

功能材料

活化蟹壳生物质炭的制备及其在 VOCs 吸附中的应用

陈蓉^a, 彭枢璇^b, 张海龙^{*b,c}(浙江海洋大学 a.船舶与海运学院, b.石油化工与环境学院,
c.港口油气储运技术国家地方联合工程实验室, 浙江 舟山 316022)

摘要:针对大气中由挥发性有机化合物不可控释放引起的环境和健康问题, 开发新的吸附技术和材料是重要的解决途径之一。通过热处理廉价、无毒、可再生的蟹壳废弃物, 并通过 KOH 活化制备了可对 VOCs 高效吸附的蟹壳生物质炭。以炭壳为原料制备了碳化蟹壳(CS)和蟹壳活性炭(CSK), 并采用 SEM、BET、FT-IR、XRD 对其进行了表征, 系统考察了温度对 VOCs(二甲苯和正己烷)的影响, 分析结果表明, 制备的蟹壳生物质炭是一种具有介孔结构的材料, 其比表面积高达 2 098.15 m²/g, 平均孔径约为 1.98 nm, 孔体积为 1.16 cm³/g。最后, 对制备的 CSK-800 进行了动态吸附实验, 得到的二甲苯和正己烷的总吸附量分别为 557.98、585.19 mg/g。吸附动力学研究结果表明, 其吸附过程与准一级和 Bangham 模型拟合结果高度吻合, 较好地诠释了蟹壳活性炭对 VOCs 吸附主要是以物理吸附为主的孔道扩散。

关键词:蟹壳生物质炭; 热解; 活化剂; 挥发性有机物; 吸附行为

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)05-0030-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0042

Preparation and Application of Activated Crab Shell Biochar in VOCs Adsorption CHEN Rong^a, PENG Shu-xuan^b, ZHANG Hai-long^{*b,c} (a.School of Naval Architecture and Maritime, b.School of Petrochemical Engineering and Environment, c.National-Local Joint Engineering Laboratory of Harbor Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

Abstract: Address the environmental and health concerns arising from uncontrolled volatile organic compound (VOC) emissions into the atmosphere necessitates the development of novel adsorption technologies and materials. In this study, we have successfully produced high-efficiency biochar derived from crab shell (CS) through a process involving heat treatment of inexpensive, non-toxic, and renewable crab shell waste, followed by KOH activation. Carbonized CS and crab shell activated carbon (CSK) were meticulously prepared from the crab shell and subsequently characterized using by SEM, BET, FT-IR, XRD, and TEM techniques. A comprehensive investigation was conducted to evaluate the impact of temperature on the adsorption of VOCs (specifically xylene and n-hexane). The analysis results indicated that the produced crab shell biochar exhibited a mesoporous structure with exceptional properties, including a specific surface area of 2 098.15 m²/g, an average pore size of 1.98 nm, and a pore volume of 1.16 cm³/g. Furthermore, dynamic adsorption experiments were conducted on CSK-800, demonstrating impressive total adsorption capacities of 557.98 mg/g and 585.19 mg/g for xylene and n-hexane, respectively. Additionally, the adsorption kinetics analysis indicated that the adsorption process was highly consistent with both the quasi-first-order and Bangham model fitting results, emphasizing the role of physical adsorption and pore diffusion in VOCs adsorption by CS biochars.

Key words: crab shell biochar; pyrolysis; activator; volatile organic compounds; adsorption behavior

挥发性有机化合物(VOCs)是大气环境排放的主要污染源, 不仅引起大气光化学雾霾, 而且还破坏臭氧层, 导致温室效应^[1]。因此, 会对农业

生产产生深远的影响, 同时也严重危害人们的健康^[2]。二甲苯和正己烷通常是研究的焦点, 在实验室或产品开发活动中经常被使用, 受到高度重

收稿日期: 2024-01-16; 网络首发日期: 2024-02-20

基金项目: 浙江省石油化学环境污染控制重点实验室开放研究课题项目(2021Z02); SK 绿色石化油品码头排放油气回收与处理关键技术与工程示范项目(21026003717)。

作者简介: 陈蓉(1999-), 女, 江苏南通人, 硕士生, 主要研究方向为气体吸附。

通讯作者: 张海龙, E-mail: zhanghailong@zjou.edu.cn。

引用本文: 陈蓉, 彭枢璇, 张海龙. 活化蟹壳生物质炭的制备及其在 VOCs 吸附中的应用[J]. 化学试剂, 2024, 46(5): 30-38。

视,不仅因为其是典型的挥发性有机化合物,而且还因为其被广泛作为油漆稀释剂和涂料的有机溶剂频繁使用^[3,4]。二甲苯作为 BTEX (Benzene, Ethylbenzene, Toluene, Xylene) 的成员之一,在工业过程中作为原料被广泛应用^[5]。在工业生产过程中,二甲苯作为废气泄露排入大气中,会导致光化学污染,危害生态环境^[6]。同时,二甲苯的污染往往会给人体带来严重的、不可逆的危害。研究表明二甲苯会刺激皮肤和粘膜,长期暴露于低浓度环境下可导致肝脏、神经系统和血液系统的慢性损伤^[7]。此外,石油及其制品在运输、储存和利用过程中,会释放出大量正己烷,具有高度的神经毒性,在体内代谢形成 2,5-己二酮等氧化产物,对人体造成多重神经病变^[8]。

常见的 VOCs 处理方法有吸收法^[9]、吸附法^[10]、膜分离法^[11]、燃烧法^[12]等。其中,低能耗、低成本、易操作、环保、无二次污染的吸附技术已广泛应用于 VOCs 去除^[13]。吸附剂的选择对吸附法的应用有着关键的作用,生物质是一种丰富、可持续的材料,具有天然的分层多孔结构,被认为是吸附 VOCs 的优质碳源^[14]。生物质炭材料的来源比较丰富且制备条件也较温和,大部分来自工业和农产品废弃物,例如,秸秆^[15]、柚子皮^[16]、虾壳^[17]、海藻^[18]等生物质材料可以经过热解或碳化处理而制成碳材料。这样既可以减少农业和海洋废弃物的污染,同时又可以提升资源化利用,将废弃物加工成用来治理大气中的 VOCs 污染。其中,蟹壳废弃物因其可回收利用、成本廉价、可再生的功能材料而引起了研究人员的极大兴趣。研究发现,蟹壳等甲壳类废弃物是一种天然的纳米结构有机/无机复合材料,富含多种蛋白质、碳酸盐和几丁质等物质^[19]。蟹壳中的碳酸盐占据一定空间,在碳酸盐被酸除去后,生物质炭的孔隙结构可以进一步增加。此外,Yang 等^[20]利用蟹壳中含氮量高的蛋白质作为前体合成掺 N 生物质炭。N 掺杂与热解过程中释放的气体相结合,使生物质炭对疏水性挥发性有机化合物具有良好的吸附能力和对甲苯的快速吸附能力^[21]。利用这种方法来制造 N 掺杂生物质炭既简单成本又低,使其成为大规模生产的最佳选择^[22]。这些特点使得蟹壳多孔碳材料的制备具有独特的优势^[23]。

