

# 生物炭材料吸附 VOCs 研究进展

黄钰坪<sup>1</sup>, 王登辉<sup>1</sup>, 惠世恩<sup>1</sup>, 刘长春<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:**挥发性有机化合物(VOCs)因其对生态环境和人类健康的严重危害而受到广泛关注。VOCs 处理技术主要有焚烧法、冷凝法、吸附法和催化氧化法等,其中,吸附法以成本低、效果稳定、吸附剂可再生等优点被认为是一种高效、经济的处理手段。生物炭是一种绿色环保、廉价易得的炭质吸附材料,近年研究较多。介绍了生物炭基本吸附特性,对比不同制备和改性方法的优劣,重点分析了比表面积、孔隙特性和官能团等因素对生物炭吸附 VOCs 的影响,讨论了生物炭吸附 VOCs 的机理。生物炭原料来源广泛,原料种类、含量和成分差异都会影响生物炭的结构性质,从而影响其吸附能力。生物炭具有丰富的官能团和复杂的孔隙结构,一般采用常规热解方法在适当温度下制备的生物炭产率较高,结构性能较好。现阶段对生物炭改性效果显著的方法包括物理改性和化学改性,且生物炭改性后具备很高的 VOCs 吸附性能。通常生物炭比表面积越大,吸附性能越好;孔径越大,对大分子 VOCs 吸附更有利,但孔径远大于 VOCs 分子直径时,分子间吸附减弱;孔径越小,对小分子 VOCs 吸附更有利,但孔径过小也会增加 VOCs 的扩散阻力。较大的比表面积、适当的孔径以及针对被吸附 VOCs 气体极性进行改性使得生物炭具有较好的吸附性能。生物炭吸附 VOCs 的机理主要包括炭化区的吸附和非炭化有机物的分配,炭化温度小于 300 °C 时分配作用为主要作用。比表面积越大,孔隙结构越发达,越有利于物理吸附;化学吸附一般通过生成化学键(如氢键、 $\pi-\pi$  键)产生作用。多组分 VOCs 会发生竞争吸附,且吸附亲和力较强的气体会取代吸附亲和力弱的气体。生物炭在相关领域的研究主要集中在实验室阶段,原料运输以及二次污染等问题使得生物炭吸附在工业上还未有成熟应用。提出未来生物炭吸附 VOCs 重点研究方向在于开发靶向改性生物炭、新型环保型生物炭复合材料、降低生物炭材料生产成本以及在分子水平上进行模拟研究。

**关键词:**挥发性有机物(VOCs);生物炭吸附剂;理化特性;吸附机理;炭化温度;分子模拟

**中图分类号:**TQ426;TQ424.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2022)02-0040-14

## Research progress of VOCs adsorption by biochar material

HUANG Yuping<sup>1</sup>, WANG Denghui<sup>1</sup>, HUI Shien<sup>1</sup>, LIU Changchun<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Volatile organic compounds (VOCs) have attracted wide attention because of their serious harm to the ecological environment and human health. VOCs treatment technologies mainly include incineration, condensation, adsorption and catalytic oxidation, among which adsorption is considered to be an efficient and economical control strategy with its low cost, stable effect and renewable adsorbents. As a green, cheap and easily available carbon adsorption material, biochar has become a research hotspot. The basic adsorption characteristics of biochar were introduced, and the advantages and disadvantages of different preparation and modification methods were compared. The effects of specific surface area, pore characteristics and functional groups on VOCs adsorption by biochar were analyzed, and the mechanism of VOCs adsorption by biochar was discussed. The raw materials of biochar come from a wide range of sources, and the structural properties

**收稿日期:**2021-09-22; **责任编辑:**白娅娜 **DOI:**10.13226/j.issn.1006-6772.VOCs21092201

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51906193);中国博士后科学基金资助项目(2020T130505);榆林市 2020 年科技计划资助项目(CXY-2020-032)

**作者简介:**黄钰坪(1997—),男,新疆昌吉人,硕士研究生。E-mail: yuping\_huang0418@163.com。通讯作者:王登辉(1989—),男,山东海阳人,副教授,博士。E-mail: denghuiwang@163.com

**引用格式:**黄钰坪,王登辉,惠世恩,等.生物炭材料吸附 VOCs 研究进展[J].洁净煤技术,2022,28(2):40-53.

HUANG Yuping, WANG Denghui, HUI Shien, et al. Research progress of VOCs adsorption by biochar material[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(2): 40-53.



移动阅读

of biochar will be affected by the differences in the type, content and composition of raw materials, thus affecting its adsorption capacity. Biochar has rich functional groups and complex pore structure. Generally, the biochar prepared by conventional pyrolysis at appropriate temperature has high yield and good structural properties. At present, the significant modification methods of biochar include physical modification and chemical modification, and the modified biochar has high VOCs adsorption properties. In general, the larger the specific surface area of biochar is, the better the adsorption performance is; the larger the pore size is, the more favorable for the adsorption of macromolecular VOCs is, but when the pore size is much larger than the diameter of VOCs molecules, the intermolecular adsorption weakens; the smaller the pore size is, the more favorable for the adsorption of small molecules VOCs is, but too small pore size will also increase the diffusion resistance of VOCs. The biochar have better adsorption properties due to the larger specific surface area, appropriate pore size and targeted modification according to the polarity of the adsorbed VOCs gas. The adsorption mechanism of biochar on VOCs mainly includes the adsorption of carbonization zone and the distribution of non-carbonized organic matter. The distribution is the main mechanism when the carbonization temperature is less than 300 °C. The larger the specific surface area is, the more developed the pore structure is, which is more conducive to physical adsorption; Chemisorption is generally achieved through the formation of chemical bonds (such as hydrogen bond,  $\pi-\pi$ ). Multi-component VOCs will have competitive adsorption, and the gas with strong adsorption affinity will replace the gas with weak affinity. The research of biochar in related fields is mainly focused on the experimental stage in the laboratory. Due to the problems of raw material transportation and secondary pollution, biochar adsorption is not yet mature in industry. The future research direction of biochar adsorption of VOCs is developing targeted modified biochar, new environment-friendly biochar composites, reducing the production cost of biochar materials and conducting simulation research at the molecular level.

**Key words:** volatile organic compounds (VOCs); biochar adsorbents; physical and chemical properties; adsorption mechanism; carbonization temperature; molecular simulation

## 0 引言

根据美国环保署(EPA)定义,挥发性有机化合物(VOCs)是指参与大气光化学反应的任何碳化合物,不包括 CO、CO<sub>2</sub>、碳酸、金属碳化物或碳酸盐和碳酸铵<sup>[1]</sup>。挥发性有机化合物具有低沸点、高蒸气压和强反应性等共同特征,特别是在光化学反应方面。VOCs 来源广泛,分为人为排放和自然排放,自然排放主要包括植被排放、农业呼吸和森林火灾等,人为排放主要是汽车尾气排放、油气蒸发、工业排放、炼油、储运、废物处理等<sup>[2]</sup>。由于现代工业化和城市化的发展,人为挥发性有机化合物排放量占比急剧增加。大量 VOCs 排放严重危害人类健康和生态环境,VOCs 治理势在必行。2021 年生态环境部指出,“十四五”城市空气质量考核指标中 VOCs 取代 SO<sub>2</sub> 成为新指标<sup>[3]</sup>。因此,开发有效的 VOCs 去除技术具有重要意义。根据能否回收 VOCs, VOCs 控制技术一般可分为恢复法和破坏法。恢复法包括冷凝法、吸附法、吸收法、膜分离法等,破坏法包括焚烧、光/臭氧催化氧化、等离子体催化、生物降解等。与将 VOCs 转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的破坏方法相比,回收方法更经济<sup>[4]</sup>。此外,焚烧和大多数其他破坏方法都需要高温反应,不可避免会产生一些有毒副产物,如 NO<sub>x</sub>、臭氧、·OH、二次有机气溶胶等。在各种回收方法中,吸附法成本低、效果稳定、吸附材料可再生使用,应用广泛<sup>[5]</sup>。各种炭材料,如活性炭

