

ISSN 0564-3929

# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会  
科学出版社

主办  
出版

2015

第52卷 第5期

Vol.52 No.5



# 土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 5 期 2015 年 9 月

## 目次

### 综述与评论

- 基于文献计量分析的近30年国内外土壤科学发展过程解析 ..... 宋长青 谭文峰 (957)  
土壤生态系统服务的概念、量化及其对城市化的响应 ..... 吴绍华 虞燕娜 朱江等 (970)

### 研究论文

- 基于土壤系统分类的河南省土壤有机质时空变异 ..... 李玲 张少凯 吴克宁等 (979)  
皖南第四纪红土伊利石结晶度值与风化强度的关系 ..... 刘莉红 胡雪峰 叶玮等 (991)  
青海民和官亭盆地喇家遗址古耕作土壤层微形态研究 ..... 张玉柱 黄春长 庞奖励等 (1002)  
基于成像光谱技术预测氮素在土壤剖面中的垂直分布 ..... 李硕 汪善勤 史舟 (1014)  
基于探地雷达的典型喀斯特坡地土层厚度估测 ..... 王升 陈洪松 付智勇等 (1024)  
淮河流域地表干湿变化的时空分布特征 ..... 曹永强 徐丹 曹阳 (1031)  
神府矿区弃土弃渣体侵蚀特征及预测 ..... 郭明明 王文龙 李建明等 (1044)  
砂石条形覆盖下土壤水分蒸发动态研究 ..... 赵丹 李毅 冯浩 (1058)  
pH和三种阴离子对紫色土亚硒酸盐吸附-解吸的影响 ..... 周鑫斌 于淑慧 谢德体 (1069)  
土壤非交换性钾释放动力学特征及其生物有效性 ..... 李婷 王火焰 陈小琴等 (1078)  
生物质灰对红壤酸度的改良效果 ..... 时仁勇 李九玉 徐仁扣等 (1088)  
小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究 ..... 李洋 宋洋 王芳等 (1096)  
不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理 ..... 张默 贾明云 卞永荣等 (1106)  
十溴联苯醚对秀丽隐杆线虫毒性研究 ..... 王赢利 陈建松 阳宇翔等 (1116)  
稻草和三叶草分解对微型土壤动物群落的影响 ..... 王慧 桂娟 刘满强等 (1124)  
沿海区土壤线虫对海水入侵土壤盐渍化的响应 ..... 王诚楠 张伟东 王雪峰等 (1135)  
土壤团聚体 $N_2O$ 释放与反硝化微生物丰度和组成的关系 ..... 周汉昌 张文钊 刘毅等 (1144)  
基于产量、氮效率和经济效益的春玉米控释氮肥掺混比例 ..... 王寅 冯国忠 张天山等 (1153)

### 问题讨论

- 中国土壤系统分类基层单元土族建设现状与命名上存在的问题 ..... 易晨 马渝欣 杨金玲等 (1166)

### 研究简报

- 干旱与重吸水对人工藻结皮光合特性的影响 ..... 吴丽 杨红 兰书斌等 (1173)  
咸水灌溉对沙漠防护林植物根系分布及风沙土演变的影响 ..... 李从娟 唐俊妍 高培等 (1180)  
不同 $NaNO_3$ 浓度下可变电荷土壤铜离子解吸率的分配及影响因素 ..... 张政勤 罗文贱 陈勇等 (1188)

封面图片: 不同浓度十溴联苯醚对秀丽隐杆线虫的毒性 (由王赢利提供)

DOI: 10.11766/trxb201412040623

# 不同温度玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理\*

张 默<sup>1, 2</sup> 贾明云<sup>2</sup> 卞永荣<sup>2</sup> 生弘杰<sup>2</sup> 柳广霞<sup>2</sup> 王玉军<sup>1†</sup> 王 芳<sup>2†</sup>

(1 山东农业大学资源与环境学院, 山东泰安 271018)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

**摘 要** 通过批平衡实验, 研究不同剂量热解温度(300、400、500、600℃, 记作C300、C400、C500、C600)玉米秸秆生物炭对萘的吸附动力学特征与机理。同一热解温度下生物炭投加剂量为10 mg时萘的平衡吸附量大于50 mg。热解温度对生物炭吸附萘的影响也不同, 投加剂量为10 mg时, 萘的平衡吸附量为C400 > C300 > C600 > C500; 剂量为50 mg时, C300、C400和C600的平衡吸附量相近, 而C500的平衡吸附量最低。生物炭对萘的吸附动力学数据随时间的变化可以用假二级动力学方程很好地拟合, 表明生物炭对萘的吸附是复杂的, 并不是单一的单层吸附。用颗粒内扩散模型和Boyd模型分析, 发现液膜扩散以及颗粒内扩散均影响吸附过程, 且液膜扩散为限速因素。

**关键词** 生物炭; 多环芳烃; 吸附动力学; 吸附机理

**中图分类号** X53 **文献标识码** A

生物炭是生物质在厌氧条件下热解的产物<sup>[1-2]</sup>, 具有比表面积大、孔隙度好、吸附能力强的特点, 被广泛应用于农业和环境领域<sup>[3]</sup>。生物炭可以通过降低土壤酸度、提高阳离子交换能力和增强微生物活性等途径来改善土壤的物理、化学以及生物性能, 从而改善土壤的肥力进而提高农作物的产量<sup>[4]</sup>。生物炭可以减少二氧化碳、甲烷以及氮氧化物等温室气体的排放<sup>[4-6]</sup>, 这主要是由于生物炭本身具有大量的芳香炭结构以及顽强的抗微生物分解能力。生物炭对有机污染物<sup>[7-10]</sup>以及重金属<sup>[11-12]</sup>具有强吸附能力。研究生物炭对污染物的吸附原理, 有助于了解生物炭的吸附途径, 从而更好地发挥生物炭对污染物的锁定作用。

多环芳烃(PAHs)含有2个或2个以上苯环, 具有疏水性强、蒸汽压小、辛醇-水分配系数高等特点。多种多环芳烃具有致癌、致畸、致突变等“三致效应”<sup>[13]</sup>, 是自然界中一类典型的持久性有机污染物, 且在土壤和沉积物中分布广泛。吸附是去除环境中多环芳烃的一种重要方式, 黑炭、木

炭<sup>[14]</sup>等吸附剂对其均有良好的吸附性能, 已有大量研究表明生物炭能很好地吸附多环芳烃。

由于不同原料、不同热解温度制备的生物炭结构不同<sup>[15-16]</sup>, 其对多环芳烃的吸附可能存在很大的差异。且迄今为止, 关于不同热解温度生物炭对多环芳烃的吸附动力学研究尚未见报道。本实验以不同温度玉米秸秆生物炭为吸附材料, 研究其对萘的吸附动力学特征, 并使用不同模型对吸附数据进行拟合, 为了解其吸附途径及吸附机理提供依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 试剂与仪器

