

秸秆与果皮生物炭吸附CO₂性能和机理研究

尤倩倩, 郑轶男, 汪涛, 戴欢涛, 曹澄澄*

徐州工程学院 环境工程学院, 江苏 徐州

收稿日期: 2024年1月30日; 录用日期: 2024年3月22日; 发布日期: 2024年3月31日

摘要

在全球气候变暖的大背景下, 如何缓解温室效应是一个全球性的问题和挑战。本文制备了柚子皮、玉米秸秆以及芝麻秸秆生物炭, 研究了果皮与秸秆生物炭吸附CO₂的性能和机理。结果表明, 秸秆生物炭的孔隙结构优于果皮生物炭, 其比表面积是果皮生物炭的1.48~2.32倍。生物炭对CO₂的吸附以微孔为主, 生物炭的孔隙与其元素组成密切相关, 高的碳含量有利于孔隙发育, 增大比表面积, 而多的无机灰分则会堵塞孔隙, 导致比表面积减小。吸附动力学和等温线研究表明, 玉米秸秆生物炭对CO₂的吸附主要为单层吸附, 吸附以物理吸附为主并伴有化学吸附, 升高温度则会降低生物炭对CO₂的吸附量。

关键词

CO₂捕集, 生物炭, 吸附, 温室气体

Research on the Adsorption Capacity and Mechanism of CO₂ from Straw and Peel Biochar

Qianqian You, Yinan Zheng, Tao Wang, Huantao Dai, Chengcheng Cao*

College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

Received: Jan. 30th, 2024; accepted: Mar. 22nd, 2024; published: Mar. 31st, 2024

Abstract

Under the background of global warming, how to alleviate the greenhouse effect is a global problem and challenge. In this study, a series of biochar derived from pomelo peel, corn stalk and sesame stalk were prepared, and the CO₂ adsorption properties and mechanism on the peel and straw based biochar were studied. The results showed that the pore structure of straw-based bio-

*通讯作者。

char was better than that of peel-based biochar, and the specific surface area of former was 1.48~2.32 times larger than that of peel biochar. The pore development of biochar is closely related to its elemental composition. High carbon content is conducive to pore development and increase the specific surface area, while inorganic ash will block the pores, resulting in a decrease in the specific surface area. Adsorption kinetics and isotherm studies showed that the CO₂ adsorption of corn straw biochar was mainly single-layer adsorption, and the adsorption process was mainly physical adsorption accompanied by slightly chemical adsorption. Increasing temperature would reduce the CO₂ adsorption capacity of biochar.

Keywords

CO₂ Capture, Biochar, Adsorption, Greenhouse Gas

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言(Introduction)

气候变暖是全球性环境问题，受到全社会的广泛关注。大气中温室气体浓度的不断升高是导致全球气候变暖的主要原因，而 CO₂ 是主要温室气体。目前，大气中 CO₂ 浓度已由工业革命前的 290 ppm 上升到 418 ppm，平均气温也随之提升了 1.9°C [1]。为应对这一问题，中国于 2020 年提出了“碳达峰”和“碳中和”的“双碳”目标[2]。为持续推进“双碳”工作，开发行之有效的 CO₂ 捕集技术是关键。CO₂ 捕集技术可分为燃烧前捕集、燃烧中捕集(富氧燃烧捕集)、燃烧后捕集，其中燃烧后捕集技术最具应用潜力。常见的燃烧后 CO₂ 捕集技术有溶液吸收法、固体吸附法、膜分离法、低温分馏法等。其中，固体吸附法是利用固体吸附剂，通过范德华力或化学键成键作用从混合气中分离 CO₂ 的方法[3]。固体吸附法具有运行成本低、CO₂ 捕集效率高等优点，是最具应用潜力的 CO₂ 捕集技术之一[4]。固体吸附法的关键是固体吸附剂的选择。常见的固体吸附剂有活性炭、沸石分子筛、金属有机骨架材料、功能性介孔二氧化硅、生物炭等[5] [6]。