(AC)、活性炭纤维(ACFs)、炭纳米管(CNTs)、石墨烯和有序介孔碳(OMCs)都具有良好的 VOCs 吸附性能<sup>[6-8]</sup>。在吸附材料中,生物炭以其比表面积大、孔径多、吸附效率高、吸附量大、回收方便、经济可行等优点成为近年来研究热点<sup>[9]</sup>。KHAN 等<sup>[10]</sup>利用 7 种不同生物废物衍生生物炭吸附空气中苯,发现 KOH 活化的生物炭和研磨生物炭的最大吸附容量最高可达 144 mg/g,与其他生物炭相比,比表面积从 228 增至 1 397 m<sup>2</sup>/g,总孔容从 0.02 扩大为 0.51 m<sup>3</sup>/g。HSI 等<sup>[11]</sup>利用野生大麦壳、经生物处理的大麦壳、稻壳和开心果制备了一系列生物炭用于吸附甲苯,结果表明,经过 50%水蒸气和 50%N<sub>2</sub>活化后,生物炭比表面积为 950 m<sup>2</sup>/g,吸附量为 227 mg/g,与商用活性炭相当。马晓东等<sup>[12]</sup>以咖啡渣和柚子皮为原料,采取磷酸活化法制备生物炭,其对正丁烷有较好的吸附能力,最大吸附量约为商用活性炭的 2 倍。因此,笔者从生物炭材料的制备、改性方法、影响生物炭材料的因素以及生物炭吸附 VOCs 的机理入手,综述了近年来生物炭材料吸附 VOCs 的研究进展,并提出了生物炭吸附 VOCs 的未来研究方向,以期为该领域深层基础研究提供参考。

## 1 生物炭材料制备与性能

### 1.1 生物炭的基本特性

生物炭是在缺氧条件下,生物质在惰性气氛中热裂解的产物<sup>[13]</sup>(图 1),热解温度通常小于 700 °C,属于黑碳的一种<sup>[14-15]</sup>。生物炭原料来源广泛且制

备条件比较温和,农产品废弃物如玉米秸秆<sup>[16]</sup>、玉米芯<sup>[17]</sup>、香蕉皮<sup>[18]</sup>等,动物粪便如牛粪<sup>[19]</sup>、猪粪<sup>[20]</sup>以及生活垃圾等都可以作为生物炭的原料。由于原料丰富、热解条件温和,生物炭盈亏平衡价格约为商用活性炭的1/6<sup>[6]</sup>,被认为是活性炭的低成本替代品。



图1 生物炭生产制备过程<sup>[13]</sup>

Fig.1 Preparation process of biochar<sup>[13]</sup>

生物炭表面含有丰富的官能团,包括羟基、羧基、羰基、酚羟基、亚甲基等,这些丰富的官能团使生物炭具有良好的吸附特性、亲水或疏水特性、对酸碱的缓冲能力以及离子交换特性<sup>[21]</sup>。生物炭孔隙结构复杂,孔隙大小不一。生物炭的孔隙表征参照国际纯粹与应用化学联合会的活性炭孔隙分类,可分为微孔(<2 nm)、中孔(2~50 nm)、大孔(>50 nm),生物炭中的孔隙多以微孔为主<sup>[22]</sup>。其中,微孔是主要的吸附位点,中孔可以加速 VOCs 的扩散,大孔可以促进 VOCs 的扩散运输<sup>[23]</sup>。烷基和芳香结构是生物炭中最主要的成分,这种高度的芳构化结构增强了生物炭的生物化学抗分解能力和物理热稳定性,使得生物炭具有良好的吸附特性,能有效吸附环境介质中的有机污染物<sup>[24]</sup>。

## 1.2 生物炭的制备

通常使用热裂解技术制备生物炭,热解过程一般采用限氧升温炭化法。根据热解速度和停留时间,热解技术通常可以分为快速热解、闪速热解和常规热解<sup>[24]</sup>,3种热解方法的优劣性<sup>[25-26]</sup>见表1。

热解过程中温度的变化会引起生物炭产率和结构变化。一般情况下,生物炭产率会随温度的升高而下降,随样品直径的增大而增大。DEMIRBAS<sup>[26]</sup>发现,碳含量随热解温度的升高而增加,氢和氧含量则减少,在较高温度下,氢和氧的损失有利于生物炭结构内较弱键的断裂,同时,较高的温度和较小的颗粒增加了加热速率,导致生物炭产率降低。生物质在

表1 不同热解方法的优缺点<sup>[25-26]</sup>

Table 1 Comparison of the advantages and disadvantages of different thermolysis methods<sup>[25-26]</sup>

热解方法	优点	缺点
常规热解	获得的热解产物的总量较大	加热条件较慢
闪速热解	实现原料的迅速加热和骤热冷却,产物产率较高	原料的含水率、化学组成、颗粒大小等性质对产物的产率及品质影响较大、产品的热稳定性和腐蚀性差
快速热解	效率高、升温过程迅速	缺氧条件的要求极其严格,对原料、设备和能量的要求苛刻,无法大规模生产,实际应用价值低

裂解过程中常伴随着结构性质的变化。ZHU等<sup>[27]</sup>发现,当炭化温度从350℃提高到450℃时,比表面积 $S_{\text{BET}}$ 从 $(608 \pm 26) \text{ m}^2/\text{g}$ 急剧增加到 $(1443 \pm 50) \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔体积 $V_t$ 从 $(0.294 \pm 0.021) \text{ m}^3/\text{g}$ 增加到 $(0.726 \pm 0.043) \text{ m}^3/\text{g}$ 。当温度从450℃升高到550℃时,比表面积和孔体积的增加非常缓慢,炭化温度为550℃时,生物炭的 $S_{\text{BET}}$ 和 $V_t$ 最高,分别为 $(1501 \pm 28) \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $(0.742 \pm 0.019) \text{ m}^3/\text{g}$ ,继续升高温度,由于微孔破坏和挥发物的烧结效应,比表面积和孔体积开始减小。可见,温度显著影响生物炭的结构性能。

## 1.3 生物炭的改性

与活性炭不同,生物炭的活化过程非常重要,未经处理的生物炭的孔结构不发达,限制了其对VOCs的吸附性能。MARTINEZ等<sup>[28]</sup>使用杏仁壳制备活性炭,但对甲苯的吸附容量较低,仅为0.075 mg/g;MAO等<sup>[29]</sup>发现松木屑衍生活性炭对甲苯的最大吸附量仅为0.084 mg/g;ZHU等<sup>[27]</sup>发现玉米芯衍生活性炭对甲苯的吸附量为0.046 mg/g。现有生物炭对VOCs气体的吸附能力无法满足VOCs捕获的实际需要,必须对生物炭进行改性。生物炭改性前后对VOCs吸附性能的对比见表2,其他吸附材料与改性后生物炭吸附效率对比见表3。

表2 生物炭改性前后吸附性能对比

Table 2 Comparison of adsorption capacity of biochar before and after modification

生物炭原料	改性方法	改性前吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	改性后吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	吸附质	参考文献
稻壳	碱化+球磨	1.39	263.60	甲苯	[30]
松木木屑	球磨	147.00	313.00	丙酮	[31]
椰子壳	紫外线辐照	18.98	478.33	苯	[32]

表 3 不同多孔碳材料理化性质和吸附性能对比

Table 3 Comparison of physicochemical properties and adsorption properties of different porous carbon materials

吸附材料	吸附剂	吸附质	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	吸附容量/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	参考文献
活性炭 (AC)	椰壳基活性炭	苯	528.00	0.170	187.00	[33]
	煤基活性炭	甲苯	838.00	0.436	137.30	[34]
沸石 (Zeolites)	X 型八面沸石	甲苯	582.00	0.215	340.40	[35]
	MFI 型沸石 (硅石-1)	丙酮	377.00	0.180	106.86	[36]
活性炭纤维 (ACFs)	莱赛尔纤维基活性炭纤维	苯	1 390.00	0.494	188.70	[7]
	木棉基活性炭	二氯甲烷	1 394.00	0.600	179.00	[37]
金属-有机骨架材料 (MOFs)	ZIF-67	甲苯	1 401.00	1.220	224.00	[38]
	MIL(Cr)-101	苯	2 086.00	1.230	227.3	[39]
生物炭 (Biochar)	紫外线改性椰壳生物炭 (MY700-300)	甲苯	543.57	0.240	712.48	[32]
	改性骨头生物炭 (BC-900)	甲苯	1 405.06	0.970	288.12	[40]
	香蕉皮改性生物炭 (BC3.5-800)	苯	3 746.50	2.500	1 484.10	[18]
	香蕉皮改性生物炭 (BC4-800)	甲苯	3 770.30	2.360	1 408.40	[18]

由表 2、3 可知,生物炭经过不同方式改性过后,吸附性能得到不同程度的提高。某些改性后的生物炭具有良好的 VOCs 吸附性能,优于普通活性炭以及沸石等其他吸附剂,因此,适当的改性方法能提高生物炭的吸附能力。现阶段生物炭去除 VOCs 改性效果显著的方法主要包括物理结构改性和化学性质改性。

### 1.3.1 物理结构改性

ZHUANG 等<sup>[31]</sup>利用稻壳、玉米秸秆和松木木屑制备生物炭,并对其进行球磨处理,结果表明,与未球磨生物炭相比,球磨生物炭具有更大的内、外比表面积和更多的含氧表面官能团(700 °C 下稻壳比表

