DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.2017.02.013

生物质炭对气态挥发性有机污染物的吸附性能及机理

李 桥^{1,2},丁文川¹,雍 毅³,姜 蔚⁴,曾晓岚¹,高屿涛³,侯 江³

(1.三峡库区生态环境教育部重点实验室(重庆大学),重庆 400045; 2.中国电建集团成都勘测设计研究院有限公司, 成都 610072;3.四川省环境保护科学研究院,成都 610041;4.哈尔滨理工大学 设计研究院,哈尔滨 150080)

摘 要: 为探究生物质炭对气态有机污染物的吸附能力及作用机理,以核桃壳和椰子壳为原料制备生物质炭.采用元素分析 仪、傅里叶红外光谱仪、Boehm 滴定和比表面积及孔隙率分析仪分析生物质炭理化特征,并利用吸附柱实验考察生物质炭对气 态挥发性有机污染物(苯和甲苯)的吸附行为.结果表明:相同制备条件下,椰壳生物质炭吸附性能高于核桃壳生物质炭.在实 验温度范围内(400~700℃),随着制备温度的升高,生物质炭吸附性能增大.低温下制备的生物质炭(400℃)吸附行为符合准 二级动力学模型,高温下制备的生物质炭(700℃)的吸附过程符合准一级动力学模型.在吸附温度 30℃时,生物质炭对苯和 甲苯的等温吸附过程符合 Toth 模型,计算得到生物质炭最大的理论饱和吸附量为 18.98 mg/g 苯和 61.73 mg/g 甲苯.生物质炭 的表面酸性官能团和孔道结构在吸附过程中起关键作用,影响吸附质在生物质炭的表面吸附和粒内扩散吸附过程. 关键词:挥发性有机污染物;生物质炭;吸附;苯;甲苯

中图分类号: X701.7 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2017)02-0077-08

Adsorption performance and mechanism of biochars for gaseous VOCs

LI Qiao^{1,2}, DING Wenchuan¹, YONG Yi³, JIANG Wei⁴, ZENG Xiaolan¹, GAO Yutao³, HOU Jiang³

(1.Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Area's Ecology and Environment(Chongqing University), Ministry of Education, Chongqing 400045, China; 2.Power China Chengdu Engineer Corporation, Chengdu 610072, China; 3.Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China; 4.Design and Research Institute, Harbin

University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Biochars converted from pyrolysis of walnut shell and coconut shell were used as an alternative adsorbent for adsorbing volatile organic compounds (VOCs). Biochars were characterized by Elemental analysis, Fourier transform infrared spectra, Boehm titration and specific surface area and porosity analyzer. And the adsorption behaviors of benzene and toluene on biochar were investigated by column experiments. The results suggested that the adsorption performance of coconut shell biochar was better than walnut shell biochar under the same preparation conditions. The adsorption capacity of biochar was increased with the increasing pyrolytic temperature within the temperature range (400 % to 700 %). The adsorption process of low pyrolytic temperature biochar (400 %) and high pyrolytic temperature biochar (700 %) were described with the pseudo-second-order model and the pseudo-first-order model, respectively. At the adsorption temperature of 30 %, the isothermal adsorption process could be fitted by Toth model, and the maximal adsorption amounts of benzene and toluene calculated by Toth were 18.98 and 61.73 mg/g. The surface acidic groups and porous structure of biochar played an important role on adsorption capacity, affecting the surface adsorption and intraparticle diffusion process.

Keywords: volatile organic compounds (VOCs); biochar; adsorption; benzene; toluene

对挥发性有机污染物(VOCs)^[1-2]的处理目前 主要采用催化氧化^[3]、气体膜分离^[4]、生物滴滤^[5] 和吸附技术^[6],以及其组合工艺^[7].其中,以活性炭 为主的吸附技术因操作简单,处理效率高而被广泛 采用.但活性炭因制备温度高(一般1100℃以上)、 制备原料较单一及活化过程能耗高且易产生二次污

收稿日期: 2016-03-02

- 作者简介: 李 桥(1985—), 男, 博士研究生; 丁文川(1969—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者:丁文川,dingwenchuan@cqu.edu.cn

染等问题,限制了其大规模的应用.因而,亟需寻求 更为廉价的吸附剂或探索潜在的新型吸附剂材料.