萘标准品购自美国Supelco公司, 纯度 > 95%。乙腈(色谱纯)购自美国Tedia公司。其他试剂均为分析纯, 购自南京荣华科学器材有限公司。

实验仪器: 高效液相色谱(HPLC, 岛津, 日本), 涡旋仪(Vortex-genie 2, 美国), 摇床(常州, 中国)。

\* 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目第五课题(2014CB441105)、农业部公益项目(201203045)、国家自然科学基金项目(21277148, 41271464)和江苏省自然科学基金项目(BK20131463)共同资助

† 通讯作者, E-mail: wangyj@sdau.edu.cn; E-mail: wangfang@issas.ac.cn

作者简介: 张 默(1988—), 女, 山东莱芜人, 硕士研究生, 主要从事环境生态学研究。E-mail: sdzhangmo@163.com

收稿日期: 2014-12-04; 收到修改稿日期: 2015-04-06

## 1.2 生物炭的制备与表征

**1.2.1 生物炭的制备**<sup>[17]</sup> 选取玉米秸秆为制备生物炭的物料来源, 采用去离子水洗净, 80℃下烘干12 h, 然后转移至加热炭化炉中(专利号: ZL200920232191.9), 在氮气保护下采用逐步升温的方法制备最终炭化温度分别为300、400、500和600℃的生物炭, 过100目筛70℃条件下烘干12 h后, 不同热解温度的生物炭(300、400、500、600℃), 分别记作C300、C400、C500、C600, 储存于干燥器中备用。

**1.2.2 生物炭的理化性质测定** 本课题组对以上4种温度下所制备的生物炭的性质已进行过大量的研究<sup>[17]</sup>。生物炭的C、H和N含量用CHN元素分析仪测定(Vario MICRO, 德国), 基本理化性质见表1。将生物炭在750℃高温加热6 h, 用残留量与加热前的量计算得出灰分含量。O含量用差减法计算得出( $O\% = (100\% - C\% - H\% - N\% - \text{灰分}\%)$ )。随着热解温度的升高, 生物炭的H、N和O含量总体呈下降趋势, C含量升高, H/C含量下降, 炭化程度升高(表1)。C300、C400和C500的O/C含量均较高且C400 > C300 > C500(表1)。说明生物炭表面含有极性官能团, 随着热解温度的升高官能团数量先增加后减少。与C300、C400和C500相比, C600的O/C比为0.09(表1), 其表面对水的亲和力低, 几乎没有极性官能团。生物炭表面有

机官能团含量用Boehm滴定法测定。C300、C400以及C500的表面有大量酚羟基、羧基、内酯基等功能基团, C600表面几乎没有官能团。生物炭表面形态特征用带能谱的扫描电镜(SEM-EDS)表征(Hitachi-3400N, 日本), 4种温度生物炭孔隙均很丰富<sup>[17]</sup>。但随着热解温度的升高, 生物炭表面形态仍发生较大的变化, 中孔以及微孔的数量增加。C300和C400表面比较光滑没有明显的纹理, C600表面纹理加深有明显的颗粒状固体, 表面异质性增强, 提供多种吸附位点。

**1.2.3 生物炭中萘含量的测定** 生物炭样品中的萘采用加速溶剂提取法(ASE200)提取。称取生物炭样品0.5 g与4 g硅藻土拌匀后装入ASE萃取池中, 提取条件: 提取剂为正己烷/丙酮(4:1, 体积比), 炉温125℃, 压力10 MPa, 预热5 min, 静态提取5 min, 循环2次; 冲洗体积: 60%提取量。将萃取液用旋转蒸发浓缩至2 ml左右, 转移至自制固相萃取柱(6 ml的SPE柱中依次装上垫片, 1 g无水硫酸钠, 1 g硅胶, 1 g无水硫酸钠和垫片)纯化。SPE柱先用5 ml的正己烷润洗, 丢弃润洗液, 然后将浓缩液转移到净化柱内, 梨形瓶采用25 ml洗脱剂(正己烷/二氯甲烷(9/1), 体积比)清洗3次, 清洗液转移到净化柱内, 收集滤出液, 再旋转浓缩近干, 乙腈定容至1 ml, 过0.22 μm有机滤膜后用高效液相色谱测定萘的浓度, 测定结果见表1。

表1 玉米秸秆生物炭理化性质<sup>[17]</sup>和萘的含量

Table 1 Physico-chemical properties of corn stalk-derived biochars<sup>[17]</sup> and concentration of Naphthalene

生物炭 Biochar	元素含量				原子比			有机官能团			萘 Concentration of Naphthalene (μg g <sup>-1</sup> )
	Elements composition (%)				Molar ratio			Organic functional groups (cmol kg <sup>-1</sup> )			
	C	H	N	O	H/C	O/C	(O+N)/C	酚羟基 Phenol hydroxyl	羧基 Carboxyl	内酯基 Lactones base	
C300	60.00	2.80	2.49	29.94	0.56	0.37	0.41	352.00	60.00	48.00	0.30
C400	60.30	2.49	1.30	30.98	0.50	0.39	0.40	176.00	14.00	41.00	0.55
C500	62.20	2.05	0.81	29.27	0.40	0.35	0.36	36.00	19.00	0.00	1.39
C600	80.50	1.30	0.68	10.36	0.19	0.09	0.10	45.00	0.00	0.00	0.10

注: C300、C400、C500和C600分别表示不同热解温度(300、400、500和600℃)玉米秸秆生物炭 Note: C300, C400, C500 and C600 stand for corn stalk pyrolysis temperature (300, 400, 500 and 600℃)

## 1.3 吸附动力学实验

吸附实验采用批处理方法, 分别称取10 mg和50 mg的C300、C400、C500和C600, 加入10 ml

萘初始浓度为25 mg L<sup>-1</sup>的CaCl<sub>2</sub>溶液中。0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液为背景溶液, 模拟土壤离子环境。在30 ± 2℃、120 rpm条件下分别振荡10 min、1、

4、6、12、24、48 h后取样。取1 ml上清液，过0.22 μm滤膜，用HPLC测定浓度。每个处理设3个平行，取平均值进行分析。预实验表明4种不同热解温度玉米秸秆生物炭中萘向水中的释放均可忽略不计。同时，设不加生物炭的对照处理监控萘的降解，结果表明萘在48 h内的降解损失可以忽略不计。因此，萘在生物炭上的吸附量可用差减法计算，计算公式为：

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

式中， $q_t$ 为 $t$ 时刻萘吸附量 ( $\text{mg g}^{-1}$ )； $C_0$ 为吸附前萘的浓度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )； $C_t$ 为 $t$ 时刻萘的浓度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )； $V$ 为 $\text{CaCl}_2$ 溶液体积 (L)； $W$ 为不同温度生物炭的质量 (g) [18]。