面积从 148.64 增至 360.30  $\text{m}^2/\text{g}$ ),对丙酮和甲苯具有极高的的吸附容量。此外,球磨生物炭对丙酮的吸附较快,300 °C 下的球磨木屑生物炭对丙酮的吸附量可达 104~216  $\text{mg}/\text{g}$ ,与其他成本较高的碳质吸附剂相近。李桥等<sup>[41]</sup>用 365 nm 紫外光改性椰壳生物炭吸附苯和甲苯,发现紫外线改性不仅可提高生物炭表面酸性官能团含量,还增大生物炭外比表面积,提高了生物炭对 VOCs 的吸附性能。

### 1.3.2 化学性质改性

与物理改性相比,化学改性的操作温度较低,所需时间较短,但经济成本较高。不同改性方法对比<sup>[42-43]</sup>见表 4。

表 4 生物炭吸附材料改性方法对比<sup>[42-43]</sup>Table 4 Comparison of modification methods of biochar adsorption materials<sup>[42-43]</sup>

改性方式	特点	优点	缺点
氧化改性	含氧官能团随着氧化程度的升高而增加	表面极性与亲水性增强;对氯化物的选择性进一步提高,对氯化物的吸附量增加,比表面积增大,表面几何形状均一	非极性物质吸附能力弱;有污染
还原改性	碱性基团随着还原程度的增加而增加	比表面积和孔容量随碱浓度的增大而增大;非极性增强,对非极性物质的吸附能力高	对极性物质的吸附能力减弱;有污染
酸改性	酸性官能团的数量与生物炭吸附金属化合物能力相关	酸性处理可去除羟基并在碳表面产生大量含氧官能团;极性增加,其弱酸性能对活性炭有扩孔作用	比表面积减小
碱改性	改善对金属离子的吸附力	碱化对活性炭表面性质有显著影响;可保留活性炭的大部分骨架及孔隙结构	碱浓度过高时,严重腐蚀并破坏活性炭表面的孔隙结构,比表面积降低
等离子改性	表面处理	既能改变生物炭表面化学性质,又能控制其界面物性	需对设备和仪器进行一次性投资,产生等离子体所需电力的经常性费用
微波改性	改变孔隙结构	微波能快速加热,微波加热源与被加热材料无直接接触,易控制加热过程;耐高温,节省时间,增加化学反应性	孔道变窄,碳骨架收缩,表面粗糙
负载改性	改变表面结构	负载金属离子的活性炭能有效吸附并分解小分子 VOCs,有利于清洁室内装修空气环境	成本较高,再生效果差

氧化改性是指利用强氧化剂( $\text{HClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{O}_3$ 等)提高生物炭表面极性,还原改性利用还原剂( $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、氨水等)来增强对非极性物质的吸附能力<sup>[44-45]</sup>。HUFF和LEE<sup>[46]</sup>以松木生物质为原料,在400℃高温下热解制得生物炭,并用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液对其进行部分氧化,研究发现,采用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 处理的改性生物炭,其表面的酸性含氧官能团数量增多,吸附能力明显提高。孟欣等<sup>[47]</sup>用TEMPO氧化改性玉米芯原料,并在表面负载ZIF-8,结果表明,TEMPO氧化4h后,玉米芯生物炭的羧基含量明显提高,且玉米芯保持完好的结构与形态,有利于后续ZIF-8的负载和应用,具有更好的吸附能力。

常用酸试剂有 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,酸处理可以改善生物炭的孔隙特性,包括孔隙率和比表面积,此外,酸处理可以在生物炭表面增加或引入许多酸性官能团;QU等<sup>[48]</sup>采用甘蔗渣作为生物炭的前驱体,通过硫酸改性制备生物炭,发现通过硫酸改性的生物炭微孔率高(微孔表面积为 $1\ 106\ \text{m}^2/\text{g}$ )、富含含硫官能团,随着硫酸浓度的增加,生物炭表面非极性增加,利于弱分子或非极性分子甲苯的吸附。常用碱试剂包括 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,碱处理可以提高生物炭表面的碱度,改变生物炭的孔结构<sup>[49]</sup>。TSENG和TSENG<sup>[50]</sup>用 $\text{KOH}$ 在780℃下活性炭化玉米芯,并比较了 $\text{KOH}/\text{C}$ 比为0.2~2.0、3~6两种情况下生物炭的形貌、比表面积、活化过程以及吸附速率,发现用 $\text{KOH}$ 化学活化玉米芯后的生物炭具有较高的有效颗粒扩散系数,是普通活性炭的有效颗粒扩散系数的10倍。

负载改性提高了生物炭的吸附选择能力,同时增强生物炭表面的化学活性。PI等<sup>[51]</sup>以 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为活化剂,以废木材为原料引入氮掺杂制备掺氮多孔生物炭,引入分级多孔结构并构建了包含典型含氮官能团的经典炭簇模型,发现氮原子可以增强二氯甲烷和甲苯的吸附,通过密度泛函理论计算表明,氮官能团的引入增强了VOCs分子与炭表面的范德华相互作用,从而提高了VOCs的联合吸附。BERHE等<sup>[52]</sup>以 $\text{KOH}$ 为化学活化剂,并用 $\text{Cu}^{2+}$ 负载玉米芯生物炭,发现未负载 $\text{Cu}^{2+}$ 的生物炭对所有气体吸附剂的脱气效率在50%以下。相比之下,使用4种不同负载 $\text{Cu}^{2+}$ 活性炭可以显著吸附有毒气体。

由于生物炭具有丰富的官能团和复杂的孔隙结构及芳构化结构等基本特性,使生物炭在VOCs的吸附应用越来越广泛。闪速热解和常规热解制备的生物炭热稳定性差、经济性低,无法实际应用,一般采用常规热解方法,在适当温度下可得到产率较高

和结构性能较好的生物炭,从而实现良好的VOCs吸附性能。现阶段对生物炭改性效果显著的方法主要包括物理改性和化学改性,相比其他吸附材料,改性后生物炭的VOCs吸附性能更优,因此适当的改性方法能大大提高生物炭的吸附效率及能力。

## 2 生物炭材料吸附VOCs的关键影响因素

### 2.1 原材料的影响

生物炭制备原料来源广泛,不同来源及不同条件下制备的生物炭理化性质差异较大,吸附能力也不同。RAJABI等<sup>[53]</sup>发现碳化温度500℃时,小麦秸秆和牛津硬木对二甲苯异构体的吸附能力最高(36.82~50.87 mg/g),玉米秸秆表现出中等吸附能力(23.81~25.88 mg/g),而油菜秸秆的吸附容量最低(6.54~7.22 mg/g),证明了初始原料影响生物炭的吸附性能。ZHOU等<sup>[54]</sup>比较了废木、猪粪和秸秆3种不同原料制成的生物炭的孔隙、比表面积和主要成分,发现猪粪生物炭具有聚集结构,没有孔隙;猪粪和废木质生物炭由石墨和无定形碳组成,而秸秆生物炭晶体结构完美,由一些金属元素组成(无定形碳对VOCs的吸附性能更优);比表面积大小顺序为:废木材生物炭>秸秆生物炭>猪粪生物炭;—OH和C=O的峰面积大小顺序为:猪粪生物炭>废木质生物炭>秸秆生物炭,表明猪粪生物炭中含有较多的链烷烃和羧基化合物;VOCs吸附能力大小顺序为:废木质生物炭>秸秆基生物炭>猪粪基生物炭。综上,生物炭制备原料的种类、含量和成分差异都会影响生物炭的结构性质,从而影响其吸附能力。

### 2.2 比表面积的影响

通常用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算生物炭的比表面积,用t-plot法计算孔体积。一般来说,大的比表面积意味着更好的吸附性能。DAS等<sup>[55]</sup>比较了比表面积对甲苯吸附的影响,发现大比表面积( $1\ 700\ \text{m}^2/\text{g}$ )活性炭纤维中甲苯的穿透时间是小比表面积( $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ )活性炭纤维中甲苯穿透时间的4倍。SHIH和LI<sup>[56]</sup>研究VOCs(正己烷、苯、三氯乙烯和丙酮)在CNT1和CNT2两种多壁碳纳米管上的吸附行为,发现比表面积大的CNT2对VOCs的吸附性能更好。

打开不可接近的孔隙和创造新的孔隙可以增加生物炭的比表面积。通过热解、氧化还原改性、酸碱改性、微波辐射改性、等离子体改性、负载改性等方法对生物炭质吸附剂进行改性,可以有效开孔或造孔。同时,比表面积也与热解温度有关,较高的热解温度不仅增加了炭基材料的含碳量,还提高了生物