本研究以蟹壳为原料,经高温碳化,旨在制备高效吸附 VOCs 生物质炭材料。本文采用不同的

活化剂(KOH、K₂CO₃ 和 H₃PO₄) 对其进行活化,选取并确定了最佳活化剂,再探究在不同活化温度(600~900 ℃)下对蟹壳生物质炭活化的影响。并采用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和比表面积及孔结构测定(BET)方法对制备的蟹壳生物质炭样品进行表征,研究了活化温度对正己烷和二甲苯吸附量的影响,并采用准一级、准二级和 Bangham 模型研究了蟹壳生物质炭的吸附动力学和吸附机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(上海秋佐科学仪器有限公司);PH-050A 型电热恒温干燥箱(上海一恒科技有限公司);FA2004 型精密电子天平(上海方瑞仪器有限公司);GC9720 型气相色谱仪(浙江福立分析有限公司);Zeiss Gemini Sigma 300 型扫描电子显微镜(德国卡尔·蔡司股份公司);Thermo Scientific Nicolet iS20 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Ultima IV 型 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司);ASAP 2460 型 BET 比表面积分析仪(美国 Micromeritics 公司)。

盐酸(HCl)、氢氧化钾(KOH)、磷酸(H₃PO₄)、碳酸钾(K₂CO₃)、正己烷、二甲苯(国药集团化学试剂有限公司);所用试剂均为分析纯;生蟹壳废料由中国浙江省舟山当地一家海鲜餐厅提供。

1.2 实验方法

1.2.1 蟹壳生物质炭的制备

先用水反复清洗蟹壳,去除表面残留的油渍和蟹肉。然后将干净的蟹壳在 2 mg/L HCl 溶液中浸泡 24 h,去除碳酸盐物质,接着用大量清水洗涤,再用去离子水冲洗数次,从而充分去除蟹壳表面的盐酸。然后将蟹壳在恒温干燥箱中以 80 ℃ 的温度充分干燥 12 h,最后将干燥的蟹壳研磨,保存在干燥箱备用。将蟹壳放入管式炉中,在 N₂ 保护下,升温速度为 10 ℃/min,温度由室温升至 700 ℃,碳化 2 h 后随炉冷却至室温,得到蟹壳生物质炭,命名为 CS。

1.2.2 蟹壳生物质炭的活化

将碳化后的 CS 和不同活化剂(KOH、K₂CO₃ 和 H₃PO₄) 分别进行均匀混合,两者质量比 1:2.5 进行研磨,比例是基于之前的研究^[24]。然后在氮气的保护下,温度从室温上升,以速率 10 ℃/min 加热至 800 ℃,冷却至室温,再用去离子水洗至中

性,在 80 ℃ 恒温干燥箱中干燥 12 h,即得蟹壳活性炭样品,分别标记为 CSK-800、CSC-800 和 CSP-800。确定最佳活化试剂后,CS 样品在不同的活化温度(600、700、800、900 ℃)下用 KOH 活化,升温速率为 10 ℃/min,活化时间为 60 min,按上述方法对产物进行洗涤和干燥,所得样品分别命名为 CSK-600、CSK-700、CSK-800 和 CSK-900。

1.2.3 动态吸附实验

动态吸附实验装置如图 1 所示。测量前,将制备好的蟹壳生物质炭样品置于 150 ℃ 干燥箱中烘干、脱气 5 h。每次实验取 0.2 g 待测样品放入吸附柱中。每隔 10 min 测量 1 次。氮气通过三通阀分成两流,其中一流氮气进入含 VOCs(二甲苯或正己烷)的起泡器,生成含 VOCs 的流。在没有装去离子水的起泡器中引入第二流氮气,稀释 VOCs 气流,得到一定浓度和流量的 VOCs 废气。

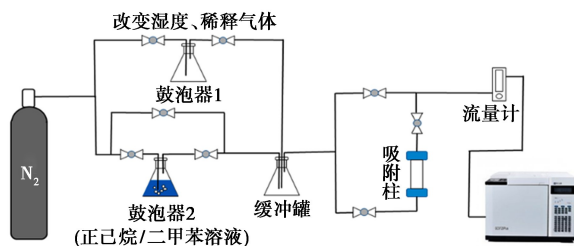


图 1 吸附实验装置

Fig.1 Diagram of adsorption experimental facility

用气相色谱法测定出口 VOCs 浓度。气体流量由质量流量计控制,总流量保持在 500 mL/min。当出口浓度与进口浓度相同时,认为达到了吸附平衡。在动态吸附实验中,通过测量吸附突破曲线可以反映 VOCs 与吸附剂之间的吸附和解吸过程。吸附突破曲线实际上是一定时间内进入吸附剂后从吸附剂中解吸 VOCs 的比例与时间关系曲线。该曲线可以反映吸附剂对 VOCs 的吸附容量、吸附速率等,从而获得吸附剂性能和优化信息。