生物质炭是一种低温(一般<700 ℃)热解生物 质炭质形成的富含炭物质的多孔材料,锯末、秸秆果 壳等廉价而丰富的农业废弃物均可作为制备原材 料,制备成本十分低廉^[8].大量研究表明,这种廉价 的生物质炭可用于吸附水体和土壤中的有机污染物 质,如硝基甲苯、苯酚等^[9-10].但是,生物质炭对气体 中有机污染物的吸附目前还鲜有研究.较多的研究 结果表明,活性炭吸附废气中有机气体机理主要取 决于活性炭孔隙结构的物理吸附,但生物质炭不同

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07102-001/004)

于活性炭,除含有较丰富的孔隙结构,其表面还含有 丰富的官能团,这势必影响生物质炭对气体有机污 染物的吸附行为.为此,本研究主要探索生物质炭对 气态有机污染物的吸附性能与作用机理.基于苯和 甲苯巨大的危害和工业中的大量使用,选取其作为 典型的 VOCs,以核桃壳和椰子壳两种农业废弃物为 原料,不同热解温度(400、550 和 700 ℃)下,制备一 系列生物质炭材料.通过其理化性质分析和批量吸 附实验,探讨其吸附效果与机制.

1 实 验

1.1 生物质炭制备

椰子壳和核桃壳分别取自中国海南省海口市和 四川省成都市.热解之前,将其碎成 2~4 mm 颗粒, 并用去离子水清洗去除灰尘,然后在 100 ℃下烘干. 将烘干后的核桃壳和椰子壳在管式热解炉(洛阳西 格玛炉业有限公司)中热解.热解温度设定为 400、 550 和 700 ℃,升温速率为 10 ℃/min,达到设定温 度后继续热解 2 h,随后在炉体中冷却至室温,全过 程以氮气为保护气体,流量为 400 mL/min.

热解残渣即为生物质炭.研磨过筛后,取0.125~0.150 mm 粒径的生物质炭作为本研究用样品.对应 热解温度下制得的核桃壳和椰壳生物质炭样品分别 记为 H400、H550、H700 和 Y400、Y550、Y700.

1.2 苯和甲苯吸附实验

实验采用苯/N₂标准气体和甲苯/N₂标准气体, 通过高纯氮气和标准气体稀释控制所需 VOCs 的进 气浓度,苯和甲苯标准气体购于中国测试技术研究 院,实验装置见图 1.



1-高纯氮气;2-标准气体;3-气体质量流量计;4-气体缓冲瓶; 5-温控水浴锅;6-生物炭吸附柱;7-尾气处理单元;8-便携式 VOC在线监测仪;9-数据收集处理单元

图1 实验装置示意

Fig.1 A schematic of adsorption apparatus

实验装置主要由标准气体稀释单元、吸附柱单 元和数据监测单元3部分组成.吸附柱为玻璃制品, 长25 cm,直径1.5 cm,吸附柱置于水浴锅内维持 30 ℃吸附温度.进出口浓度检测采用 ppbRAE3000 便携式 VOC 在线监测仪(美国华瑞 PGM7340 型). 每次吸附实验生物质炭质量为 3.18 g,进气量为 300 mL/min.当出口浓度等于进口浓度时,视为吸附 饱和,停止实验.

生物质炭对苯和甲苯的吸附量通过下式计算

$$q_{t} = \frac{1}{m} \int_{0}^{t} v(\rho_{0} - \rho_{t}) \, \mathrm{d}t.$$
 (1)

式中:m 为生物质炭质量, $g;q_i$ 为 t 时刻 VOCs 吸附 量, $mg/g;\rho_0$ 和 ρ_i 分别为初始时刻进口处气体质量 浓度和 t 时刻出口处气体质量浓度, $mg/m^3;v$ 为进 气量, m^3/min .

1.3 分析方法

样品 C、H、N、O 元素质量分数测定采用 varioMACRO cube 元素分析仪(德国 ELEMENTAR Analysensysteme 股份有限公司).表面含氧官能团和 碱性基团质量摩尔浓度的测定采取 Boehm 滴定 法^[11].红外光谱(FTIR)采用 IRAffinity-1 红外光谱 仪(日本岛津公司)测定,扫描范围 400~ 4 000 cm⁻¹,分辨率为 4.0 cm⁻¹.生物质炭 BET 比表 面积和孔径分析采用 BELSORP-max 比表面积和孔 隙率分析仪(日本 BEL 股份有限公司).

