

氮-碱耦合改性生物炭的制备及 CO₂ 吸附性能

慕佳琪¹, 方震华¹, 刘晓华^{1*}, 冯秀娟^{2*}

(1. 大连理工大学 能源与动力学院 海洋能源与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 大连理工大学 化工学院 智能材料化工前沿科学中心 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用尿素对酸枣木屑进行改性得到了氮改性酸枣木基生物炭, 然后通过 KOH 活化得到了氮-碱耦合改性生物炭。通过正交实验考察了活化温度、活化时间和浸渍 KOH 质量分数对耦合改性生物炭综合吸附性能的影响。在模拟电厂烟气环境下 (CO₂ 体积分数 15%、吸附压力 0.1 MPa、吸附温度 25 °C、进气流速 2.1 m/min) 筛选出综合吸附性能最优的氮-碱耦合改性生物炭, 对其进行了 SEM、XRD、FTIR 和 BET 表征, 探究了其在不同吸附工况条件下 (烟气温度、进气流速、CO₂ 体积分数) 的 CO₂ 动态吸附特性的变化规律。结果表明, 在活化温度 1073 K、活化时间 1.5 h、浸渍 KOH 质量分数 30% 条件下制备的氮-碱耦合改性生物炭 (SAC-1073-1.5-K₃₀) 综合吸附性能最优, 其 CO₂ 动态吸附容量 (4.17 mmol/g)、再生特性 (96.6%) 和耐水性 (95.4%) 均表现良好; SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 CO₂ 动态吸附容量与吸附温度、进气流速呈负相关, 与 CO₂ 体积分数呈正相关。SAC-1073-1.5-K₃₀ 在吸附温度 25 °C、进气流速 8.40 m/min、CO₂ 体积分数 15% 的最佳吸附工况下的 CO₂ 动态吸附容量为 3.59 mmol/g, 穿透时间 33.8 s。

关键词: 耦合改性; 生物炭; 动态吸附; 再生特性; 耐水性; 功能材料

中图分类号: TQ424; TK09 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0771-09

Preparation and CO₂ adsorption performance of nitrogen-alkali coupling modified biochar

MU Jiaqi¹, FANG Zhenhua¹, LIU Xiaohua^{1*}, FENG Xiujuan^{2*}

(1. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Frontier Science Center for Smart Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Nitrogen-alkali coupling modified biochar was obtained from KOH activation on nitrogen-modified jujube wood-based biochar, which was prepared *via* urea modification of jujube wood chips. The influence of activation temperature, activation time, and impregnation KOH mass fraction on the comprehensive adsorption property of coupled modified biochar were analyzed *via* orthogonal experiments. The nitrogen-alkali coupled modified biochar with the best comprehensive adsorption performance was selected under a simulated power plant flue gas environment (CO₂ volume fraction 15%, adsorption pressure 0.1 MPa, adsorption temperature 25 °C, inlet flow rate 2.1 m/min), and characterized by SEM, XRD, FTIR and BET. Its CO₂ dynamic adsorption characteristic was studied under varying operating conditions (flue gas temperature, inlet flow rate, and CO₂ volume fraction). The results indicated that the nitrogen-alkali coupling modified biochar (SAC-1073-1.5-K₃₀) prepared under the conditions of activation temperature 1073 K, activation time 1.5 h and impregnated KOH mass fraction 30% exhibited the best comprehensive adsorption property with the highest CO₂ dynamic adsorption capacity (4.17 mmol/g), good regeneration characteristic (96.6%) and water resistance (95.4%). Furthermore, the CO₂ dynamic adsorption capacity of SAC-1073-1.5-K₃₀ was negatively correlated with adsorption temperature and inlet flow rate,

收稿日期: 2024-04-04; 定用日期: 2024-04-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240276

作者简介: 慕佳琪 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: mjq1206146170@163.com。联系人: 刘晓华 (1970—), 女, 教授, E-mail: lxh723@dult.edu.cn; 冯秀娟 (1973—), 女, 教授, E-mail: fengxiujuan@dult.edu.cn。

and positively correlated with CO₂ volume fraction. Under the optimal adsorption conditions of adsorption temperature 25 °C, inlet flow rate of 8.40 m/min, and CO₂ volume fraction of 15%, the CO₂ dynamic adsorption capacity was 3.59 mmol/g, and the penetration time was 33.8 s.

