镜涛等^[16]采用 $CaCl_2$ 活化制备的棉秆炭的比表面积($387.77\sim 487.68 m^2/g$)相似。氧改性生物炭的比表面积(S_{BET})随着空气氧化时间的增长不断提升,从 $472.43 m^2/g$ 上升到 $540.66 m^2/g$ 。微孔面积(S_{micro})从 $424.49 m^2/g$ 不断提升至 $472.82 m^2/g$,中孔面积(S_{meso})先降低后提升。总孔体积(V_{total})变化不大,在 $0.27\sim 0.28 cm^3/g$ 。微孔体积(V_{micro})从 $0.17 cm^3/g$ 上升到 $0.19 cm^3/g$ 。中孔体积(V_{meso})变化幅度不大。氧改性生物炭的微孔面积占比(R_{Smic})在 $87.40\%\sim 90.28\%$,均高于1-800-0。微孔体积占比(R_{Vmic})在 $59.41\%\sim 66.76\%$ 。除2-800-10外,氧改性生物炭的微孔体积占比均高于1-800-0。整体上低温空气氧化时间越长,生物炭的孔隙结构越发达,氧改性尤其有利于微孔的发展。

2.32、2.34、2.39、2.46,呈现随着氧化时间增长而逐渐增大的趋势。说明氧原子的加入破坏生物炭的原有结构,使得氧改性生物炭获得更多缺陷,表面无序和缺陷结构含量得到了提高。

图3B是未改性及氧改性生物炭的X射线衍射图。所有氧改性生物炭均存在位于 24° 和 43° 处的衍射峰。经分析2个位置分别对应 26.6° 处(002)峰和

44.6°处(100)峰,但均向低角度略有偏移^[19]。说明以上生物炭均存在(002)无序堆叠层状结构和(100)芳

香片状结构,意味着生物炭石墨层上存在官能团或缺陷结构。

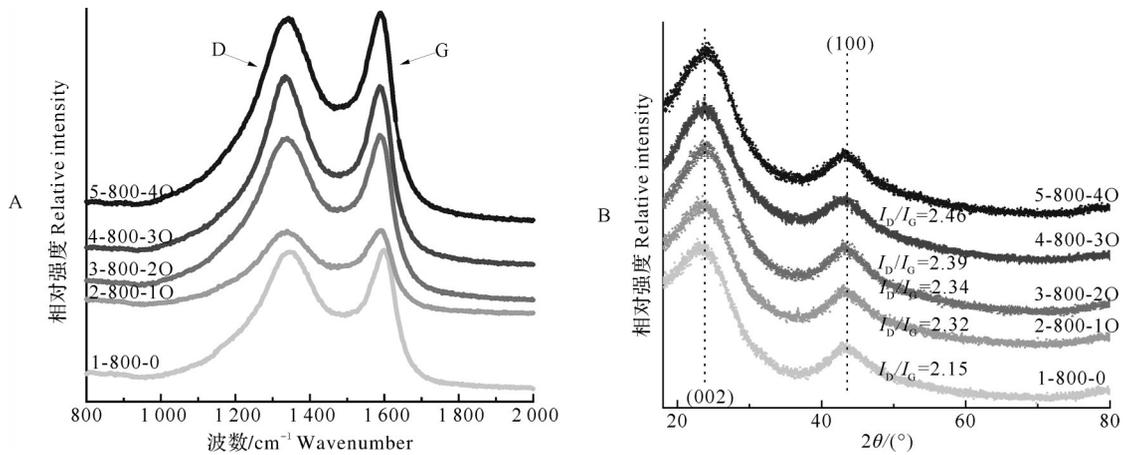


图3 未改性及氧改性生物炭的拉曼能谱图(A)和XRD谱图(B)

Fig.3 Raman energy spectrum (A) and XRD spectrum (B) of zero-modified and oxygen-modified biochar

3)表面含氧官能团。氧改性生物炭的红外光谱都存在大量的吸收峰,说明在生物炭表面存在大量的官能团(图4)。4种氧改性生物炭在3 424 cm⁻¹处出现的较强吸收峰,为醇类或酚类的—OH的伸缩振动特征峰^[20]。2 820 cm⁻¹和2 720 cm⁻¹的2个带一般成对出现,对应醛类(—CHO)中的C—H伸缩振动,意味着生物炭中醛基的存在。随着空气氧化时间的延长,这2种峰的强度有逐渐增强的趋势,但当处理时间延长到4 h后,5-800-4O对应的这2种峰强度有所减弱。位于825 cm⁻¹的峰对应醛类的C—H面外弯曲振动,也同样说明空气氧化有利于醛基的生成。1 740 cm⁻¹、1 700 cm⁻¹和1 420 cm⁻¹处观察

到的吸收峰依次对应为饱和羧基的C=O伸缩峰、不饱和羧基(—COOH)类的C=O的伸缩峰和—OH弯曲振动特征峰。C=O是强极性键,氧掺杂提升了一COOH含量,增强了生物炭的极性。1 570 cm⁻¹处的峰是取代苯类的骨架振动 V_(C=C)^[21],1 050 cm⁻¹的峰则对应于取代苯类的C—H的弯曲振动。指纹区650~910 cm⁻¹区域又称为苯环取代区,虽不能明确具体官能团,但能证明生物炭中苯环衍生物的存在。氧改性生物炭在1 098 cm⁻¹和1 050 cm⁻¹的峰则分别对应于C—O—C的弯曲振动和取代苯类的C—H的弯曲振动,随着氧化时间的延长,其强度也有增强的趋势。