2 结果与讨论

2.1 生物质炭理化特征

不同制备条件下生物质炭的元素组成和表面官 能团质量摩尔浓度见表 1.可以看出,随着热解温度的 升高,碳元素质量分数明显增加,而氧和氢元素下降. 氧碳摩尔比和氢碳摩尔比下降,表明生物质炭的极性 减小,芳香性和疏水性增强^[12],这也与表面官能团变 化一致.随着热解温度的升高,生物质炭表面酸性官 能团也逐渐减少,这与许多研究结果类似^[12-13].

图 2 为不同热解温度下制备的生物质炭的傅里 叶红外光谱图.可以看出,随着热解温度升高,在 1 700~1 760 cm⁻¹处的羰基C==O振动峰逐渐消失,在 3 000~3 665 cm⁻¹处的—OH 振动峰也逐渐减弱^[12-13]. 可以看出,热解温度升高,生物质炭表面含氧官能团 逐渐减少,甚至消失.结合表 1 中酸性官能团质量摩 尔浓度变化可以看出,这些含氧官能团主要为羧基及 羟基等,而羧基和羟基具有强吸电子能力,能与苯和 甲苯通过 C—H…O 氢键作用力而结合在一起^[14].因 此,随着热解温度的升高,生物质炭表面含氧官能团 与有机污染物之间的电子亲和力减弱.

生物质炭的比表面积和孔隙结构也会对吸附性 能产生一定的影响^[15].生物质炭的 BET 比表面积 (a_s) 、外比表面积 (a_e) 、微孔体积 (V_1) 和介孔体积 (V_2) 见表 2.可以看出,生物质炭的比表面积和孔隙体 积随着热解温度的升高而显著增加.意味着生物质炭 表1

的吸附性能可能会随热解温度升高而显著提升[16]. 生物质炭元素组成及表面官能团质量摩尔浓度

Tab.1 Elemental compositions and surface functional groups of biochars at different pyrolysis temperatures

止枷舌岩	元素组成/(w,%)				氧碳	氢碳		碱性官能团/			
主初灰灰	0	С	Н	Ν	摩尔比	摩尔比	羧基	内酯基	酚羟基	总量	$(\text{ mmol } \cdot \text{g}^{-1})$
H400	17.500	78.640	3.780	0.340	0.167	0.577	0.342	0.304	0.124	0.770	0.202
H550	8.200	86.530	2.850	0.260	0.071	0.395	0.220	0.262	0.013	0.495	0.224
H700	8.150	87.070	2.270	0.290	0.070	0.313	0.173	0.002	0.257	0.432	0.222
Y400	14.800	76.370	4.010	0.300	0.145	0.630	0.363	0.135	0.177	0.675	0.197
Y550	8.160	86.340	3.200	0.320	0.071	0.445	0.247	0.172	0.045	0.463	0.213
Y700	7.560	90.510	2.520	0.280	0.063	0.334	0.194	0.018	0.140	0.352	0.225



Fig.2 FTIR spectra of biochars

表 2 生物质炭比表面积和空隙体积

Tab.2 Surface areas and pore volumes of biochars at various pyrolysis temperatures

止枷舌岩	$a_{ m s}/$	$a_{ m e}/$	V_1	$V_2/$
生初灰灰	$(m^2\boldsymbol{\cdot}g^{-1})$	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$(\mathrm{cm}^3\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{-1})$	$(\mathrm{cm}^3\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{-1})$
H400	0.472	0.189	5.000E-4	0.012
H550	218.550	2.118	0.090	0.037
H700	399.070	3.041	0.162	0.028
Y400	0.913	0.345	3.000E-3	0.039
Y550	140.800	3.108	0.057	0.010
Y700	351.230	10.855	0.152	0.086

生物质炭孔径分布见图 3.可以看出,低温下制 备的生物质炭(400 ℃)孔隙结构十分贫瘠,随着制 备温度升高,生物质炭孔隙显著增加,以微孔为主, 且孔半径主要在 5 nm 以下.此外, Y700 生物质炭 2~4 nm的介孔显著高于 H700 生物质炭.