Key words: coupling modification; biochar; dynamic adsorption; regenerative characteristic; water resistance; functional materials

国际气候变化专门委员会 (IPCC) 预测, 2100 年全球 CO₂ 含量较当前水平将提升约 40%^[1-2], 高含量 CO₂ 会改变降雨模式, 导致严重干旱和极端热浪天气频发, 带来两极的冰川融化以及海平面上升等一系列问题^[3]。

燃煤电厂是主要的碳排放源之一, 对其产生的 CO₂ 进行捕集研究对于碳减排和延缓全球变暖具有重要意义^[4-6]。固体吸附法是电厂烟气碳捕集环节较为实用的方法之一^[7-9], 该法具有捕集装置紧凑、再生能耗低和适用工况广泛等优势, 其核心是开发兼顾高吸附性能和低经济成本的绿色环保型吸附材料。

生物炭是一种具有价格优势的绿色环保型固体吸附材料, 其 CO₂ 吸附效果因生物炭前驱体的种类和制备条件而异。WANG 等^[10]以 KOH 为活化剂, 咖啡渣为前驱体, 通过两步合成法制备了富氮微孔生物炭, 其最佳 CO₂ 静态吸附容量为 1.18 mmol/g。富氮微孔生物炭的吸附性能与 KOH 添加量呈正相关, 低于临界尺寸的窄微孔决定了 CO₂ 的吸附性能 (25 °C 时, 窄微孔孔径 ≤ 0.6 nm)。ZHANG 等^[11]通过 CO₂-NH₃ 活化的方法改性大豆秸秆生物炭制备了 CO₂-NH₃ 改性生物炭, 其最佳 CO₂ 动态吸附容量 (2.02 mmol/g) 高于 NH₃ 改性生物炭 (1.80 mmol/g) 和 CO₂ 改性生物炭 (1.73 mmol/g)。CO₂-NH₃ 活化法结合了 CO₂ 和 NH₃ 单独活化的优势, 能够显著提升 CO₂-NH₃ 改性生物炭的比表面积并且有助于引入更多的含氮官能团。在较低温度 (20 °C) 下, CO₂-NH₃ 改性生物炭的 CO₂ 吸附容量与微孔容积成正比; 而在较高温度 (120 °C) 下, 其 CO₂ 吸附容量与含氮量成正比。YUE 等^[12]以椰壳为前驱体, 以尿素为氮源, K₂CO₃ 为活化剂, 制备了多孔氮掺杂椰壳生物炭, 其最佳的 CO₂ 静态吸附容量为 3.71 mmol/g (25 °C, 0.1 MPa), 最佳动态吸附容量为 0.84 mmol/g (25 °C, 0.1 MPa)。氮掺杂椰壳生物炭的优异 CO₂ 吸附性能主要取决于丰富的氮含量和窄微孔之间的协同作用。SIVADAS 等^[13]以尿素和蔗糖为原料, 以 KOH 为活化剂, 制备了富氮生物炭, 其最佳 CO₂ 静态吸附容量为 4.3 mmol/g (25 °C, 0.1 MPa), 且其 CO₂ 吸附容量与微孔容积和氮含量均呈正相关。HAN 等^[14]以尿素为氮源, 以甘蔗渣为前驱体制备了甘蔗渣生物炭, 其最佳 CO₂ 静态吸附容量为 4.8 mmol/g (25 °C, 0.1 MPa)。LIU 等^[15]以三聚氰胺为氮源,

以咖啡渣为前驱体, 制备了咖啡渣生物炭, 其最佳静态吸附容量为 2.67 mmol/g (35 °C, 0.1 MPa)。上述耦合改性生物炭的 CO₂ 吸附能力均与窄微孔结构和高含氮量呈正相关。

目前, 生物炭吸附领域的研究热点集中于通过简化、环保的化学或物理改性手段来调控生物炭内部的多孔结构和表面性质, 以提升生物炭的 CO₂ 吸附能力。KOH 在活化过程中起到制孔剂的作用, 会促进生物炭内部形成丰富的微孔孔隙^[10,13]; 尿素改性能够增加微孔率和氮掺杂含量, 提高碳的电子密度和碱性, 从而利用路易斯酸碱相互作用将缺乏电子的 CO₂ 固定在微孔表面^[13]。而氮-碱耦合改性可以实现上述改性方法的集优效果, 进一步提升生物炭的 CO₂ 吸附性能。氮-碱耦合改性生物炭的 CO₂ 吸附能力主要取决于其内部窄微孔结构和含氮量^[10,14-15], 发挥吸附主导作用的窄微孔的临界孔径因吸附条件而异^[10]。但现有报道中关于生物炭的 CO₂ 动态吸附特性和综合吸附性能的研究较少, 且吸附过程中吸附温度、进气流速 [< 1.5 m/min, 进气流速 = 进气流量 (m³/min) / 吸附柱进口横截面积 (m²), 下同] 和 CO₂ 含量与实际电厂烟气环境的差距较大, 研究结果难以匹配工程应用的实际需求。

本文拟采用两步合成法制备氮-碱耦合改性酸枣木基生物炭, 以其 CO₂ 动态吸附容量、再生特性和耐水性为目标, 通过正交实验优化耦合改性生物炭的制备条件, 包括活化温度、活化时间和浸渍 KOH 质量分数; 在模拟电厂烟气环境下筛选综合吸附性能最优的耦合改性生物炭。改变烟气温度、进气流速和 CO₂ 含量, 探究吸附工况的变化对已筛选的耦合改性生物炭的 CO₂ 动态吸附特性的影响, 以期氮-碱耦合改性生物炭的工程实际应用提供指导。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

酸枣木屑 (主要成分为木质素、纤维素和半糖等), 河北苏悦农产品。

浓盐酸 (质量分数 36%)、尿素 (H₂NCONH₂)、氢氧化钾 (KOH), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