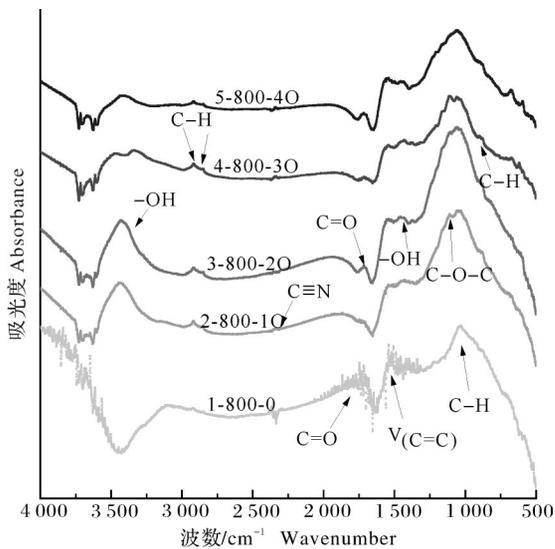


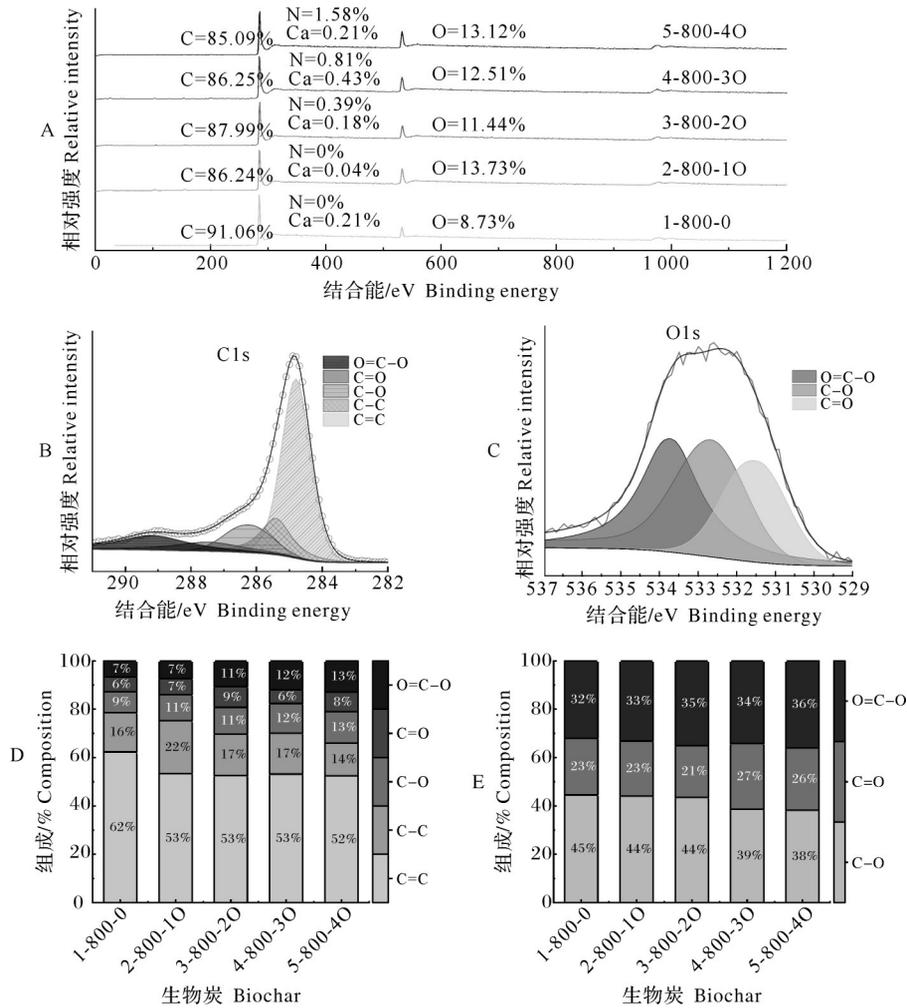
图4 未改性及氧改性生物炭红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrum of zero-modified and oxygen-modified biochar

由图5A可知,所有生物炭的含碳量均处于较高水平,碳含量在85.09%~87.99%。由于竹屑中自身包含较丰富的氧元素,1-800-0样品的氧原子含量为8.73%。相比于1-800-0,氧改性生物炭的氧元素含量提升到11.44%~13.73%,证明氧原子有效引入至生物炭表面。为了确定氧改性生物炭表面含氧官能团种类的变化,对生物炭的C1s和O1s图谱进一步拟合分峰。如图5B所示,C1s具有5个拟合峰,分别为C=C、C—C、C—O、C=O和O=C—O,分别位于284.8、285.4、286.2、287.4、289.2 eV。O1s谱可以分为3个峰,即C=O、C—O和O=C—O,分别位于531.2、532.0、533.3 eV(图5C)^[22]。由图5D可知,1-800-0的C=C含量为62%,氧改性生物炭的C=C含量在52%~53%,明显低于1-800-0。可见低温空气氧化降低了生物炭中sp²杂化的C含量,降低了生物

炭的石墨化程度。1-800-0的C-O、C=O、O=C-O的含量总和为22%。1-800-0虽含有羟基、醛基、羧基结构,但含量偏低,化学活性不强。氧改性生物炭C-O、C=O、O=C-O的含量总和在25%~34%,高于1-800-0的C-O、C=O、O=C-O的含量总和。空气氧化破坏了原有生物炭碳骨架结构,有效提升含氧官能团含量和化学活性。由图5E可知,1-800-0

的C-O、C=O、O=C-O的含量分别为45%、23%、32%。氧改性生物炭C-O、C=O、O=C-O的含量分别为38%~44%、21%~27%、33%~36%,变化趋势与C1s谱分峰的结果基本一致。氧改性生物炭发生脱水作用致使C-O向C=O转化,且缺陷边缘的氧化导致生物炭表面的O=C-O含量增加,这与红外光谱分析的结果相符合。



A: 氧改性生物炭XPS总谱图XPS spectra of oxygen-modified biochar; B: 5-800-4O的C1s图谱C1s spectra of 5-800-4O; C: 5-800-4O的O1s图谱O1s spectra of 5-800-4O; D: 氧改性生物炭表面碳官能团形态分布图 The distribution map of carbon functional groups on the surface of oxygen-modified biochar; E: 氧改性生物炭表面氧官能团形态分布图 Morphology distribution of oxygen functional groups on the surface of oxygen modified biochar.

