

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2017.0152

胡淑捷 张代男 熊永强 等. 2017. 室温下不同活化和氧化的干酪根对菲和壬基酚的吸附[J]. 环境科学学报 37(10): 3720-3728

Hu S J, Zhang D N, Xiong Y Q, et al. 2017. Adsorption of phenanthrene and nonylphenol by different activated and oxidized kerogen at room temperature [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 37(10): 3720-3728

## 室温下不同活化和氧化的干酪根对菲和壬基酚的吸附

胡淑捷<sup>1,2</sup>, 张代男<sup>1</sup>, 熊永强<sup>1</sup>, 杨余<sup>1</sup>, 冉勇<sup>1,\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2017-03-06

修回日期: 2017-04-12

录用日期: 2017-04-24

**摘要:** 对干酪根样品(OS)进行了活化和氧化处理(ZnCl<sub>2</sub>(Z)和KOH(K)活化, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(H)和NaClO(N)氧化), 利用元素分析、傅里叶红外光谱(FTIR)及CO<sub>2</sub>气体吸附法对其进行表征, 并对比研究其对非极性和极性有机污染物菲(Phen)和壬基酚(NP)的吸附行为. 结果表明, 样品的比表面积(SSA)和纳米孔体积(V<sub>o</sub>)分别为76.57~104.00 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和30.68~41.67 μL·g<sup>-1</sup>, 与有机碳含量呈显著正相关关系. 吸附实验表明, 所有样品对菲和壬基酚的吸附均为典型的非线性吸附, 对菲的吸附非线性因子*n*值(0.678~0.797)都大于对壬基酚吸附的*n*值(0.530~0.748), 且对壬基酚的吸附容量(K<sub>F</sub>为1358~3750 μg·g<sup>-1</sup>)都大于对菲的吸附容量(K<sub>F</sub>为435~1297 μg·g<sup>-1</sup>). 此外, 样品对菲和壬基酚的吸附容量与O/C和(N+O)/C呈显著负相关关系. 纳米孔填充模型拟合表明, 菲的吸附机理主要是纳米孔填充机制, 但对壬基酚的吸附超过对菲的吸附这一现象与氢键作用有关. 在KH(KOH活化+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化, 其余类同)、ON、KN处理组合上NP的纳米孔填充体积都有明显的提高, 这一方面与纳米孔径大小的变化有关, 另一方面与NP与表面—OH、—COOH、—NH<sub>2</sub>等基团形成氢键有关.

**关键词:** 干酪根; 菲; 壬基酚; 吸附

文章编号: 0253-2468(2017)10-3720-09

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Adsorption of phenanthrene and nonylphenol by different activated and oxidized kerogen at room temperature

HU Shujie<sup>1,2</sup>, ZHANG Dainan<sup>1</sup>, XIONG Yongqiang<sup>1</sup>, YANG Yu<sup>1</sup>, RAN Yong<sup>1,\*</sup>

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 6 March 2017;

received in revised form 12 April 2017;

accepted 24 April 2017

**Abstract:** A bulk kerogen (OS) was activated by using ZnCl<sub>2</sub> (Z) and KOH (K), followed by the oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H) and NaClO (N), respectively. The treated samples were characterized by using elemental analysis, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), and CO<sub>2</sub> gas adsorption techniques, to investigate the aqueous adsorption behaviors of phenanthrene and nonylphenol. The CO<sub>2</sub> gas adsorption results show that specific surface areas (SSA) and nanopore volumes (V<sub>o</sub>) of the samples were 76.57~104.00 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and 30.68~41.67 μL·g<sup>-1</sup>, respectively, and were positively correlated with contents of organic carbon. The aqueous sorption experiments show that all the samples were typically nonlinear for phenanthrene and nonylphenol, and the nonlinear sorption factor (*n*) of phenanthrene (0.678~0.797) was greater than the *n* value of nonylphenol (0.530~0.748), and the sorption affinity of nonylphenol (K<sub>F</sub> of 1358~3750 μg·g<sup>-1</sup>) was larger than that of phenanthrene (K<sub>F</sub> of 435~1297 μg·g<sup>-1</sup>). Moreover, the sorption affinity of phenanthrene and nonylphenol was negatively correlated with O/C and (N+O)/C values. The nanopore filling models show that microporous filling mechanism was the main mechanism for the adsorption of phenanthrene. However, the higher sorption affinity of nonylphenol than of phenanthrene suggests other possible specific interaction such as hydrogen bonding. With the combined treatments of KH, ON, KN, the nanopore-filling volume of nonylphenol is related to nanopore size variation and hydrogen bonding of nonylphenol on —OH, —COOH, —NH<sub>2</sub> functional groups.

**Keywords:** kerogen; phenanthrene; nonylphenol; sorption

基金项目: 国家自然科学基金(No.41473103); 有机地球化学国家重点实验室基金(No.SKLOG2015A01)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.41473103) and the Project of the Earmarked Foundation of the State Key Laboratory of Organic Geochemistry(No.SKLOG2015A01)

作者简介: 胡淑捷(1992—), 女, E-mail: hushujie11@sina.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: yran@gig.ac.cn

Biography: HU Shujie(1992—), female, E-mail: hushujie11@sina.com; \* Corresponding author, E-mail: yran@gig.ac.cn

## 1 引言( Introduction)

干酪根是沉积岩中的不溶性大分子有机质 ( Organic Matter , OM) ,是迄今为止地球上最丰富的有机质形式 ( Duan *et al.* , 2016; Vandenbroucke *et al.* 2007) 在全球碳循环中起着重要的作用. 这种有机质经历了地球化学成岩作用 ,是石油和天然气的最重要的来源 ( Durand ,1980) . 由于其化学结构的异质性、复杂性和不溶性 ,它们也被作为吸附疏水性有机污染物 ( Hydrophobic Organic Contaminants , HOCs) 的吸附材料 ( Ran *et al.* ,2004; Song *et al.* , 2002) .