2.2 生物质炭对苯和甲苯吸附动力学

生物质炭对苯和甲苯的吸附动力学曲线见图 4. 正如所料,随着热解温度的升高,两种材质的生物质 炭对苯和甲苯的吸附性能均大大提高,吸附饱和时间 也极大延长.H400 和 H550 生物质炭在 20 min 内对苯 和甲苯的吸附即可达到吸附饱和,而H700 生物质炭 的吸附饱和时间则大大增加,甚至长达近700 min.同 时,对苯和甲苯的饱和吸附量也分别由 0.05 和 0.06 mg/g提升至 3.27 和 7.80 mg/g.这种趋势和不同 温度下制备的椰壳生物质炭吸附规律一致,这可能与 高温制得生物质炭具有更加丰富的孔隙结构有关.

为了摸清生物质炭对苯和甲苯的吸附行为,采 取准一级动力学模型、准二级动力学和 Elovich 方程 进行拟合,其中准一级动力学模型主要描述吸附受 扩散步骤控制[17]:准二级动力学模型则认为吸附速 率受化学吸附机理的控制,涉及到吸附剂与吸附质 之间的电子共用或转移^[18]:Elovich 方程也通常用 于描述气体物质在吸附剂上的化学吸附^[19].

准一级动力学模型为

$$\ln(q_{e} - q_{t}) = \ln q_{e} - k_{1}t, \qquad (2)$$

准二级动力学模型为

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e,$$
 (3)

Elovich 方程为

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) (\ln t + \ln ab). \tag{4}$$

式中: $k_1(\min^{-1})$ 和 $k_2(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$ 为吸附速率 常数, $q_{e}(mg/g)$ 和 $q_{f}(mg/g)$ 分别表示在吸附平衡和 反应 t 时刻的吸附量, a 和 b 为 Elovich 方程常数.

将图4结果代入式(2)、(3)和(4),得到动力学 参数见表 3.从相关系数 R²可以看出,低温下制备的 生物质炭(如 H400)对苯和甲苯的吸附更符合准二 级动力学模型(0.997 1>0.965 0>0.948 6;0.999 7> 0.987 0>0.968 3), 而高温下制备的生物质炭(如 H700)对苯和甲苯的吸附过程更符合准一级动力学 模型(0.990 6>0.988 2>0.946 4;0.934 4>0.883 6> 0.8617).这表明低温制备的生物质炭对苯和甲苯 的吸附受化学机理控制,高温下制备的生物质炭对 苯和甲苯的吸附受物理扩散作用控制.可能是因为

制备温度升高,生物质炭孔隙结构变得极为丰富,且

低温下制备的生物质炭表面含有更多的含氧官能 表面吸电子基团减少,与苯和甲苯形成氢键的能力 团,使得吸附速率受化学吸附机制控制^[20];而随着 下降,使得吸附过程主要受空隙内扩散机制控制. 0.06 0.6 0.04 $q_{i}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$ 0.02 -甲苯 苯 -甲苯 - 苤 0 0 24 12 18 20 40 80 100 6 60 t/min t/min (a) H400 (b) Y400 0.10 6 0.08 $q_{\prime}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$ $q_{i}/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1})$ 4 0.06 0.04 2 0.02 田菜 붊 苯 田菜 0 24 n 6 12 18 100 200 300 400 500 t/min t/min (d) Y550 (c) H550 8 40 ſ 6 30 $q/(mg \cdot g^{-1})$ $q_{i}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$ 20 甲苯 4 2 10 苯 0 0 4 000 750 800 2 400 3 200 150 300 450 600 1 600 t/min t/min (e) H700 (f) Y700