图5 氧改性生物炭XPS谱图和氧改性生物炭表面碳和氧官能团形态分布图

Fig.5 XPS spectra of oxygen-modified biochar and morphology distribution of oxygen and carbon functional groups on the surface of oxygen modified biochar

2.3 基于DFT计算的吸附机制解析

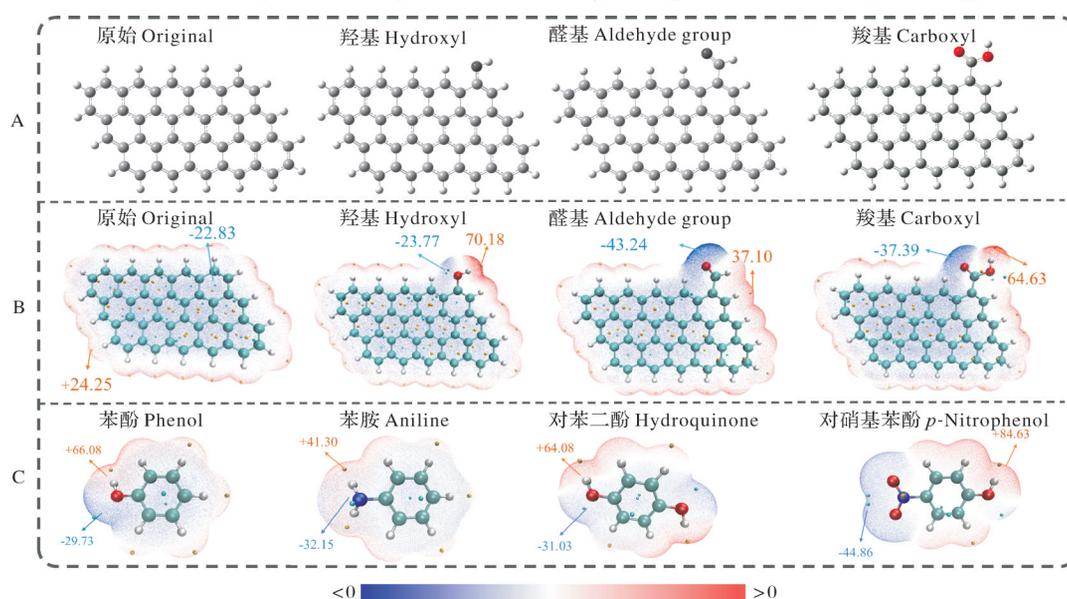
1)以单层类石墨碳分子簇模型表示生物炭碳骨架,本研究采用由15个相邻的苯环构成的5×3的石墨模型来描述生物炭碳骨架结构,如图6A所示。用氢原子饱和形成σ键且不影响苯环中大π键的形成。

依据本文“2.2节”红外谱图和XPS的分峰结果,引入羟基、醛基和羧基3种含氧官能团。

2)图6B显示原始及含氧官能团掺杂碳骨架表面的静电势。原始碳骨架的表面静电势最大值和最小值是+101.42、-95.52 kJ/mol。引入羟基、醛基、

羧基的碳骨架表面静电势最大值和最小值依次是：+293.63和-99.45、+155.23和-180.92、+270.41和-156.44 kJ/mol。可见羟基、醛基和羧基的引入有效改变了碳骨架表面的静电势分布。羟基对碳骨架静电势最大值影响较大，在C—O—H结构中，氧原子的孤对电子云和苯环的 π 电子云在侧面有所重叠。氢和氧原子间的电子云向氧原子方向转移，氢原子的正电性进一步加强，故羟基氢原子附近是静电势最大值点。醛基中氧的电负性大于碳，碳氧双键的电子偏向于氧，导致静电势极小值降低。羧基的引入对碳骨架静电势极值点影响十分显著，氧原子与碳原子分别形成碳氧单键和碳氧双键。

如图6C所示，黄色小球表示静电势极大点，青色小球表示静电势极小点。苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚表面静电势最大值和最小值依次是：+276.48和-124.39 kJ/mol、+172.80和-134.52 kJ/mol、+268.11和-129.83 kJ/mol、+354.09和-187.69 kJ/mol。构成4种苯系污染物的元素包括氮、氧、碳、氢，电负性分别是3.04、3.44、2.55、2.20，吸电子能力排序为氧>氮>碳>氢。在羟基中的氧原子及氨基中的氧原子和氮原子吸引电子的能力明显比与其邻位的碳原子更强，其附近是静电势最小值。同时，导致羟基、氨基中的氢原子的正电性更为显著，其附近为分子表面静电势最大值。



A: 生物碳骨架模型图, 图中灰、红、白色小球分别代表碳、氧、氢原子 Skeleton model diagram, the gray, red and white spheres in the model represent carbon, oxygen and hydrogen atoms respectively; B: 生物碳骨架静电势分布图, 图中青色、红色、蓝色、白色小球分别代表碳、氧、氮、氢原子 Skeleton electrostatic potential distribution diagram, the cyan, red, blue and white spheres in the model represent carbon, oxygen, nitrogen and hydrogen atoms, respectively; C: 苯系污染物的静电势分布图, 图中青色、红色、蓝色、白色小球分别代表碳、氧、氮、氢原子 Electrostatic potential distribution map of benzene series pollutants the cyan, red, blue and white spheres in the model represent carbon, oxygen, nitrogen and hydrogen atoms, respectively. 下同 The same as below.