炭的热稳定性。SUN 等<sup>[57]</sup>发现在 600 °C 下制备的生物炭的比表面积为 450 °C 下的 30 倍(图 2),热解温度越高,生物炭的比表面积越大。

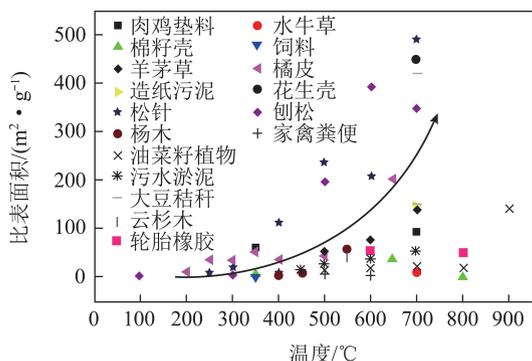


图 2 热解温度对比表面积的影响<sup>[13]</sup>

Fig.2 Effect of pyrolysis temperature on specific surface area<sup>[13]</sup>

### 2.3 孔隙特性的影响

吸附材料的孔容和孔径分布通常用 Barrett-Jomer-Halenda (BJH) 法测定,生物炭材料对 VOCs 的吸附受到孔径影响,大孔或中孔更易吸附具有大分子的挥发性有机物。KIM 等<sup>[58]</sup>发现,生物炭孔径越小,小分子 VOCs 的吸附容量越大,孔径越大,大分子 VOCs 的吸附容量增加。

VOCs 在不同孔隙上的填充机理如图 3 所示,一般情况下,VOCs 分子尺寸大于生物炭孔径时,会出现空间位置电阻,不发生吸附;VOCs 分子尺寸与生物炭孔径相同时,吸附剂捕获 VOCs 能力强,不易解吸,主要是由于相邻壁孔内势能场叠加;VOCs 分子尺寸小于孔径时,易在孔内发生毛细凝聚,增加吸附容量;VOCs 分子尺寸远小于生物炭的孔径时,吸附的分子易脱附,导致吸附容量下降<sup>[59]</sup>,因此 VOCs 分子直径决定了 VOCs 进入吸附剂的有效孔径。

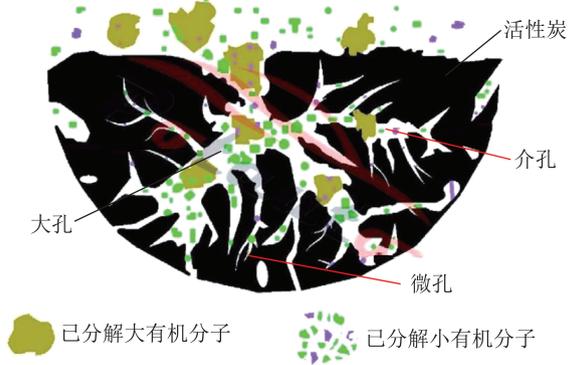


图 3 VOCs 在不同孔隙上的吸附机理<sup>[1]</sup>

Fig.3 Adsorption mechanism of VOCs on different pores<sup>[1]</sup>

孔径大于 VOCs 分子直径的孔可成为有效吸附点,但当孔径远大于 VOCs 分子直径时,吸附剂与 VOCs 分子间的吸附太弱,只起通道作用。一般来说,VOCs 吸附过程中,微孔是主要的驻留场所,BERHE 等<sup>[52]</sup>使用多孔玉米芯生物炭从室内空气中吸附 H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub> 和 TMA,孔径分布表明,所有生物炭样品都由大量微孔 (<2 nm) 组成,VOCs 的吸附发生在这些微孔中,中孔 (2~50 nm) 较少。虽然微孔体积有利于 VOCs 吸附,但在狭窄的孔中扩散阻力会增加,从而导致吸附率较低。

探究孔径分布对 VOCs 捕集的影响需要消除化学官能团和比表面积的影响。FENG 等<sup>[60]</sup>构建了生物炭纳米孔道分级化机构,并用 MS 软件进行分子动力学模拟,发现不考虑官能团的影响时,甲苯、苯酚和萘由于分子尺寸的原因,微孔填充不是其主要的吸附过程,这 3 种分子的吸附主要发生在中孔。为了消除比表面积对吸附的影响,CRESO 和 YANG<sup>[61]</sup>提出使用单位面积 (μmol/m<sup>2</sup>) 的归一化吸附概念,以消除表面积对吸附的影响。

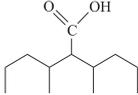
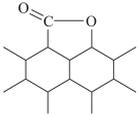
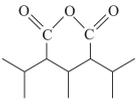
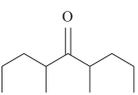
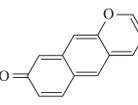
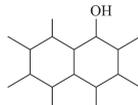
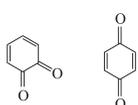
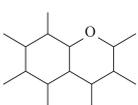
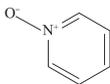
### 2.4 表面化学官能团的影响

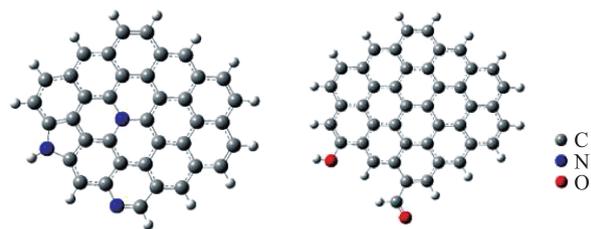
生物质中的纤维素、半纤维素、蛋白质、脂肪等经热解炭化后在生物炭表面及内部形成大量羧基、羰基、内酯基等各种类型的官能团。生物炭表面常见官能团见表 5,这些不同种类的表面官能团构成了生物炭内部孔隙中最主要的活性位点,活性位点又使得生物炭表面表现出化学性质的差异,从而影响 VOCs 分子与生物炭的结合力,进一步影响生物炭的吸附性能<sup>[45]</sup>。

由表 5 可知,生物炭表面官能团以酸性/碱性官能团为主,直接决定了其表面的酸碱性,从而影响生物炭对 VOCs 的吸附能力。生物炭吸附燃煤 VOCs 过程中,碱性官能团对非极性小分子的吸附作用显著,含氧/酸性官能团对极性 VOCs 分子的吸附效果明显。马岩<sup>[62]</sup>发现含氮官能团为碱性,而 CO<sub>2</sub> 分子为非极性,NH<sub>3</sub> 分子为极性,通过分子动力学模拟得出,带有含氮官能团的微孔表面为 CO<sub>2</sub> 吸附提供了大量吸附位点。含氧官能团为极性,对 NH<sub>3</sub> 吸附更明显;用量子化学的密度泛函理论分别构建含吡啶、吡咯、N 掺杂官能团的生物炭模型以及含醛基—CHO 和羟基—OH 的生物炭模型(图 4)分析生物炭表面特征官能团对于吸附特性的影响,结果表明:由于羟基的作用,生物炭基面边缘上羟基的 H 原子附近极值点处静电势由 4.02 kJ/mol 变为 14.56 kJ/mol,增大了生物炭分子表面极性,由于醛基—CHO 的掺杂,使生物炭表面 O 原子附近极值

表5 生物炭表面常见官能团及其性质

Table 5 Common functional groups on the surface of biochar and their properties

官能团	分子结构式	性质	可能的 FT-IR 谱峰归属/cm <sup>-1</sup>
酸性含氧官能团	羧基 	酸性	C=O: 1 710, 1 712, 1 720, 1 720~1 750, 1 600~1 800; O-H: 3 530, 3 500
	内酯基 	酸性	C=O: 1 710, 1 720, 1 750, 1 760
	羧酸酐 	酸性	C=O: 1 560, 1 570, 1 700, 1 705, 1 707
碱性含氧官能团	醌类 	碱性	C-H: 1 635, 1 645, 1 650, 1 550~1 680, 1 580~1 620
	吡喃酮基 	碱性	C=O: 1 650, 1 688, 1 706, 1 740; C-H: 3 025; =C-O-C: 1 279
中性含氧官能团	酚羟基 	弱酸性	O-H: 3 530, 3 500, 2 500~3 620, 3 605, 3 393; C-OH: 1 000~1 220, 1 100~1 400, 1 200~1 300
	苯醌基 	弱酸性	—
	醚基 	弱酸性	—
含氮官能团	吡咯型 	碱性	N-H: 1 480, 1 560; C-N: 1 190, 1 250, 1 250
	吡啶型 	碱性	C=N: 1 480~1 610, 1 512~1 570, 1 566
	氮氧型 	碱性	N-O-: 1 000~1 300

图4 吡啶、吡咯、N掺杂官能团和含醛基、羟基的生物炭模型<sup>[62]</sup>图4 吡啶、吡咯、N掺杂官能团和含醛基、羟基的生物炭模型<sup>[62]</sup>

