

DOI: 10.11766/trxb201702160054

# 碳酸钾添加比例对玉米秸秆生物炭表面特性的影响\*

祝凌 王月瑛 吕贻忠<sup>†</sup>

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

**摘要** 在600 °C的热解温度下通过添加不同比例的碳酸钾制备活性生物炭。对比分析了碳酸钾活化生物炭(KBC)和普通生物炭(BC)的特性,包括生物炭红外光谱特征、表面官能团、比表面积和孔径分布及吸附动力学过程等。结果表明,经碳酸钾活化的生物炭比表面积大为提高,最高达到566 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (KBC-2-600),而普通生物炭(BC600)的比表面积仅为86.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, KBC600系列的介孔容积和微孔容积均显著高于BC600,介孔容积平均扩大了16倍,微孔容积平均扩大了4倍,同时提高了微孔率。经碳酸钾活化的生物炭表面官能团的数量和饱和度发生改变,在1 256 cm<sup>-1</sup> ~ 3 414 cm<sup>-1</sup>处,官能团的总体含量均低于普通生物炭,酯类羰基消失,形成氢键的能力减弱,非饱和醚类增加,芳香性和非极性提高,此表面特征更有利于吸附非极性芳香类污染物。对萘吸附的动力学实验表明,BC600和KBC-4-600均适合以二级动力学模型拟合,经碳酸钾活化后,生物炭的吸附性能提高,颗粒内扩散模型拟合结果表明,经碳酸钾活化后,生物炭内部孔隙复杂程度和数量均得到提高。碳酸钾活化的生物炭表面性质优良,作为高效吸附剂用于修复非极性芳香类污染有很大潜力。

**关键词** 生物炭; 碳酸钾; 浸渍比; 孔径分布; 红外光谱; 萘吸附

**中图分类号** TQ424.1 **文献标识码** A

近年来生物炭作为一种环境友好型材料而日益为人们所关注。应用生物炭的领域包括:土壤改良,缓解温室气体释放和土壤污染修复等方面。生物炭可吸附的污染物类型多样,包括重金属、多环芳烃(PAHs)、农药残留及二噁英等<sup>[1]</sup>,据2014年环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总的超标率为16.1%,有机污染型中的多环芳烃(PAHs)污染较为严重,占1.4%。生物炭作为吸附剂用于土壤和水污染的治理已经被证明是有效的方式<sup>[2]</sup>。

提高生物炭的吸附性能显得尤为重要。此性能的效率取决于生物炭的比表面积、孔隙率以及表面官能团<sup>[2-3]</sup>。具有较高比表面积且灰分含量低的生物炭通常被作为提高土壤保水能力和养分利用率的改良剂<sup>[4-5]</sup>;比表面积大和孔道结构发达的生物炭,常因其高效的吸附性能而用于吸附土壤和水中的污染物,其通过改变污染物的生物有效性和生

态毒性的方式隔离有毒化合物<sup>[6]</sup>,但是普通生物炭普遍存在比表面积小和内部孔道结构不发达的劣势,这极大地影响了生物炭吸附效率的发挥,因此通常对生物炭进行活化以提高其比表面积,优化孔道结构,提高其吸附能力。

利用廉价秸秆材料,选择合适的活化方式制备性质优良生物炭是极其关键的。目前活化生物炭的方法有三种<sup>[7-8]</sup>,即气体活化法、化学活化法和物理化学活化法。化学活化法制备的生物炭具有制备温度低、可实现制备与活化同步,且成本低等特点,因此受到更多的关注。Foo和Hameed<sup>[9]</sup>以碳酸钾制备的活性炭,表现出较高的N<sub>2</sub>吸附能力,并认为钾破坏了碳焦矩阵。Dehkhoda等<sup>[10]</sup>研究了不同碳酸钾添加比例下的活化生物炭特性,但并未对其孔径分布进行详细描述。目前,国内外对于添加碳酸钾制备活化生物炭特性的研究较少。而利用现代光谱技术来分析生物炭微观表面特性,揭示其活

\* 国家自然科学基金项目(41271331)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.41271331)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lyz@cau.edu.cn

作者简介: 祝凌(1994—),男,硕士研究生,主要从事土壤污染修复研究。Email: zhuling@cau.edu.cn

收稿日期: 2017-02-16; 收到修改稿日期: 2017-04-18; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2017-05-09

化和吸附机制具有不可替代的优势。因此，本研究对4种不同添加比例碳酸钾活化生物炭基本特性进行描述，并利用其对典型小分子持久性有机污染物的吸附能力，分析活化后生物炭的应用前景。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 生物炭制备

将风干的玉米秸秆粉碎，对秸秆碎屑进行如下处理：分别设置浸渍比为4：1、2：1和1：1（秸秆质量：碳酸钾质量），按浸渍比配制浓度分别为0.60 mol L<sup>-1</sup>、1.20 mol L<sup>-1</sup>和2.4 mol L<sup>-1</sup>的碳酸钾溶液，1 g秸秆加入3 ml碳酸钾溶液。将碳酸钾溶液与秸秆碎屑充分混匀，80 ℃烘24 h，将适量浸渍好的玉米秸秆放入马弗炉中热解，升温速率为10 ℃ min<sup>-1</sup>，热解温度设为600 ℃，并保持2 h。生物炭研磨，过0.25 mm筛备用。制备好的生物炭经1 mol L<sup>-1</sup> HF与HCl混合酸处理后，用去离子水洗涤至滤液电导小于10 μS cm<sup>-1</sup>，105 ℃烘干<sup>[11-12]</sup>。得到的活化生物炭分别标记为KBC-1-600、KBC-2-600、KBC-4-600（K表示添加了碳酸钾，BC表示生物炭，第一个数字表示添加比例，第二个数字表示热解温度，下同）。普通生物炭除不加入碳酸钾外，其他制备过程相同。采用灼烧法测定灰分。