各个时刻的 VOCs 吸附量 Q_m 通过公式(1)得出^[25]:

$$Q_m = [(FC_{in})/m] \int_0^t (1 - C_{out}/C_{in}) dt \quad (1)$$

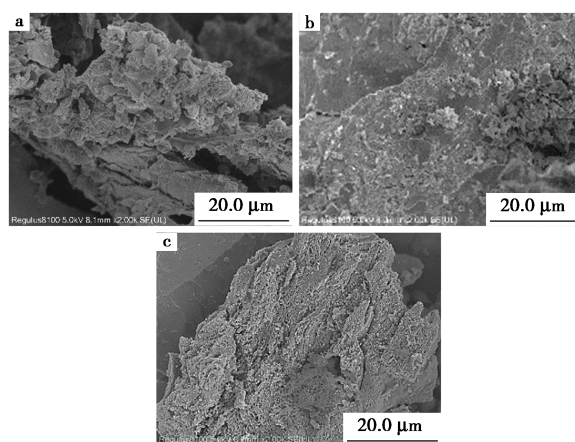
其中: Q_m 为动态吸附量,mg/g; F 为气体流速, m^3/min ; m 为蟹壳生物质炭的质量,g; C_{in} 和 C_{out} 为进口气体浓度和出口气体浓度,mg/ m^3 ; t 为吸附时间,min。

2 结果与讨论

2.1 活化剂的选择

为了研究不同活化剂(KOH、 K_2CO_3 和

H_3PO_4) 对炭化后蟹壳活化的差异,通过 SEM 和 BET 对制备的样品进行了表征,图 2 为不同活化剂在 20 μm 的微观结构图。图 2a 为经过 K_2CO_3 活化后的蟹壳微观结构, K_2CO_3 活化的 CS 呈现出多孔网络结构,经 K_2CO_3 活化后的纳米特征并未显得致密。图 2b 为经过 H_3PO_4 活化后蟹壳的微观结构,可以观察到 H_3PO_4 活化后的 CS 孔隙结构表面相对平坦,孔隙结构较少。图 2c 为经过 KOH 活化后蟹壳的微观结构,这可能是由于碳原子与 KOH 发生反应,被 KOH 活化后的蟹壳呈现多层次多孔结构。BET 的吸附等温线如图 3 所示,CSK-800 和 CSC-800 呈现 I 型吸附等温线,表



a.CSC-800;b.CSP-800;c.CSK-800

图 2 不同活化剂活化样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of samples activated with different activators

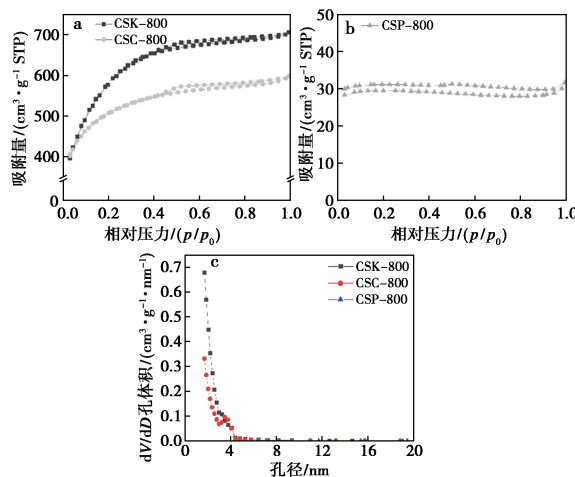


图 3 CSK-800、CSC-800(a) 和 CSP-800(b) 氮气等温吸附曲线及孔径分布图(c)

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherm of CSK-800, CSC-800(a) and CSP-800(b) and pore size distributions (c)

现出微孔特征和一些介孔结构。经过 KOH 和 K_2CO_3 活化后的生物质炭都有一个较尖的峰,表明活化后的生物质炭孔径分布相对较窄,孔径分布在 2~4.5 nm 之间,相对均一。

在 KOH 活化下,KOH 在高温下与碳发生反应,从而在蟹壳生物质炭表面产生纳米级的孔,部分剧烈反应产生局部微孔结构,进而增加了比表面积,活化过程中,未形成的孔隙结构通过不断演化进一步发育,已形成的孔隙不断强化,在演化过程中形成新的孔隙,并丰富了孔隙结构^[26]。此外,在高温下对 CS 进行刺激以产生更多孔隙或增加现有孔隙的大小。这些孔隙可以为分子的吸附提供通道,影响/提高吸附速率。在 K_2CO_3 活化蟹壳生物质炭时,会出现两种反应,其一,C 将 K_2CO_3 还原为 K 和 CO 原子,其二, K_2CO_3 自身分解成 K_2O 和 CO_2 ,从而形成额外的孔隙。另外,当活化温度达到 800 °C 时,也就是达到了 K 的沸点,K 扩散到碳层中,导致活性炭中形成额外的孔隙^[27]。

而 CSP-800 等温线弯向 P/P_0 轴,其后曲线呈水平或近水平状,这可能由于 H_3PO_4 活化过程中,伴随着水解、脱水和缩合反应,键发生裂解。磷酸可能与碳化后的蟹壳生物聚合物发生了交联反应^[28]。有机碳与磷酸之间的反应可以形成磷酸盐/聚磷酸盐桥。 H_3PO_4 本身也可以作为孔隙形成的模板。但是衍生的磷衍生物在洗涤过程中不易去除,导致衍生产品中磷含量较高。衍生的二磷酸硅可能导致孔隙堵塞^[29]。表 1 列出了未活化的 CS 和活化后 CS 的结构参数,平均孔径(ϕ)大小为 CSK-800 (1.98 nm) < CSC-800 (2.22 nm) < CSP-800 (2.23 nm),由此看出,经过 KOH 活化后的蟹壳生物质炭以微孔为主, K_2CO_3 和 H_3PO_4 活化后的蟹壳生物质炭则以介孔为主。未活化的生物质炭的比表面积(S_{BET})和孔体积(V_t)均很小,分别为 1.37 m^2/g 和 0.01 cm^3/g ,经过活化后 S_{BET} 和 V_t 大大增加,其中,CSK-800 的 S_{BET} 和 V_t 最大,分别为 2 098.15 m^2/g 和 1.16 cm^3/g ,平均孔径(1.98 nm)最小。从表 1 可以看出,经过 KOH 活化后的蟹壳,纳米级别的孔数量增多,因此,KOH 是最好的蟹壳活化剂,这可能是蟹壳中存在的碳酸盐占据一定空间。经过盐酸的浸泡,将蟹壳表面的碳酸类盐去除,可以进一步扩大生物质炭的孔洞结构。为蟹壳制备多孔碳材料提供了独特的优势^[30]。再通过高温下 KOH 的活化,