点处静电势由正转负,改变了生物炭分子表面局部极性;由于含N生物炭上原子自旋布局呈“中间为正,四周为负”结构,与甲苯、苯酚“内环为正,外环为负”的结构相匹配,使甲苯、苯酚、萘与含N官能团的生物炭的吸附性能更好,吸附构型也更稳定。

不同改性方法得到的吸附剂的表面化学官能团不同,生物炭可通过氨化作用增加碱性官能团,通过氧化作用增加酸性官能团。李秉正等<sup>[63]</sup>用ZnCl<sub>2</sub>和KOH化学处理活性炭可降低表面羧基、内酯基数量和增大碱性官能团数量,而通过HNO<sub>3</sub>化学处理,活

Fig.4 Biochar model of pyridine, pyrrole and N-doped functional groups and containing aldehyde group and hydroxyl<sup>[62]</sup>

性炭表面羧基、内酯基数量增加,碱性官能团略微增加。

## 2.5 生物炭的再生能力

生物质作为吸附材料不仅来源广泛,而且可以通过脱附回收再利用。通过一系列手段将饱和和生物炭恢复到其原始结构的过程称为吸附剂再生。脱附是吸附剂商业化的一个重要指标,再生潜力是吸附剂的关键属性,表明其在吸附系统中的可重用性及在异地再生过程中的安全性和可靠性。由于脱附不完全、小孔变大孔或其他原因,再生生物炭对污染物无吸附能力,为实现解吸生物炭并打开堵塞的孔隙,必须打破吸附平衡。目前研究中常用的吸附剂再生方法有压力变化法、程序升温法、吹脱气提法、微生物降解法、溶剂萃取法、电化学和微波加热法<sup>[64]</sup>。程序升温脱附具有设备简单、能耗低、解吸效率高等优点,是最常用的 VOCs 脱附方法。

生物炭的脱附再生效果与生物炭的制备条件、改性方法、原料种类等因素有关。ZHANG 等<sup>[65]</sup>对 300 和 600 °C 下制备的甘蔗渣生物炭连续进行了 5 次丙酮吸附-脱附循环,结果表明 600 °C 下制备的甘蔗渣生物炭对丙酮的吸附容量降幅大于 300 °C 下制备的生物炭,5 次循环后,2 种生物炭仍保持对 VOCs 的吸附能力,是一种具有前景的气态 VOCs 脱附剂。ZHANG 等<sup>[66]</sup>为了考察加氢炭的再生性,采用热重分析(TGA)对 VOCs 饱和加氢炭进行间歇性脱附试验,经过 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化后的加氢炭比未活化的加氢炭具有更高的脱附温度,同时对 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>活化山核桃生物炭进行连续 5 次吸附脱附,发现其对丙酮和环己烷的吸附量分别下降了 6.2% 和 7.8%,证实了活化加氢生物炭作为 VOCs 吸附剂的可重复使用性。

## 2.6 吸附条件对生物炭吸附 VOCs 的影响

生物炭原料来源丰富、制备成本较低,具有比表面积大、吸附能力强等特点,但生物炭吸附 VOCs 可能会受到一些条件(如温度、湿度等)的限制。一般情况下,提高吸附温度,一方面可以抑制物理吸附,另一方面可以增强分子扩散和化学吸附,但温度过高时,吸附量会下降<sup>[67]</sup>。另外,环境湿度大,水分子可能会竞争性地占据气孔中位置,不利于生物炭吸附 VOCs<sup>[68]</sup>。一般来说可将 VOCs 分为苯系物、卤代烃类、烷烃类、烯烃类、醇类、醛类、酚类等 12 类,笔者研究了几种常见 VOCs 作为吸附的主要物质,包括苯、甲苯、丙酮、苯酚、甲醛等,这些 VOCs 大多是分子量较小的污染物,对一些大分子量 VOCs 的应用有待进一步研究<sup>[69]</sup>。

VOCs 治理方法包括催化燃烧、热力燃烧、等离子体处理、膜分离技术、冷凝、生物处理等。研究表明,生物法主要处理 500~2 000 mg/m<sup>3</sup>的中低浓度 VOCs 气体,催化燃烧和热力燃烧主要处理 2 000~10 000 mg/m<sup>3</sup>的高浓度气体,冷凝和膜分离则主要应用于质量浓度大于 10 000 mg/m<sup>3</sup>气体。与传统方法相比,生物炭吸附技术不宜处理浓度过高的有机废气<sup>[70]</sup>,对于同一有机物吸附,吸附容量随进口浓度的增加而增大,随气体流速的增大而减小,活性炭吸附法最适于处理质量浓度在 300~5 000 mg/m<sup>3</sup>的 VOCs<sup>[69]</sup>。

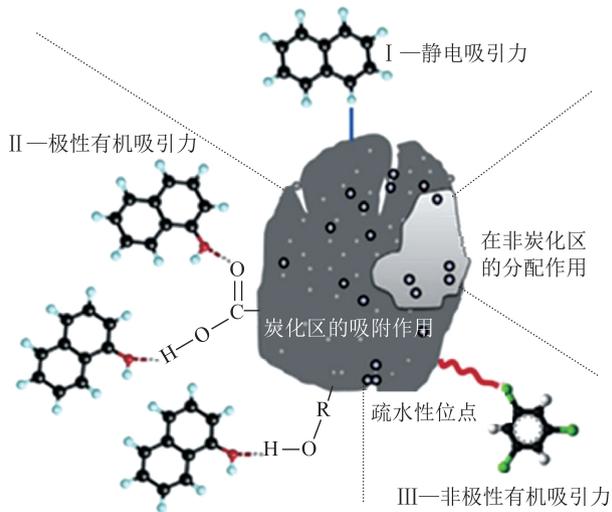
生物炭原料种类、含量和成分差异都会影响生物炭的结构性质,从而影响其吸附能力。一般来说,生物炭比表面积越大,吸附性能越好;孔径越大,对大分子 VOCs 吸附更有利,但孔径远大于 VOCs 分子直径时,分子间的吸附减弱;孔径越小,对小分子 VOCs 吸附更有利,但孔径过小也会增加 VOCs 的扩散阻力。生物炭表面官能团基本以酸/碱性官能团为主,极性 VOCs 倾向于吸附在酸性基团(含氧官能团如羧基和内酯)覆盖的吸附剂上,而非极性 VOCs 倾向于吸附在碱性基团(含氮官能团如吡咯和吡啶)覆盖的生物炭上,可通过不同改性方式得到不同性质的官能团。吸附过程中,吸附温度、湿度、吸附质浓度也会影响生物炭的吸附效率。一般来说,温度过高时,吸附量下降,湿度增加也不利于吸附,吸附容量随进口浓度的增加而增大,但也不宜吸附高浓度的有机废气。生物炭的脱附再生效果与生物炭的制备条件、改性方法、原料种类等因素有关。综上,较好的吸附性能需较大的比表面积和适当的孔径,并根据被吸附 VOCs 气体的极性针对性改性,从而获得具有良好吸附和再生能力的生物炭。

## 3 生物炭吸附 VOCs 的机理

生物炭吸附 VOCs 的机理<sup>[71]</sup>如图 5 所示,生物炭对 VOCs 的吸附主要通过 2 种特定的机制:在碳化区域的吸附和在非碳化有机物中的分配<sup>[72]</sup>。

### 3.1 分配作用机制

非碳化部分分配是生物炭吸附 VOCs 的一个重要机理。生物炭可依据分配到有机相中的机制来吸附阿特拉津、萘、硝基苯、四氯联苯、邻苯二甲酸酯和菲等有机物<sup>[73]</sup>。另外,生物炭的热解温度不同,其作用机理也不同,100~300 °C 下产生的生物炭含有许多非碳化部分,因此分配作用主要用于吸附有机污染物。ZHANG 等<sup>[65]</sup>发现,温度较高、比表面积较高、NOM(非碳化有机物)含量较低的生物炭以吸附

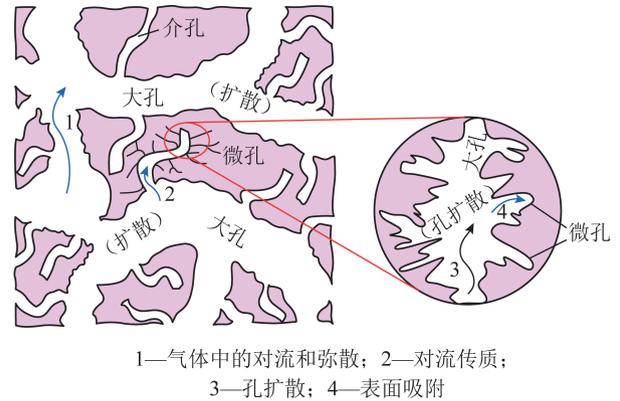
图5 生物炭吸附 VOCs 的机理<sup>[71]</sup>Fig.5 Mechanism of adsorption of VOCs by biochar<sup>[71]</sup>