图6 生物炭骨架模型图(A)和静电势分布图(B,C)

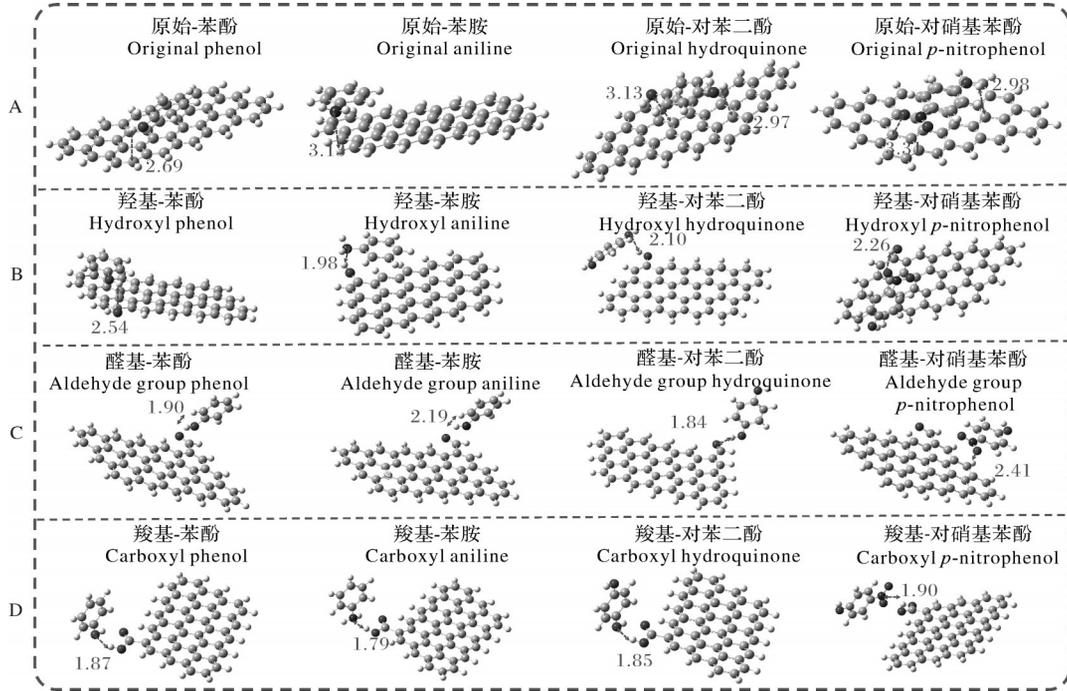
Fig.6 Skeleton model diagram(A) and electrostatic potential distribution diagram(B,C)

3) 原始碳骨架与4种苯系污染物的稳定吸附构型如图7A所示。4种苯系污染物均倾向于在原始碳骨架附近面对面吸附, 即苯系污染物稳定在碳骨架接近平行的平面上。原始碳骨架与苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚的分子间最近的距离分别是2.69、3.13、2.97、2.98 Å。氧掺杂碳骨架与苯系污染物的稳定吸附体系如图7B~D所示。羟基掺杂的碳骨架与4种苯系污染物的吸附构型均是羟基中的氢原子易与苯系污染物官能团中的氮/氧原子结合(图7B)。醛基掺杂的碳骨架与对硝基苯酚构成的吸附体系

中, 最近的原子距离存在于对硝基苯酚的氧原子与碳骨架的氢原子之间(图7C)。有趣的是, 该氢原子并不来自醛基中的氢原子。观察静电势分布可知, 醛基静电势和对硝基苯酚的硝基均呈负值, 静电排斥导致对硝基苯酚发生偏移。因此醛基本身不是对硝基苯酚的活性吸附位点, 其通过改变碳骨架静电势分布, 增强了对硝基苯酚在生物炭表面的迁移运输能力。羧基掺杂的碳骨架与4种苯系污染物的吸附构型均是羧基中的氢原子和苯系污染物的官能团中的氮/氧原子结合(图7D)。

以上结果说明,氧掺杂的碳骨架与苯系污染物的结合原理是静电势最大点和最小点通过静电相互作用结合,使吸附体系能量最低。点对点吸附拉近

了2个分子的距离,羟基、醛基、羧基掺杂的碳骨架与4种苯系污染物之间最近的原子距离均小于原始无掺杂碳骨架吸附构型。



A:原始碳骨架 Original carbon skeleton;B:羟基掺杂 Hydroxyl doped carbon skeletons;C:醛基掺杂 Aldehyde doped carbon skeletons;D:羧基掺杂 Carboxyl doped carbon skeletons.