钾化合物(KOH、 K_2O 和 K_2CO_3)与碳反应,形成微孔,进而提高蟹壳生物质炭的比表面积和孔隙率,从而改善并增进对正己烷和二甲苯的吸附效果^[31]。

表 1 蟹壳生物质炭的孔隙参数

Tab.1 Pore parameters of crab shell biochar

Samples	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	ϕ/nm
CS	1.37	0.01	27.34
CSK-600	884.65	0.47	2.16
CSK-700	1 736.56	0.94	2.16
CSK-800	2 098.15	1.16	1.98
CSK-900	2 097.21	1.04	2.21
CSC-800	1 662.03	0.92	2.22
CSP-800	87.56	0.05	2.23

2.2 活化温度的影响

2.2.1 蟹壳生物质炭的结构特征

由表 1 可以看出,随着活化温度的不断增加, S_{BET} 和 V_t 先增加后减小,其中 CSK-800 的 S_{BET} 和 V_t 最大,当活化温度 800 °C 时,促进了孔结构的生成,从而制备出的生物质炭材料比表面积大,孔隙结构丰富,当活化温度较低时,不利于孔的形成,反之,活化温度过高,不仅造成能源浪费,而且会导致孔的坍塌。图 4 分别为不同活化温度下蟹壳生物质炭的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图。不同温度下热解活化样品的氮气吸脱附曲线都是典型的 I 等温线,属于介孔材料,由图可以看出,所有 KOH 活化后的样品均具有一个较尖锐的峰,表明经不同活化温度活化后 CS 生物质炭的孔径分布相对均一。

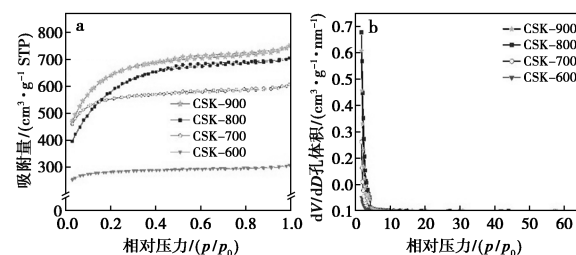


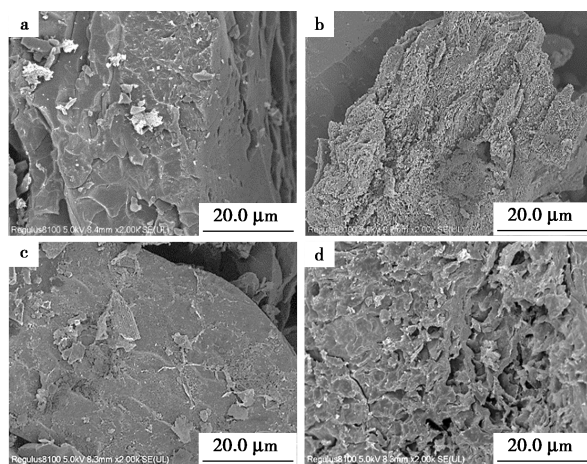
图 4 CSK-600,CSK-700,CSK-800 和 CSK-900 的氮气等温吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distributions (b) of CSK-600,CSK-700, CSK-800 and CSK-900

2.2.2 蟹壳生物质炭的表面形貌特性

图 5a~5d 分别为当活化温度为 600、700、800 和 900 °C 的蟹壳在 20 μm 尺度下的微观结构,从图可以看出,经 KOH 不同活化温度后的生物质炭

也均具有介孔结构。随着温度的升高,颗粒状孔隙结构细化,形成大量均匀的微孔,但温度过高可能导致孔隙坍塌^[32]。因而,随着炭化温度的升高,介孔体积逐渐增大。这可能是由于在炭化过程中,焦炭结构中演化出挥发物,导致原始孔隙膨胀或微孔的结合所致^[33]。然而,当炭化温度提高到 900 ℃ 时,两种表面性能都略有下降,这可能是由于碳结构的收缩,导致孔隙率和 BET 表面积减少。此外,K 的沸点为 762 ℃,与 800 ℃ 的活化温度相比较低,使得 K 的蒸汽在活化过程中扩散到原料的碳骨架中,从而促进孔隙结构的形成,制备出比表面积大、孔隙结构丰富的生物质炭材料。



a. CSK-600; b. CSK-700; c. CSK-800; d. CSK-900

图 5 不同活化温度活化样品的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of activated samples at different activation temperatures

2.2.3 蟹壳生物质炭的物相表征

图 6a 为 CS 生物质炭和不同活化温度后的样品 XRD 图,分析了相结构随热解温度的变化,CS 试样经过盐酸浸泡处理后,碳酸盐相关的峰明显消失,在 $2\theta = 25^\circ$ 附近有 1 个较宽的非晶宽峰,表明蟹壳生物质炭为定形碳, $2\theta = 43.41^\circ$ 处为宽弱峰,进一步表明非晶态峰的存在。由于存在蟹壳活性炭,不同活化温度下的样品表现出与 CS 类似,均为无定形碳。随着活化温度的升高,衍射峰的强度减弱,宽度增大,表明活化后的碳材料具有非晶性质,晶粒尺寸小^[34]。这种小的增益尺寸可能意味着类石墨晶体的吸附性能变得更强^[35,36]。

2.2.4 蟹壳生物质炭的表面官能团分析

图 6b 为 CS 和不同活化温度样品表面 FT-IR 分析结果。所有样品 FT-IR 光谱在 $3\,125 \sim 3\,625\text{ cm}^{-1}$ 的羧基、羟基、酚基和水的 O—H 拉伸处表现为宽带峰。光谱在 $2\,830\text{ cm}^{-1}$ 处的条带显示为不