为主,而 NOM 含量较高、比表面积较小、热解程度低的生物炭则以分配机制为主。低温热解的生物炭 NOM 含量高,可能具有较高的 VOCs 吸附潜力,丙酮在 300 ℃ 的吸附量高于 600 ℃ 的吸附量,是因为 300 ℃ 下生物炭具有较强的分配系数,600 ℃ 下制备的生物炭具有很强的吸附机理。

### 3.2 表面吸附作用机制

#### 3.2.1 物理吸附

物理吸附可以归因于分子间引力,即范德华力或色散力。由于弱相互作用、不涉及化学键和低吸附热,固体吸附剂易再生并保持其原始结构。YANG 等<sup>[34]</sup>认为物理吸附可分为 3 个阶段(图 6):在外表面吸附阶段,通过对流、轴向扩散和颗粒扩散,从气相到吸附剂表面发生传质。该速率由比表面积决定。在内扩散阶段,VOCs 通过孔扩散进入内表面,孔隙结构和体积是主要影响因素。在最终平衡阶段,微孔、中孔和大孔的体积比是关键因素。从宏观角度看,多孔材料的物理吸附过程由比表面积、孔结构、表面性质和吸附物性质决定,从微观上看,主要由范德华力、微孔填充和毛细凝聚决定。较大的比表面积和发达的孔结构特别是微孔结构对物理吸附有积极影响。ZHUANG 等<sup>[31]</sup>发现松木屑生物炭经过球磨改性后,比表面积从 63.14 m<sup>2</sup>/g 增至 322.01 m<sup>2</sup>/g,表面积越大,吸附物的表面活性点越多,更有利于生物炭的相互作用。松木屑生物炭比表面积与生物炭对甲苯的吸附容量呈显著的线性关系( $R^2 > 0.8895$ ),说明松木屑生物炭对甲苯的吸附主要是物理吸附。物理吸附由多个因素控制,是一个复杂的过程。



1—气体中的对流和弥散; 2—对流传质; 3—孔扩散; 4—表面吸附

图6 多孔吸附剂上的物理吸附<sup>[74]</sup>Fig.6 Physical adsorption on porous adsorbents<sup>[74]</sup>

#### 3.2.2 化学吸附

化学吸附过程中,吸附剂与被吸附物质之间产生化学作用,生成化学键(如氢键、离子配偶键、配位键及  $\pi$  键作用)<sup>[15]</sup>。化学吸附的特点主要有:① 化学吸附通常涉及单个表面层;② 化学吸附比物理吸附表现出更高的选择性,因为化学反应只发生在特殊基团和某些 VOCs 之间;③ 化学反应中新旧键交替使用的吸附热要高得多,需要足够的活化能。因此,高温可加快化学吸附的速度;④ 化学吸附通常不可逆,因为化学键结合很强,在脱附过程中可能会改变吸附物的原始形式<sup>[74]</sup>。

氢键是供氢体和受体之间发生的强偶极相互作用的一种特例。氢供体通常与一个官能团内的氢受体原子如 N、O 或 F 成键,形成如—COOH、—OH、—NH<sub>2</sub> 和富电子  $\pi$ -体系<sup>[75]</sup>。生物炭或有机分子上的这些氢给体/受体官能团可以形成氢键,马峰峰和赵保卫<sup>[76]</sup>用玉米芯制备生物炭,发现玉米芯生物炭表面含有丰富的羟基、醛基和羧基等含氧官能团,有利于吸附极性的对硝基苯酚,且通过氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用和静电作用与生物炭发生吸附。ZHUANG 等<sup>[31]</sup>发现球磨松木屑生物炭吸附丙酮后,官能团的红外光谱发生明显变化,C=O 伸缩峰(1 710 cm<sup>-1</sup>)比吸附丙酮前明显增强,可能是因为 C=O 的共振引起了偶联效应,导致吸收峰增大,表明丙酮的吸附机理是通过与生物炭中的羧基形成氢键实现。

$\pi$  相互作用是中性有机分子和富含电子的  $\pi$  体系之间的吸引力,比氢键弱。 $\pi$ -体系通常是具有  $\pi$  键的官能团,这些键是扩散电子轨道重叠的结果。 $\pi$ -体系如 C=C 双键或芳环对极性分子和其他  $\pi$ -体系具有吸引力。芳香族  $\pi$ -体系富含电子,既可以增强现有的氢键,也可以作为质子受体。 $\pi$ -系统之间的分子间引力即所谓的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。 $\pi$ - $\pi$

相互作用发生在以平行平面方式取向的相反极化的芳烃体系四极之间。芳香体系相反的极化导致其对电子的相反偏好。因此,最广泛采用的描述  $\pi-\pi$  相互作用的概念模型是  $\pi$ -电子供体-受体模型<sup>[75]</sup>。MENG 等<sup>[77]</sup>研究发现甲苯的吸附受物理和化学过程控制,吸附物与吸附剂之间有很强的亲和力,且甲苯的芳环作为电子受体与羰基或内酯作为电子的供体结合,形成了稳定的电子供体-受体复合物。SHEN 等<sup>[18]</sup>通过优化的 KOH 浸渍工艺,开发出了一种超高性能的香蕉皮生物炭,研究发现,甲苯与香蕉皮生物炭之间的相互作用主要通过  $\pi-\pi$  叠加进行。除  $\pi$  体系外,甲苯上的甲基作为电子给体增强了  $\pi$  的共轭作用,导致生物炭在低压下对甲苯具有很强的吸附能力。HUFF 和 LEE<sup>[46]</sup>也证明了  $\pi-\pi$  相互作用是有机污染物吸附到生物炭表面的主要原因。

### 3.2.3 竞争吸附

工业有机废气中的 VOCs 至少由 2 种混合气体组成,由于各组分的亲和力不同,可能会在混合气体体系中发生竞争吸附,且物理和化学性质共同控制多孔材料的吸附能力。当吸附亲和力强的 VOCs 气体浓度达到一定程度时,吸附部位会形成竞争结合,取代吸附亲和力弱的 VOCs 气体。RAJABI 等<sup>[78]</sup>发现多组分测试的总吸附量比单一气体低,这可能是由于竞争吸附过程中留下的空位很少,在多组分试验中,各 VOCs 的总吸附量明显低于 2 个样品(甲苯和二甲苯)中单一气体的总吸附量(25%~75%),表明由于竞争抑制的作用,所有吸附物的吸附容量有限。SUN 等<sup>[79]</sup>发现二甲苯的存在对乙酸乙酯(EA)在生物炭上的吸附有很大干扰。结果表明,在二甲苯和乙酸乙酯的二元混合物中,二甲苯和乙酸乙酯分子之间存在吸附活性中心的竞争。

### 3.3 其他微观机制

在生物炭吸附 VOCs 过程中,孔隙填充也会影响吸附过程。RAJABI 等<sup>[78]</sup>发现 VOCs 在碳基材料上的吸附主要是物理化学过程,除了通过官能团和堆积(可逆)而非化学反应(不可逆)控制外,主要通过孔隙填充和范德华控制物理吸引。KASOZI 等<sup>[80]</sup>也发现由于生物炭的微孔填充作用,生物炭(橡木、伽马草和火炬松)对邻苯二酚具有强烈亲和力。

炭化区域的吸附和非炭化有机物的分配机制是主要吸附机制,通常认为在炭化温度小于 300 °C 时,分配作用为主。一般来说,通过球磨等方式的物理结构改性可改变生物炭的比表面积和孔隙结构,而比表面积越大,孔隙结构越发达,越有利于物理吸

附;化学吸附一般通过生成化学键(如氢键、 $\pi-\pi$  键)产生作用,氢键是供氢体和受体之间发生的强偶极相互作用,强于  $\pi$  相互作用。对于多组分 VOCs,则会发生竞争吸附,且吸附亲和力较强的气体会取代吸附亲和力弱的气体。生物炭吸附 VOCs 的机理比较复杂,有时会出现物理吸附和化学吸附共同控制吸附过程,氢键作用和  $\pi-\pi$  相互作用同时发生,对生物炭吸附机理更深层次的剖析还有待进一步研究。

## 4 结语及展望

随着现代工业化和城市化的发展,VOCs 排放量急剧增加,危害人类健康。吸附法由于耗费少、效果稳定、可再生使用等特点成为 VOCs 处理技术中最有效的方法之一。在众多新型 VOCs 吸附剂中,生物炭因比表面积大、孔结构丰富、稳定性高、成本较低和可再生性而显示出良好的应用前景,但目前有关生物炭在相关领域的研究主要集中在实验室研究阶段,系统的理论基础不够完善,还未见生物炭吸附在工业上的成熟应用。同时,由于生物炭原料来源广泛,大部分原料来自于山村和林地,分布散乱,为收集、运输和储藏增加难度。此外,由于生物炭稳定性较高,混入自然环境后,可能会产生二次污染。