图 4 吸附时间对吸附量的影响

Fig.4 Effects of adsorption time on the total adsorption amount

表 3 生物质炭对苯和甲苯吸附动力学参数

Tab.3 Adsorption kinetics parameters of benzene and toluene on biochars

吸附刻	准一约	吸动力学构	莫型	准二	级动力学模型	빈			- 吸附质	
吸附加	$q_{ m e}/(m mg \cdot g^{-1})$ k_1		R^2	$\overline{q_{\rm e}/({\rm mg}\boldsymbol{\cdot}{\rm g}^{-1})}$	k_2	R^2	a	b	R^2	一败附灰
H400	0.037	0.247	0.965	0.052	7.945	0.997	0.046	88.496	0.949	苯
H500	0.047	0.234	0.983	0.060	5.854	0.998	0.045	77.519	0.948	苯
H700	3.516	0.007	0.991	4.427	0.001	0.988	0.095	1.399	0.946	苯
Y400	0.063	0.539	0.972	0.054	9.353	0.991	0.052	82.645	0.901	苯
Y550	0.729	0.026	0.997	1.003	0.018	0.987	0.084	6.540	0.939	苯
Y700	19.872	0.002	0.873	49.751	1.830E-5	0.579	0.018	0.280	0.902	苯
H400	0.052	0.455	0.987	0.062	18.194	0.999	0.370	105.263	0.968	甲苯
H500	0.106	0.234	0.954	0.115	1.696	0.979	0.054	41.667	0.958	甲苯
H700	19.161	0.019	0.934	13.986	3.000E-4	0.861	0.136	0.351	0.883	甲苯
Y400	0.823	0.063	0.738	0.664	0.063	0.991	0.071	7.468	0.971	甲苯
Y550	8.178	0.011	0.830	7.424	0.001	0.997	0.153	0.853	0.887	甲苯
Y700	53.807	0.002	0.970	53.763	2.150E-5	0.963	0.140	0.085	0.966	甲苯

2.3 生物质炭对苯和甲苯等温吸附过程

图 5 分析了不同初始浓度下, H700 和 Y700 两 种吸附性能较好的生物质炭, 在吸附温度 30 ℃时对 苯和甲苯的等温吸附情况.可以看出,初始浓度显著 影响生物质炭的吸附量.初始浓度越高,饱和吸附量 越大. 生物质炭对苯和甲苯平衡吸附通常采用 Langmuir^[21]、Freundlich^[22]、Sips^[23]和Toth^[24]模型进 行模拟.Langmuir模型主要认为吸附剂表面吸附点位 均匀分布,吸附过程主要为单分子层吸附;Freundlich 模型描述的为非均匀体系的吸附;Sips模型和Toth 模型为三参数模型,也多用于描述非均匀体系的吸 附.其方程式如下:

Langmuir 模型为

$$q_{\rm e} = \frac{q_{\rm m} \cdot k_{\rm L} \cdot \rho_{\rm e}}{(1 + k_{\rm L} \cdot \rho_{\rm e})},\tag{5}$$

Freundlich 模型为

$$q_{\rm e} = A \cdot \rho_{\rm e}^{\frac{1}{n}}, \qquad (6)$$

Sips 模型为



Toth 模型为

$$q_{\rm e} = q_{\rm m} b \rho_{\rm e} / \left[1 + (b \rho_{\rm e})^{t} \right]^{-t}. \tag{8}$$

式中: q_e 和 ρ_e 分别表示吸附平衡时吸附量(mg/g)和吸 附平衡时进气质量浓度(mg/m³), q_m (mg/g)表示理论 最大吸附量, k_L 表示 Langmuir 吸附能量,A和 n分别表 示亲和系数和吸附强度,s和 t均为不均匀能量参数.

为了检验以上4种模型拟合效果,采用均方根差(RSMD)进行进一步检验^[25],即

RSMD =
$$\left[1/n \sum (q_{exp} - q_p)^2 \right]^{1/2}$$
. (9)

式中:n 为实验数据个数,q_{exp}和 q_p分别表示实验测得 值和理论计算值.

等温吸附模型拟合结果见表 4.可以看出,对苯和甲苯的吸附更符合 Toth 模型,表明其吸附为一个 非均匀体系的吸附.