近年来 ,一些研究者对碳质材料进行化学活化和氧化 ,以期达到改变其化学特性和结构特性的目的 ,扩大其在催化剂、能源储存及环境保护方面的应用 ( Liu *et al.* ,2015) . 通常人们选用  $ZnCl_2$  和 KOH 作为活化剂 ( Blasi *et al.* ,2015; Lillo-Ródenas *et al.* , 2003) ,对碳质材料的化学结构和表面性质进行调控; 选用  $H_2O_2$ 、 $KMnO_4$  及  $NaClO$  等为氧化剂 ( Lutfalla *et al.* ,2013; Mikutta *et al.* ,2011; Siregar *et al.* ,2005; Song *et al.* ,2014) ,对碳质材料表面进行修饰 ,使其表面添加一些含氧官能团 ,以提高其交换容量、表面性质、络合容量等 ( Lehmann *et al.* ,2011; Liu *et al.* ,2015) ,以便同时处理水土环境中的非极性、极性、离子化有机污染物及重金属等复合污染. 然而 ,目前尚未见将活化处理和氧化处理结合起来研究干酪根等一些碳质材料对极性、非极性有机污染物的吸附机理的报道; 碳质材料的纳米孔及其表面性质的定量方法也不成熟; 碳质材料和有机质的结构、成分、表面极性及其与 HOCs 的吸附机理的关系仍需要进一步研究 ,最终建立分子水平的吸附机理 ( Chefetz *et al.* ,2017; Ran *et al.* ,2013; Wang *et al.* , 2014; Zhu *et al.* ,2005) . 因此 ,本研究选取茂名油页岩为前体物质 ,通过去矿处理获得干酪根 ,前期有文献 ( 张代男 ,2015) 报道油页岩仅利用去矿处理就可以提取干酪根. 然后通过  $ZnCl_2$  和 KOH 活化 ,以及  $H_2O_2$  和  $NaClO$  氧化等手段对干酪根样品进行处理 ,研究处理前后干酪根样品的微孔性质和有机官能团的变化 ,以及处理前后对菲和壬基酚的吸附行为的变化 ,并探讨其吸附机理.

## 2 材料和方法 ( Materials and methods)

### 2.1 活化和氧化干酪根的制备

$ZnCl_2$  活化: 选取茂名油页岩为前体物质 ,油页

岩经去矿处理 ( 张代男 ,2015) 后得到原始干酪根 OS 样品经研磨过 60 目筛后备用; 称取一定量的干酪根样品 OS 于烧杯中 ,加入一定量质量分数为 20% 的  $ZnCl_2$  溶液 ( Kula *et al.* ,2008) ,使之与  $ZnCl_2$  的质量比为 1 ( Ahmadpour *et al.* ,1997; Mohanty *et al.* ,2005; Oliveira *et al.* ,2009; Yang *et al.* ,2009; 2010) ,在室温下静置 12 h ( He *et al.* ,2013) ,之后放于烘箱中 105  $^{\circ}C$  过夜烘干并研磨均匀; 然后先用 0.1  $mol \cdot L^{-1}$  HCl 清洗 ,再用去离子水清洗至中性 ,冷冻干燥并研磨备用.

KOH 活化: 称取一定量的干酪根样品 OS 于烧杯中 ,加入一定浓度的 KOH 溶液 ,使 KOH 与 OS 的质量比为 1 ( Ahmadpour *et al.* ,1997; Diaz-Terán *et al.* , 2003; Lillo-Ródenas *et al.* ,2008; 王会涛 , 2015) ,在 60  $^{\circ}C$  下搅拌 2 h ( Lozano-Castelló *et al.* , 2007) ,之后放于烘箱中 105  $^{\circ}C$  烘干 ,研磨均匀; 先用 5  $mol \cdot L^{-1}$  HCl 清洗 ,然后用去离子水清洗至中性 ,冷冻干燥并研磨备用.

$H_2O_2$  氧化 ( Zhang *et al.* ,2011) : 分别取 0.5 g OS 及  $ZnCl_2$ 、KOH 活化后的样品于 50 mL 的特氟龙离心管中 ,加入 20 mL 去离子水和 10 mL 质量分数为 30% 的  $H_2O_2$  ,放于摇床中振荡反应 24 h ,取出后用去离子水清洗 5 次 ,冷冻干燥研磨备用 ,该样品依次命名为 OH、ZH、KH.

$NaClO$  氧化 ( Siregar *et al.* , 2005) : 分别取 0.5 g OS 及  $ZnCl_2$ 、KOH 活化后的样品于 50 mL 的特氟龙离心管中 ,加入 10 mL 质量分数为 6% 的  $NaClO$  溶液并用 HCl 调节 pH 为 8 ,于摇床中振荡反应 6 h ( 125  $r \cdot min^{-1}$  ,25  $^{\circ}C$  ) ,离心去除上清液 ,重复氧化 3 次 ,第 3 次处理后 ,离心去除上清液并用 1  $mol \cdot L^{-1}$  NaCl 清洗 ,接着用去离子水清洗至电导率小于 40  $\mu S \cdot cm^{-1}$  ,冷冻干燥研磨备用 ,该样品依次命名为 ON、ZN、KN.

### 2.2 活化和氧化干酪根表征

2.2.1 元素分析 所有样品用 Elementar Vario EL III ( Hanau , 德国) 和 Heraeus CHN-O-RAPID ( Hanau , 德国) 元素分析仪检测 C、H、N 和 O.

2.2.2 傅里叶变换红外分析 将 0.1 mg 活化和氧化的样品研磨后与 80 mg 光谱纯 KBr 压片 ,用 Bruker VERTEX-70 傅里叶变换红外分析仪测定 ,谱图分辨率为 4  $cm^{-1}$  ,波数测定范围为 4000 ~ 400  $cm^{-1}$  .

2.2.3  $CO_2$  气体吸附  $CO_2$  气体等温线是在 273 K

下采用 Micromeritics ASAP 2460 表面积和孔径分析仪,在  $1 \times 10^{-6} \sim 0.03$  个相对大气压的条件下测定.表面积 (SSA) 和微孔体积 ( $V_o$ ) 采用 DR (Dubinin-Radushkavich) (Ran *et al.*, 2013) 模型拟合,孔径分布用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 来计算.

### 2.3 吸附实验及模型

采用色谱纯菲 (纯度 >98%, Aldrich) 和壬基酚 (纯度 >94%, Aldrich) 为吸附质.菲的辛醇水分配系数  $\log K_{ow}$  为 4.57, 水中溶解度为  $1.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 壬基酚的辛醇水分配系数  $\log K_{ow}$  为 4.48, 水中溶解度为  $5.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 背景溶液为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaN}_3$ 、 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ . 将  $0.1 \sim 0.5 \text{ mg}$  质量不等的吸附剂置于  $20 \text{ mL}$  玻璃安瓿瓶中,控制温度在  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ . 在加有吸附剂并预先称重的玻璃安瓿瓶中加入不同浓度的菲水溶液和壬基酚水溶液,用蓝色火焰进行封口,并在摇床上以  $125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  振荡  $28 \text{ d}$  达到吸附平衡.色谱柱采用反相 Inertsil ODS-SP ( $150 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ ) 柱,检测器使用荧光检测器.进样体积为  $10 \text{ }\mu\text{L}$ ,菲的流动相为 90% 乙腈/10% 水,流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,其荧光检测器的激发和发射波长分别为  $250 \text{ nm}$  和  $364 \text{ nm}$ . 壬基酚的流动相为 70% 乙腈/30% 水,其荧光检测器的激发和发射波长分别为  $277 \text{ nm}$  和  $300 \text{ nm}$ .