生物炭是生物质原料通过热解制备或热化学转换得到的多孔、富碳固体物质，其原料来源广泛，有农林业废弃物、工业废弃物、生活垃圾等。其作为一种新兴的 CO₂ 吸附剂，具有成本低、孔隙结构与表面官能团丰富等优点，具有 CO₂ 捕集潜力。Leng 等人[7]提出比表面积和孔隙率是生物炭的重要物理性质。生物炭的孔隙结构在环境治理中起着至关重要的作用。生物炭制备过程中的热化学条件及改性方法是影响生物炭孔隙结构的主要因素。张继宁等人[8]制备了不同热解温度下的茭白秸秆生物炭，发现随着热解温度的升高(300~700°C)，生物炭孔隙不断增加。戴欢涛等人[9]以木质素为前驱体，采用浸渍法调变了生物炭的孔隙结构，木质素浸渍后生物炭的比表面积和微孔体积明显提高，对 CO₂ 吸附容量从 43.15 mg/g 提升至 47.36 mg/g。

此外，生物炭的前驱体类型也会影响其理化性质，进而影响到对 CO₂ 的吸附性能。Lee 等人[10]以甘蔗渣、椰子壳、水稻秸秆、棕榈仁壳等为前驱体制备了生物炭，发现甘蔗渣制备的生物炭孔隙更发达，比表面积更大。Cao 等人[11]研究发现利用核桃壳、胡桃木、松木等制备的木质生物炭的比表面积和孔体积高于利用油菜、大豆、玉米、小麦秸秆制备的秸秆生物炭，因此木质生物炭对 CO₂ 吸附容量(41.23~45.85 mg/g)高于秸秆生物炭(26.53~41.49 mg/g)。

综上,探索不同生物质制备的生物炭理化性质,分析其吸附CO₂的性能的差异,阐述吸附机理,具有重要意义。对此,本文制备了柚子皮、玉米秸秆与芝麻秸秆生物炭,并对其进行了表征测试与吸附CO₂性能研究。

2. 材料和方法

2.1. 材料

选取柚子皮、玉米秸秆、芝麻秸秆为原材料,依次对其进行去离子水冲洗、105℃真空干燥、粉碎、600℃热解5 h,最终筛选孔径为0.15~0.38 mm(40~100目)的生物炭。生物炭分别命名为YZP、YMJG、ZMJG。高纯CO₂购自徐州特种气体厂。

2.2. 表征方法

利用比表面积分析仪(Kubo-X1000,北京彼奥德)测试N₂吸附脱附曲线,采用Brunauer-Emmett-Teller(BET,0.01~0.30 P/P₀)计算生物炭比表面积。测量前,样品在200℃真空脱气2 h[12]。利用傅立叶变换红外光谱仪(IS10,美国),采用KBr压片法测试生物炭表面官能团。采用元素分析仪(Elementar Vario Macro cube,德国)测定生物炭中C、H、N和S元素的含量。根据ASTM D3175-11方法[13]使用热重分析仪(TGA,Mettler Toledo TGA/DSC 3+,瑞士)测定生物炭灰分含量。

2.3. CO₂吸附

采用重量法利用TGA进行CO₂吸附动力学实验,吸附温度为25℃。使用比表面积分析仪进行CO₂吸附等温线实验,测试温度为0℃[14]。参考文献[4],采用准一级、准二级和Avrami动力学模型对吸附数据进行动力学拟合分析,使用Langmuir和Freundlich模型对吸附数据进行等温线拟合。

3. 结果与讨论

3.1. 生物炭表征

Table 1. Physicochemical properties of biochar

表 1. 生物炭理化性质

名称	比表面积 (m ² /g)	总孔体积 (cm ³ /g)	微孔体积 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	O/C	产率 (%)	灰分 (%)
YZP	8.29	0.040	0.002	9.74	70.58	1.91	1.61	0.21	15.81	0.22	24.84%	9.88%
YMJG	19.23	0.076	0.004	7.86	70.26	1.66	0.99	0.86	17.67	0.25	24.89%	8.56%
ZMJG	12.31	0.075	0.003	12.21	80.75	1.82	1.28	0.29	1.68	0.02	25.95%	14.18%