图 5 H700 和 Y700 生物质炭等温吸附曲线

Fig.5 Adsorption isotherms of benzene and toluene on H700 and Y700 biochars

表 4 生物质炭对苯和甲苯等温吸附拟合参数

Fab.4	Adsorption	isotherm	parameters	of	benzene	and	toluene	on	biochar

	1.16	Langmuir 模型				Freundl	ich 模型			S	ips 模型				Toth 模型				
污染物	生物 质炭	$\frac{q_{\rm m}}{({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})}$	$k_{\rm L}$	R^2	RSMD	A	n	R^2	RSMD	$q_{\rm m}$ (mg·g ⁻¹)	d	\$	R^2	RSMD	$q_{\rm m}$ (mg·g ⁻¹)	<i>b</i>	t	R^2	RSMD
丵	H700	8.638	0.007	0.931	0.415	0.474	2.307	0.835	0.592	6.493	0.012	0.467	0.988	2.056	6.450	0.006	2.967	0.964	0.240
4	Y700	14.684	0.005	0.997	0.132	0.572	2.093	0.986	0.284	17.329	0.004	1.176	0.998	0.803	18.985	0.006	0.700	0.998	0.116
田士	H700	35.434	0.001	0.961	0.415	0.053	1.129	0.951	0.573	10.031	0.006	0.509	0.987	2.057	7.766	0.004	14.409	0.984	0.345
中本	Y700	53.469	0.007	0.994	0.684	2.220	2.021	0.982	1.215	58.966	0.006	1.099	0.993	1.941	61.731	0.007	0.818	0.993	0.680

由 Toth 模型计算得出吸附性能最佳的生物质炭 Y700 对苯和甲苯的吸附量分别为 18.98 和 61.73 mg/g,这与文献报道的活性炭最大吸附量有一定差距(见表 5),但生物质炭显然可以作为一种 潜在的气体有机污染物吸附剂.

表 5 与文献报道的多孔炭材料最大吸附量比较

Tab.5 Comparison of maximum adsorption capacity of benzene and toluene on different porous carbons

多孔碳材料	吸附	最大吸附量	」) - 文献	
	温度/℃	苯	甲苯	<i><i></i></i>
硝酸改性活性炭	30	90.82	98.34	[27]
商业活性炭 (F-400)	30	151.82	166.27	[27]
颗粒活性炭 (GAC)	25	217.32	221.13	[28]
碳纳米管材料(CNTs)	25	34.46	71.27	[28]
微波改性活性炭	30	212.77	238.10	[29]
H700-生物质炭	30	6.45	7.76	本研究
Y700-生物质炭	30	18.98	61.73	本研究

生物质炭具有制备成本低廉、制备原材料广等 优点,同时可采取一些改性手段大大提升生物质炭 的吸附性能,改性后生物质炭的吸附性能甚至高于 活性炭^[26],极大拓展了生物质炭在实际工程中的应



用.其次,还为农、林废弃物如秸秆、果壳、锯末及市 政污泥等提供了一种资源化利用途径.因此,本研究 具有极大的环境效应和生态效应.

2.4 生物质炭吸附机理分析

采用粒内扩散模型拟合图 4 的动力学数据^[30], 其模型为

$$q_t = k_i t^{0.5} + C. (10)$$

式中: $k_i(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \min^{-0.5})$ 表征颗粒内扩散速率, C(mg/g)表征边界层厚度.

根据此模型, q_i 与 $t^{0.5}$ 若成线性,表示吸附过程存在颗粒内扩散.若该直线过原点,则表示该吸附速率受颗粒内扩散.若该直线过原点,则表示该吸附速率受颗粒内扩散控制. 拟合结果见图 6 和表 6. q_i 与 $t^{0.5}$ 拟合呈折线,表明颗粒内扩散不是速率主要控制步骤,吸附过程呈现出 2 个或 3 个阶段的连续过程. 低温下制得的生物质炭(400 ℃)主要为 2 个阶段,第一阶段表示苯和甲苯扩散到生物质炭表面的表面扩散过程,第二阶段为苯和甲苯进入生物质炭孔隙内部的颗粒内扩散过程,且 $k_{i1}>k_{i2}$;而高温制得的生物质炭(700 ℃)则呈现 3 个吸附阶段,第 3 个阶段为吸附与脱附的最终平衡过程,涉及在生物质炭微孔结构被打开有关.



图 6 粒内扩散模型拟合 Fig.6 Test of the intraparticle diffusion kinetic model

表 6 粒内扩散模型拟合参数

	Tab.6	Kinetic dat	a obtained	by th	ne intra	particle	diffusion	model
--	-------	-------------	------------	-------	----------	----------	-----------	-------