#### 1.4 吸附模型

用假一级动力学方程、假二级动力学方程、颗粒扩散模型以及Boyd模型对动力学数据进行拟合分析，从而对吸附机理进行阐释。

假一级动力学方程 [18]：

$$\ln \left( \frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = \frac{k_1}{2.303} t$$

式中， $q_e$ 、 $q_t$ 分别为萘的平衡吸附量和 $t$ 时刻的吸附量 ( $\text{mg g}^{-1}$ )； $k_1$ 为假一级吸附速率常数 ( $\text{h}^{-1}$ )。假一级动力学方程用于描述主要通过边界扩散完成的单层吸附。

假二级动力学方程 [18-21]：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

式中， $q_e$ 、 $q_t$ 分别为萘的平衡吸附量和 $t$ 时刻的吸附量 ( $\text{mg g}^{-1}$ )； $k_2$ 为假二级吸附速率常数 ( $\text{g} (\text{mg h})^{-1}$ )。假二级动力学方程用于描述吸附质的吸附能力与吸附位点有关，用假二级动力学参数可以计算初始吸附速率 $h$ ：

$$h = k_2 q_e^2$$

颗粒内扩散模型 [19]：

$$q_t = k_{pi} t^{0.5} + C_i$$

式中， $k_{pi}$  ( $\text{mg} (\text{g h}^{0.5})^{-1}$ )为扩散速率常数； $C_i$ 为直线截距，可以表示生物炭边界层厚度，如果 $C_i$ 越大说明边界层对吸附的影响越大， $C_i$ 会随生物炭表面异质性和亲水性基团的增加而降低。如果吸附过程中发生颗粒内扩散，那么 $q_t$ 对 $t^{0.5}$ 作图为直线；如果直线过原点，那么颗粒内扩散为唯一限速因素。

Boyd模型 [18, 22]：

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e}$$

式中， $F$ 表示在 $t$ 时刻的吸附转换率， $B_t$ 是 $F$ 的数学函数，Boyd模型可以用来辨别吸附过程的限速因素。用 $B_t$ 对 $t$ 作图，如果是直线且过原点，说明颗粒内扩散是整个吸附过程的主要限速因素，如果不是直线或者直线不过原点，表明液膜扩散或者化学反应控制吸附速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附平衡

剂量为10 mg、50 mg的生物炭C300、C400、C500和C600对萘的吸附动力学结果如图1a~图1b。同种热解温度下不同剂量的生物炭对萘的平衡吸附量为10 mg > 50 mg，这可能是由于高剂量的生物炭较低剂量的生物炭提供了更多的吸附位点，因此高剂量的生物炭单位平衡吸附量低。而相同剂量不同热解温度的生物炭对萘的平衡吸附量不同，当剂量为10 mg时，平衡吸附量顺序为C400 > C300 > C600 > C500 (图1a)，这可能是由于低剂量的各种温度的生物炭吸附已达饱和，提供的吸附位点均不足以吸附溶液中全部的萘，吸附48 h后，生物炭对萘的去除率为45%~80% (图2)。不同热解温度生物炭表面含有丰富的孔隙结构，均可发生孔隙填充。而C300和C400分配工作用的“匹配性”和“有效性”均高于C500和C600 (表1)。当剂量为50 mg时，平衡吸附量顺序为C300 ≈ C400 ≈ C600 > C500 (图1b)，这可能是由于高剂量的各种温度生物炭提供了足够的吸附位点，吸附48 h后，生物炭对萘的去除率为89%~100% (图2)。因此，C300、C400和C600的平衡吸附量几乎没有差异。

### 2.2 吸附动力学特征

用假一级动力学方程和假二级动力学方程对萘的吸附动力学数据进行拟合，分别用 $q_t-t$ 和 $t/q_t-t$ 作图得到拟合曲线如图3a~3d，通过曲线的斜率及截距得到动力学参数见表2。从图3a~3b和表2可以看出，当生物炭剂量为10 mg时 (图3a)，假一级动力学方程能较好地拟合吸附的初始阶段，这说明假一级动力学方程能描述萘在4种炭上的初始吸附阶段，而后偏离吸附过程，不能很好地评估整个吸附

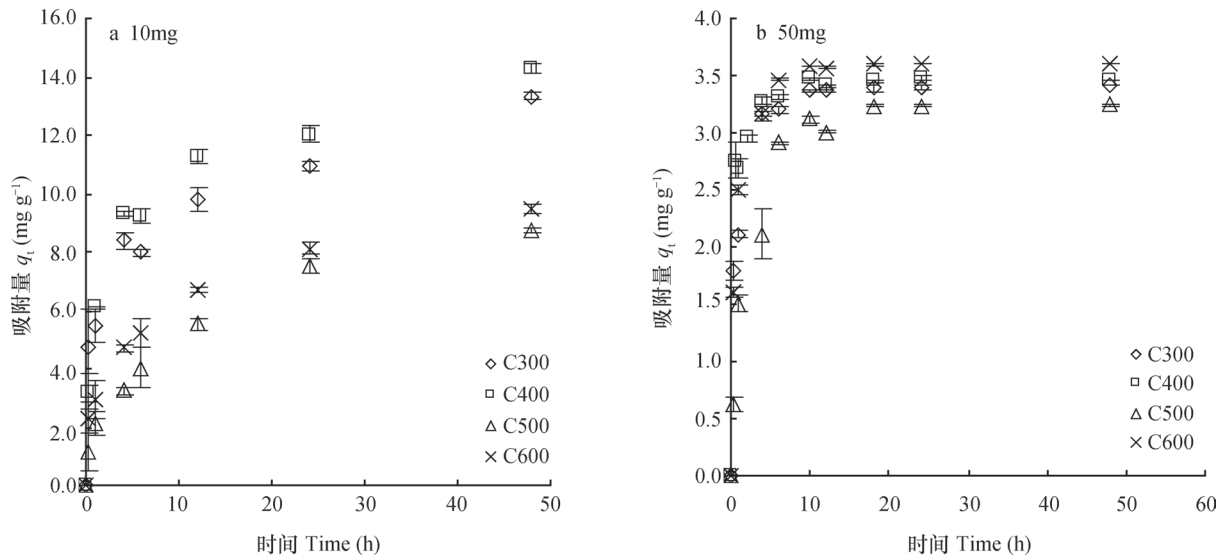


图1 10 mg (a) 和50 mg (b) 不同热解温度 (300、400、500和600℃) 玉米秸秆生物炭在不同时间点对萘的吸附量  
Fig.1 Naphthalene sorption value of biochar relative to dosage [10 mg (a) and 50 mg (b)] and corn stalk pyrolysis temperature (300, 400, 500 and 600°C) at different time