虽然生物炭材料吸附 VOCs 的研究已取得很大进展,但仍有许多研究空白需要填补:

1) 对不同性质的 VOCs 采用不同改性方法提高其吸附效率,进一步提高碳材料对 VOCs 的吸附能力,通过对生物炭吸附剂进行靶向改性使其适用于不同吸附环境和复杂的 VOCs 组成;同时,采用复合改性或二次改性方法比单一改性更有利。对于极性 VOCs,采用先酸化再负载的改性方法比单一改性效率更高,同样对于非极性 VOCs,采用先碱化后还原的改性方法会使生物炭吸附效果更明显。

2) 实际应用中生产条件苛刻等问题造成生物炭制造成本过高,大规模制备和使用生物炭面临困难,有必要进一步优化生物炭制备流程,降低成本。

3) 揭示生物炭的结构特征与其性质之间的关系还需大量工作。一些自由基和官能团的引入,以及一些缺陷结构的形成,对于提高生物炭在某些特定情况下的价态具有重要意义。从宏观和微观 2 个层面揭示生物炭结构需要可靠的定性和定量技术。此外,对 VOCs 吸附进行分子力学和量子化学等分子模拟研究有助于构建生物炭的空间结构,得到试验难以获得的定量吸附数据,从分子尺度深入了解生物炭结构,从分子水平上进一步解释吸脱附现象。

4)生物炭具有稳定性,在环境中长期存在,因此,开发具有高比表面积和比表面功能的新型环保型生物炭复合材料是重要研究方向,在引入生物炭材料前对其潜在的生态毒性进行评估,进一步研究和跟踪生物炭的转化过程,准确评价其生命周期,以减少二次污染。

## 参考文献(References):

- [1] LI X,ZHANG L,YANG Z,et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review [J]. Separation and Purification Technology,2020,235:116213.
- [2] WANG H,NIE L,LI J,et al. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries [J]. Chinese Science Bulletin,2013,58(7):724-730.
- [3] 毛显强,曾桢,邢有凯,等. 从理念到行动:温室气体与局地污染物减排的协同效益与协同控制研究综述 [J]. 气候变化研究进展,2021,17(3):255-267.
- MAO Xianqiang,ZENG An,XING Youkai,et al. From concept to action:A review of research on co-benefits and co-control of greenhouse gases and local air pollutants reductions [J]. Climate Change Research,2021,17(3):255-267.
- [4] 刘宇麟. 挥发性有机物 VOCs 监测方法与治理技术 [J]. 干旱环境监测,2016,30(2):76-82.
- LIU Yulin. Monitoring methods and treatment technologies of volatile organic compounds [J]. Arid Environmental Monitoring,2016,30(2):76-82.
- [5] ZHAO Y,ZHANG Y. Research progress of biomass-based adsorption materials [J]. Earth and Environmental Science,2021,760:1-10.
- [6] AHMAD M,LEE S S,DOU X,et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. Bioresour Technol,2012,118:536-544.
- [7] CHOI S S,LEE J H,JIN Y M,et al. Adsorption characteristics of volatile organic compounds onto lyocell-based activated carbon fibers [J]. Carbon Letters,2019,29(6):633-642.
- [8] YANG S,ZHU Z,WEI F,et al. Enhancement of formaldehyde removal by activated carbon fiber via in situ growth of carbon nanotubes [J]. Building and Environment,2017,126:27-33.
- [9] XIANG W,ZHANG X,CHEN K,et al. Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs) [J]. Chemical Engineering Journal,2020,385:123842.
- [10] KHAN A,SZULEJKO J E,SAMADDAR P,et al. The potential of biochar as sorptive media for removal of hazardous benzene in air [J]. Chemical Engineering Journal,2019,361:1576-1585.
- [11] HSI H C,HORNG R S,PAN T A,et al. Preparation of activated carbons from raw and biotreated agricultural residues for removal of volatile organic compounds [J]. Air & Waste Management Association,2011,61(5):543-551.
- [12] 马晓东,欧阳峰,申东美,等. 生物基质活性炭对挥发性有机物的吸附 [J]. 环境工程学报,2013,7(6):2296-2300.
- MA Xiaodong,OUYANG Feng,SHEN Dongmei,et al. Adsorption of VOCs using activated carbons prepared by biologic matters [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2013,7(6):2296-2300.
- [13] ZHANG X,GAO B,CREAMER A E,et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials:A review [J]. Journal of Hazardous Materials,2017,338:102-123.
- [14] VIKRANT K,KIM K H,PENG W,et al. Adsorption performance of standard biochar materials against volatile organic compounds in air:A case study using benzene and methyl ethyl ketone [J]. Chemical Engineering Journal,2020,387:123943.
- [15] 王宁,侯艳伟,彭静静,等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展 [J]. 环境化学,2012,31(3):287-295.
- WANG Ning,HOU Yanwei,PENG Jingjing,et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar [J]. Environmental Chemistry,2012,31(3):287-295.
- [16] 缪旭东,曹澄澄,陈颖,等. 玉米秸秆生物炭吸附挥发性有机物的基本特性 [J]. 环境科技,2021,34(1):24-29.
- MIAO Xudong,CAO Chengcheng,CHEN Ying,et al. Basic properties of volatile organic compounds adsorption on straw-based biochar [J]. Environmental Science and Technology,2021,34(1):24-29.
- [17] TSENG R L,TSENG S K,WU F C. Preparation of high surface area carbons from Corn cob with KOH etching plus CO<sub>2</sub> gasification for the adsorption of dyes and phenols from water [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2006,279(1/2/3):69-78.
- [18] SHEN X,OU R,LU Y,et al. Record-high capture of volatile benzene and toluene enabled by activator implant-optimized banana peel-derived engineering carbonaceous adsorbents [J]. Environment International,2020,143:105774.
- [19] KAIKITI K,STYLLANOU M,AGAPIOU A. Use of biochar for the sorption of volatile organic compounds (VOCs) emitted from cattle manure [J]. Environmental Science and Pollution Research,2020,28:59141-59149.
- [20] HWANG O,LEE S R,CHO S,et al. Efficacy of different biochars in removing odorous volatile organic compounds (VOCs) emitted from swine manure [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2018,6(11):14239-14247.
- [21] QAMBRANI N A,RAHMAN M M,WON S,et al. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment:A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2017,79:255-273.
- [22] 张伟明,修立群,吴迪,等. 生物炭的结构及其理化特性研究回顾与展望 [J]. 作物学报,2021,47(1):1-18.
- ZHANG Weiming,XIU Liqun,WU Di,et al. Review of biochar structure and physicochemical properties [J]. Acta Agronomica Sinica,2021,47(1):1-18.
- [23] GAN F,CHENG B,JIN Z,et al. Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene [J]. Chemosphere,2021,279:130514.