注:生物炭由C、H、N、S、O和灰分组成,O含量通过计算得出。

生物炭的比表面积和总孔容积分别为8.29~19.23 m²/g和0.040~0.075 cm³/g(表1),其微孔容积为0.002~0.004 cm³/g、平均孔径为7.86~12.21 nm。玉米秸秆(YMJG)和芝麻秸秆(ZMJG)生物炭的孔隙结构较柚子皮生物炭(YZP)更发达。前者的比表面积(12.31~19.23 m²/g)是后者(8.29 m²/g)的1.48~2.32倍。同样,YMJG、ZMJG总孔体积和微孔体积均高于YZP。孔径分布(图1(a))表明YZP以微孔为主,而YMJG和ZMJG除微孔外,还含有较多介孔。有研究表明,多孔材料对CO₂的吸附以微孔为主,微孔生物炭(<2.0 nm)CO₂吸附量(10.1 mmol/g)远高于孔径为5.0 nm的介孔生物炭(0.2 mmol/g)[15]。所有生物炭的碳含量为70.26%~80.75%,其中ZMJG的碳含量(80.75%)与灰分含量(14.18%)最高。有资料显示[16],生物炭的孔

隙与其元素组成密切相关，高的碳含量有利于孔隙发育，而无机灰分则会堵塞孔隙，降低比表面积。因此，ZMJG 虽然含碳量最高，但由于存在较多的灰分堵塞孔隙，导致其总孔体积与比表面积均低于 YMJG。所有生物炭的 H 含量(1.66%~1.91%)与 O 含量(1.68%~17.67%)高于 N 含量(0.99%~1.61%)，这与其他同类型生物炭的元素组成规律相一致[17] [18]。生物炭的 O/C 比为 0.02~0.25，表明其极性较低，疏水性较高，有利于吸附非极性的 CO₂ 分子[19]。

热重曲线(图 1(b))显示，生物炭热损失均在 80%以上，其中 YMJG 损失最多接近 90%，这可能与其灰分含量最少有关。红外光谱(图 1(c))显示，生物炭有-OH (3435 cm⁻¹)、C=O (1665 cm⁻¹)、-C-H (2926 cm⁻¹、2850 cm⁻¹)、C-OH (1118 cm⁻¹)等官能团。

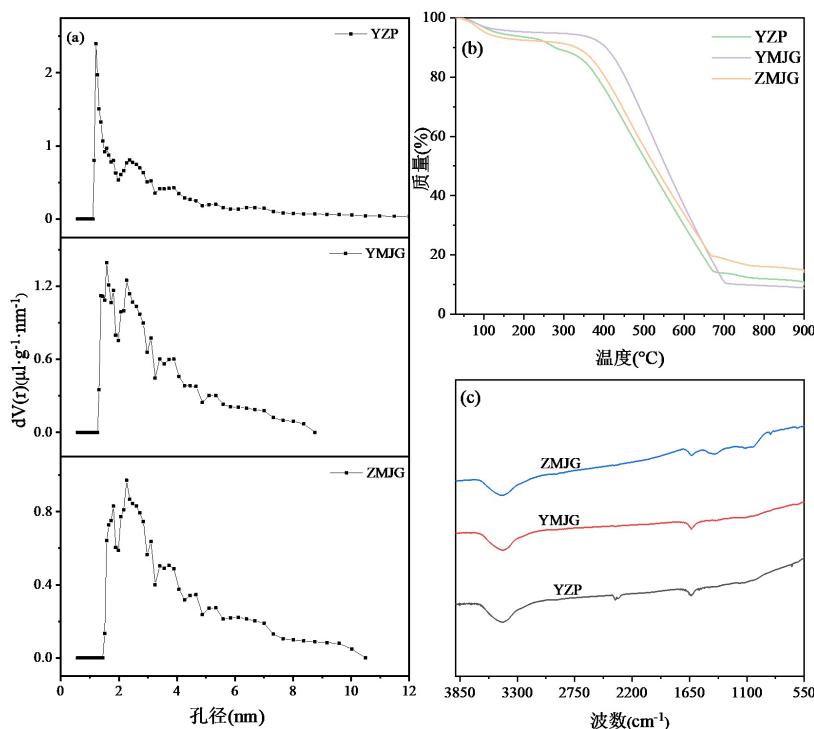


Figure 1. Pore size distribution (a); TGA curves(b), FTIR spectra (c) of biochar
图 1. 生物炭的孔径分布(a); 热重曲线(b); 红外光谱图(c)