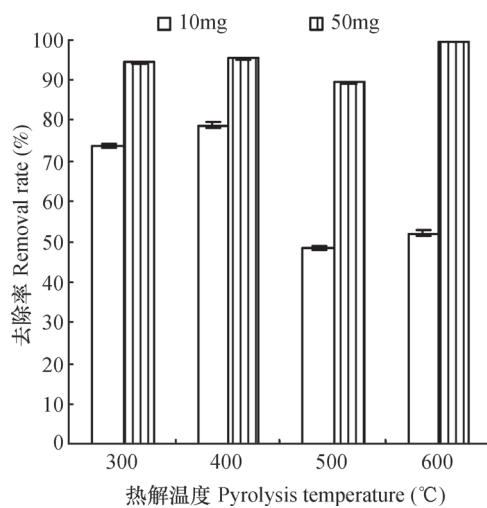


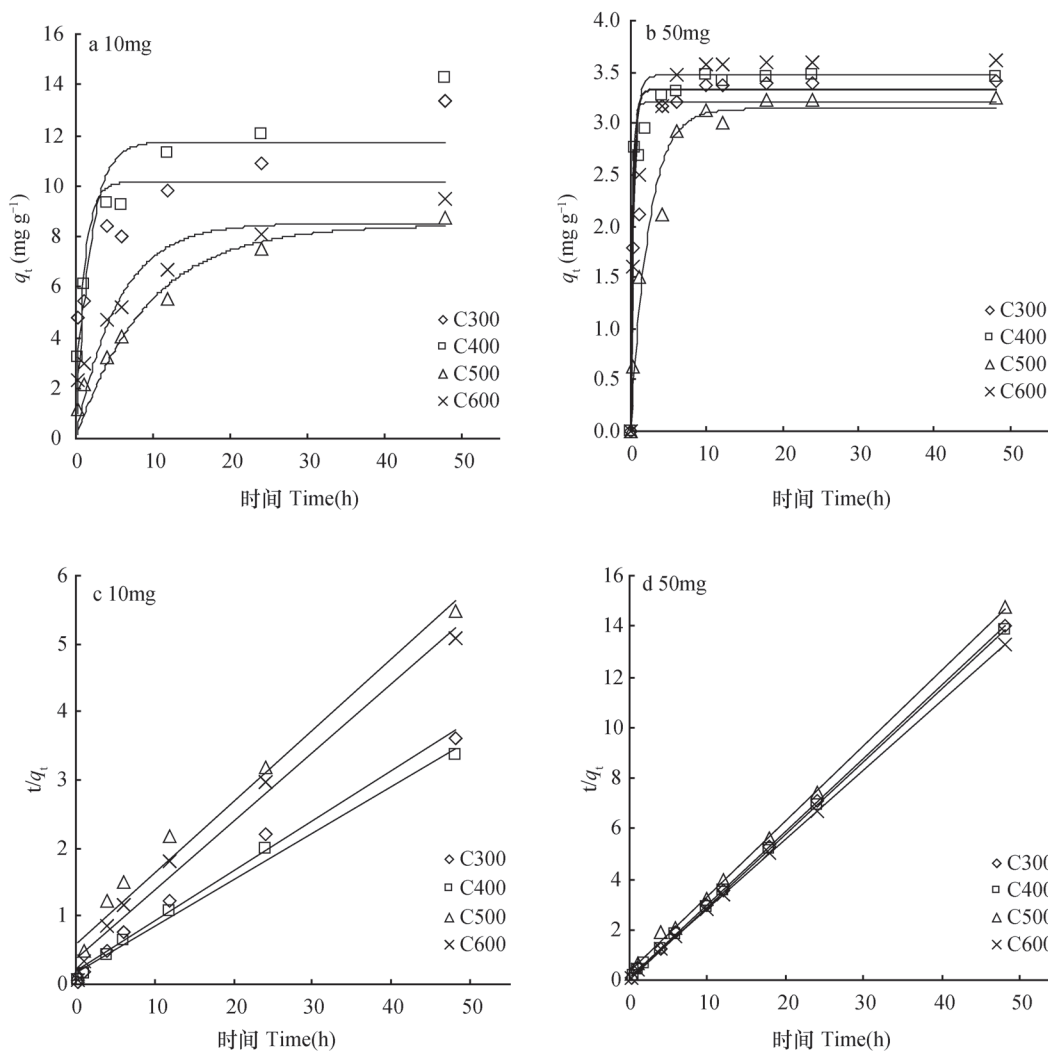
图2 10 mg和50 mg不同热解温度 (300, 400, 500 和 600℃) 玉米秸秆生物炭对萘的去除率  
Fig.2 Naphthalene removal rate of biochars relative to dosage (10 mg and 50 mg) and corn stalk pyrolysis temperature (300, 400, 500 and 600°C)

阶段<sup>[20]</sup>。而当生物炭剂量为50 mg时(图3b), 假一级动力学方程对萘吸附动力学的拟合程度明显增加, 这可能是因为高剂量的生物炭能提供更多的吸附位点, 通过边界扩散完成大量的吸附。与假一级动力学方程相比, 假二级动力学方程对动力学数据的拟合效果更好(图3),  $R^2$ 值更高, 拟合的 $q_e$ 值与实际测得的 $q_e$ 值更加接近(表1), 这说明生物炭对萘的吸附能力与生物炭上的吸附位点有关<sup>[21]</sup>。对于相同热解温度下制备的生物炭,

剂量高的生物炭吸附速率常数 $k$ 以及初始吸附速率 $h$ 远远大于剂量低的生物炭的吸附速率常数和初始吸附速率(表2), 这是由于高剂量的生物炭能够提供充足的吸附位点。不同热解温度下制备的生物炭之间, 当剂量为10 mg、50 mg时, 吸附速率常数 $k$ 以及初始速率常数 $h$ 均为 $C300 \approx C400 \approx C600 > C500$ (表2), 这是因为C300和C400表面含有官能团(表1)以及大孔隙<sup>[17]</sup>, 分配作用、以及生物炭表面大孔隙引起的孔隙填充均可能对萘的吸附发挥重要作用。C500和C600表面的中孔隙以及微孔隙增多<sup>[17]</sup>, 吸附过程主要为微孔隙填充<sup>[21]</sup>。C500的吸附速率最低, 可能是因为它不同于C300和C400可以发生分配作用, 且微孔数量又少于C600。