### 1.2 表面特性分析

用元素分析仪（Vario EL III元素分析仪，德国Elementar）测定生物炭元素含量；利用Nicolet Nexus-470傅里叶红外光谱仪（美国Thermo Electron Scientific Instruments LLC公司）测试表面官能团光谱特性；使用ASAP2000比表面积分析仪（美国迈克耳公司）测定比表面积及孔径参数，采用Brunauer-Emmett-Teller（BET）法计算活性炭总比表面积（ $S_{\text{BET}}$ ），同时利用Barrett-Joyner-Halenda（BJH）方程计算样品介孔容积（ $V_{\text{meso}}$ ）、介孔比表面积（ $S_{\text{meso}}$ ），用t-plot法计算微孔容积（ $V_{\text{micro}}$ ）、微孔比表面积（ $S_{\text{micro}}$ ），由比压接近1时的N<sub>2</sub>吸附量计算总孔容（ $V_{\text{T}}$ ），采用BJH法分析介孔孔径分布<sup>[10, 13-14]</sup>。

### 1.3 表面吸附试验

以无水乙醇为溶剂，配制100 mg L<sup>-1</sup>的萘标准储备液于棕色玻璃瓶中，4 ℃避光保存。用背景溶液稀释储备液至20 mg L<sup>-1</sup>，以萘为吸附质，对KBC-4-600和BC600进行吸附动力试验，

（30 ± 1）℃条件下震荡0、5 min、10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、9 h、12 h、18 h、24 h（150 r min<sup>-1</sup>），每个时间点取样，试液过0.22 μm滤膜，用紫外分光光度计（UV-1800，上海菁华）在219 nm处定量。萘的背景溶液为0.005 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>和100 mg L<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub>的混合溶液，pH为6.5。

### 1.4 数据分析

所得吸附动力学数据用以下模型拟合：

$$\text{拟一级动力学模型: } q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$\text{拟二级动力学模型: } \frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} = \frac{1}{v_0} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中， $q_e$ 为平衡吸附量（mg g<sup>-1</sup>）； $k_1$ （h<sup>-1</sup>）为一级方程的吸附速率常数， $k_2$ （g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>）为二级方程的吸附速率常数； $v_0$ （mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>）为初始吸附速率，表示吸附初始阶段的吸附速度； $k_p$ （mg g<sup>-1</sup> h<sup>-0.5</sup>）为颗粒内扩散速率常数，扩散速率常数越大，吸附质在颗粒内扩散阻力越小； $C$ 为常数； $q_t$ （mg g<sup>-1</sup>）为吸附量。

## 2 结果与amp;讨论

### 2.1 元素组成与pH

产率、元素组成及pH如表1所示，从产率来看，当浸渍比为1：1和2：1时KBC的产率高于BC，浸渍比为4：1时则不及BC。这是由于碳酸钾在活化过程中形成的K<sub>2</sub>O会再次与CO<sub>2</sub>反应形成碳酸钾<sup>[2]</sup>，弥补质量损失，同时钾催化碳元素气化，导致质量损失<sup>[14]</sup>。当加入的碳酸钾偏少时，热解后残留的碳酸钾少，而催化气化作用又导致了纤维素气化，造成产率低于普通生物炭，当加入的碳酸钾较多时，残留大量碳酸钾，表现为产率和灰分高于普通生物炭。

H/C、O/C和（O+N）/C越高，生物炭的芳香性、亲水性和极性越高<sup>[11]</sup>。KBC600系列内，随着碳酸钾加入比例的提高，活化生物炭的碳氢元素含量逐渐降低，氮元素含量逐渐升高，H/C逐渐提高。KBC-4的O/C低于KBC-2，而当比例提高至1：1时，O/C有一定程度的下降，（O+N）/C有类似变化规律。说明随着碳酸钾比例的提高，生物炭

的芳香化程度提高，当浸渍比由4：1提高至2：1时，生物炭的亲水性和极性提高，但由2：1提高至1：1时，亲水性和极性会有所下降。

从pH来看，未酸洗之前的炭呈碱性。在同一温度下，添加的碳酸钾比例越高所得的生物炭pH越大。这是由于较低的热解温度下，生物炭表面的含氧官能团较多，这些含氧官能团阴离子能与氢离

子结合，使得较低热解温度下的生物炭呈现出碱性<sup>[15]</sup>，同时，碳酸钾高温分解产物K<sub>2</sub>O与CO<sub>2</sub>重新生成碳酸钾，热解前添加的碳酸钾越多，重新生成的碳酸钾也就越多，碱性也就越强，这也是造成酸洗前KBC较BC碱性强的原因之一。酸洗后生物炭表现出酸性，这是由于原本与含氧官能团结合的某些金属离子和硅离子被H<sup>+</sup>取代，致使酸处理后的生

表1 不同碳酸钾添加比例制备生物炭的元素组成、pH和灰分含量

Table 1 Elemental composition, pH and ash content of the activated biochar relative to potassium carbonate amendment rate