- [24] 王璐,赵保卫,许仁智,等. 生物炭的基本特性及其应用领域的研究进展 [J]. 广东化工,2016,43(7):93-101.  
WANG Lu,ZHAO Baowei,XU Renzhi,et al.Research on the basic characteristic and application fields of biochar [J].Guangdong Chemical Industry,2016,43(7):93-101.
- [25] 徐保江,李美玲,曾忠. 旋转锥式闪速热解生物质试验研究 [J]. 环境工程,1999(5):71-74,6.  
XU Baojiang,LI Meiling,ZENG Zhong,et al. Experimental study on biomass pyrolysis by rotating cone flash pyrolysis [J]. Environmental Engineering,1999(5):71-74,6.
- [26] DEMIRBAS A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2004,72(2):243-248.
- [27] ZHU J,LI Y,XU L,et al. Removal of toluene from waste gas by adsorption-desorption process using corncob-based activated carbons as adsorbents [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,165:115-125.
- [28] MARTÍNEZ De Yuso A,IZQUIERDO M T,RUBIO B,et al. Adsorption of toluene and toluene-water vapor mixture on almond shell based activated carbons [J]. Adsorption,2013,19(6):1137-1148.
- [29] MAO H,HUANG R,HASHISHO Z,et al. Adsorption of toluene and acetone vapors on microwave-prepared activated carbon from agricultural residues: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies [J]. Research on Chemical Intermediates,2015,42(4):3359-3371.
- [30] SHEN Y,ZHANG N. Facile synthesis of porous carbons from silica-rich rice husk char for volatile organic compounds (VOCs) sorption [J]. Bioresource Technology,2019,282:294-300.
- [31] ZHUANG Z C,WANG L,TANG J C. Efficient removal of volatile organic compound by ball-milled biochars from different conditions [J]. Journal of Hazardous Materials,2021,406:124676.
- [32] 李桥. 生物炭紫外改性及对 VOCs 气体吸附性能与机理研究 [D]. 重庆:重庆大学,2016.
- [33] LI L,LIU S,LIU J. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal [J]. Journal of Hazardous Materials,2011,192(2):683-690.
- [34] YANG X,YI H,TANG X,et al. Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure [J]. Journal of Environmental Sciences,2018,67:104-114.
- [35] KIM K J,AHN H G. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2012,152:78-83.
- [36] COSSERON A F,DAOU T J,TZANIS L,et al. Adsorption of volatile organic compounds in pure silica CHA,\*BEA,MFI and STT-type zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2013,173:147-154.
- [37] 韩笑. 生物质基活性炭纤维制备及挥发性有机物吸附性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2016.
- [38] VELLINGIRI K,KUMAR P,DEEP A,et al. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure [J]. Chemical Engineering Journal,2017,307:1116-1126.
- [39] ZHU M,HU P,TONG Z,et al. Enhanced hydrophobic MIL(Cr) metal-organic framework with high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air [J]. Chemical Engineering Journal,2017,313:1122-1131.
- [40] 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,2021,291(1):132702.
- [41] 李桥,雍毅,丁文川,等. 紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 [J]. 环境科学,2016,37(6):2065-2072.  
LI Qiao,YONG Yi,DING Wenchuan,et al. Studies of dynamic adsorption behavior of VOCs on biochar modified by ultraviolet irradiation [J]. Environmental Science,2016,37(6):2065-2072.
- [42] BHATNAGAR A,HOGLAND W,MARQUES M,et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications [J]. Chemical Engineering Journal,2013,219:499-511.
- [43] 陆伟玮,刘廷凤,秦玲,等. 活性炭改性方法的研究进展 [J]. 广东化工,2015,43(10):14-16.  
LU Weiwei,LIU Tingfeng,QIN Ling,et al. Research progress of activated carbon modified method [J]. Guangzhou Chemical Industry,2015,43(10):14-16.
- [44] 计海洋,汪玉瑛,刘玉学,等. 生物炭及改性生物炭的制备与应用研究进展 [J]. 核农学报,2018,32(11):2281-2287.  
JI Haiyang,WANG Yuying,LIU Yuxue,et al. Advance in preparation and application of biochar and modified biochar research [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences,2018,32(11):2281-2287.
- [45] 侯博,陈思铭,江波,等. 活性炭吸附挥发性有机化合物的研究进展 [J]. 安全与环境工程,2021,28(1):197-208.  
HOU Bo,CHEN Siming,JIANG Bo,et al. Research progress of adsorption of volatile organic compounds by activated carbon [J]. Safety and Environmental Engineering,2021,28(1):197-208.
- [46] HUFF M D,LEE J W. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide [J]. Journal of Environmental Management,2016,165:17-21.
- [47] 孟欣,段超,张艳玲,等. ZIF-8 玉米芯吸附功能材料的制备及性能研究 [J]. 中国造纸,2020,39(8):72-79.  
MENG Xin,DUAN Chao,ZHANG Yanling,et al. Preparation of ZIF-8/corn cob adsorbent and its dye adsorption performance [J]. China Pulp & Paper,2020,39(8):72-79.
- [48] QU Y,XU L,CHEN Y,et al. Efficient toluene adsorption/desorption on biochar derived from in situ acid-treated sugarcane bagasse [J]. Environmental Science and Pollution Research,2021,28:62616-62627.
- [49] LI Y,XING B,DING Y,et al. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. Bioresource Technology,2020,

- 312;123614.
- [50] TSENG R L, TSENG S K. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287 (2): 428-437.
- [51] PI X, QU Z, SUN F, et al. Catalytic activation preparation of nitrogen-doped hierarchical porous bio-char for efficient adsorption of dichloromethane and toluene [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105150.
- [52] BERHE G T, WANG S, NAM H. Adsorption of H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and TMA from indoor air using porous corncob activated carbon; Isotherm and kinetics study [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4): 103234.
- [53] RAJABI H, MOSLEH M H, MANDAL P, et al. Sorption behavior of xylene isomers on biochar from a range of feedstock [J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129310.
- [54] ZHOU X, MOGHADDAM T B, CHEN M, et al. Biochar removes volatile organic compounds generated from asphalt [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 745: 141096.
- [55] DAS D, GAUR V, VERMA N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber [J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2949-2962.
- [56] SHIH Y H, LI M S. Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1-3): 21-28.
- [57] SUN Y, GAO B, YAO Y, et al. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240: 574-578.
- [58] KIM K J, KANG C S, YOU Y J, et al. Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons [J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(3/4): 223-228.
- [59] CHENG T, LI J, MA X, et al. The adsorption properties of microporous activated carbon prepared from pistachio nut shell for low-concentration VOCs under low-medium temperatures [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 65216-65228.
- [60] FENG D, GUO D, ZHANG Y, et al. Functionalized construction of biochar with hierarchical pore structures and surface O—/N—containing groups for phenol adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 127707.
- [61] CRESPO D, YANG R T. Adsorption of organic vapors on single-walled carbon nanotubes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(16): 5524-5530.
- [62] 马岩. 生物炭含氧/氮表面基团构筑及其高效吸附 VOCs/CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 的作用机制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [63] 李秉正, 吴慧媛, 杨颖超, 等. ZnCl<sub>2</sub>/KOH 和 HNO<sub>3</sub> 改性 MWCNT 对苯酚的吸附行为研究 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(6): 761-768.
- LI Bingzheng, WU Huiyuan, YANG Yingchao, et al. Adsorptive behaviors of phenol in water by MWCNT modified by ZnCl<sub>2</sub>, KOH and HNO<sub>3</sub> [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(6): 761-768.
- [64] ZHAO Y, ZHANG Y. Research progress of biomass-based adsorption materials [J]. *Earth and Environmental Science*, 2021, 760: 012021.
- [65] ZHANG X, GAO B, ZHENG Y, et al. Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 606-614.
- [66] ZHANG X, GAO B, FANG J, et al. Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 680-686.
- [67] 韩旭, 张泽凯, 陈银飞. 椰壳活性炭吸附消除 VOCs [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(3): 961-965.
- HAN Xu, ZHANG Zekai, CHEN Yinfei. VOCs adsorption removal by a coconut shell activated carbon [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(3): 961-965.
- [68] BRADLEY R H, SMITH M W, ANDREU A, et al. Surface studies of novel hydrophobic active carbons [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2912-2919.
- [69] 许伟, 刘军利, 孙康. 活性炭吸附法在挥发性有机物治理中的应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(4): 1223-1229.
- XU Wei, LIU Junli, SUN Kang. Application progresses in the treatment of volatile organic compounds by adsorption on activated carbon [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(4): 1223-1229.
- [70] 席劲璞, 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*, 2012, 32(11): 1955-1960.
- XI Jinying, WU Junliang, HU Hongying, et al. Application status of industrial VOCs gas treatment techniques [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(11): 1955-1960.
- [71] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [72] YUE X, MA N L, SONNE C, et al. Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124138.
- [73] KUPRYIANCHYK D, HALE S, ZIMMERMAN A R, et al. Sorption of hydrophobic organic compounds to a diverse suite of carbonaceous materials with emphasis on biochar [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 879-887.
- [74] ZHU L, SHEN D, LUO K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122102.
- [75] TONG Y, MCNAMARA P J, MAYER B K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar: A review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(5): 821-838.
- [76] 马峰峰, 赵保卫. 玉米芯生物炭吸附水中对硝基苯酚的特性 [J]. *环境化学*, 2017, 36(4): 898-906.
- MA Fengfeng, ZHAO Baowei. Adsorption characteristics of p-nitrophenol in aqueous solution by corncob biochar [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(4): 898-906.

- [ 77 ] MENG F,SONG M,WEI Y,et al. The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activated carbon fibers [J]. Environmental Science & Pollution Research,2019,26(7):7195-7204.
- [ 78 ] RAJABI H,HADI Mosleh M,PRAKOSO T,et al. Competitive adsorption of multicomponent volatile organic compounds on biochar [J]. Chemosphere,2021,283:131288.
- [ 79 ] SUN L,YUAN D,LIU R,et al. Coadsorption of gaseous xylene, ethyl acetate and water onto porous biomass carbon foam pellets derived from liquefied vallisneria natans waste [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2020,95(5):1348-1360.
- [ 80 ] KASOZI G N,ZIMMERMAN R R,GAO P N K B. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory produced black Carbons (Biochars) [J]. Environmental Science & Technology,2010,44(16):6189-6195.