### 2.3 吸附机理——颗粒内扩散模型

颗粒内扩散模型是最常见的表征吸附过程与机制的模型<sup>[19]</sup>, 采用该模型描述萘被生物炭吸附的过程, 用 $q_t - t^{0.5}$ 做图, 结果所有生物炭吸附萘的颗粒内扩散模型均为多重线性(图4), 表明生物炭对萘的吸附的确发生了孔扩散; 而且, 这些直线均不过原点, 表明整个吸附过程中颗粒内扩散不是唯一的限速因素, 还存在其他的吸附机制。剂量为10 mg时包括两个阶段; 剂量为50 mg时包括三个阶段(图4)。两种剂量下, 第一、第二阶段的吸附规律相似。第一阶段的线性均不过原点, 描述了萘的瞬时吸附, 主要为外表面吸附<sup>[22]</sup>, 萘



注:  $q_t$ 表示t时间点的吸附量.下同 Note:  $q_t$  is sorption value at time t. The same below

图3 假一级动力学方程(a、b)和假二级动力学方程(c、d)对10 mg和50 mg不同热解温度(300、400、500和600℃)玉米秸秆生物炭吸附萘的动力学拟合曲线

Fig.3 Kinetic curves of biochars sorbing Naphthalene fitted with the pseudo-first-order (a, b) and pseudo-second-order (c, d) kinetic models relative to dosage (10 mg and 50 mg) and corn stalk pyrolysis temperature (300, 400, 500 and 600℃)

从溶液向生物炭表面的传质只发生在初始阶段。由于C300和C400表面含有大量官能团(表1)以及大孔隙<sup>[17]</sup>,这一阶段主要发生分配作用以及边界层上的大孔隙扩散;C500和C600中孔隙、微孔增多<sup>[17]</sup>,主要发生微孔隙扩散。第二阶段描述了萘在生物炭上的逐渐吸附,对于4种不同温度的生物炭颗粒内扩散在这一阶段均起主导作用<sup>[22]</sup>。由于这一阶段外表面吸附已达饱和,随着内表面吸附的增加,萘的扩散阻力增加<sup>[19, 22-23]</sup>。因此,第二阶段扩散速率 $k_p$ 低于第一阶段(表3)。当剂量为50 mg时,会发生第三阶段(图4b),这一阶段由

于溶液中萘的浓度减少颗粒内扩散逐渐减弱,这一阶段的扩散速率也变得很小,随着时间的延长,吸附逐渐达到平衡。总体而言,无论何种温度下制备的生物炭,低剂量生物炭吸附萘各个阶段经历的时间均要高于高剂量经历的时间(图4),这与高剂量的生物炭能提供更多的吸附位点一致。无论是高剂量还是低剂量,C300、C400边界层厚度几乎均要高于C500和C600边界层厚度(表3),表明C300和C400边界层较C500和C600边界层对萘吸附的影响大,这主要是由于随着热解温度的升高生物炭表面异质性的增强以及亲水性官能团的增加而造成

表2 萘在10 mg和50 mg不同热解温度（300、400、500和600℃）玉米秸秆生物炭上的吸附动力学曲线参数

Table 2 Kinetic curve parameters of biochar sorbing Naphthalene, relative to dosage (10 mg and 50 mg) and corn stralk pyrolysis temperature (300, 400, 500 and 600℃)

剂量 Addition (mg)	T (℃)	$q_{e, \text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	假一级动力学方程 Pseudo-first-order			假二级动力学方程 Pseudo-second-order			
			$q_{e, \text{calc}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e, \text{calc}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g} / (\text{mg h})^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg} / (\text{g h})^{-1}$ )	$R^2$
10	300	13.34	10.14	2.20	0.46	13.55	0.03	4.84	0.99
	400	14.29	11.74	1.26	0.78	14.51	0.03	6.01	0.99
	500	8.77	8.45	0.24	0.93	9.54	0.02	1.66	0.98
	600	9.45	8.53	0.42	0.79	9.87	0.03	2.69	0.99
50	300	3.42	3.20	9.56	0.89	3.45	0.83	9.87	1.00
	400	3.46	3.32	6.57	0.95	3.49	1.33	16.10	1.00
	500	3.24	3.14	0.98	0.96	3.34	0.27	3.01	1.00
	600	3.61	3.47	4.95	0.94	3.64	0.87	11.55	1.00

注： $q_{e, \text{exp}}$ 为吸附量的实测值； $q_{e, \text{calc}}$ 为假一级动力学方程和假二级动力学方程对吸附量的拟合值； $k_1$ 和 $k_2$ 为假一级和假二级动力学方程的吸附速率常数； $h$ 为由假二级动力学方程所得初始吸附速率 Note:  $q_{e, \text{exp}}$  stands for measured value of the sorption;  $q_{e, \text{calc}}$  for fitting values of the Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic models;  $k_1$  and  $k_2$  for sorption rate constant of the Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic models, respectively; and  $h$  for initial sorption rate fitted with the Pseudo-second-order kinetic model

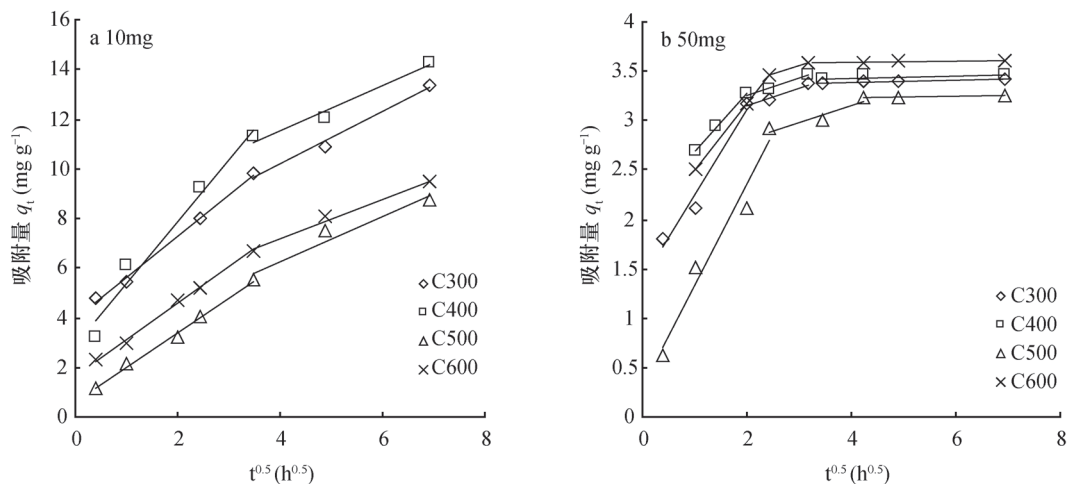


图4 10mg (a) 和50 mg (b) 不同热解温度（300、400、500和600℃）玉米秸秆生物炭对萘吸附的颗粒扩散模型  
Fig.4 Intraparticle diffusion during the process of biochar sorbing Naphthalene, relative to dosage [10 mg (a) and 50 mg (b)] and corn stalk pyrolysis temperature (300, 400, 500 and 600℃)