生物质炭 -	第一阶段			第二阶段				段	吸附质	
	k_{i1}	R_{i1}^{2}	吸附贡献率/%	k _{i2}	R_{i2}^{2}	吸附贡献率/%	k _{i3}	R_{i3}^{2}	吸附贡献率/%	吸附顶
H400	0.018	0.936	92.85	0.003	0.987	7.15	_	_	_	苯
H550	0.019	0.956	80.77	0.005	0.971	19.23	_	_	—	苯
H700	0.150	0.999	19.57	0.176	0.989	72.48	0.049	0.870	7.95	苯
Y400	0.021	0.989	91.67	0.002	0.670	8.33	_	_	—	苯
Y550	0.046	0.918	56.16	0.083	0.989	43.84	_	_	—	苯
Y700	0.072	0.873	10.38	0.264	0.980	86.14	0.058	0.991	3.48	苯
H400	0.014	0.961	94.82	0.002	0.726	5.18	_	_	—	甲苯
H550	0.024	0.989	89.01	0.009	0.759	10.99	_	_	_	甲苯
H700	0.402	0.973	34.83	0.735	0.989	59.10	0.083	0.752	6.07	甲苯
Y400	0.073	0.995	88.37	0.051	0.998	11.63	_	_	_	甲苯
Y550	0.244	0.968	21.90	0.276	0.998	75.77	0.136	0.964	2.33	甲苯
Y700	0.277	0.876	11.80	1.448	0.979	72.22	0.519	0.958	15.98	甲苯

根据粒内扩散模型拟合结果,得到不同作用过 程对吸附量的贡献率,见表 6. 显然,生物质炭对气 态苯和甲苯的吸附包含表面扩散和粒内扩散等多种 机制共同控制.其中,低温制备的生物质炭以表面扩 散吸附为主,高温制得的生物质炭则受粒内扩散作 用支配.

结合生物质炭理化特征和动力学模型分析结果 可知,生物质炭对气态苯和甲苯的表面扩散吸附主 要是基于酸性官能团(如羧基)与苯环形成电子-电 子复合物^[32],依靠含氧官能团间的C—H…O氢键作 用力^[14]将苯环束缚在生物质炭表面;而粒内扩散作 用则是因为苯或甲苯在生物质炭内部孔壁上通过范 德华力而被吸附,甚至有机污染物分子可以在介孔 中发生毛细管凝聚现象^[31].吸附机理见图 7.



Fig.7 Mechanism of VOCs adsorption on biochars

3 结 论

1) 生物质炭可用于气态 VOCs 的吸附.不同材料 制备的生物质炭,其吸附性能差异显著.生物质炭对 气态有机污染物的吸附性能低于活性炭的吸附 性能.

2)生物质炭的吸附过程与表面酸性官能团和孔隙结构有关,低温制得的生物质炭表面酸性官能团 丰富,吸附过程以表面扩散吸附为主,高温制得生物 质炭表面官能团含量较少且孔隙结构更加丰富,吸 附过程以粒内扩散控制为主.

 为提升生物质炭吸附性能的改性研究提供 了理论支撑.

参考文献

- LI Yizhou, FAN Zeyun, SHI Jianwei, et al. Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO₂ catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 241(4): 251–258.
- [2] WU Ye, WANG Renjie, ZHOU Yu, et al. On-road vehicle emission control in Beijing: Past, present, and future [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(1): 147-153.
- [3] 卜龙利,杨力,孙剑宇,等. 双组分 VOCs 的催化氧化及动力学分析[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3302-3308.
 BO Longli, YANG Li, SUN Jianyu, et al. Catalytic oxidation of two-component VOCs and kinetic analysis [J]. Environmental Science, 2014, 35(9): 3302-3308.
- [4] MODELSKI S, KOŁTUNIEWICZ A, WITEK-KROWIAK A. Kinetics of VOC absorption using capillary membrane contactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(3): 1016–1023.
- [5] DETCHANAMURTHY S, GOSTOMSKI P A. Biofiltration for treating VOCs: An overview [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2012, 11(3): 231-241.
- [6] CHOU M S, CHIOU J H. Modeling effects of moisture on adsorption capacity of activated carbon for VOCs [J]. Journal of Environmental Engineering, 2015, 123: 437-443.
- [7] 席劲瑛,武俊良,胡洪营,等. 工业 VOCs 气体处理技术应用状况 调查分析[J]. 中国环境科学, 2013, 32(11): 1955-1960.
 XI Jinying, WU Junliang, HU Hongying, et al. Application status of industrial VOCs gas treatment techniques [J]. China Environmental Science, 2013, 32(11): 1955-1960.
- [8] LUO Lei, XU Chang, CHEN Zien, et al. Properties of biomass-

derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types [J]. Bioresource Technology, 2015, 192: 83-89.