生物炭 Biochar	产率 Yield (%)	酸洗后元素含量				酸洗后元素含量比			灰分		pH	
		Element content after pickling				Atomic ratio after pickling			Ash			
		C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C	(O+N)/C	未酸洗 <sup>①</sup> (%)	酸洗 <sup>②</sup> (%)	未酸洗 <sup>①</sup>	酸洗 <sup>②</sup>
KBC-1-600	51.0	77.17	1.81	1.92	14.40	0.28	0.14	0.16	68.3	4.7	11.80	3.73
KBC-2-600	48.4	72.74	2.07	1.59	18.39	0.34	0.19	0.21	80.6	5.2	11.77	3.43
KBC-4-600	31.8	80.79	2.42	0.89	13.80	0.36	0.13	0.14	48.3	2.1	11.24	3.53
BC600	45.8	73.83	2.77	2.55	16.76	0.45	0.17	0.20	48.4	4.1	10.52	4.33

注：KBC-1-600、KBC-2-600和KBC-4-600分别表示600℃下热解的浸渍比为1：1、2：1和4：1的活化生物炭，BC600为普通秸秆生物炭；O%=100%-C%-H%-N%-ash% Note: KBC-1-600, KBC-2-600 and KBC-4-600 stands for activated biochar prepared at 600℃ and amended with potassium carbonate with the impregnation ratio of 1：1, 2：1 and 4：1, respectively; BC600 is not activated straw biochar; O%=100%-C%-H%-N%-ash%; ①Not pickling; ②pickling

物炭表面呈现出酸性<sup>[16]</sup>。

2.2 比表面积与孔径分布

添加碳酸钾前后的比表面积及孔径参数如表2所示。KBC600系列的BET比表面积明显大于BC600，约是BC600的50多倍。KBC600系列的微孔率普遍高于介孔率，而BC600的微孔率低于介孔率，这是由于，碳酸钾在浸渍过程中进入纤维素内部，削弱了内部分子间的氢键<sup>[17]</sup>，使得在高温条件下，生物质结构更易遭到破坏，并以微小的碳酸钾晶体为核心发生气化反应，裂解周围含碳化合物，形成更为丰富的微孔结构。KBC600系列中，比表面积KBC-2-600 > KBC-4-600 > KBC-1-600。KBC-2-600的比表面积最大，为566.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>，总孔容V<sub>T</sub>的情况类似，这是由于钾元素的存在催化碳元素气化<sup>[14]</sup>，添加适量时，碳气化后形成的微孔，介孔居多，添加过多时，气化反应活跃，微孔孔壁破碎，形成介孔，乃至大孔，导致比表面积反而下降。由此说明，浸渍比为2：1时的造孔效果最好。

图1是BC600和KBC600系列的孔径分布图。BC600孔径分布随着孔径的变大而减小，而加入碳

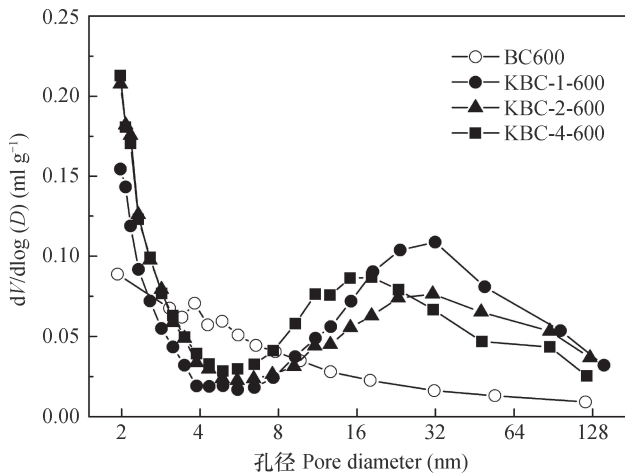


图1 BC600、KBC600系列孔径分布  
Fig. 1 Pore size distribution of BC600 and KBC 600

酸钾后生物炭的孔径分布范围变宽，几乎每个孔径范围内均有分布，但较集中于2~4.5 nm和12~50 nm两个范围内，在孔径小于6 nm时，随着孔径的增大，分布数量逐渐减小，当孔径大于6 nm时，则先增加后降低。除3 nm~9 nm外，KBC600系列在其余各孔径范围内的孔隙分布均多于BC600，这

表2 BC600和KBC600系列生物炭的比表面积及孔径参数

Table 2 Specific surface area and pore size parameters of BC600 and KBC600

样品 Sample	KBC-1-600	KBC-2-600	KBC-4-600	BC600
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	516.7	566.3	541.9	86.75
$V_{\text{T}}$ ( $\text{ml g}^{-1}$ )	0.345	0.353	0.339	0.079
$S_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	427.0	452.9	427.1	26.37
$S_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	55.36	66.31	77.93	19.99
$V_{\text{micro}}$ ( $\text{ml g}^{-1}$ )	0.198	0.21	0.198	0.012
$V_{\text{meso}}$ ( $\text{ml g}^{-1}$ )	0.13	0.12	0.124	0.03
微孔孔隙率 Micro porosity (%)	57.39	59.49	58.41	15.19
中孔孔隙率 Meso porosity (%)	37.68	33.99	36.58	37.97
平均孔径 Average pore diameter (nm)	9.38	7.26	6.36	3.79