的<sup>[19]</sup>。

## 2.4 吸附机理——Boyd模型

在颗粒内扩散模型拟合阐释萘被生物质炭吸附的过程与机制的基础上，进一步采用Boyd模型分析吸附过程中的限速因素。通常，吸附过程包括三个阶段，每个阶段的控制因素不同<sup>[22]</sup>：（1）

污染物从溶液中运输至吸附质外表面的液膜扩散；（2）污染物在吸附质孔隙内运输的颗粒内扩散（大孔隙、中空隙、微孔隙）；（3）污染物在吸附质内表面的吸附。对于多孔隙的吸附质，第三阶段过程很快，一般不考虑为控制或限速因素。用Boyd模型对数据进行拟合， $B_t-t$ 作图，得到曲线



表3 10 mg和50 mg不同热解温度（300、400、500 和600℃）玉米秸秆生物炭对萘吸附颗粒扩散模型参数

Table 3 Intraparticle diffusion during the process of biochar sorbing of Naphthalene, relative to dosage [ 10mg ( a ) and 50 mg ( b ) ] and corn stalk pyrolysis temperature ( 300, 400, 500 and 600℃ )

添加量 Addition ( mg )	T ( °C )	颗粒内扩散模型 Intraparticle diffusion model								
		$k_{p1}$ ( mg ( g h <sup>0.5</sup> ) <sup>-1</sup> )	$C_1$	$R_1^2$	$k_{p2}$ ( mg ( g h <sup>0.5</sup> ) <sup>-1</sup> )	$C_2$	$R_2^2$	$k_{p3}$ ( mg ( g h <sup>0.5</sup> ) <sup>-1</sup> )	$C_3$	$R_3^2$
10	300	1.67	3.94	1.00	1.04	6.04	0.99	—	—	—
	400	2.51	2.84	0.97	0.89	8.00	0.96	—	—	—
	500	1.41	0.57	1.00	0.92	2.60	0.95	—	—	—
	600	1.47	1.63	1.00	0.79	4.08	0.99	—	—	—
50	300	0.88	1.35	0.98	0.18	2.79	0.96	0.012	3.34	0.92
	400	0.59	2.11	1.00	0.17	2.92	0.96	0.011	3.39	0.55
	500	1.02	0.29	0.96	0.17	2.46	0.91	0.005	3.21	0.95
	600	0.67	1.83	1.00	0.15	3.09	1.00	0.004	3.58	0.98

注:  $k_{p1}$ 、 $k_{p2}$ 、 $k_{p3}$ 分别为第一阶段、第二阶段、第三阶段的扩散速率常数,  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 分别为第一阶段、第二阶段、第三阶段边界厚度 Note:  $k_{p1}$ ,  $k_{p2}$  and,  $k_{p3}$  stands for diffusion rate constant at the first stage, second stage and third stage, respectively; and  $C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$  for thickness of the boundary layer at the first stage, second stage and third stage, respectively

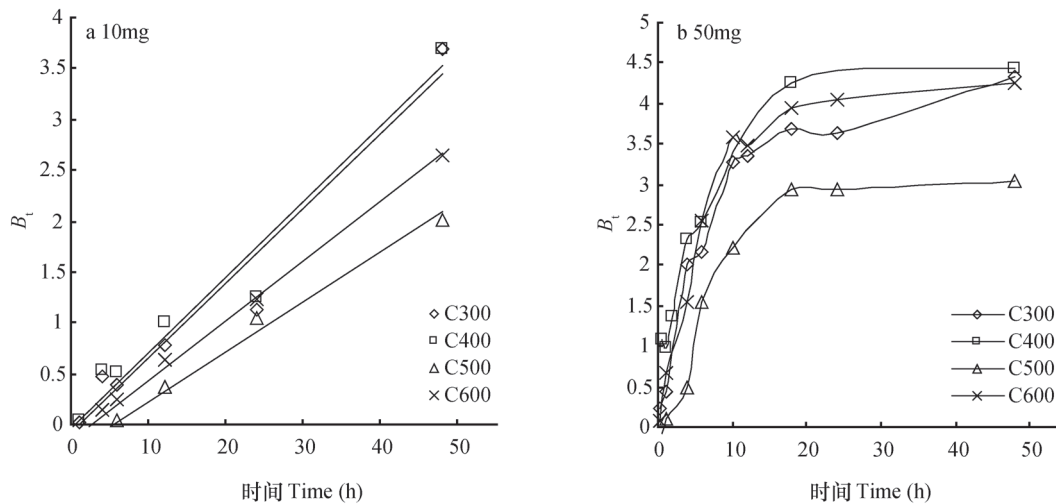


图5 10mg ( a ) 和50 mg ( b ) 不同热解温度（300、400、500 和600℃）玉米秸秆生物炭对萘吸附的Boyd模型  
Fig.5 Plots of for the Naphthalene sorption by biochar fitted with the Boyd model relative to dosage [ 10mg ( a ) and 50 mg ( b ) ] and corn stalk pyrolysis temperature ( 300, 400, 500 and 600℃ )

如图5。生物炭剂量为10 mg时, 4种炭 $B_t-t$ 为线性关系(图5a), 但直线的初始阶段均不过原点; 生物炭剂量为50 mg时, 4种炭 $B_t-t$ 均为非线性关系。因此, 不同剂量不同热解温度生物炭对萘的整个吸附过程中, 液膜扩散为限速因素(图5b), 这可能是由于溶液中萘的浓度高以及溶液混合均匀导致的<sup>[24]</sup>。

### 3 结论

同种热解温度下不同剂量的生物炭对萘的平衡吸附量为10 mg > 50 mg; 而剂量对不同热解温度生物炭对萘吸附的影响各不相同。假二级动力学方程较假一级动力学方程能更好地拟合不同剂量与不同

热解温度生物炭吸附萘的动力学特征, 说明生物炭对萘的吸附与生物炭的吸附位点有关, 并不是单一的单层吸附。对于C300和C400, 分配作用、以及生物炭表面大孔隙引起的孔隙填充对萘的吸附均可能发挥重要作用。C500和C600对萘的吸附主要是微孔隙填充。用颗粒内扩散模型以及Boyd模型拟合发现, 液膜扩散以及颗粒内扩散均影响吸附过程, 且液膜扩散为整个吸附过程的限速因素。