修正的 Freundlich 吸附容量参数 ( $K'_F$ ) 可以对污染物的吸附能力进行直接比较,其计算公式如式 (1) 所示.

$$\lg q_e = \lg K'_F + n \lg C_r \quad (1)$$

式中  $q_e$  为固相吸附剂上菲的含量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K'_F$  为修正的 Freundlich 吸附容量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_r$  为无量纲水相中浓度  $n$  为 Freundlich 非线性因子.  $K'_F$  和  $K_F$  的关系见式 (2) ~ (3).

$$K'_F = K_F (S_w)^n \quad (2)$$

$$K'_F = K_F (S_{scl})^n \quad (3)$$

式中  $S_w$  和  $S_{scl}$  分别是指在一定温度条件下,溶质在水中的溶解度和固体有机化合物的过冷液体状态的溶解度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Polanyi-Dubinin (PD) 模型和结合线性的 Linear Partitioning and Polanyi-Dubinin (LPPD) 模型可以用来描述纳米孔固体材料在液相中的吸附平衡,拟合样品的吸附体积 (Kujawinski *et al.*, 2002; Ran *et al.*, 2004), 同时, LPPD 模型是考虑了分配贡献后的吸附模型,其公式分别如式 (4) ~ (6) 所示.

$$\lg q_e' = \lg Q_o' + a' (\varepsilon_{sw} / V_s)^{b'} \quad (4)$$

$$\lg [(q_e - K_d C_e) / \rho] = \lg Q_o' + a' (\varepsilon_{sw} / V_s)^{b'} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{sw} = RT \ln (S_w / C_e) \quad (6)$$

式中,  $q_e'$  为单位吸附剂上吸附溶质的体积 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $Q_o'$  为最大吸附体积 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $\varepsilon_{sw}$  为有效吸附势 ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $V_s$  为溶质的摩尔体积 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $a'$  和  $b'$  为拟合参数,  $\rho$  为溶质的密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $R$  为理想气体常数,  $S_w$  和  $C_e$  分别为溶质在温度  $T$  (K) 时的溶解度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和平衡浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $K_d$  是由  $K_{oc}$  的经验公式计算 (Kujawinski *et al.*, 2002), 即当溶质的  $K_{ow}$  在  $2 \sim 6$  之间时,  $\lg K_{oc} = 0.99 \lg K_{ow} - 0.35$ .

## 3 结果与分析 (Results and analysis)

### 3.1 活化和氧化干酪根的元素组成

表 1 为活化和氧化干酪根样品的元素含量,样品的总有机碳含量为  $61.82\% \sim 67.87\%$ , H/C 比值为  $1.04 \sim 1.17$ , 其 O/C 比值和 (N+O)/C 比值分别为  $0.21 \sim 0.26$  和  $0.24 \sim 0.29$ . 样品的 H/C 比值较高,表明其脂肪性较高; O/C 比值较低,说明其含氧官能团较少.

表 1 活化和氧化样品的元素含量

Table 1 Physicochemical properties of the activated and oxidized samples

样品	N	C	H	O	$\Sigma$	H/C	C/N	H/O	O/C	(N+O)/C
OS	2.22%	67.61%	6.62%	19.36%	95.81%	1.17	35.53	5.47	0.21	0.24
OH	2.02%	66.76%	6.03%	21.47%	96.28%	1.08	38.56	4.49	0.24	0.27
ZH	2.06%	67.87%	5.93%	20.56%	96.42%	1.05	38.44	4.61	0.23	0.25
KH	1.81%	65.07%	6.27%	22.68%	95.83%	1.16	41.94	4.42	0.26	0.29
ON	1.77%	63.94%	5.63%	19.61%	90.95%	1.06	42.15	4.59	0.23	0.25
ZN	1.64%	62.505	5.41%	19.75%	89.30%	1.04	44.46	4.38	0.24	0.26
KN	1.56%	61.82%	5.90%	21.56%	90.84%	1.14	46.23	4.38	0.26	0.28

注:  $\Sigma$  是指 C、H、N 和 O 4 种元素的总含量.

与原始样品 OS 相比,除 ZH 样品外,其余样品的 C 含量均有所下降;所有样品的 O 含量均有所增加;此外, H/C 有不同程度的下降,表明在处理后的脂肪性下降;而 O/C 比值和 (N+O)/C 比值均有所增加,表明其极性增加 (Wang *et al.*, 2007),同时氧化处理中引入了含氧官能团,该推断可由红外分析的结果证实.同时, KH 和 KN 样品的氧含量均比 ZH 和 ZN 样品大,这与活化剂的性质有关, KOH 本身也具有一定的氧化能力.此外,用 NaClO 氧化的样品其碳含量均比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化样品的小.

### 3.2 傅里叶红外分析

图 1 为活化和氧化干酪根的红外光谱图,可以定性判断有机官能团的变化.与原始样品 OS 相比,除 ZH 样品外,其它样品在 1710 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰均有所增强,该峰是 C=O 的伸缩振动吸收峰,

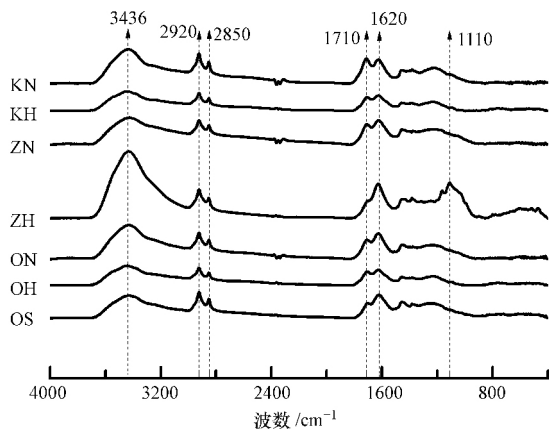


图 1 活化和氧化样品的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of the activated and oxidized samples

表明氧化过程引入了含氧官能团.对于 ZH 样品,虽然在 1710 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰有所减弱,但其在 3436 cm<sup>-1</sup> 处的羟基官能团吸收峰明显增强,同时在 1110 cm<sup>-1</sup> 处明显出现了吸收峰 (Song *et al.*, 2014),可能是酯类或内酯的 C—O 吸收峰,使氧含量增加.此外,所有样品在 2920 cm<sup>-1</sup> 的甲基 C—H 和 2846 cm<sup>-1</sup> 的亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰 (Zhang *et al.*, 2014) 及 1620 cm<sup>-1</sup> 处的芳环和多环芳烃的 C=C 伸缩振动吸收峰没有明显变化.