对称和对称的烷基—CH 拉伸峰。 $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰归因于芳香环或 C=C 的拉伸振动,这表明含羰基基团的形成和前体的芳构化。由于 C—C 单键骨架振动或者糖苷环的 C—O 拉伸模式,形成了 $1\,107\text{ cm}^{-1}$ 处的吸附带。另外, $1\,439$ 、 862 cm^{-1} 处的吸附带为一种碳酸盐类矿物的特征峰,但只存在原始样品中,热解后该峰消失,表明热处理后,碳酸盐类矿物被分解移除样品中。活化后,由于 O—H 弯曲,在 CSK-600 ~ CSK-900 样品谱图中, 650 cm^{-1} 处出现了吸附峰。但是随着温度的升高,在 $3\,200 \sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 和 650 cm^{-1} 处的 O—H 基团峰强度都出现了减弱,而羧基和烷基的强度升高,这些变化可能意味着相应的 VOCs 吸附效果会增强。生物质炭表面官能团的类型决定了其吸附性能^[37]。活化后, $2\,830\text{ cm}^{-1}$ 处峰强度增大,有利于二甲苯和正己烷的吸附。综上所述,热解活化后的蟹壳生物质炭表面存在的 —COOH 和 C=C 与烷基(—CH) 等官能团可以作为潜在的吸附位点,从而提高了对正己烷和二甲苯的吸附性能。所得到的红外光谱峰与文献报道的一致^[37-39]。

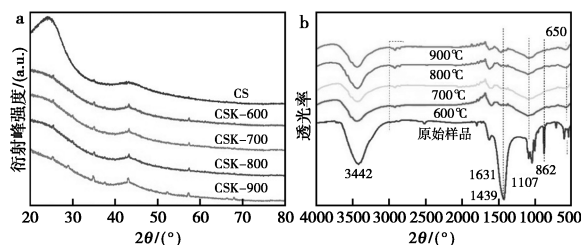


图 6 不同活化温度下活化样品的 XRD 图(a) 和 FT-IR 图(b)

Fig.6 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of activated samples at different activation temperatures

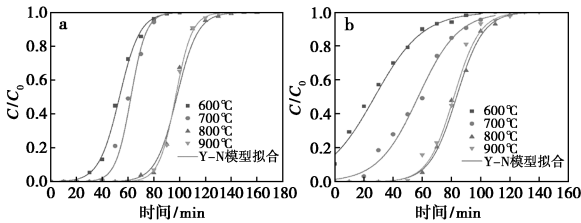
2.3 吸附等温线研究

Yoon-Nelson 模型^[40] (Y-N 模型),作为一种半经验模型,通常用于单一气体体系,其主要用途在于描述进口和出口浓度之间的关系,以获取有关穿透时间、吸附速率等参数的信息。在对蟹壳生物质炭进行动态吸附过程的定量和定性分析时,可以采用 Y-N 模型对蟹壳生物质炭的吸附穿透曲线进行拟合。Y-N 模型具体表达式如公式(2)所示:

$$t = \tau + (1/k') \ln [C_{\text{out}} / (C_{\text{in}} - C_{\text{out}})] \quad (2)$$

其中: t 为吸附时间, min; C_{in} 和 C_{out} 为气体进口浓度和出口浓度, mg/L; τ 为出口 VOCs 浓度达到进口浓度 50% 的时间, min; k' 为吸附速率常数, min^{-1} 。

在固定的操作条件下:正己烷和二甲苯的初始浓度分别为 1.924 和 2.37 mg/L,总流量为 500 mL/min,吸附温度为 25 ℃,得到了二甲苯和正己烷的突破曲线。 R^2 反映了曲线的拟合度,其值越大说明拟合情况越好。从图 7 中可以看出 Y-N 模型能很好地模拟实验结果,拟合出来的曲线与实验数据基本重合,拟合度 R^2 均大于 0.99。4 种生物质炭的吸附速率常数分别为 0.125 26、0.135 90、0.178 46、0.178 42 min^{-1} ,呈先增大后减小趋势,这与比表面积的大小顺序一致性相吻合,这是因为蟹壳生物质炭的比表面积越大,越能为正己烷提供更多的吸附位点,使得生物质炭与正己烷的接触概率变大,导致吸附速率增大。



散点表示实验数据,实线代表 Y-N 模型拟合曲线

图 7 CSK-600,CSK-700,CSK-800,CSK-900 对正己烷 I (a)和二甲苯 II (b)吸附的穿透曲线以及 Y-N 模型拟合

Fig.7 Adsorption breakthrough curves of n-hexane I (a) and xylene II (b) on samples-CSK-600, CSK-700, CSK-800, CSK-900

表 2 正己烷吸附情况下 CSK-600,CSK-700,CSK-800,CSK-900 的 Y-N 模型拟合参数

Tab.2 Y-N model fitting parameters for adsorption of n-hexane by CSK-600, CSK-700, CSK-800, CSK-900

Biochar	k'/min^{-1}	τ/min	R^2
CSK-600	0.125 26	52.7	0.997 44
CSK-700	0.135 90	60.6	0.998 04
CSK-800	0.178 46	96.4	0.998 88
CSK-900	0.178 42	96.7	0.999 60

表 3 正己烷吸附情况下 CSK-600,CSK-700,CSK-800,CSK-900 的动态吸附参数

Tab.3 Dynamic adsorption parameter of n-hexane by CSK-600, CSK-700, CSK-800, CSK-900

Biochar	穿透时间/ min	饱和时间/ min	饱和吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
CSK-600	29.2	76.2	303.78
CSK-700	39.0	82.3	349.80
CSK-800	80.2	113.2	557.98
CSK-900	79.9	112.9	556.47

在相同的初始浓度下,生物质炭的吸附穿透

时间、吸附饱和时间都随着活化温度的增加先增大后减小,当活化温度为 800 ℃时,穿透时间和吸附饱和时间最大,分别为 80.2、113.2 min,因为在这种情况下合成生物质炭的比表面积最大,拥有更多的空间,能提供更多的吸附活性位点,可容纳更多的正己烷,所以穿透时间和吸附饱和时间都会相应的变长。饱和吸附量如表 3 所示,4 种生物质炭对正己烷的吸附能力从大到小依次为:CSK-800、CSK-900、CSK-700、CSK-600,其中 CSK-800 的吸附量最大,为 557.98 mg/g ,这正好对应最大的比表面积,因为大的比表面积会为吸附提供更多的空间和吸附位点,从而提高生物质炭吸附正己烷的能力。生物质炭吸附二甲苯与吸附正己烷相似,4 种生物质炭的吸附速率常数随着活化温度的增加先增大而后减小,穿透时间、吸附饱和时间、饱和吸附量随着活化温度的增加先增大后减小,这与正己烷的吸附相类似,对应于生物质炭的比表面积最大值时,CSK-800 吸附二甲苯的效果则最好,能达到 585.19 mg/g (表 5)。