注： $S_{\text{BET}}$ 、 $S_{\text{meso}}$ 和 $S_{\text{micro}}$ 分别为生物炭总比表面积、介孔比表面积和微孔比表面积； $V_{\text{meso}}$ 、 $V_{\text{micro}}$ 和 $V_{\text{T}}$ 分别为介孔容积、微孔容积和总孔容积。Note:  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{meso}}$  and  $S_{\text{micro}}$  stands for total specific surface area, mesopore specific surface area and micropore specific surface area of biochar, respectively; and  $V_{\text{meso}}$ ,  $V_{\text{micro}}$  and  $V_{\text{T}}$  for mesopore volume, micropore volume and total pore volume, respectively

说明碳酸钾的加入，在拓宽孔径分布的同时也增加了孔隙的数量。在KBC600系列内，对于孔径较小的介孔（小于13 nm），KBC-4-600的孔隙分布略多于KBC-1-600和KBC-2-600，而当孔径较大时（大于13 nm），则是KBC-1-600 > KBC-2-600 > KBC-4-600，这说明加入的碳酸钾较少时，主要是增加孔径较小的介孔数量，当加入的碳酸钾继续增加时，主要是增加孔径较大的介孔的数量，这是因为，添加的碳酸钾越多，其催化碳元素气化的作用越强烈，使得原本孔径较小的介孔孔壁气化破裂，形成较大的介孔乃至大孔。生物炭介孔（孔径在2 nm ~ 50 nm）较多，有利于污染物的扩散运移，提高吸附能力<sup>[18]</sup>。碳酸钾活化后的生物炭介孔分布广泛，大小孔隙分布合理，不失为一种有效的活化方法。

### 2.3 表面官能团的红外光谱特征

生物炭活化前后的FTIR谱线如图2所示，各吸收峰吸光度如表3所示。波数为1 256  $\text{cm}^{-1}$  ~ 3 414  $\text{cm}^{-1}$ 时，BC600各吸收峰强度均大于在同一波数下KBC-600系列的吸收峰强度，表明在这一范围内，活化生物炭表面官能团数量有降低趋势。KBC-4-600与BC600的吸收峰出现位置基本一致，KBC-1-600和KBC-2-600的谱图均较KBC-4-600和BC600复杂，出现新的吸收峰。

BC600、KBC-1-600、KBC-2-600和KBC-4-600在3 413  $\text{cm}^{-1}$ 、3 433  $\text{cm}^{-1}$ 、3 414  $\text{cm}^{-1}$ 和3 414  $\text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰，这是一OH的振动吸收，

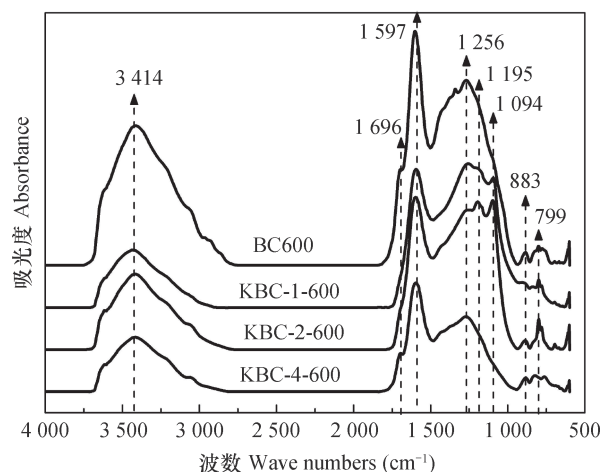


图2 BC600和KBC600系列傅里叶红外光谱

Fig. 2 FTIR of BC600 and KBC600

不同的是，BC600、KBC-2-600和KBC-4-600在此区间的吸收峰与KBC-1-600相比向低频移动19  $\text{cm}^{-1}$ ，且吸收谱带变宽，这可能是由于前三者的一OH能够更多地形成分子间和分子内的氢键<sup>[19]</sup>，使得O—H的伸缩振动频率向低频移动，而KBC-1-600羟基间形成氢键的能力有限。分子间和分子内氢键的形成与分子的极性有关，KBC-1-600形成氢键的能力弱，说明其极性可能较小，这与元素分析结果一致。

碳酸钾的加入显著影响生物炭的芳香性。四者均在883  $\text{cm}^{-1}$  ~ 799  $\text{cm}^{-1}$ 处出现一系列吸收峰，这是芳香C—H外弯曲振动引起的<sup>[20]</sup>。由表3可知，KBC-1-600，KBC-2-600和KBC-4-600在

883  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度均强于BC600,这说明,随着碳酸钾比例的增加,生物炭的芳香性增强。BC600在波数为799  $\text{cm}^{-1}$ 处并未出现吸收峰,而在822  $\text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,这种差异可能是芳香环上的支链位置及数量不同造成的。

碳酸钾的加入改变表面官能团组成及饱和度。在波数为1 696  $\text{cm}^{-1}$ 处,BC600和KBC-4-600均有吸收峰,KBC-1-600和KBC-2-600在此处无吸收峰,此处的吸收峰是酯类 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动引起的<sup>[19, 21]</sup>,随着碳酸钾比例的提高,酯类羰基迅速减少直至消失,这说明碳酸钾的加入促进了酯类物质的裂解。在1 595  $\text{cm}^{-1}$ ~1 601  $\text{cm}^{-1}$ 处,各生物炭均有较强的吸收峰,此处的吸收峰是 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起的<sup>[22]</sup>。波数为1 246  $\text{cm}^{-1}$ ~1 296  $\text{cm}^{-1}$ 处,BC600、KBC-1-600、KBC-2-600和KBC-4-600均有吸收峰,说明有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 存在,吸收峰分别为1 268  $\text{cm}^{-1}$ 、1 256  $\text{cm}^{-1}$ 、1 246  $\text{cm}^{-1}$ 、1 269  $\text{cm}^{-1}$ ,与饱和脂肪醚相比,这些吸收峰均向高频移动,同时KBC-1-600和KBC-2-600分别出