## 参考文献

- [ 1 ] Lehmann J. A handful of carbon. *Nature*, 2007, 447 ( 7141 ) : 143—144
- [ 2 ] Marris E. Putting the carbon back: Black is the new green. *Nature*, 2006, 442 ( 7103 ) : 624—626
- [ 3 ] Laird D A. The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. *Agronomy Journal*, 2008, 100 ( 1 ) : 178—181
- [ 4 ] Lai W Y, Lai C M, Ke G R, et al. The effects of woodchip biochar application on crop yield, carbon sequestration and greenhouse gas emissions from soils planted with rice or leaf beet. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44 ( 6 ) : 1039—1044
- [ 5 ] Hua L, Lu Z Q, Ma H R, et al. Effect of biochar on carbon dioxide release, organic carbon accumulation, and aggregation of soil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33 ( 3 ) : 941—946
- [ 6 ] Liu Y X, Yang M, Wu Y M, et al. Reducing CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> emissions from waterlogged paddy soil with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11 ( 6 ) : 930—939
- [ 7 ] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 ( 14 ) : 5137—5143
- [ 8 ] Chen Z M, Chen B L, Zhou D D, et al. Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 ( 22 ) : 12476—12483
- [ 9 ] Hale S E, Lehmann J, Rutherford D, et al. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 ( 5 ) : 2830—2838
- [ 10 ] Huang W H, Chen B L. Interaction mechanisms of organic contaminants with burned straw ash charcoal. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2010, 22 ( 10 ) : 1586—1594
- [ 11 ] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 50—56
- [ 12 ] Regmi P, Moscoso J L G, Kumar S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109: 61—69
- [ 13 ] Quiroz R, Grimalt J O, Fernandez P. Toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from european high mountain lakes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73 ( 4 ) : 559—564
- [ 14 ] Wang G H, Kleineidam S, Grathwohl P. Sorption/desorption reversibility of phenanthrene in soils and carbonaceous materials. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 ( 4 ) : 1186—1193
- [ 15 ] Kaal J, Schneider M P W, Schmidt M W I. Rapid molecular screening of black carbon ( biochar ) thermosequences obtained from chestnut wood and rice straw: A pyrolysis-gc/ms study. *Biomass & Bioenergy*, 2012, 45: 115—129
- [ 16 ] Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: Effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41 ( 4 ) : 990—1000
- [ 17 ] 贾明云, 王芳, 卞永荣, 等. 秸秆生物质炭吸附溶液中Cu<sup>2+</sup>的影响因素研究. *土壤*, 2014, 46 ( 3 ) : 489—497
- [ 17 ] Jia M Y, Wang F, Bian Y R, et al. Influencing factors of Cu<sup>2+</sup> sorption to straw-derived biochar ( In Chinese ). *Soils*, 2014, 46 ( 3 ) : 489—497
- [ 18 ] Foo K Y, Hameed B H. Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced koh activation. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 696—702
- [ 19 ] Caceres-Jensen L, Rodriguez-Becerra J, Parra-Rivero J, et al. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 602—613
- [ 20 ] Kalavathy M H, Karthikeyan T, Rajgopal S, et al. Kinetic and isotherm studies of Cu ( II ) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292 ( 2 ) :

- 354—362
- [ 21 ] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999, 34: 451—465
- [ 22 ] Hameed B H, Tan I A W, Ahmad A L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144: 235—244
- [ 23 ] Guo H M, Li Y, Zhao K. Arsenate removal from aqueous solution using synthetic siderite. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176 ( 1/3 ) : 174—180
- [ 24 ] Sarkar M, Acharya P K, Bhattacharya B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 266 ( 1 ) : 28—32

## SORPTION KINETICS AND MECHANISM OF NAPHTHALENE ON CORN-STALK-DERIVED BIOCHAR WITH DIFFERENT PYROLYSIS TEMPERATURE

Zhang Mo<sup>1, 2</sup> Jia Mingyun<sup>2</sup> Bian Yongrong<sup>2</sup> Sheng Hongjie<sup>2</sup> Liu Guangxia<sup>2</sup>  
Wang Yujun<sup>1†</sup> Wang Fang<sup>2†</sup>

( 1 College of Resources and Environment Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018, China )

( 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China )

**Abstract** Biochar is a carbon-rich material produced by pyrolyzing biomass in the absence of oxygen. Due to the presence of well-developed micro-pores and high specific surface area, biochar displays an excellent sorption capacity and hence is deemed as green environmental sorbent and has been extensively used in the field of agriculture and environment. Polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) are a typical kind of persistent hydrophobic organic pollutants commonly found in soil and sediments. Thanks to the high affinity of sorbents to PAHs, sorption has become a critical process governing the fate and transport of PAHs in the environment. An experiment was carried out using biochars prepared through pyrolyzing corn stalks under different temperatures, to explore kinetics of the biochar sorbing naphthalene, a volatile organic compound in the PAHs family, and effect of dosage of biochar on the kinetics. So far, reports have been available demonstrating that sorption kinetics is a useful tool to explain the mechanism of naphthalene sorption. It is, therefore, essential to have a better understanding of the mechanism of biochar sorbing naphthalene and select an optimal sorbent, through studying effects of pyrolysis temperatures and dosage of corn-stalk-derived biochar on sorption kinetics of naphthalene.

The experiment was designed to use the batch processing method. Out of each of the four kinds of biochars, C300, C400, C500 and C600, prepared under 300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C, respectively, in pyrolysis, two portions, 10 mg and 50 mg each, were taken and put into flasks separately. Into each flask, 10 mL of CaCl<sub>2</sub> solution containing 25 mg L<sup>-1</sup> naphthalene was added. A soil ion environment was simulated with 0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution as background solution. The mixture was shaken at 30 ± 2 °C and 120 rpm for 10 min, 1, 4, 6, 12, 24 and 48 h, separately, in dark and then sampled. Fitting analysis of the kinetic data was performed with the pseudo-first-order kinetic model, the pseudo-second-order kinetic model, the intraparticle diffusion model and Boyd model to elucidate the mechanism of biochar sorbing naphthalene.

Results show that Naphthalene sorption capacity at equilibrium ( $q_e$ ) of biochars of the same kind varied with dosage in an order of 10 mg > 50 mg, but  $q_e$  of biochars the same in the dosage did with pyrolysis

temperature in an order of C400 > C300 > C600 > C500 with the dosage set at 10 mg and in an order of C300  $\approx$  C400  $\approx$  C600 > C500 with the dosage set at 50 mg. Compared with the pseudo-first-order kinetic model, the pseudo-second-order kinetic model was much better in fitting the sorption kinetic features of the biochars regardless of dosage or pyrolysis temperature, suggesting that the sorption is related to sorbing sites in biochar, rather than simplex single-layer sorption. For biochars of the same kind, both the sorption rate constant ( $k$ ) and the initial sorption rate ( $h$ ) varied with dosage, and were much higher when the dosage was 50 mg than when it was 10 mg, but for biochars of different kinds, both  $k$  and  $h$  were in the order of C300  $\approx$  C400  $\approx$  C600 > C500, regardless of dosage.