表 4 二甲苯吸附情况下 CSK-600,CSK-700,CSK-800,CSK-900 的 Y-N 模型拟合参数

Tab.4 Y-N model fitting parameters for adsorption of xylene by CSK-600, CSK-700, CSK-800, CSK-900

样品	k'/min^{-1}	τ/min	R^2
CSK-600	0.061 38	25.8	0.991 39
CSK-700	0.068 70	56.5	0.991 24
CSK-800	0.107 86	82.4	0.997 28
CSK-900	0.117 62	80.0	0.995 06

表 5 二甲苯吸附情况下 CSK-600,CSK-700,CSK-800,CSK-900 的动态吸附参数

Tab.5 Dynamic adsorption parameter of xylene by CSK-600, CSK-700, CSK-800, CSK-900

样品	穿透时间/ min	饱和时间/ min	饱和吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
CSK-600	0	73.8	203.81
CSK-700	13.6	99.3	400.82
CSK-800	55.1	109.7	585.19
CSK-900	54.9	105.0	568.19

2.4 蟹壳生物质炭的吸附动力学

用来模拟固体吸附气体机理的模型通常有准一阶模型、准二阶模型和 Bangham 模型^[41]。准一阶模型描述材料在吸附气体过程中主要是物理吸附,表达式如下^[42]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

其中: q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; q_e 为饱和吸附量, mg/g ; k_1 为准一阶吸附速率常数, min^{-1} 。

准二阶模型描述吸附材料在吸附气体过程中既包含物理吸附又包含化学吸附,表达式如下^[43]:

$$q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

其中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为饱和吸附量,mg/g; k_2 为准一阶吸附速率常数, min^{-1} 。

Bangham 模型主要描述气体分子在孔道中扩散的过程,表达式如下^[44]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt^z}) \quad (5)$$

其中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为饱和吸附量,mg/g; k 为 Bangham 模型吸附速率常数, min^{-z} ; z 为吸附常数。

蟹壳生物质炭的动力学拟合如图 8 所示,动力学拟合参数见表 6。拟合结果表明,在生物质炭吸附正己烷的动力学模型中,准一阶模型拟合相关系数 R_1^2 、准二阶模型拟合相关系数 R_2^2 、Bangham 模型的拟合相关系数 R_B^2 分别为 0.978 49、0.966 41、0.993 71。Bangham 模型和准一阶模型拟合出来的结果与实验数据更吻合,在生物质炭吸附二甲苯的动力学模型中,也是 Bangham 模型和准一阶模型拟合出来的结果与实验数据更吻合,这表明生物质炭吸附 VOCs 的过程更符合 Bangham 模型,生物质炭对 VOCs 的吸附原理更符合以物理吸附为主的孔道扩散。

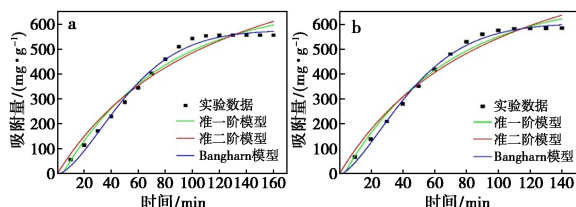


图 8 正己烷 I (a) 和二甲苯 II (b) 在 CSK-800 上的动力学拟合图

Fig.8 Kinetic fitting of n-hexane (a) and xylene (b) adsorption on CSK-800

表 6 CSK-800 吸附正己烷和二甲苯的动力学拟合参数

Tab.6 Kinetic fitting parameters of n-hexane and xylene adsorption on CSK-800

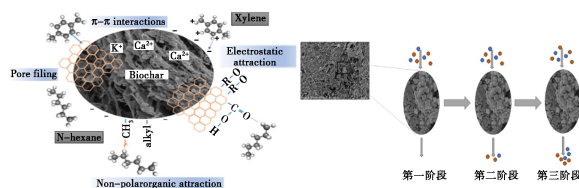
动力学模型	参数	正己烷	二甲苯
准一阶模型	R_1^2	0.978 49	0.984 19
	K_1	0.013 55	0.015 67
准二阶模型	R_2^2	0.966 41	0.973 44
	K_2	0.000 07	0.000 08
Bangham 模型	R_B^2	0.993 71	0.996 32
	K_B	0.001 53	0.002 56
	z	1.585 25	1.510 62

2.5 吸附机理

一般来说,在动态模式下,有许多变量可能会影响吸附容量,例如,VOC 的特性、进气速度、被

吸附物类型和吸附温度在测量突破能力时非常重要。此外,通过考察所制备样品对目标 VOCs 分子的吸附能力,考察其吸附效率。实验测得的吸附数据被 Y-N 模型较好的拟合。在相同的初始浓度下,生物质炭的吸附穿透时间、吸附饱和时间都随着活化温度的增加先增大后减小。当活化温度为 800 ℃ 时,穿透时间和吸附饱和时间最大。吸附实验数据表明,所制备生物质炭的比表面积越大,为正己烷分子或/和二甲苯提供的吸附位点越多,生物质炭与正己烷分子的接触概率越大,从而导致吸附速率的提高。此时,对正己烷和二甲苯的最大吸附量分别为 557.98 和 585.19 mg/g。经过 KOH 活化后,CS 生物质炭对二甲苯和正己烷的吸附机理可能涉及物质扩散(包括孔填充)、分子间力相互作用和表面活性位点形成等一系列物理过程(图 9a);同时,经 KOH 活化后,CS 生物质炭表面可能出现羧基(—COOH)、烷基(—CH)、苯基等官能团,烷基对正己烷、二甲苯产生了吸引力-非极性有机吸引和范德华力等物理作用力,另外羧基可与非极性分子正己烷形成氢键,表面上的苯基可与二甲苯形成 π - π 共轭效应的远程吸引或 π - π 堆叠;此外,蟹壳本身含有大量的蛋白质可作为前驱体生成掺 N 生物质炭^[20],生物炭对疏水性挥发性有机化合物(如正己烷和二甲苯)也具有较好的吸附能力。诸如这些吸附诱导作用增强了活性炭对正己烷、二甲苯吸附能力。通过对蟹壳(CS)生物质炭的吸附动力学分析亦表明,生物炭对 VOCs 的吸附原理符合以物理吸附为主的孔道扩散。