[9] 陈宝梁,周丹丹,朱利中,等. 生物碳质吸附剂对水中有机污染物 的吸附作用及机理[J]. 中国科学 B 辑:化学, 2008, 38(6): 530 -537.

CHEN Baoliang, ZHOU Dandan, ZHU lizhong, et al. Adsorption and interaction mechanisms of organic contaminants in wastewater with biological carbon [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 38(6): 530-537.

- [10]何秋香,陈祖亮. 柚子皮制备生物炭吸附苯酚的特性和动力学
 [J]. 环境工程学报, 2014(9): 3853-3859.
 HE Qiuxiang, CHEN Zuliang. Characterization and kinetics of biochar prepared from pomelo peel for adsorption of phenol [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014(9): 3853-3859.
- [11] BOEHM H P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment [J]. Carbon, 2002, 40(2): 145-149.
- [12] CHEN Baoliang, ZHOU Dandan, ZHU Lizhong. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42 (14): 5137 – 5143.
- [13] MARCO K, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [14] ISOGAI A, TSUMUKI T, MUROHASHI S, et al. (8-Benzoyl-2,7diethoxynaphthalen-1-yl) (phenyl) methanone [J]. Acta Crystallographica Section E, 2013, 69(Pt1): o71.
- [15]简敏菲,高凯芳,余厚平,等.不同温度生物炭酸化前后的表面特性及镉溶液吸附能力比较[J].生态环境学报,2015,24(8): 1375-1380.

JIAN Minfei, GAO Kaifang, YU Houping, et al. Comparison of surface characteristics and cadmium solution adsorption capacity of un-acidified or acidified bio-chars prepared from rice straw under different temperature [J]. Ecology and Environmet, 2015, 24(8): 1375–1380.

- [16] WANG Gang, DOU Baojuan, ZHANG Zhongshen, et al. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 30: 65–73.
- [17] DRAGAN E S, APOPEI D F. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178(1): 252-263.
- [18] ARSHADI M, FARAJI A R, AMIRI M J. Modification of aluminumsilicate nanoparticles by melamine-based dendrimer L-cysteine methyl esters for adsorptive characteristic of Hg(II) ions from the synthetic and Persian Gulf water [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 266: 345–355.
- [19] JUANG R S, CHEN M L. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(3): 813–820.

- [20] MAKSIN D D, NASTASOVIĆA B, SURUČIĆ L T, et al. Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209/210 (4): 99-110.
- [21] SONG Xiaolan, ZHANG Ying, YAN Chengyin, et al. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 389(1): 213-219.
- [22] PERUCHI L M, FOSTIER A H, RATH S. Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms [J]. Chemosphere, 2015, 119: 310-317.
- [23] EROL A, NUMAN H. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth [J]. Chemosphere, 2004, 57(8): 755-762.
- [24] TÓTH J. Uniform interpretation of gas/solid adsorption [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 55(1): 1-239.
- [25] NASRI N S, HAMZA U D, ISMAIL S N, et al. Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 71(10): 148-157.
- [26]陈健康.紫外辐射改性碳材料对水中重金属的吸附研究[D].重 庆:重庆大学,2014.
 CHEN Jiankang. The study of adsorption heavy metals from aqueous solution using ultraviolet radiation modified carbon materials [D].
 Chongqing:Chongqing University, 2014.
- [27] WIBOWO N, SETYADHI L, WIBOWO D, et al. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/ 2): 237-242.
- [28] SU F, LU C, HU S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 353 (1): 83-91.
- [29] MOHAMMED J, NASRI N S, ZAINI M A A, et al. Optimization of microwave irradiated-coconut shell activated carbon using response surface methodology for adsorption of benzene and toluene [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 57(17): 1-17.
- [30] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153(1/2/3): 1–8.
- [31]近藤精一,石川达雄,安部郁夫.吸附科学[M].北京:化学工业 出版社,2006:57-105.
 KONDO S, ISHIKAWA T, ABE I. Science of adsorption [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:57-105.
- [32] YU Yang, WEI Zhongbo, ZHANG Xiaolong, et al. Biochar from Alternanthera philoxeroides could remove Pb(II) efficiently [J]. Bioresource Technology, 2014, 171(1): 227-232.