图7 原始碳骨架(A)和不同基团掺杂碳骨架(B-D)与不同苯系污染物稳定吸附构型

Fig.7 Stable adsorption configuration of the original carbon skeleton (A) and different benzene pollutants (B-D)

4)氧改性碳骨架与苯系污染物吸附作用类型解析。图8A是原始碳骨架与4种苯系污染物的独立梯度模型图(IGMH),原始碳骨架与4种苯系污染物之间仅存在绿色区域的范德华力的作用。图8B~D显示,引入不同含氧官能团的碳骨架与苯系污染物组成的吸附体系中均存在一定程度范德华作用(绿色等值面),且大部分吸附体系中出现了强相互作用即静电吸引和氢键相互作用(蓝色等值面)。

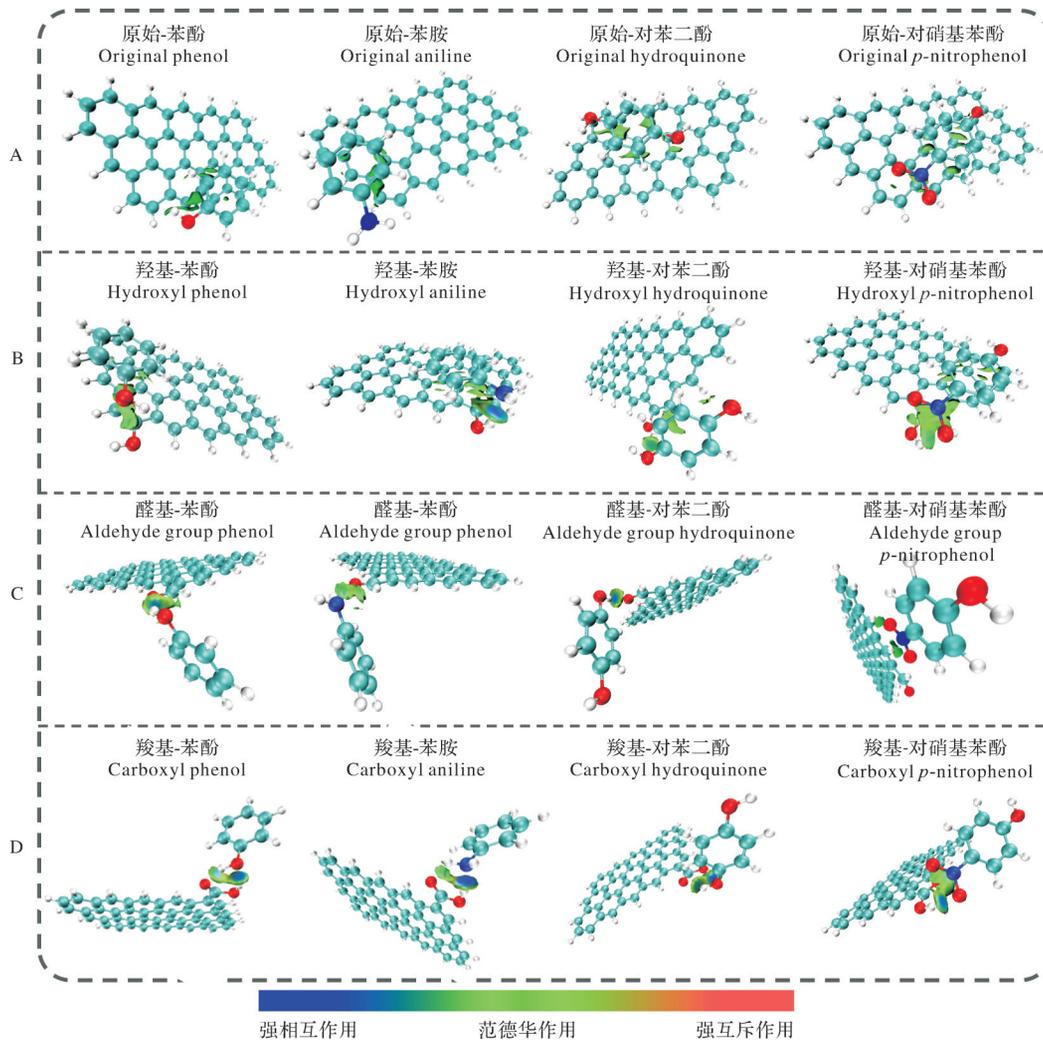
苯胺、对苯二酚和对硝基苯酚的氮/氧原子与掺杂羟基的碳骨架的氢原子之间出现了静电吸引及氢键相互作用,而苯酚与掺杂羟基的碳骨架之间未观察到(图8B)。静电引力的大小取决于2个原子之间的距离和每个原子电荷的大小^[23]。前文吸附构型的分析中碳骨架的羟基的氢原子与苯酚的氧原子距离为2.54 Å,过近的距离致使苯酚和碳骨架之间的静电引力难以形成。如图8C所示,醛基掺杂的碳骨架与苯酚、苯胺、对苯二酚的吸附构型显示醛基中的氧原子苯系污染物官能团中的氢原子结合产生氢键作用。然而,对硝基苯酚与醛基碳骨架之间未观察到蓝色区域。由前文吸附构型分析可知对硝基苯酚并

未与醛基形成点对点吸附,而是发生偏移,故难以形成氢键。引入羧基的碳骨架的氢原子与4种苯系污染物间均存在蓝色区域(图8D),可见羧基的引入增强了碳骨架与苯系污染物之间的静电吸引及氢键相互作用。

以上分析结果表明:不同类型含氧官能团的存在导致碳骨架对4种苯系污染物的吸附作用类型和强弱存在差异。再次印证含氧官能团通过影响生物炭的电子分布,改变了生物炭对苯系污染物的吸附作用类型,尤其是增强了静电引力及氢键作用。

2.4 氧改性生物炭吸附苯系污染物的作用机制

氧改性生物炭对苯系污染物的吸附量与其比表面积(S_{BET})和微孔体积占比(R_{Vmic})的关系见图9。氧改性生物炭对苯系污染物的吸附量与比表面积存在较好的线性正相关关系,相关性系数 R^2 可达0.99,表明由孔隙结构主导的孔隙填充作用在氧改性生物炭吸附苯系污染物的过程中发挥了重要作用。苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚分子的直径均小于1 nm。依据孔隙填充理论,吸附质优先吸附在生物



A:原始碳骨架 Original carbon skeleton; B:羟基掺杂 Hydroxyl doped carbon skeletons; C:醛基掺杂 Aldehyde doped carbon skeletons; D:羧基掺杂 Carboxyl doped carbon skeletons.