如图 9b 所示,蟹壳生物炭对 VOCs 的吸附可分为三个阶段^[45]。第一阶段,即表面扩散阶段,主要受吸附剂表面的物理性质的影响,如丰富的空隙结构、超高的比表面积和各种对疏水 VOCs 分子吸引或诱导吸附等作用。第二阶段,即快速吸附阶段,CS 生物炭对 VOCs 的吸附不受颗粒内扩散的限制。也就是说,CS 生物炭的多孔结构有利于物质在 VOCs 吸附过程中的扩散。最后进入



a. 吸附作用; b. 吸附阶段

图 9 正己烷 I 和二甲苯 II 在 CSK-800 上的吸附机理

Fig.9 Adsorption process of VOCs on crab shell biochar

缓慢吸附阶段,吸附效果开始减弱消失,然后吸附缓慢达到饱和。总的来说,活化后的 CS 生物质炭表现出更高的吸附能力,这主要归因于其表面结构的变化、孔隙结构和官能团的富集。这些特性使其成为处理挥发性有机化合物的有效吸附剂。吸附机理的详细研究需要进一步的实验和分析。

3 结论

本文以 CS 废弃物为原料采用碳化和活化法制备了具有高比表面积和丰富孔隙结构的生物质炭,由于对 VOCs 表现出高效的吸附效率,可作为去除大气中挥发性有机化合物吸附剂的最佳选择,因而具有广阔的应用前景。

表面研究结果表明,具有介孔结构的 KOH 改性 CS 生物质炭具有较高的 VOCs 吸附量(正己烷:557.98 mg/g;二甲苯:585.19 mg/g),这是由于其具有较高的比表面积($2\,098.15\text{ m}^2/\text{g}$)、优异的孔体积($1.16\text{ m}^3/\text{g}$)和平均孔径(1.98 nm);同时表面富集的化学官能团,如烷基($-\text{CH}$)、羧基($-\text{COOH}$)和 $\text{C}=\text{C}$ 等对疏水性 VOCs 分子良好的吸附能力,并通过范德华分子间引力等物理作用,包括 $\pi-\pi$ 共轭效应的吸引和氢键的形成等。

吸附实验表明,吸附剂类型和活化温度对蟹壳生物质炭吸附 VOCs 的效能有较大影响,通过对 3 种活化剂的对比实验得出了 KOH 为最佳活化剂并确立了最佳活化温度;等温吸附实验数据与 Y-N 等温吸附拟合模型吻合较好。吸附动力学研究结果表明,所制备的 CS 生物质炭的实际吸附过程是以物理吸附为主的孔扩散吸附。

因此,本文由蟹壳生物质所制备的纳米多孔 CSK-800 是一种很有潜力且具有广阔应用空间的去除 VOCs 的吸附剂。通过对这些新型海洋生物质材料的研发,为制备新一代具有丰富微孔结构、高比表面积和高吸附效能的吸附剂提供一个新的途径;为设计性能优异和高性价比的吸附剂,以应对环境污染日益严峻的挑战提供一种新的思路。

参考文献:

[1] 李文华. 大气中 VOCs 的监测和治理技术研究[J]. 山西化工, 2023, **43**(12): 233-235.
[2] 郑志强, 董猛. VOCs 的排放治理及建议[J]. 山东化工, 2023, **52**(3): 230-232.
[3] 赵诗琳, 孟范平, 林雨霏, 等. 二甲苯吸附剂及其在泄漏事故水域的适用性评述[J]. 化工进展, 2019, **38**(6): 2 813-2 824.

[4] 曾红卫, 季茂忠. 正己烷的职业危害及预防[J]. 化工设计通讯, 2019, **45**(8): 179-180.
[5] 单阳, 张涛, 胡冠九, 等. 化工企业废气 BTEX 排放及周边居民区空气暴露健康风险分析[J]. 环境监控与预警, 2022, **14**(5): 107-113.
[6] ISINKARALAR K, TURKYILMAZ A, LAKESTANI S. Equilibrium study of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) from gas streams by black pine cones-derived activated carbon [J]. *Environ. Technol. Inno.*, 2023, **31**: 103-109.
[7] 张明美, 王新, 刘洋, 等. 氮掺杂碳气凝胶吸附苯[J]. 化工环保, 2023, **43**(5): 644-649.
[8] LI X, HUANG W, LIU X, et al. Graphene oxide assisted ZIF-90 composite with enhanced n-hexane vapor adsorption capacity, efficiency and rate[J]. *J. Solid State Chem.*, 2019, **278**: 120 890.
[9] 赵苏亚, 刘哲, 王永硕, 等. 聚乙烯亚胺改性生物炭对水中甲醛的吸附特性及影响因素研究[J]. 化学试剂, 2023, **45**(12): 70-76.
[10] ZHENG J, SONG W, DU L, et al. Desorption of VOC from polymer adsorbent in multistage fluidized bed[J]. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2020, **28**(6): 1 709-1 716.
[11] 宗传欣, 丁晓斌, 南江普, 等. 膜法 VOCs 气体分离技术研究进展[J]. 膜科学与技术, 2020, **40**(1): 284-293.
[12] 户英杰, 王志强, 程星星, 等. 燃烧处理挥发性有机污染物的研究进展[J]. 化工进展, 2018, **37**(1): 319-329.
[13] 王霞, 安丽平, 张晓涛, 等. 多孔材料用于木材干燥过程中 VOCs 吸附的研究进展和探讨[J]. 材料导报, 2018, **32**(1): 93-101.
[14] 刘丽, 范世锁, 梅杨璐. 生物炭对废水中铜离子吸附的研究进展: 改性方法与吸附机制[J]. 化学试剂, 2023, **45**(5): 66-76.
[15] 王语林, 袁亮, 刘发强, 等. 吸收法处理挥发性有机物研究进展[J]. 环境工程, 2020, **38**(1): 21-27.
[16] 张妍杰, 王欢, 蔡玉福, 等. 改性柚子皮生物炭吸附亚甲基蓝性能研究[J]. 化学试剂, 2022, **44**(6): 822-827.
[17] GUO J, SONG Y, JI X, et al. Preparation and characterization of nanoporous activated carbon derived from prawn shell and its application for removal of heavy metal ions[J]. *Materials*, 2019, **12**: 241.
[18] RAVINDIRAN G, JEYARAJU R M, JOSEPHRAJ J, et al. Comparative desorption studies on remediation of remazol dyes using biochar (Sorbent) derived from green marine seaweeds[J]. *Chem. Select*, 2019, **4**(25): 7 437-7 445.
[19] AI L, ZHU W, HE L, et al. Calcium rich biochar from crab shell: An unexpected super adsorbent for dye re-