### 3.3 纳米孔体积和比表面积分析

图 2 为活化和氧化样品的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线及其孔径分布图,结果表明,DR 模型可以很好地拟合 CO<sub>2</sub> 气体的吸附等温线 ( $R^2 > 0.9999$ ),且可以很直观地看到对 CO<sub>2</sub> 吸附量的大小.表 2 为活化和氧化样品的比表面积 (SSA) 及纳米孔体积 ( $V_n$ ).由表 2 可知,与 OS 相比,OH、ZH 及 ZN 样品的纳米孔体积和比表面积有所增加,其中, ZH 样品的  $V_n$  和 SSA 最大,分别为 41.67  $\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$  和 104.0  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ; KN 样品的  $V_n$  和 SSA 最小,分别为 30.68  $\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$  和 76.57  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .此外,用 NaClO 氧化的样品  $V_n$  和 SSA 值均比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化样品的小.由图 3 可知,除 OS 样品外,其他样品的  $V_n$  和 SSA 值与样品的有机碳 (OC) 含量呈显著正相关关系 ( $p < 0.05$ ).

由孔径分布图可知 (图 2b),在 0~1.1 nm 孔径范围,纳米孔主要集中在 0.4~0.7 nm 和 0.7~1.1 nm 范围;经活化氧化处理后,所有样品的孔径在 0.4~0.7 nm 范围的分布减少,在 0.7~1.1 nm 范围的分布增加,孔径分布趋于均匀.同时经活化氧化处理后,所有样品在大于 1.1 nm 孔径分布的比例增大,表明孔径有增大的趋势.

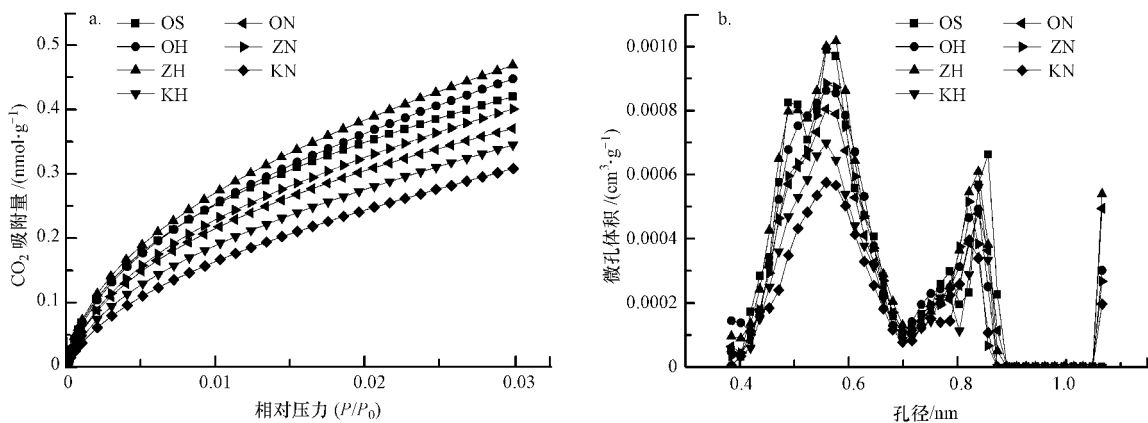


图 2 活化和氧化样品的 CO<sub>2</sub> 吸附等温线 (a) 及其孔径分布 (b)

Fig.2 Carbon dioxide adsorption fitted by the Dubinin-Radushkevitch equation on the activated and oxidized samples

表 2 活化和氧化样品的纳米孔体积和比表面积

Table 2 The nanopore volumes and specific surface areas of the activated and oxidized samples

样品	Dubinin-Radushkevitch 模型		CSA <sup>a</sup> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	计算孔体积/(μL·g <sup>-1</sup> )		
	V <sub>o</sub> /(μL·g <sup>-1</sup> )	SSA/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )		0~1.1 nm	0~0.7 nm	0.7~1.1 nm
OS	35.31	88.10	41.62	12.42(35.1% <sup>b</sup> )	9.50(76.5% <sup>c</sup> )	2.92
OH	40.92	102.1	40.27	11.99(29.3%)	9.11(76.0%)	2.88
ZH	41.67	104.0	44.54	13.36(32.1%)	10.00(74.9%)	3.36
KH	33.07	82.51	29.24	8.70(26.3%)	6.62(76.1%)	2.08
ON	32.50	81.28	35.63	10.80(33.2%)	7.90(73.1%)	2.90
ZN	36.39	90.74	36.45	10.86(29.9%)	8.30(76.4%)	2.56
KN	30.68	76.57	25.05	7.50(24.4%)	5.50(73.3%)	2.00

注: a.样品的累积表面积; b.样品在0~1.1 nm的累积纳米孔体积占V<sub>o</sub>的百分比; c.样品在0~0.7 nm的累积纳米孔体积占0~1.1 nm的累积纳米孔体积的百分比.

### 3.4 活化和氧化干酪根对菲和壬基酚的吸附作用

表 3 为菲和壬基酚在活化和氧化干酪根上吸附的 Freundlich 及修正的 Freundlich 参数和  $K_{OC}$  值,图 3 为样品对菲和壬基酚的吸附等温线.由表 3 可知,所有样品对菲和壬基酚的吸附都可以很好地用 Freundlich 模型进行拟合,且吸附为典型的非线性吸附.其中,对菲的非线性因子  $n$  为 0.678~0.797,大于其对壬基酚吸附的  $n$  值(0.530~0.748),这与文献(Zhang *et al.*, 2015)中藻类非水解性有机碳(NHC)的研究结果一致.所有样品对菲的吸附容量值  $K'_F$  为 435~1297  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,对壬基酚的吸附容量值  $K'_F$  为 1358~3750  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,对壬基酚的吸附容量明显大于

对菲的吸附容量,这与文献(Zhang *et al.*, 2015)中报导的藻类对壬基酚和菲的吸附现象相一致.