现1 094  $\text{cm}^{-1}$ 和1 097  $\text{cm}^{-1}$ 两个低频波峰的分化,因此这些醚键很可能与非饱和基团相连<sup>[20]</sup>。

综上所述,随着碳酸钾添加比例的提高,生物炭表面的官能团的数量减少,组分发生改变。高比例碳酸钾的加入,增加了生物炭表面官能团的非饱和度,减少了羰基等含氧官能团的数量,增加了生物炭的芳香性,非极性。此外,高比例碳酸钾的加入还影响生物炭氢键的形成,这可能会降低生物炭通过形成分子间氢键吸附极性污染物<sup>[23]</sup>。碳酸钾对纤维素裂解途径的改变是造成生物炭表面官能团变化的主要原因。碳酸钾会削弱纤维素分子间的氢键,使裂解更容易发生,高温条件下,纤维素的多糖单元在钾离子和二氧化碳的共同作用下促进糖苷键断裂开环,形成开环多羟基结构,羟基在高温缺氧条件下发生加成或缩聚反应而脱水,形成不饱和和化学键,如 $\text{C}=\text{C}$ 等,造成芳香性增强<sup>[14, 24]</sup>。经碳酸钾活化后的生物炭表现出高的芳香性,非饱和性,对于通过共轭作用固定非极性的芳香类污染物可能具有较好的作用。

表3 傅里叶红外光谱中各吸收峰吸光度

Table 3 Relative absorbance of the different peaks in FTIR spectra

样品Sample	3 414 $\text{cm}^{-1}$	1 696 $\text{cm}^{-1}$	1 597 $\text{cm}^{-1}$	1 256 $\text{cm}^{-1}$	1 195 $\text{cm}^{-1}$	1 094 $\text{cm}^{-1}$	883 $\text{cm}^{-1}$	799 $\text{cm}^{-1}$
BC600	0.166	0.114	0.277	0.218	-	-	0.015	0.023
KBC-1-600	0.068	-	0.164	0.171	0.165	0.154	0.028	0.033
KBC-2-600	0.090	-	0.181	0.166	0.175	0.177	0.019	0.036
KBC-4-600	0.065	0.046	0.129	0.088	-	-	0.017	-

## 2.4 生物炭结构活化对萘吸附动力学的影响

BC600和KBC-4-600的拟一级和拟二级动力学模型拟合参数如表4所示。由决定系数可知,两者更适合拟二级动力学模型拟合,拟合曲线如图3a所示。两者的吸附均经历了快速吸附阶段和慢速吸附阶段,在吸附发生之初,萘被易于结合的吸附位点迅速吸附,而后再逐渐被难于吸附的位点吸附,由于BC600吸附量的增加发生在最初的30 min内,而KBC-4-600发生在最初的1 h内,且吸附量明显大于BC600,因此KBC-4-600表面的活性吸附位点可能多于BC600。BC600在第6小时达到平衡,平衡吸附量为25.73  $\text{mg g}^{-1}$ ,平衡时对萘的吸附率为29.4%。KBC-4-600的平衡吸附量和初始吸附速率要明显大于BC600,在第9小时基本达到平

衡,平衡吸附量为55.73  $\text{mg g}^{-1}$ ,平衡时的吸附率达90.2%。可见,经碳酸钾活化后生物炭对萘的吸附能力增强。

拟一级和拟二级动力学方程均为纯数学模型,并不能说明萘在生物炭上的扩散机制,因此利用颗粒内扩散模型对动力学过程进行描述。颗粒内扩散模型的拟合结果如图3b所示,相关参数如表5所示。萘分子在生物炭表面及内部的扩散可以分为三个阶段。该模型可以很好地拟合第一和第二阶段,第三阶段则不适合该模型。第一阶段为膜吸附阶段,即外表面吸附,BC600和KBC-4-600均发生在前10 min,吸附非常快,这是因为在吸附发生的初始阶段,生物炭外表面的活性吸附位点能够被迅速的利用起来<sup>[22]</sup>,其限速因素为生物炭表面与萘

的亲和能力, KBC-4-600的扩散速率常数 $k_{p1}$ 大于BC600, 说明经碳酸钾活化后的生物炭与萘的亲性和性增强, 芳香类化合物对生物炭表面的亲性和与生物炭表面芳香化程度有关<sup>[25]</sup>, 萘为非极性芳香有机物, 二者亲和性的增强表明, 活化后的生物炭表面芳香化程度增强。第二阶段为颗粒内扩散阶段, 此阶段吸附速度放缓, 表现为 $k_{p2} < k_{p1}$ , 这是由于外表面的活性吸附位点已经被大量占用, 萘分子开始扩散进入生物炭内部孔道, 扩散阻力相较于膜吸附阶段有所增大<sup>[26-27]</sup>, 此阶段BC600为第10分钟至第6小时, KBC-4-600为第10分钟至第9小时, KBC-4-600的吸附速率常数大于BC600, 这说明添加碳酸钾可能增加生物炭的孔隙度, 内部孔道复杂化, 使得萘分子在生物炭内部的扩散时间增加, 同时也增加了生物炭的内比表面积, 使得对萘的吸附