图 8 原始碳骨架(A)与苯系污染物吸附体系(B-D)的IGMH分析

Fig.8 IGMH analysis results of the original carbon (A) skeleton and benzene pollutant adsorption system (B-D) 炭小于 2 nm 的孔,即微孔中。而本研究中苯系污染物吸附量与微孔体积占比存在较好的线性正相关关系,相关性系数 R^2 可达 0.87,以微孔为主导的孔隙填充作用在吸附过程中发挥了重要作用。微孔对于苯系污染物的吸附的重要作用在其他学者的研究中也 有所体现^[24]。

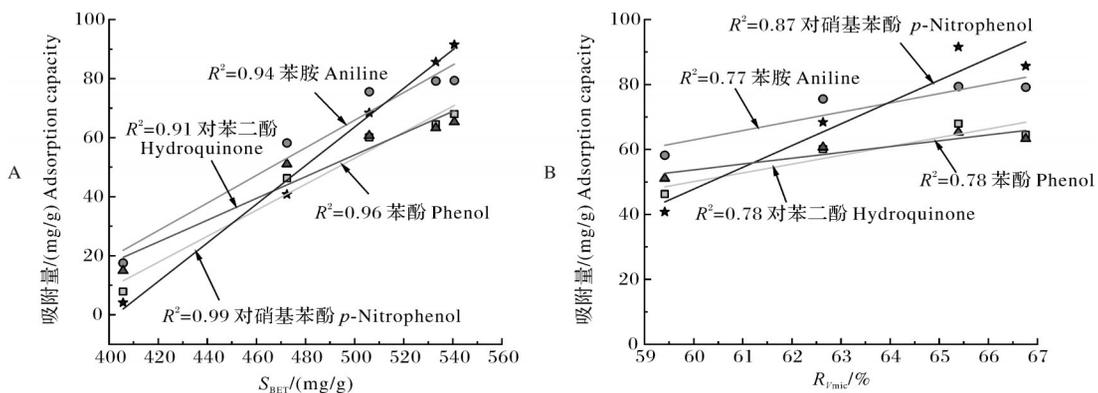


图 9 氧改性生物炭的 S_{BET} (A)、 R_{vmic} (B)与苯系污染物吸附量关系

Fig.9 Dependence of S_{BET} (A) and R_{vmic} (B) of oxygen-modified biochar on the unit adsorption amount of benzene

5-800-4O 相比于 2-800-1O 的比表面积增长了 $68.23 \text{ m}^2/\text{g}$, 增长量仅为 2-800-1O 比表面积的 14.44%, 但 5-800-4O 对 4 种苯系污染物的吸附量可以达到 2-800-1O 的 1.28~2.24 倍。显然氧改性生物炭的吸附性能不仅与孔隙结构有关, 需要进一步分析生物炭表面官能团的作用。如图 10 所示, 生物炭

对苯系污染物的吸附量与氧改性生物炭的 C1s 谱分峰结果中 C—O、C=O、O=C—O 含量占比及 (C—O、C=O、O=C—O) 总含量占比的均存在较好的线性正相关关系。含氧官能团占比越高越有利于提升生物炭对苯系污染物的吸附性能, 尤其是羟基和羧基。

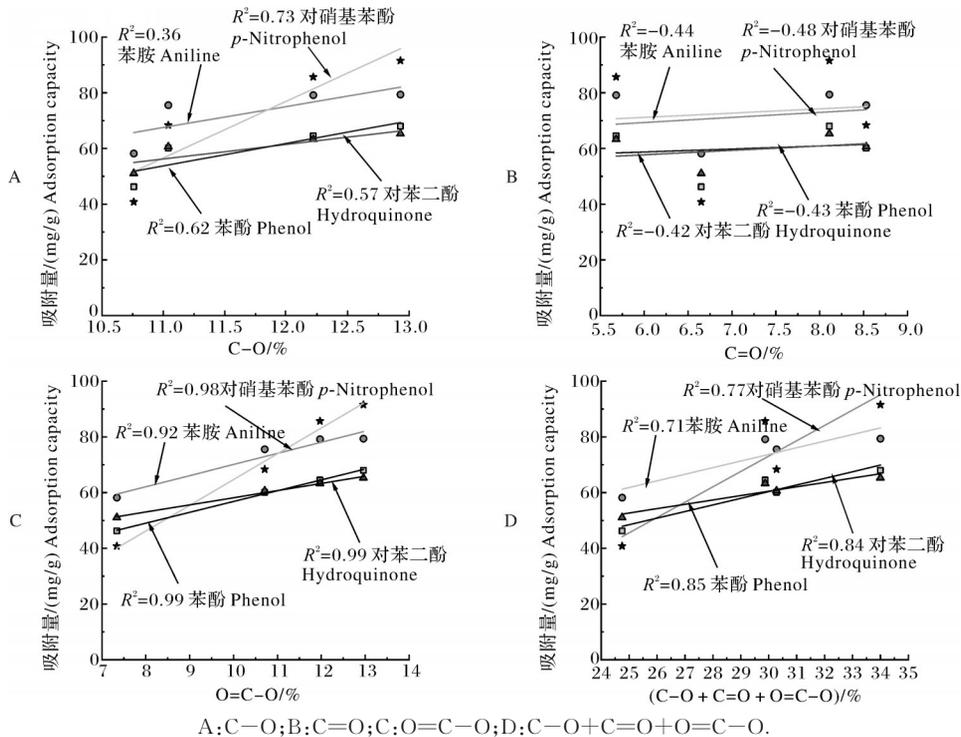


图10 氧改性生物炭的C1s谱分峰结果中含氧官能团与苯系污染物的单位吸附量的关系

Fig.10 Dependence of the percentage of oxygen containing functional groups in the C1s spectral fractionation results of oxygen-modified biochar on the unit adsorption capacity of biochar benzene