3.2. CO₂ 吸附

在 25℃条件下，生物炭的 CO₂ 吸附量为 30.96~44.08 mg/g (图 2(a))。YMJG 和 ZMJG 的 CO₂ 吸附量(34.50~44.08 mg/g)高于 YZP (30.96 mg/g)，这可能与前者的比表面积和总孔体积高于 YZP 有关。除孔结构外其他因素也会影响到生物炭吸附 CO₂ 的性能。YMJG 中 S 含量(0.86%)明显高于 ZMJG (0.29%)和 YZP (0.21%)，这也可能是 YMJG 具有较高 CO₂ 吸附量的原因。Xia 等人以纳米浇注法制备了硫掺杂微孔碳材料，发现 S 掺杂提高了材料吸附 CO₂ 的能力[20]。含 S 官能团可改善生物炭表面化学性质，且可通过强极性作用，使 S 原子与芳香环结合形成磺酸、亚砜和砜类物质，进而通过酸碱配对、氢键等作用增强对 CO₂ 的吸附[21] [22]。

分别通过准一级、准二级、Avrami 模型对生物炭吸附 CO₂ 过程进行拟合(表 2)。准一级动力学模型通常用于描述物理吸附过程，准二级动力学模型则适用于化学吸附过程，Avrami 模型用于描述粒子成核和晶体生长过程，能够同时反映物理和化学吸附机制。在 25℃时，相较于准一级、准二级模型，

Avrami 模型(R^2 为 0.9918)可以更好地描述 YMJG 对 CO₂ 的吸附。YMJG 作为多孔材料, 一方面可以借助其丰富的微孔结构, 通过物理吸附大量捕集 CO₂。另一方面, YMJG 可利用所含的 S 改变生物炭局部电子密度, 进而促进对 CO₂ 的捕集[23] [24]。因此, YMJG 对 CO₂ 的吸附过程受物理与化学吸附机制的共同影响。

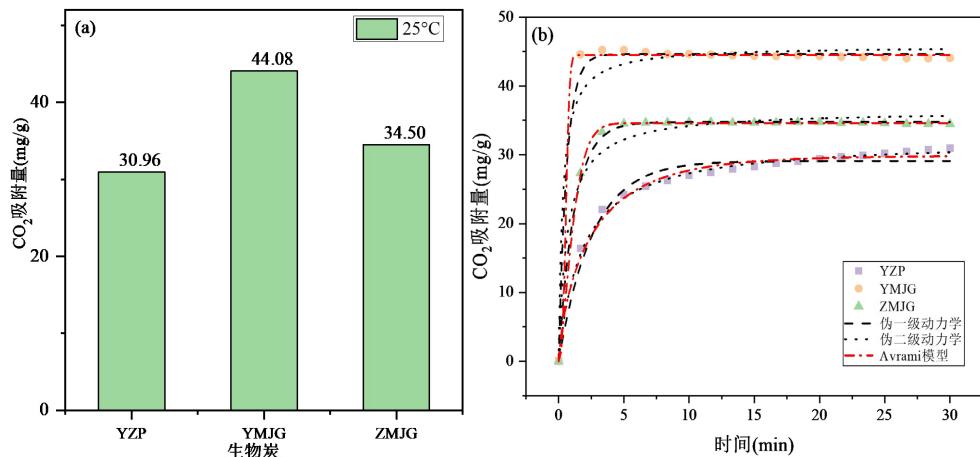


Figure 2. Adsorption amount of CO₂ on biochar (a) and adsorption kinetics curves (b) at 25°C
图 2. 生物炭对 CO₂ 的吸附容量(a)及其吸附动力学曲线(b), 25°C

Table 2. Adsorption kinetics parameters of CO₂ on biochar at 25°C

表 2. 生物炭对 CO₂ 的吸附动力学参数, 25°C

模型	伪一级动力学模型				伪二级动力学模型				Avrami 模型				q_e, exp (mg/g)
公式	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$				$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$				$q_t = q_e \left(1 - e^{-(k_A t)^{n_A}}\right)$				
参数	q_e mg/g	k_1 1/min	R^2	q_e mg/g	k_2 g/(mg · min)	R^2	q_e mg/g	k_A 1/min	n_A	R^2			
YZP	29.10	0.3872	0.9499	32.18	0.0173	0.9788	29.86	0.3699	0.7446	0.9650	30.96		
YMJG	44.63	1.6265	0.9022	45.83	0.0720	0.7540	44.49	1.5674	2.8551	0.9918	44.08		
ZMJG	34.76	0.8344	0.9792	36.46	0.0416	0.8911	34.62	0.8101	1.3957	0.9955	34.50		