量为增加, 这与比表面积及孔径分析的结果相同。第三阶段不适合该模型, 说明平衡阶段颗粒内扩散作用发挥不明显。各拟合直线截距均不为零, 说明吸附并不是完全由颗粒内扩散控制<sup>[28]</sup>。

通过以上分析可知, 萘到达生物炭外表面时, 被外部活性吸附位点迅速吸附; 当外部活性位点被占完后, 开始通过介孔孔道向内扩散, 并被复杂的内表面所吸附; 当内表面吸附饱和后达到吸附平衡。整个过程中, 吸附量的增加主要发生在内部扩散阶段, 并决定于微孔数量, KBC-4-600的微孔数量和比表面积明显高于BC600, 这也是KBC-4-600对萘有更高吸附效率的原因之一。萘在多环芳烃中属小分子, 其化学性质稳定, 不易自然降解, 生物炭对萘的吸附是各种因素共同作用的结果, 但扩散作用占支配地位。

表4 BC600和KBC-4-600吸附萘的动力学拟合参数

Table 4 Parameters for fitting of naphthalene adsorption kinetics of BC600 and KBC-4-600

样品 Sample	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型			
		Pseudo first order kinetics			Pseudo second order kinetics			
		$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$v_0$ (g h <sup>-1</sup> )	$R^2$
BC600	20	5.17	24.37	0.868	0.262	25.73	173.5	0.950
KBC-4-600	20	0.981	51.93	0.876	0.027	55.73	83.86	0.935

注:  $C_0$ 为初始浓度,  $q_e$ 为拟一级和拟二级动力学模型拟合的平衡吸附量,  $k_1$ 、 $k_2$ 分别为拟一级动力学方程和拟二级动力学方程吸附速率常数,  $v_0$ 为初始吸附速率,  $R^2$ 为决定系数 Note:  $C_0$  stands for initial concentration;  $q_e$  for equilibrium adsorption capacity fitted with 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;  $v_0$  for initial adsorption rate; and  $R^2$  for coefficient of determination

表5 BC600和KBC-4-600吸附萘的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of particle diffusion model for naphthalene adsorption on BC600 and KBC-4-600

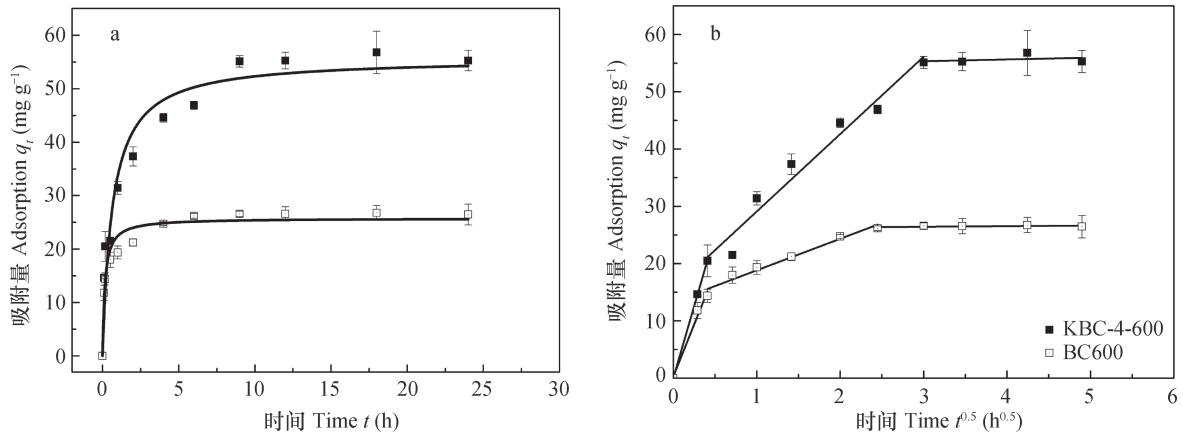
样品 Sample	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$k_{p1}$ (mg (g h <sup>0.5</sup> ) <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_{p2}$ (mg (g h <sup>0.5</sup> ) <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_{p3}$ (mg (g h <sup>0.5</sup> ) <sup>-1</sup> )	$R^2$
BC600	20	36.30	0.971	5.503	0.963	0.108	0.013
KBC-4-600	20	50.23	1.000	13.51	0.960	0.315	—

注:  $k_{p1}$ 和 $k_{p2}$ 分别为颗粒内扩散模型第一阶段和第二阶段速率常数, “—”表示数据不适用 Note:  $k_{p1}$  and  $k_{p2}$  stands for the first and second phase rate constant, respectively, of the intraparticle diffusion model; and “—” indicates that the data is not available

### 3 结 论

KBC的产率由残留碳酸钾的量和气化作用共同决定。浸渍比为1:1和2:1时KBC产率高于BC, 但灰分含量较高, 碳酸钾的加入增加了生物炭碱性, 酸洗后表面呈酸性; 碳酸钾改善了生物炭的孔