图 4 为样品对菲和壬基酚的吸附参数  $\lg K'_F$  值与 O/C 和 (N+O)/C 值的关系.除原始样品 OS 外,其他样品对菲的吸附参数  $\lg K'_F$  值与 O/C 的相关性不显著( $p=0.08$ ),而与 (N+O)/C 值呈显著负的相关关系( $p<0.05$ );而其他样品对壬基酚的吸附参数  $\lg K'_F$  值与 O/C 呈显著负的相关关系( $p<0.05$ ),与 (N+O)/C 值的相关性不显著( $p=0.08$ ).表明极性在样品对菲和壬基酚的吸附过程中起着重要作用,这与前期的研究结果相一致(Zhang *et al.*, 2015).

表 3 活化和氧化样品对菲和壬基酚吸附的 Freundlich 及修正的 Freundlich 参数和  $K_{oc}$  值

Table 3 Freundlich isotherm parameters and modified Freundlich isotherm parameters for phenanthrene (Phen) and nonylphenol (NP) on the activated and oxidized samples

污染物	样品	$K_F$	$n$	$N$	$R^2$	$K_{FOC}$	$K'_F$	$K'_{FOC}$	$K_{oc}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$		
									$C_e=0.005S_w$	$C_e=0.05S_w$	$C_e=0.5S_w$
菲	OS	281	0.728	18	0.995	415	929	1375	259812	138918	74278
	OH	290	0.699	20	0.992	434	914	1369	258210	129054	64502
	ZH	228	0.768	18	0.993	336	806	1187	225112	131795	77161
	KH	122	0.797	20	0.995	188	453	696	132348	83007	52061
	ON	399	0.716	16	0.991	624	1297	2028	382885	199282	103721
	ZN	331	0.678	20	0.994	529	1009	1614	303914	144727	68921
	KN	239	0.705	16	0.972	386	761	1231	232161	117704	59675
	OS	1530	0.530	18	0.987	2263	3750	5546	479237	162312	54973
壬基酚	OH	665	0.631	18	0.991	997	1937	2901	295188	126328	54063
	ZH	575	0.642	17	0.984	847	1703	2510	259652	113787	49864
	KH	409	0.742	19	0.991	628	1434	2203	267674	147607	81397
	ON	881	0.620	16	0.992	1378	2516	3935	393209	163992	68395
	ZN	737	0.598	16	0.994	1179	2027	3242	312676	123907	49101
	KN	383	0.748	18	0.995	620	1358	2197	269700	151001	84544

注:  $K_F$  是生物吸附容量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\mu\text{g}^{-n}\cdot\text{L}^n$ );  $N$  是样本数;  $K_{FOC}$  是有机碳归一化的生物吸附容量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\mu\text{g}^{-n}\cdot\text{L}^n$ );  $K'_F$  为修正的 Freundlich 生物吸附容量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K'_{FOC}$  是有机碳归一化修正的 Freundlich 生物吸附容量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

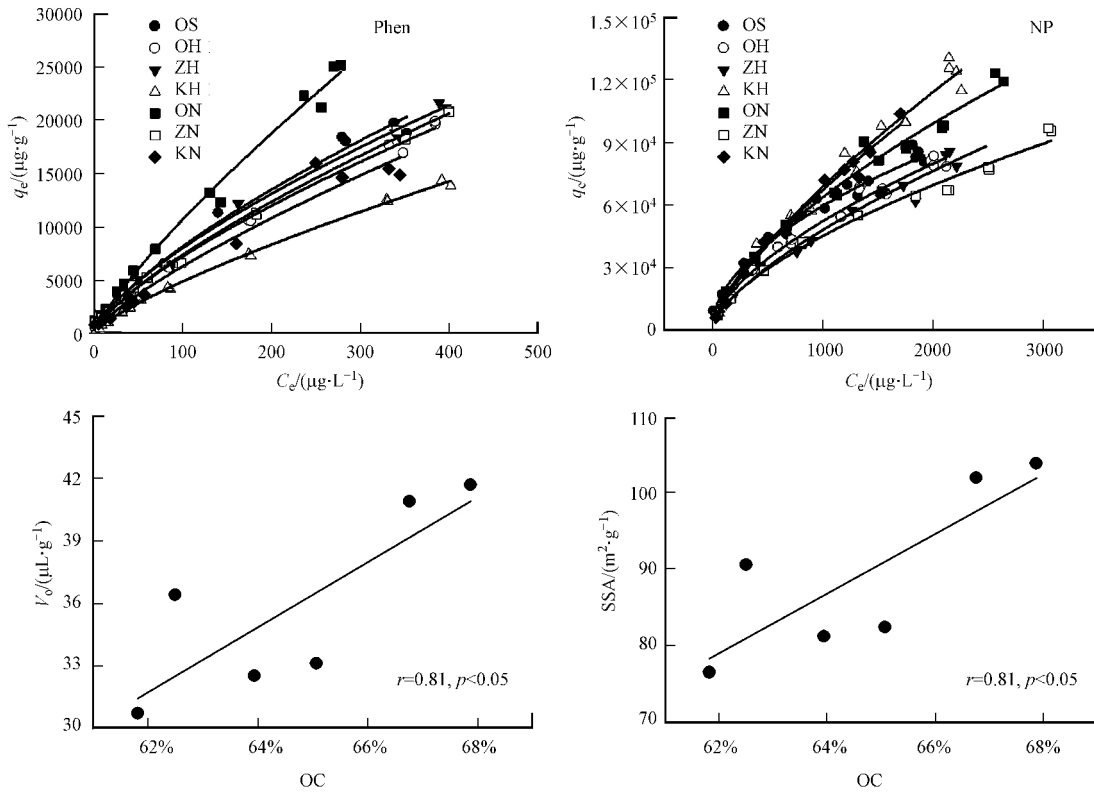


图 3 活化和氧化样品对菲和壬基酚的吸附等温线及  $V_o$ 、SSA 与 OC 之间的关系

Fig.3 The adsorption isotherms for phenanthrene ( Phen) and nonylphenol ( NP) on the activated and oxidized samples and the relationship between OC with  $V_o$  and SSA