相较于原始碳骨架, 掺杂羟基、醛基和羧基的碳骨架与 4 种苯系污染物之间吸附位置和作用力的类型均发生明显变化。羟基和羧基对碳骨架静电势最大值影响较大, 碳骨架中羟基和羧基的氢原子易成为氢键的供体。醛基对碳骨架静电势最小值影响较大, 醛基掺杂的碳骨架容易成为氢键的受体。原始碳骨架与 4 种苯系污染物吸附质之间仅存在范德华力的作用, 羟基、醛基和羧基改变了分子极性, 有效提升了碳骨架与苯系污染物的静电引力及氢键作用, 拉近了分子间的距离。综合以上分析, 改性生物炭的苯系污染物吸附性能受孔隙结构和表面含氧官能团的多尺度耦合调控。

3 讨论

低温空气氧化处理可有效提升生物炭对苯酚、苯胺、对苯二酚、对硝基苯酚 4 种苯系污染物的吸附能力, 并随着氧化处理时间延长而提升, 最佳的氧改

性条件是低温空气氧化 4 h。4 种苯系污染物中, 低温空气氧化生物炭对硝基苯酚吸附量最高, 其吸附量高达 91.53 mg/g , 且相应低温空气氧化时长为 4 h。低温空气氧化有利于孔隙结构的生长, 尤其是微孔的生成。微孔面积占比为 87.40%~90.28%, 体积占比 59.41%~66.76%。生物炭微孔结构主导的孔隙填充机制对苯系污染物的吸附存储过程发挥了重要作用, 苯系污染物的吸附量与微孔比表面积和孔体积的正相关性显著。

低温空气氧化生物炭表面含氧官能团主要以羟基、醛基和羧基形态存在, 且含氧官能团的丰度随氧化时长的增加而增加。空气氧化破坏了原有生物炭碳骨架结构, 表面无序和缺陷结构含量得到了提高。氧改性生物炭发生脱水作用致使 C—O 向 C=O 转化, 且缺陷边缘的氧化导致生物炭表面的 O=C—O 含量增加。低温空气氧化生物炭的吸附性能不仅与孔隙结构有关, 还需要进一步分析生物炭表面官能

团的作用。含氧官能团丰度越高越有利于提升生物炭对苯系污染物的吸附性能,尤其是羟基和羧基。

含氧官能团从电子尺度改变了生物炭碳骨架表面静电势分布,不同类型含氧官能团的存在导致碳骨架对4种苯系污染物的吸附作用类型和强弱存在差异,尤其是增强了静电引力及氢键作用。通过吸附构型得到,生物炭碳骨架作为氢键供体,4种苯系污染物作为氢键受体。羟基、醛基、羧基掺杂的碳骨架与4种苯系污染物之间通过点对点吸附拉近了碳骨架与污染物的空间距离,使含氧碳骨架吸附作用最近的原子距离均小于原始无掺杂碳骨架,进而极大地增强了生物炭对苯系污染物的吸附能力。