径分布。碳酸钾的加入起到了增加微孔和介孔分布的作用, 拓宽了孔径分布范围。碳酸钾的加入改变了生物炭表面官能团特性。随着碳酸钾添加比例的提高, 生物炭表面的官能团的数量减少, 组分发生改变。高比例碳酸钾的加入, 增加了生物炭表面官能团的非饱和度, 减少了羰基等含氧官能团的数



注: a. 拟二级动力学模型拟合, b. 颗粒内扩散模型分段拟合 Note: a. Pseudo second order kinetic equation fitting, b. Piecewise fitting of particle diffusion model

图3 BC600和KBC-4-600吸附萘的动力学模型拟合

Fig. 3 Fitting of BC600 and KBC-4-600 adsorbing naphthalene with the kinetic model

量,增加了生物炭的芳香性,非极性,减弱了生物炭形成氢键的能力。KBC-4-600和BC600对萘的吸附不是单纯的单层吸附,其吸附过程与活性炭表面吸附位点有关,添加碳酸钾对于增加生物炭表面活性位点,提高孔隙复杂程度及对非极性芳香类污染物的吸附能力有明显作用。添加碳酸钾后生物炭对萘的平衡吸附量提高两倍多,表面对萘的亲性和增强;生物炭吸附萘存在外表面吸附和颗粒内扩散吸附两个过程,但不完全受颗粒内扩散模型控制。

### 参考文献

- [ 1 ] Tang J, Zhu W, Kookana R, et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116 ( 6 ) : 653—659
- [ 2 ] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 2014, 99: 19—33
- [ 3 ] Inyang M I, Gao B, Yao Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46 ( 4 ) : 406—433
- [ 4 ] Manyà J J. Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 ( 15 ) : 7939—7954
- [ 5 ] 俞映惊, 薛利红, 杨林章, 等. 生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响. *土壤学报*, 2015, 52 ( 4 ) : 759—767
- Yu Y L, Xue L H, Yang L Z, et al. Effect of biochar application on Pakchoi ( *BRASSICA CHINENSIS* L. ) utilizing nitrogen in acid soil ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 ( 4 ) : 759—767
- [ 6 ] Minori U, Wartelle L H, Thomas K, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2011, 59 ( 6 ) : 2501—2510
- [ 7 ] Azargohar R, Dalai A K. Biochar as a precursor of activated carbon. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2006, 129/132 ( 1/3 ) : 762—773
- [ 8 ] Dalai A K, Azargohar R. Production of activated carbon from biochar using chemical and physical activation: Mechanism and modeling//ACS symposium series. New York: Oxford University Press, 2007, 954: 463—477
- [ 9 ] Foo K Y, Hameed B H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Bioresource Technology*, 2011, 102 ( 20 ) : 9814—9817
- [ 10 ] Dehkhoda A M, Gyenge E, Ellis N. A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 87: 107—121
- [ 11 ] 王月瑛, 李丽君, 吕贻忠. 三种不同生物质炭对 2, 4-二氯苯氧乙酸吸附特性的研究. *农业环境科学学报*, 2016, 35 ( 4 ) : 699—705
- Wang Y Y, Li L J, Lü Y Z, et al. Adsorption of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by biochars derived from three feedstocks ( In Chinese ). *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35

- (4): 699—705
- [12] Deng H, Li G, Yang H, et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and  $K_2CO_3$  activation. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163 (3): 373—381
- [13] Azargohar R, Dalai A K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 110 (2): 413—421
- [14] Nishimura M, Iwasaki S, Horio M. The role of potassium carbonate on cellulose pyrolysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2009, 40 (6): 630—637
- [15] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (3): 3488—3497
- [16] 汪昆平, 徐乾前. 几种不同处理方法对活性炭表面化学性质的影响. *环境工程学报*, 2012, 6 (2): 373—380  
Wang K P, Xu Q Q. Effect of several different treatment methods on surface chemical properties of activated carbon (In Chinese). *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6 (2): 373—380
- [17] Wen W Y. Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char, or graphite. *Catalysis Reviews*, 2012, 22 (1): 399—401
- [18] 蒋渊, 李坤权, 杨美蓉, 等. 硝酸改性对不同介孔结构生物炭铅吸附的影响. *环境工程学报*, 2016, 10 (9): 4887—4894  
Jiang Y, Li K Q, Yang M R, et al. Effects of  $Pb^{2+}$  adsorption on biomass-based carbons with different mesoporous structures modified with nitric acid (In Chinese). *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10 (9): 4887—4894
- [19] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 2010  
Weng S F. FT-IR spectrometric analysis (In Chinese). Beijing. Chemical Industry Press, 2010
- [20] 郑庆福, 王永和, 孙月光, 等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的FTIR研究. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34 (4): 962—966  
Zheng Q F, Wang Y H, Sun Y G, et al. Study on structural properties of biochar under different materials and carbonized by FTIR (In Chinese). *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2014, 34 (4): 962—966
- [21] Ma F, Zhao B, Diao J. Adsorption of cadmium by biochar produced from pyrolysis of corn stalk in aqueous solution. *Water Science and Technology*, 2016, 74 (6): 1335—1345
- [22] Feng Y, Xu Y, Yu Y, et al. Mechanisms of biochar decreasing methane emission from Chinese paddy soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2012, 46 (1): 80—88
- [23] 王月瑛, 吕贻忠. 酸洗处理对生物质炭表面吸附特性及光谱特性的影响. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36 (10): 3292—3296  
Wang Y Y, Lü Y Z. Effect of acid elution on the surface structure characteristics and spectral characteristics of biochars (In Chinese). *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2016, 36 (10): 3292—3296
- [24] Zhang S, Tao L, Zhang Y, et al. The role and mechanism of  $K_2CO_3$ , and  $Fe_3O_4$ , in the preparation of magnetic peanut shell based activated carbon. *Powder Technology*, 2016, 295: 152—160
- [25] 李洋, 宋洋, 王芳, 等. 小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究. *土壤学报*, 2015, 52 (5): 1096—1105  
Li Y, Song Y, Wang F, et al. Effect of wheat straw biochar on high chlorinated benzene sorption process and mechanism (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 (5): 1096—1105
- [26] 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 (2): 235—244
- [27] Sun Y, Wei J, Wang Y S, et al. Production of activated carbon by  $K_2CO_3$  activation treatment of corn stalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration. *Environmental Technology*, 2010, 31 (1): 53—61
- [28] 张默, 贾明云, 卞永荣, 等. 不同温度玉米秸秆生物炭对苯的吸附动力学特征与机理. *土壤学报*, 2015, 52 (5): 1106—1115  
Zhang M, Jia M Y, Bian Y R, et al. Sorption kinetics and mechanism of naphthalene on corn-stalk derived biochar with different pyrolysis temperature (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 (5): 1106—1115