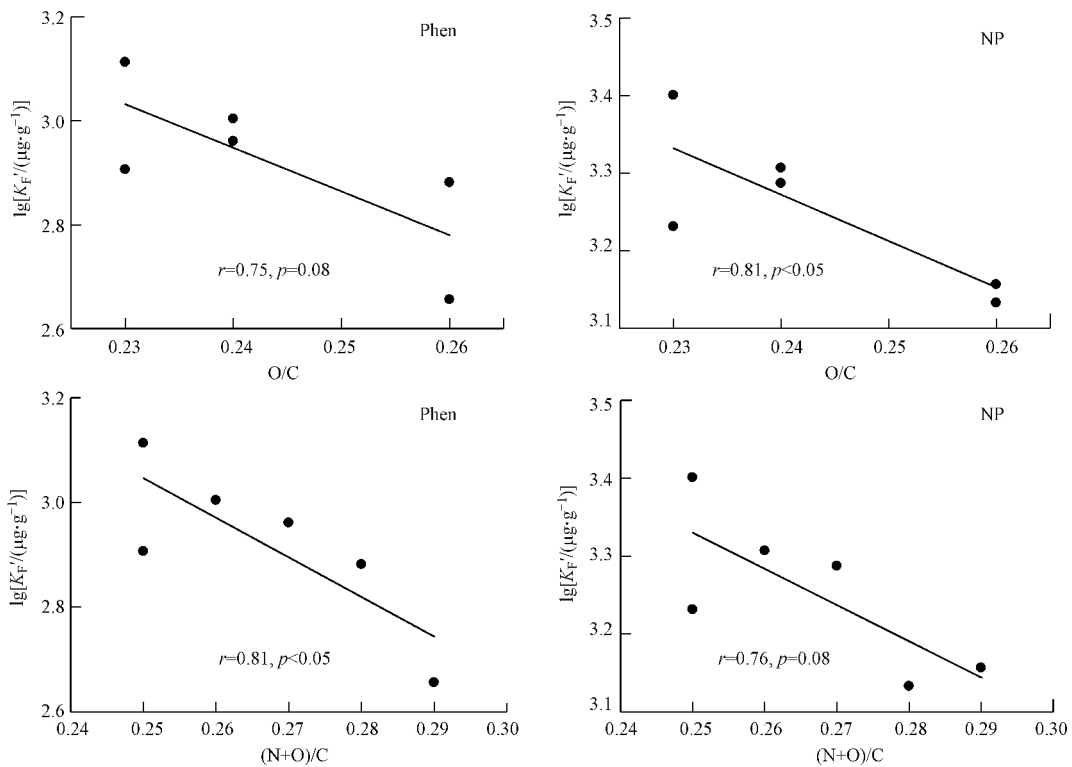


图 4 活化和氧化样品对菲和壬基酚吸附的  $\lg K'_F$  值与  $O/C$ 、 $(N+O)/C$  之间的关系

Fig.4 The relationship between  $\lg K'_F$  values of phenanthrene ( Phen) and nonylphenol ( NP) with  $O/C$  and  $(N+O)/C$  values

3.5 模型拟合

图 5 为 PD、LPPD 模型拟合的纳米孔填充体积 ( $V_o$ ) 及 Freundlich 模型拟合的最大吸附体积 ( $V_{max}$ )。表 4 为 PD、LPPD 模型对菲和壬基酚吸附的拟合参数。图 6 为 PD、LPPD 模型对菲和壬基酚的吸附等温线。由图 5 可知,对于菲的吸附, Freundlich 模型拟合的最大吸附体积与  $CO_2$  气体吸附测定的纳米孔体积 ( $V_o-CO_2$ ) 基本吻合; PD 模型拟合的纳米孔填充体积均大于  $V_o-CO_2$ ; 而 LPPD 模型拟合的纳米孔填充体积除 ON 和 ZN 样品外,其它样品的  $V_o-LPPD$  与  $V_o-CO_2$  相差不大,表明对于活化和氧化干酪根样品对菲的吸附,纳米孔填充是重要的吸附机制。样品中  $V_o-PD$  均超过  $V_o-CO_2$ ,表明 PD 模型可能高估了吸附贡献;当扣除分配贡献后,ON 和 ZN 样品上菲

的吸附容量在所有样品中是最大的,而且菲的纳米孔填充体积高于  $V-CO_2$ ,可能与干酪根的膨胀等性质有关,需要作进一步研究。对于壬基酚的吸附, Freundlich 模型拟合的最大吸附体积与  $V_o-PD$  和  $V_o-LPPD$  相差不大,但都远大于  $V_o-CO_2$ ,表明除了微孔填充体积机制外,还存在别的吸附机理,有研究报导,藻类对壬基酚的吸附存在氢键作用,使得藻类对壬基酚的吸附容量大于对菲的吸附容量 (Zhang *et al.*, 2015)。经过活化和氧化后, NP 的微孔填充体积在 OH、ZH、ZN 处理上比在未处理样品上都有不同程度的下降,但在 KH、ON、KN 处理上都有明显的提高;一方面可能与孔径分布的变化有关,另一方面可能与 NP 与表面  $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$  等基团形成氢键有关。

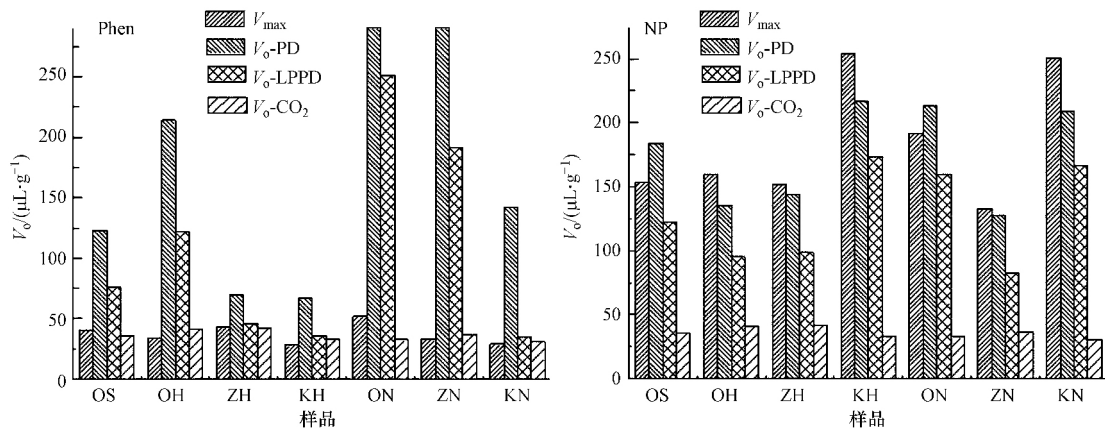


图 5 不同模型下干酪根样品对菲和壬基酚的吸附体积及  $CO_2$  吸附微孔体积 ( $V_{max}$  是在平衡浓度为溶解度时 ( $C_e = S_m$ ) 用 Freundlich 模型计算的吸附体积;  $V_o-PD$  是用 PD 模型拟合的吸附体积;  $V_o-LPPD$  是用 LPPD 模型拟合的吸附体积;  $V_o-CO_2$  是用  $CO_2$  吸附测定的微孔体积)