Table 3. Adsorption isotherm parameters of CO₂ adsorption on biochar at 0°C

表 3. 生物炭对 CO₂ 的吸附等温线参数, 0°C

Biochar	Langmuir				Freundlich		
	$q_e = (bq^0Ce) / (1 + bCe)$	q^0 mg/g	b L/mg	R^2	n mg/L	k_f L/mg	R^2
YZP	150.57	0.0687	0.9997	2.6089	16.0791	0.9879	
YMJG	146.11	0.0685	0.9999	2.5968	16.2487	0.9866	
ZMJG	125.76	0.0647	0.9997	2.5620	13.5713	0.9859	

研究了生物炭对 CO₂ 的吸附等温线。发现 0°C 时生物炭对 CO₂ 的吸附量为 81.01~92.95 mg/g, 高于 25°C 的吸附量。这是由于随着吸附温度的升高, CO₂ 分子的布朗运动加剧, 促进了 CO₂ 解吸。因此, 提高吸附温度会导致 CO₂ 的吸附量显著降低, 这进一步表明生物炭吸附 CO₂ 是一个以物理吸附为主的过程。

用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合, R^2 分别为 0.9997~0.9999 和 0.9859~0.9879, 两者均能较好的描述生物炭对 CO₂ 的吸附。相比而言, Langmuir 模型对吸附的拟合略优于 Freundlich 模型(图 3 和表 3), 表明生物炭表面的 CO₂ 吸附位点分布均匀且吸附更倾向于单层吸附。