## Effect of Potassium Carbonate Addition Rate on Surface Characteristics of Corn Stalk Derived Biochar

ZHU Ling WANG Yueying LÜ Yizhong<sup>†</sup>

(College of Resources and environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract** 【Objective】 In recent years, biochar as an environment-friendly material has been arousing more and more attention the world over. The use of biochar as an adsorbent has been proved to be an effective way in managing polluted soil and water. Ordinary biochar is quite low in specific surface area and underdeveloped in internal pore structure, which greatly affects adsorption efficiency of the biochar. Therefore, usually biochar needs activating for higher adsorption capacity. In this study, effect of the amendment of potassium carbonate on surface properties of biochar was studied. 【Method】 Activated biochar was prepared under 600°C from corn stalk amended with potassium carbonate at a varying ratio (stalk/potassium carbonate in mass=1 : 1, 2 : 1 and 4 : 1). Potassium carbonate was prepared into solutions according to the impregnation ratio, 0.60 mol L<sup>-1</sup>, 1.2 mol L<sup>-1</sup> and 2.4 mol L<sup>-1</sup> in concentration, separately, and added into corn stalk at a rate of 3 ml per gram of corn stalk in preparation of activated biochar. The biochars prepared in such a way were labeled as KBC-1-600, KBC-2-600 and KBC-4-600 separately; the biochar prepared without the amendment of potassium carbonate was labeled as BC600, non-activated biochar. Basic properties of the biochars, BC (corn stalk biochar) and KBC (potassium carbonate activated biochar) were characterized, with infrared spectrum, surface functional groups, specific surface area, pore size distribution and adsorption kinetics. Naphthalene, as a typical small-sized molecule persistent pollutant (POPs), was selected as adsorbate to evaluate adsorption capacity of KBC and BC. Naphthalene adsorption capacities of KBC and BC and affinities of KBC and BC to naphthalene were analyzed, and prospect of the application of activated carbon was discussed. The pseudo first-order kinetic model, second-order kinetics model and intraparticle diffusion model were used to analyze dynamic process of the adsorption. 【Result】 With increasing potassium carbonate amendment rate, aromaticity of the biochars increased. When the impregnation ratio was increased from 4 : 1 to 2 : 1, hydrophilicity and polarity of the biochars improved, but when the impregnation ratio was further increased from 2 : 1 to 1 : 1, hydrophilicity and polarity of the biochars decreased, instead. Potassium carbonate amendment increased specific surface area of the biochars, with KBC-2-600 in particular reaching up to 566 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, whereas specific surface area of the ordinary biochar (BC600) was only 86.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; The KBC600 series of biochars were significantly higher or on average 16 and 4 times higher respectively than BC600 in mesopore volume and micropore volume, and also higher in mesoporosity. The amendment altered the number of functional groups and their saturation on the surface of biochar. KBC was lower than BC in total of functional groups at 1 256 cm<sup>-1</sup> ~ 3 414 cm<sup>-1</sup>. With the increasing amendment rate of potassium carbonate, the ester C=O disappeared, reducing hydrogen bond forming capacity, and unsaturated C-O-C increased, enhancing aromaticity and non-polarity. Alteration of the cellulosic cleavage process caused by potassium carbonate is considered to be the main cause triggering changes in functional groups on the surface of the biochar. Kinetic analysis shows that the adsorption of naphthalene onto BC600 and KBC-4-600 could be described by the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption process involved simultaneously external surface adsorption and intraparticle diffusion; After activation by potassium carbonate, adsorption capacity of the biochar improved significantly. The fitting

of intraparticle diffusion model demonstrates that KBC gets more complicated in internal pore structure.

**【Conclusion】** The amendment of potassium carbonate contributes significantly to improvement of surface active sites and pore complexity of the biochar, thus enhancing its adsorption capacity of nonpolar aromatic pollutants. The potassium carbonate activated biochar has well-developed pore structure, and hence a great potential to be used as highly-efficient adsorbent in remedying polluted soils in future.

**Key words** Biochar; Potassium carbonate; Impregnation ratio; Pore size distribution; Infrared spectrum; Adsorption of naphthalene

(责任编辑: 檀满枝)