参考文献 References

- [1] TANG H, ZHAO Y, SHAN S J, et al. Theoretical insight into the adsorption of aromatic compounds on graphene oxide[J]. *Environmental science: nano*, 2018, 5(10): 2357-2367.
- [2] MOHAMAD SAID K A, ISMAIL A F, ABDUL KARIM Z, et al. A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater[J]. *Process safety and environmental protection*, 2021, 151: 257-289.
- [3] LI L C, ZOU D S, XIAO Z H, et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use [J]. *Journal of cleaner production*, 2019, 210: 1324-1342.
- [4] 夏晓阳, 王响玲, 夏浩, 等. 改性生物炭特征及其对盐碱化土壤改良的研究进展[J]. *华中农业大学学报*, 2023, 42(5): 12-19. XIA X Y, WANG X L, XIA H, et al. Characteristics of modified biochar and its application in improving saline-alkali soil [J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2023, 42(5): 12-19 (in Chinese with English abstract).
- [5] PANWAR N L, PAWAR A. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review [J]. *Biomass conversion and biorefinery*, 2022, 12(3): 925-947.
- [6] LI B Z, YANG Y C, WU H Y, et al. Adsorptive removal and mechanism of monocyclic aromatics by activated carbons from water: effects of structure and surface chemistry [J/OL]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2020, 605: 125346 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125346>.
- [7] LÜTKE S F, IGANSI A V, PEGORARO L, et al. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption [J/OL]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2019, 7(5): 103396 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103396>.
- [8] YANG K, ZHU L H, YANG J J, et al. Adsorption and correlations of selected aromatic compounds on a KOH-activated carbon with large surface area [J]. *Science of the total environment*, 2018, 618: 1677-1684.
- [9] DING J W, LI X, SHAN Y L, et al. Super facile one-step synthesis of aromatic amine waste residue derived N-rich porous carbon for hyper efficient *p*-nitrophenol adsorption [J/OL]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, 9(2): 105106 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105106>.
- [10] DEGHANI M H, FARHANG M, ALIMOHAMMADI M, et al. Adsorptive removal of fluoride from water by activated carbon derived from CaCl₂-modified *Crocus sativus* leaves: equilibrium adsorption isotherms, optimization, and influence of anions [J]. *Chemical engineering communications*, 2018, 205(7): 955-965.
- [11] 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.
- [12] ZHENG Y W, WANG J D, LI D H, et al. Insight into the KOH/KMnO₄ activation mechanism of oxygen-enriched hierarchical porous biochar derived from biomass waste by *in situ* pyrolysis for methylene blue enhanced adsorption [J/OL]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2021, 158: 105269 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105269>.
- [13] YANG X P, JIANG D, CHENG X X, et al. Adsorption properties of seaweed-based biochar with the greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) through density functional theory (DFT) [J/OL]. *Biomass and bioenergy*, 2022, 163: 106519 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106519>.
- [14] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of computational chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [15] LU T, CHEN Q X. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: a new method for visual study of interactions in chemical systems [J]. *Journal of computational chemistry*, 2022, 43(8): 539-555.
- [16] 代镜涛, 杨瑛, 王丽娜. 氯化钙对棉秆炭理化性质的影响 [J]. *生物质化学工程*, 2021, 55(3): 35-41. DAI J T, YANG Y, WANG L. Effect of CaCl₂ on physicochemical properties of cotton straw carbon [J]. *Biomass chemical engineering*, 2021, 55(3): 35-41 (in Chinese with English abstract).
- [17] LIU J J, KANG R X, YAN Z W, et al. One-step synthesis of 3D-interconnected porous carbons derived from ephedra herb using calcium chloride and urea as co-activation for high-performance supercapacitors [J]. *Ionics*, 2019, 25(8): 3907-3914.
- [18] KUANG S J, XU D H, CHEN W Y, et al. *In situ* construction of bamboo charcoal derived SiO_x embedded in hierarchical porous carbon framework as stable anode material for superior lithium storage [J/OL]. *Applied surface science*, 2020, 521: 146497 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146497>.
- [19] 张斌. 生物质燃油碳烟的形态、结构与组分研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015. ZHANG B. Study on the characterization of morphology, structure and composition of soot particles from biomass fuel [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015 (in Chinese with English abstract).

- [20] XIANG W, ZHANG X Y, LUO J P, et al. Performance of lignin impregnated biochar on tetracycline hydrochloride adsorption: governing factors and mechanisms [J/OL]. *Environmental research*, 2022, 215: 114339 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114339>.
- [21] DARVISHI CHAGHAGANOOJ Z, ASASIAN-KOLUR N, SHARIFIAN S, et al. Ce and Mn/bio-waste-based activated carbon composite: characterization, phenol adsorption and regeneration [J/OL]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, 9 (4) : 105788 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105788>.
- [22] SINGH J, BASU S M, BHUNIA H. CO₂ capture by modified porous carbon adsorbents: effect of various activating agents [J]. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 2019, 102: 438-447.
- [23] CAO Y, WANG L P, KANG X D, et al. Insight into atrazine removal by fallen leaf biochar prepared at different pyrolysis temperatures: batch experiments, column adsorption and DFT calculations [J/OL]. *Environmental pollution*, 2023, 317: 120832 [2023-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120832>.
- [24] DAI Y J, ZHANG N X, XING C M, et al. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review [J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 12-27.

Adsorption mechanism of low-temperature air oxidation biochar for benzene pollutants

MA Jiamin, WANG Zhuochao, YANG Zhengming, NIU Wenjuan, CAO Hongliang

College of Engineering/Key Laboratory of Smart Farming for Agricultural, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Biochar is an efficient adsorption carrier for benzene pollutants, but the adsorption capacity of directly carbonized biochar for benzene pollutants is limited. Low-temperature air oxidation is effective in modifying the structure of biochar and enhancing its adsorption capacity of benzene pollutants. However, the adsorption behavior and mechanism of low-temperature air oxidation biochar for benzene pollutants still needs to be further clarified. Herein, low-temperature air oxidation biochar was prepared by a two-step activation method using bamboo chips as raw material and CaCl₂ as activator. The adsorption processes and behaviors of low-temperature air oxidation biochar for four benzene pollutants including phenol, aniline, hydroquinone, and *p*-nitrophenol were deeply analyzed with comprehensive adsorption experiments, biochar structure characterization, and density functional theory (DFT) calculations. The adsorption properties and mechanisms of oxygen-modified biochar for benzene pollutants were studied. The results showed that the adsorption performance of low-temperature air oxidation biochar for benzene pollutants was influenced by the synergistic effect of the pore structure and surface functional groups of biochar. Biochar regulated the adsorption and storage process of benzene pollutants at a spatial geometric scale through the pore filling effect of microporous structure. Oxygen atoms were assigned to the surface of the carbon skeleton of biochar in the form of hydroxyl, aldehyde and carboxyl groups after the oxidation of biochar by low temperature air. The electronic structure of the carbon skeleton was influenced by the electronic scale, modifying the adsorption position and type of interaction between the carbon skeleton and benzene pollutants. The adsorption capacities of biochar for benzene pollutants were significantly enhanced through mechanisms such as electrostatic attraction and hydrogen bonding. Among them, the hydrogen atoms of the hydroxyl and carboxyl groups in the carbon skeleton are easy to become donors of hydrogen bonds, while the oxygen atoms of the aldehyde group are easy to become acceptors of hydrogen bonds.

Keywords biochar; low-temperature air oxidation; benzene pollutants; quantum chemistry; adsorption mechanism

(责任编辑:陆文昌)