Fig.5 Adsorption volumes of phenanthrene and nonylphenol of kerogen samples in different models and  $CO_2$  adsorption micropore volumes

表 4 PD 模型和 LPPD 模型对菲和壬基酚吸附的拟合参数

Table 4 The Polanyi-Dubinin (PD) model and LPPD model fitting curves for the adsorption of Phen and NP

污染物	样品	PD 模型					LPPD 模型							
		$\lg Q_o$	$Q_o / (\mu L \cdot g^{-1})$	$a'$	$b'$	$R^2$	$N$	$K_d / (L \cdot g^{-1})$	$\lg Q_o$	$Q_o / (\mu L \cdot g^{-1})$	$a'$	$b'$	$R^2$	$N$
菲	OS	2.09	123.00	-0.09	0.97	0.992	20	10.10	1.88	76.30	-0.07	1.04	0.988	20
	OH	2.33	214.00	-0.18	0.80	0.997	20	9.97	2.08	121.50	-0.14	0.85	0.995	20
	ZH	1.85	70.05	-0.03	1.25	0.996	20	10.14	1.66	46.10	-0.02	1.35	0.994	20
	KH	1.83	67.22	-0.06	1.11	0.998	20	9.72	1.55	35.65	-0.04	1.21	0.996	20
	ON	2.51	323.70	-0.16	0.84	0.998	14	9.55	2.40	251.10	-0.14	0.86	0.998	14
	ZN	2.51	322.90	-0.30	0.67	0.998	20	9.34	2.28	191.40	-0.21	0.73	0.998	20
	KN	2.15	142.10	-0.23	0.69	0.986	14	9.23	1.55	35.25	-0.09	0.88	0.974	14
壬基酚	OS	2.26	183.90	-0.14	0.84	0.996	20	8.23	2.09	122.40	-0.09	0.95	0.994	20
	OH	2.13	135.10	-0.07	1.16	0.998	20	8.12	1.98	94.90	-0.05	1.28	0.997	20
	ZH	2.16	143.70	-0.10	1.06	0.996	19	8.26	1.99	98.50	-0.07	1.15	0.993	19
	KH	2.34	216.80	-0.09	1.11	0.996	19	7.92	2.24	173.40	-0.08	1.16	0.994	19
	ON	2.33	213.50	-0.13	0.91	0.950	16	7.78	2.20	159.40	-0.11	0.96	0.994	16
	ZN	2.11	127.50	-0.09	1.06	0.998	18	7.60	1.92	82.400	-0.05	1.20	0.997	18
	KN	2.32	209.00	-0.09	1.11	0.998	17	7.52	2.22	166.00	-0.08	1.15	0.997	17

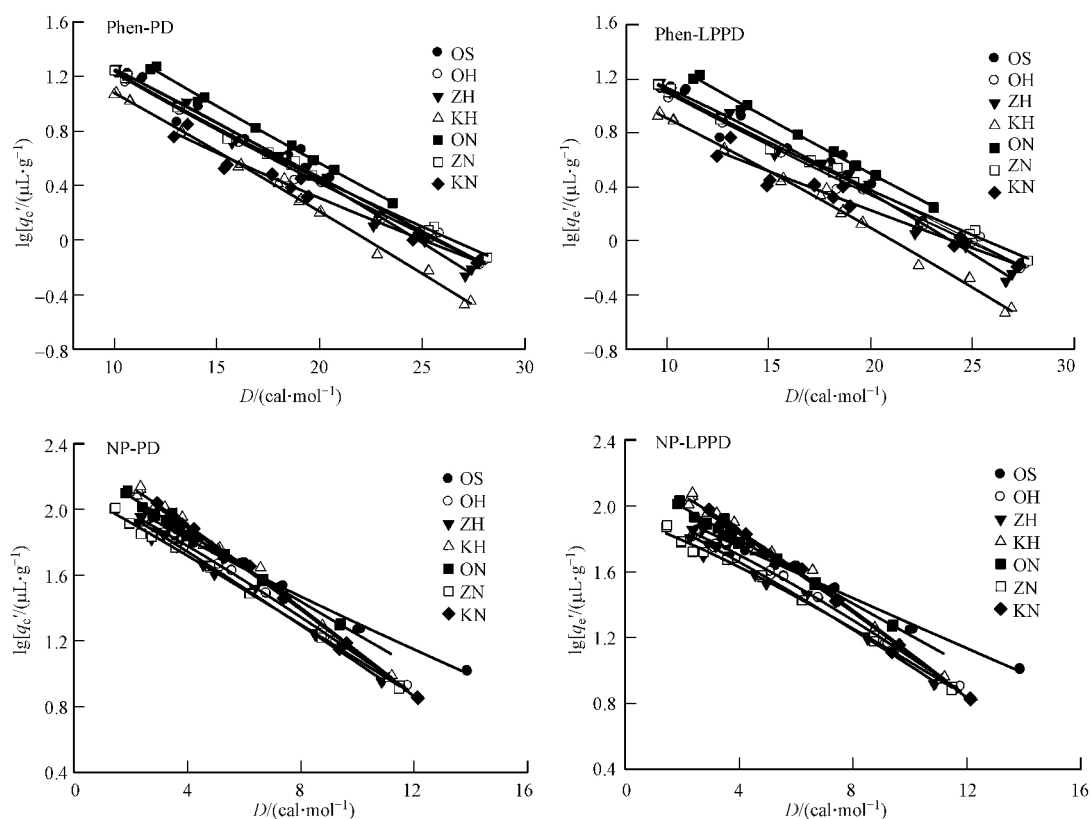


图 6 PD、LPPD 模型对菲和壬基酚的吸附等温线 ( $D = RT \ln(S_{\text{sat}}/C_e) / V_s$ )

Fig.6 The adsorption isotherms of Phen and NP by PD and LPPD models

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 对干酪根样品进行活化和氧化实验, 元素分析结果表明, 样品的极性增加; 红外图谱表明, 氧化后样品引入了新的含氧官能团;  $\text{CO}_2$  气体吸附则表明, 样品的微孔体积和比表面积发生了变化, 其中, OH、ZH 及 ZN 样品的纳米孔体积和比表面积增加。