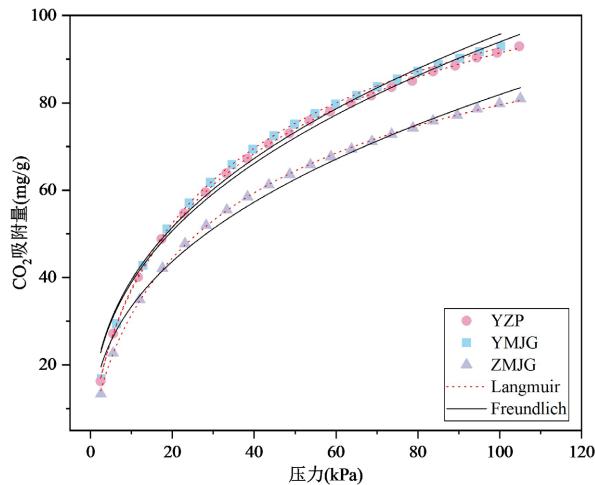


Figure 3. Adsorption isotherm of CO₂ on biochar at 0°C

图 3. 生物炭对 CO₂ 的吸附等温线, 0°C

3.3. 线性分析

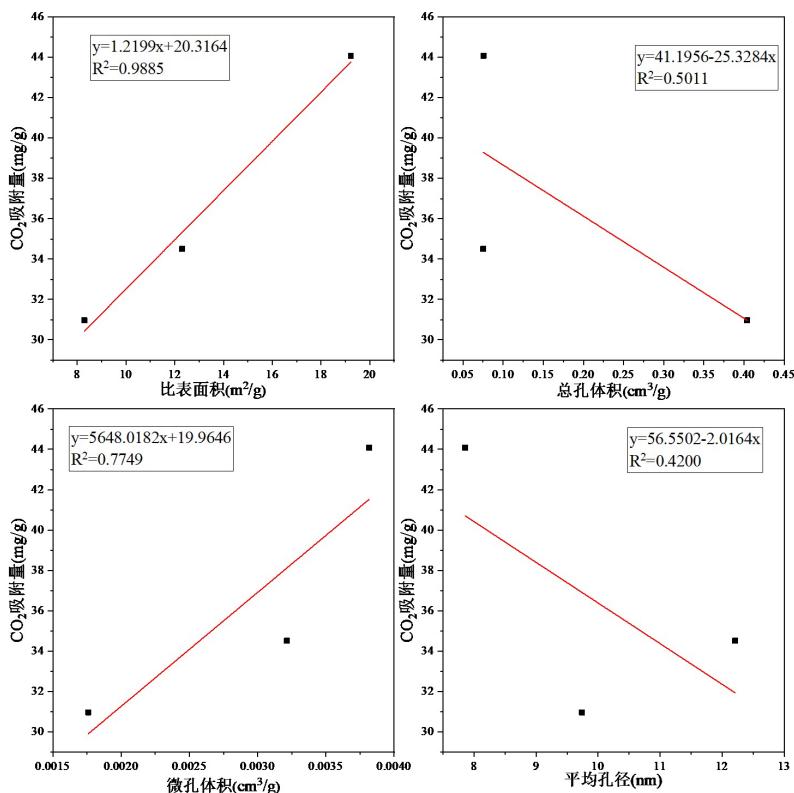


Figure 4. Relationships between pore structure parameters and CO₂ adsorption amount of biochar

图 4. 生物炭孔结构参数与 CO₂ 吸附容量的线性关系

为探究孔隙结构对 CO₂ 吸附的影响，分别将比表面积、总孔容积、微孔容积以及平均孔径与 CO₂ 吸附量之间进行了线性相关分析(图 4)。结果发现，比表面积与 CO₂ 吸附量之间均存在较好的线性正相关关系($R^2 = 0.9885$)，表明比表面积是决定 CO₂ 吸附容量的关键因素。此外，与总孔容积相比，微孔容积与 CO₂ 吸附容量具有更好的线性关系($R^2 = 0.7749$)，表明 CO₂ 更易于被微孔吸附，这与文献报道相一致[25]。

4. 结论

以 3 种生物质为原料，在 600℃ 条件下热解制备了生物炭，对其进行了表征和理化性质分析，并研究了吸附 CO₂ 的性能和机理。发现生物质类型影响了生物炭的理化性质，YMJG 生物炭孔结构发育良好，比表面积和孔容积较大，对 CO₂ 的吸附量为 44.08 mg/g，高于 YZP (30.96 mg/g) 和 ZMJG (34.50 mg/g)。生物炭的比表面积、总孔容积、微孔容积、平均孔径与 CO₂ 吸附量的线性分析结果进一步证实了比表面积和微孔是影响生物炭 CO₂ 吸附性能的主要因素。吸附动力学和等温线研究表明，CO₂ 在生物炭上的吸附主要为单层吸附，以物理吸附为主并伴有化学吸附，升高温度会降低生物炭对 CO₂ 的吸附量。综上，生物炭是一种具有前景的 CO₂ 吸附材料，有助于减缓全球变暖问题，推动国家“双碳”目标的实现。