- moval[J]. *Bioresource Technol.*, 2018, **267**: 510-516.
- [20] YANG Y, SUN C, HUANG Q, et al. Hierarchical porous structure formation mechanism in food waste component derived N-doped biochar: Application in VOCs removal[J]. *Chemosphere*, 2022, **291**: 132-702.
- [21] LI D, SU R, MA X, et al. Porous carbon for oxygenated and aromatic VOCs adsorption by molecular simulation and experimental study: Effect pore structure and functional groups[J]. *Appl. Surf.*, 2022, **605**: 270-277.
- [22] XIONG J, ZHANG S, KE L, et al. Research progress on pyrolysis of nitrogen-containing biomass for fuels, materials, and chemicals production[J]. *Total Environ.*, 2023, **872**: 162-214.
- [23] 江晨浩, 王杰, 龚亮, 等. 磁性蟹壳碳吸附材料对溶液中孔雀石绿吸附性能研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, **52**(5): 1 446-1 455.
- [24] CHEN Y, ZHANG H, GUO J, et al. Highly efficient adsorption of P-xylene from aqueous solutions by hierarchical nanoporous biochar derived from crab shell[J]. *J. Renew. Mater.*, 2021, (10): 9.
- [25] ZHU J, LI Y H, XU L, et al. Removal of toluene from waste gas by adsorption-desorption process using corn-cob based activated carbons as adsorbents[J]. *Ecotox. Cotox. Environ. Safe*, 2018, **8**: 105.
- [26] SONG M, JIN B, XIAO R, et al. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob[J]. *Biomass Bioenerg.*, 2013, **48**: 250-256.
- [27] DENG H, LI G, YANG H, et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation[J]. *Chem. Eng. J.*, 2010, **163**(3): 373-381.
- [28] SHAMSUDDIN M S, YUSOFF N R N, SULAIMAN M A. Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation[J]. *Procedia Chem.*, 2016, **19**: 558-565.
- [29] YUAN X, SHI X, ZENG S, et al. Activated carbons prepared from biogas residue: Characterization and methylene blue adsorption capacity[J]. *J. Chem. Technol. Biot.*, 2011, **86**(3): 361-366.
- [30] GAO Y, XU S, YUE Q, et al. Chemical preparation of crab shell-based activated carbon with superior adsorption performance for dye removal from wastewater[J]. *J. Taiwan Inst. Chem. E*, 2016, **61**: 327-335.
- [31] ZHANG J J, FAN H N, DAI X H, et al. Digested sludge-derived three-dimensional hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitor electrode[J]. *Roy. Soc. Open Sci.*, 2018, **5**(4): 172 456.
- [32] MARTINEZ-ESCANDELL M, CASTRO M M D, MOLINA-SABIO M, et al. KOH activation of carbon materials obtained from the pyrolysis of ethylene tar at different temperatures[J]. *Fuel Process. Technol.*, 2013, **106**: 402-407.
- [33] 黄钰坪, 王登辉. 炭化/活化温度对碳酸钾活化玉米芯生物炭吸附苯的性能影响[J]. 煤炭学报, 2023, **48**(6): 2 388-2 396.
- [34] FU M, CHEN W, ZHU X, et al. Crab shell derived multi-hierarchical carbon materials as a typical recycling of waste for high performance supercapacitors[J]. *Carbon*, 2019, **141**: 748-757.
- [35] CUI J, XI Y, CHEN S, et al. Prolifera green tide as sustainable source for carbonaceous aerogels with hierarchical pore to achieve multiple energy storage[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**(46): 8 487-8 495.
- [36] GUO J, SONG Y, JI X, et al. Preparation and characterization of nanoporous activated carbon derived from prawn shell and its application for removal of heavy metal ions[J]. *Materials*, 2019, **12**(2): 241-258.
- [37] YU X, LIU S, LIN G, et al. Insight into the significant roles of microstructures and functional groups on carbonaceous surfaces for acetone adsorption[J]. *RSC Adv.*, 2018, **8**(38): 21 541-21 550.
- [38] SUN J, JI L, HAN X, et al. Mesoporous activated biochar from crab shell with enhanced adsorption performance for tetracycline[J]. *Foods*, 2023, **12**: 1 205-1 042.
- [39] CAI L, ZHANG Y, ZHOU Y, et al. Effective adsorption of diesel oil by crab-shell-derived biochar nanomaterials[J]. *Materials*, 2019, **12**(2): 236-251.
- [40] YOON Y H, NELSON J H. Application of gas adsorption Kinetics—II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications[J]. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 2010, **45**(8): 517-524.
- [41] QIU J, CUI K, WU P, et al. The adsorption characteristics and mechanism of montmorillonite with different layer charge density for alkyl ammonium with different carbon chain length[J]. *New J. Chem.*, 2021, **45**: 10 331-10 339.
- [42] 徐先阳, 黄维秋, 高志芳, 等. 新型吸附剂吸附正己烷性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, **45**(2): 107-110.
- [43] LI J, WU Z, DUAN Q, et al. Decoration of ZIF-8 on polypyrrole nanotubes for highly efficient and selective capture of U(VI)[J]. *J. Clean. Prod.*, 2018, **204**(18): 896-905.
- [44] GUO J, ZHAI Z, WANG L, et al. Dynamic and thermodynamic mechanisms of TFA adsorption by particulate matter[J]. *Environ. Pollut.*, 2017, **225**: 175-183.
- [45] XU J, YIN T, LI Y, et al. Synthesis of high hydrophobicity USY zeolite with excellent VOCs adsorption performance under humid condition: Combined strategy of high temperature steam and acid treatment[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2023, **329**: 124 914.