2) 对疏水性有机污染物菲和壬基酚进行了吸附模拟实验, 结果表明, 所有样品对菲和壬基酚的吸附均为典型的非线性吸附, 且所有样品对壬基酚的吸附容量参数  $K'_F$  均大于对菲的  $K'_F$  值, 非线性吸附因子  $n$  值均小于菲的  $n$  值。

3) 纳米孔填充模型拟合表明, 活化和氧化的干酪根样品对菲和壬基酚的吸附中, 纳米孔填充机制很重要, 对壬基酚的吸附可能还有氢键作用。一些样品上菲和壬基酚的纳米孔填充体积高于  $V\text{-CO}_2$ , 机理尚不清楚。

#### 参考文献 (References):

Ahmadpour A, Do D D. 1997. The preparation of activated carbon from

macadamia nutshell by chemical activation [J]. Carbon, 35(12): 1723-1732

Blasi C D, Branca C, Galgano A, et al. 2015. Modifications in the thermicity of the pyrolysis reactions of  $\text{ZnCl}_2$ -loaded wood [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(51): 12741-12749

Chefetz B, Xing B. 2017. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review [J]. Environmental Science & Technology, 43(6): 1680-1688

Diaz-Ferón J, Nevskaja D M, Fierro J L G, et al. 2003. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 60(1/3): 173-181

Duan D D, Zhang D N, Ran Y, et al. 2016. Chemical and structural characterization of thermally simulated kerogen and its relationship with microporosity [J]. Marine & Petroleum Geology, DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2016.12.016

Durand B. 1980. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks [M]. Paris: Editions Technip

He X, Ling P, Yu M, et al. 2013. Rice husk-derived porous carbons with high capacitance by  $\text{ZnCl}_2$  activation for supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 105(26): 635-641

Kujawinski E B, Freitas M A, Xu Z, et al. 2002. The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) to the



- structural characterization of natural organic matter [J]. *Organic Geochemistry* ,33( 3) : 171-180
- Kula I ,Uğurlu M ,Karaoğlu H *et al.*2008.Adsorption of Cd( II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation[J].*Bioresource Technology* ,99( 3) : 492-501
- Lehmann J ,Rillig M C ,Thies J *et al.*2011.Biochar effects on soil biota—A review [J].*Soil Biology and Biochemistry* ,43( 9) : 1812-1836
- Lillo-Ródenas M A , Cazorla-Amorós D , Linares-Solano A. 2003. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism [J]. *Carbon* ,41( 2) : 267-275
- Lillo-Ródenas M A ,Ros A ,Fuente E *et al.*2008.Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides[J].*Chemical Engineering Journal* ,142( 2) : 168-174
- Liu W J ,Jiang H ,Yu H Q.2015.Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material [J]. *Chemical Reviews* ,115( 22) : 125-128
- Lozano-Castelló D ,Calo J M ,Cazorla-Amorós D ,*et al.* 2007. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques ,and the effects of hydrogen [J]. *Carbon* ,45 ( 13) : 2529-2536
- Lutfalla S ,Chenu C ,Barré P. 2013. Are chemical oxidation methods relevant to isolate a soil pool of centennial carbon [J]. *Biogeochemistry* ,118( 1) : 135-139
- Mikutta R ,Kaiser K.2011. Organic matter bound to mineral surfaces: Resistance to chemical and biological oxidation [J].*Soil Biology & Biochemistry* ,43( 8) : 1738-1741
- Mohanty K ,Das D ,Biswas M N.2005.Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation [J].*Chemical Engineering Journal* ,115 ( 1) : 121-131
- Oliveira L C ,Pereira E ,Guimaraes I R ,*et al.* 2009. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents [J].*Journal of Hazardous Materials* ,165( 1/3) : 87-94
- Ran Y ,Xing B ,Rao P S C ,*et al.*2004.Importance of adsorption ( hole-filling) mechanism for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate [J].*Environmental Science & Technology* ,38 ( 16) : 4340-4348
- Ran Y ,Yang Y ,Xing B ,*et al.* 2013. Evidence of micropore filling for sorption of nonpolar organic contaminants by condensed organic matter [J].*Journal of Environmental Quality* ,42( 3) : 806-814
- Siregar A ,Kleber M ,Mikutta R *et al.*2005.Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents [J].*European Journal of Soil Science* ,56( 56) : 481-490
- Song J ,Peng P ,Huang W.2002.Black carbon and kerogen in soils and sediments1. Quantification and characterization [J]. *Environmental Science & Technology* ,36( 18) : 3960-3967
- Song Z ,Lian F ,Yu Z *et al.*2014.Synthesis and characterization of a novel MnO<sub>x</sub>-loaded biochar and its adsorption properties for Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution [J].*Chemical Engineering Journal* ,242: 36-42
- Vandenbroucke M ,Largeau C. 2007. Kerogen origin , evolution and structure [J].*Organic Geochemistry* ,38( 5) : 719-833
- Wang F ,Hafika J J ,Sinnige T L ,*et al.* 2014. Adsorption of polar , nonpolar ,and substituted aromatics to colloidal graphene oxide nanoparticles [J].*Environmental Pollution* ,186C: 226-233
- 王会涛.2015.KOH 活化法制备石油焦基活性炭 [D].大连: 大连理工大学.19-20
- Wang X ,Xing B.2007.Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars [J].*Environmental Science & Technology* ,41( 24) : 8342-8348
- Yang J ,Qiu K Q. 2009. Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum [J].*Environmental Science & Technology* , 43( 9) : 3385-3390
- Yang J ,Qiu K Q.2010.Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal [J].*Chemical Engineering Journal* ,165( 1) : 209-217
- Zhang D ,Ran Y ,Cao X ,*et al.* 2015. Biosorption of nonylphenol by pure algae , field-collected planktons and their fractions [J]. *Environmental Pollution* ,198C: 61-69
- Zhang W ,Wang L ,Sun H.2011.Modifications of black carbons and their influence on pyrene sorption [J].*Chemosphere* ,85( 8) : 1306-1311
- Zhang Y ,Ma X ,Ran Y.2014.Sorption of phenanthrene and benzene on differently structural kerogen: Important role of micropore-filling [J]. *Environmental Pollution* ,185C: 213-218
- Zhu D ,Kwon S ,Pignatello J J.2005. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions [J]. *Environmental Science & Technology* ,39( 11) : 3990-3998
- 张代男.2015.不同类型天然有机质的结构组成及其与菲和壬基酚的吸附行为的关系 [D].北京: 中国科学院大学.6 ,94-95