参考文献

- [1] Wang, C., Jin, Y.G., Ji, C., et al. (2018) An Additive Effect of Elevated Atmospheric CO₂ and Rising Temperature on Methane Emissions Related to Methanogenic Community in Rice Paddies. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **257**, 165-174. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.02.003>
- [2] 胡鞍钢. 中国实现 2030 年前碳达峰目标及主要途径[J]. 北京工业大学学报(社会科学版), 2021, 21(3): 1-15.
- [3] 张力婕, 张英, 黎晓璇. 二氧化碳捕集技术研究进展[J]. 中外能源, 2023, 28(12): 73-81.
- [4] Zhang, X., Cao, L., Xiang, W., et al. (2022) Preparation and Evaluation of Fine-Tuned Micropore Biochar by Lignin Impregnation for CO₂ and VOCs Adsorption. *Separation and Purification Technology*, **2022**, Article ID: 121295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121295>
- [5] Lai, J.Y., Ngu, L.H. and Hashim, S.S. (2021) A Review of CO₂ Adsorbents Performance for Different Carbon Capture Technology Processes Conditions. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, **11**, 1076-1117. <https://doi.org/10.1002/ghg.2112>
- [6] 江涛, 魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO₂ 的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 42-57.
- [7] Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., et al. (2021) An Overview on Engineering the Surface Area and Porosity of Biochar. *Science of the Total Environment*, **763**, Article ID: 144204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>
- [8] 张继宁, 王从, 张鲜鲜, 等. 不同热解温度对茭白秸秆生物炭性质的影响初探[J]. 上海农业科技, 2023(4): 33-36.
- [9] 戴欢涛, 曹苓玉, 游新秀, 等. 木质素浸渍柚子皮生物炭吸附 CO₂ 特性[J]. 化工进展, 2023, 42(z1): 356-363.
- [10] Lee, Y., Park, J., Ryu, C., et al. (2013) Comparison of Biochar Properties from Biomass Residues Produced by Slow Pyrolysis at 500 °C. *Bioresource Technology*, **148**, 196-201. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>
- [11] Cao, L., Zhang, X., Xu, Y., et al. (2022) Straw and Wood Based Biochar for CO₂ Capture: Adsorption Performance and Governing Mechanisms. *Separation and Purification Technology*, **287**, Article ID: 120592. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120592>
- [12] Qi, G.D., Pan, Z.F., Zhang, X.Y., et al. (2023) Microwave Biochar Produced with Activated Carbon Catalyst: Characterization and Adsorption of Heavy Metals. *Environmental Research*, **216**, Article ID: 114732. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114732>
- [13] Zhang, X., Miao, X., Xiang, W., et al. (2021) Ball Milling Biochar with Ammonia Hydroxide or Hydrogen Peroxide Enhances Its Adsorption of Phenyl Volatile Organic Compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials*, **403**, Article ID: 123540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123540>
- [14] Cao, L., Zhang, X., Xu, Y., et al. (2022) Straw and Wood Based Biochar for CO₂ Capture: Adsorption Performance and Governing Mechanisms. *Separation and Purification Technology*, **287**, Article ID: 120592. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120592>
- [15] Chen, H., Guo, Y., Du, Y., et al. (2021) The Synergistic Effects of Surface Functional Groups and Pore Sizes on CO₂ Adsorption by GCMC and DFT Simulations. *Chemical Engineering Journal*, **415**, Article ID: 128824. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128824>

-
- [16] Peterson, C.A. and Brown, R.C. (2020) Oxidation Kinetics of Biochar from Woody and Herbaceous Biomass. *Chemical Engineering Journal*, **401**, Article ID: 126043. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126043>
 - [17] Ma, Z., Yang, Y., Wu, Y., et al. (2019) In-Depth Comparison of the Physicochemical Characteristics of Bio-Char Derived from Biomass Pseudo Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **140**, 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2019.03.015>
 - [18] Tomczyk, A., Sokołowska, Z. and Boguta, P. (2020) Biochar Physicochemical Properties: Pyrolysis Temperature and Feedstock Kind Effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **19**, 191-215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
 - [19] Zhang, X., Gao, B., Fang, J., et al. (2019) Chemically Activated Hydrochar as an Effective Adsorbent for Volatile Organic Compounds (VOCs). *Chemosphere*, **218**, 680-686. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.144>
 - [20] Xia, Y., Zhu, Y. and Tang, Y. (2012) Preparation of Sulfur-Doped Microporous Carbons for the Storage of Hydrogen and Carbon Dioxide. *Carbon*, **50**, 5543-5553. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.044>
 - [21] 王晓鹏, 陈婧, 张韬毅, 等. 活性炭材料吸附 CO₂ 的研究进展[J]. 化学研究, 2018, 29(1): 1-11.
 - [22] Igalavithana, A.D., Choi, S.W., Dissanayake, P.D., et al. (2020) Gasification Biochar from Biowaste (Food Waste and Wood Waste) for Effective CO₂ Adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, **391**, Article ID: 121147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121147>
 - [23] 郭宁宁. 硫掺杂多孔碳材料的合成及其二氧化碳捕获与氧还原的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2018.
 - [24] Igalavithana, A.D., Choi, S.W., Shang, J., et al. (2020) Carbon Dioxide Capture in Biochar Produced from Pine Sawdust and Paper Mill Sludge: Effect of Porous Structure and Surface Chemistry. *Science of the Total Environment*, **739**, Article ID: 139845. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139845>
 - [25] 张学杨, 徐浩亮, 戴欢涛, 等. 微波辐照木质素浸渍生物炭吸附 CO₂ 性能[J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 4427-4436.