Fitting analyses using the intraparticle diffusion model and the Boyd model show that the sorption process was affected by both film diffusion and intraparticle diffusion. The sorption process consists three steps: (1) film diffusion of pollutant from its transport solution to external surface of the adsorbent; (2) intraparticle diffusion of pollutant during its transport inside pores of the adsorbent; and (3) sorption of pollutant on the interior surface of the adsorbent. The sorption process consists of two steps for biochars 10 mg in dosage and three steps for biochars 50 mg in dosage. For biochars of all kinds, it took a longer time for biochars lower-in dosage to go through the steps, which is probably because biochars higher in dosage may provide more absorbing sites. Intraparticle diffusion rate constants of biochars, regardless of kind or dosage, declined with the time going on. Biochars, C300 and C400, regardless of dosage, both had a boundary layer thicker than that C500 and C600 had, indicating the boundary layer of the former had a higher impact on the sorption. The fitting analysis using the Boyd model shows that during the naphthalene sorption process of biochars, regardless of kind and dosage, film diffusion was the rate-limiting factor. Therefore, it could be concluded that the sorption of naphthalene on corn-stalk-derived biochars was mainly governed by film diffusion of the pollutant from its transport solution to the surface of the adsorbent.

**Key words** Biochar; PAHs; Sorption kinetics; Sorption mechanism

(责任编辑: 檀满枝)

CONTENTS

**Reviews and Comments**

- The historical venation of soil science in the past 30 years—Based on the bibliometric analysis ..... Song Changqing, Tan Wenfeng ( 968 )  
 Soil ecosystem services: Concept, quantification and response to urbanization ..... Wu Shaohua, Yu Yanna, Zhu Jiang, et al. ( 977 )

**Research Articles**

- Analysis on spatial-temporal variability of soil organic matter in Henan Province based on Soil Taxonomy ..... Li Ling, Zhang Shaokai, Wu Kening, et al. ( 989 )  
 Relationship between illite crystallinity ( IC ) value and weathering degree of Quaternary Red Clay in southern Anhui Province, Southeast China ..... Liu Lihong, Hu Xuefeng, Ye Wei, et al. ( 1000 )  
 Micromorphology of ancient plow layer of paleosol in the Lajia Ruins in the Guanting Basin, Minhe County, Qinghai Province ..... Zhang Yuzhu, Huang Chunchang, Pang Jiangli, et al. ( 1013 )  
 Prediction of vertical distribution of soil nitrogen content in soil profile using spectral imaging technique ..... Li Shuo, Wang Shanqin, Shi Zhou ( 1022 )  
 Estimation of thickness of soil layer on typical karst hillslopes using a ground penetrating radar ..... Wang Sheng, Chen Hongsong, Fu Zhiyong, et al. ( 1030 )  
 Spatio-temporal distribution of dry-wet alteration in surface soil layer of the Huaihe River Basin ..... Cao Yongqiang, Xu Dan, Cao Yang ( 1042 )  
 Erosion on dunes of overburden and waste slag in Shenfu coalfield and prediction ..... Guo Mingming, Wang Wenlong, Li Jianming, et al. ( 1056 )  
 Dynamics of soil water evaporation from soil mulched with sand-gravels in stripe ..... Zhao Dan, Li Yi, Feng Hao ( 1067 )  
 Effect of pH and three kinds of anions on selenium absorption and desorption in purple soil ..... Zhou Xinbin, Yu Shuhui, Xie Deti ( 1076 )  
 Release kinetics and bioavailability of nonexchangeable potassium in soil ..... Li Ting, Wang Huoyan, Chen Xiaoqin, et al. ( 1086 )  
 Effects of bio-ash ameliorating red soil in acidity ..... Shi Renyong, Li Jiuyu, Xu Renkou, et al. ( 1095 )  
 Effect of wheat straw biochar on high chlorinated benzene sorption process and mechanism ..... Li Yang, Song Yang, Wang Fang, et al. ( 1104 )  
 Sorption kinetics and mechanism of naphthalene on corn-stalk-derived biochar with different pyrolysis temperature ..... Zhang Mo, Jia Mingyun, Bian Yongrong, et al. ( 1114 )  
 Toxicity of deca-brominated diphenyl ether to *Caenorhabditis elegans* ..... Wang Yingli, Chen Jiansong, Yang Yuxiang, et al. ( 1122 )  
 Effects of clover and straw decomposition on soil microfaunal community ..... Wang Hui, Gui Juan, Liu Manqiang, et al. ( 1133 )  
 Response of soil nematodes to soil salinization induced by seawater intrusion in coastal areas ..... Wang Chengnan, Zhang Weidong, Wang Xuefeng, et al. ( 1142 )  
 Relationships of N<sub>2</sub>O emission with abundance and composition of denitrifying microorganisms in soil aggregates ..... Zhou Hanchang, Zhang Wenzhao, Liu Yi, et al. ( 1151 )  
 Optimizing blending ratio of controlled release N fertilizer for spring maize based on grain yield, N efficiency, and economic benefit ..... Wang Yin, Feng Guozhong, Zhang Tianshan, et al. ( 1164 )

**Communications and Comments**

- Status quo and problems in setting-up and naming of basic taxon-Soil family in Chinese Soil Taxonomy ..... Yi Chen, Ma Yuxin, Yang Jinling, et al. ( 1172 )

**Research Notes**

- Effects of drought and rehydration on photosynthetic characteristics of artificial algal crusts ..... Wu Li, Yang Hong, Lan Shubin, et al. ( 1179 )  
 Effect of irrigation with saline water on plant root distribution and evolution of aeolian sandy soil in shelterbelts along desert highways ..... Li Congjuan, Tang Junyan, Gao Pei, et al. ( 1186 )  
 Distribution of Cu ( II ) desorption rate in variable charge soils relative to concentrations of NaNO<sub>3</sub> and its affecting factors ..... Zhang Zhengqin, Luo Wenjian, Chen Yong, et al. ( 1194 )

**Cover Picture:** Toxicity of deca-brominated diphenyl ether ( BDE-209 ) to *Caenorhabditis elegans* ( by Wang Yingli )

# 《土壤学报》编辑委员会

主 编：史学正

执行编委：(按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任：陈德明

责任编辑：汪枳生 卢 萍 檀满枝

## 土 壤 学 报

### Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 52 卷 第 5 期 2015 年 9 月

## ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 5 Sep., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会  
地址：南京市北京东路71号 邮政编码：210008  
电话：025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica  
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China  
Tel: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正  
主 管 中 国 科 学 院  
主 办 中 国 土 壤 学 会  
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng  
Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Soil Science Society of China  
Undertaken by Institute of Soil Science,  
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717

Published by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司  
总发行 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717  
电话：010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company  
Distributed by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China  
Tel: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司  
地址：北京399信箱 邮政编码：100044

Foreign China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号：CN 32-1119/P

国内邮发代号：2-560

国外发行代号：BM45

定价：60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156