MGA5 型红外烟气分析仪, 德国 MRU 公司; SU5000 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SmartLab 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司。

1.2 氮-碱耦合改性酸枣木基生物炭的制备

图 1 为两步法制备氮-碱耦合改性酸枣木基生物炭 (SAC-*T_{ac}*-*t_{ac}*-*K_x*) 的流程示意图。

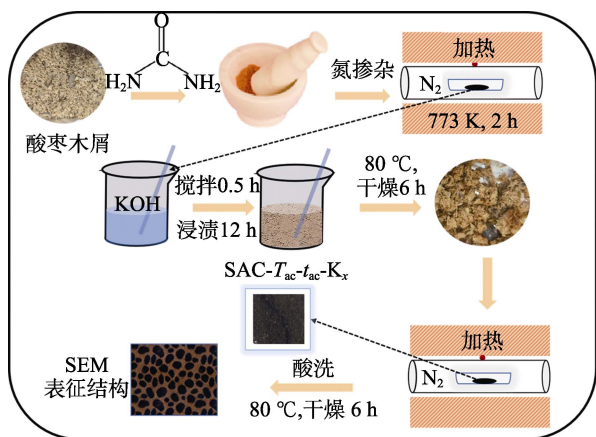


图 1 SAC-*T_{ac}*-*t_{ac}*-*K_x* 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of SAC-*T_{ac}*-*t_{ac}*-*K_x*

首先, 按照 $m(\text{酸枣木屑}) : m(\text{尿素}) = 1 : 1$, 将酸枣木屑 (粒径 < 18 目, 80 °C 下干燥 6 h) 与尿素在研磨钵中研磨均匀, 随后置于管式炉中进行炭化 (773 K, 2 h), 得到氮改性生物炭; 将冷却到室温的氮改性生物炭分别在不同质量分数 (10%、20%、30%) 的 KOH 水溶液中搅拌 0.5 h, 浸渍 12 h。浸渍后的氮改性生物炭经干燥 (80 °C, 6 h) 后置于管式炉内进行活化, 活化温度 (973、1073、1173 K), 活化时间 (1.0、1.5、2.0 h)。待上述产物冷却到室温后, 用质量分数 10% 的稀盐酸和去离子水依次对耦合改性生物炭进行洗涤, 直至上层澄清溶液的 pH 为 7。随后, 将上述混合液过滤, 固体产物置于电加热干燥箱内干燥 (80 °C, 6 h) 后, 得到氮-碱耦合改性酸枣木基生物炭, 记为 SAC-*T_{ac}*-*t_{ac}*-*K_x*, SAC 表示酸枣木基生物炭, *T_{ac}* 为活化温度, K; *t_{ac}* 为活化时间, h; *x*% 为浸渍用 KOH 溶液的质量分数。

1.3 正交实验设计

通过正交实验考察不同活化条件 (活化温度、活化时间、浸渍 KOH 质量分数) 对耦合改性生物炭的综合吸附性能 (包括 CO₂ 动态吸附容量、再生特性和耐水性) 的影响。表 1 为正交实验设计表。

1.4 表征和测试

SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作

电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。BET 测试: 分子探针为氮气, 测试温度 77 K, 脱气温度 200 °C, 脱气时间 2 h。FTIR 测试: 波数范围 4000~800 cm⁻¹, 分辨率 0.09 cm⁻¹。XRD 测试: 靶材 Cu, X 射线 λ = 0.1541 nm, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描速率 2 (°)/min, 扫描范围 5°~90°。

表 1 正交实验设计表

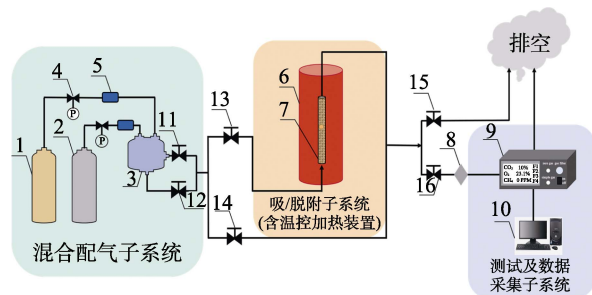
Table 1 Orthogonal experimental design table

序号	活化温度/K	活化时间/h	浸渍 KOH 质量分数/%
1	1173	1.0	10
2	1173	1.5	20
3	1173	2.0	30
4	1073	1.0	20
5	1073	1.5	30
6	1073	2.0	10
7	973	1.0	30
8	973	1.5	10
9	973	2.0	20

1.5 CO₂ 动态吸附容量测试

在自行设计的小型固定床变温吸附 CO₂ 实验系统中进行 CO₂ 动态吸附容量测试, 系统示意图如图 2 所示。此系统主要包括混合配气子系统、吸/脱附子系统和测试及数据采集子系统。混合配气子系统主要由 N₂ 气瓶、CO₂ 气瓶和混气瓶组成; 吸/脱附子系统主要由固体吸附柱和温控加热装置 (吸附柱外缠绕的加热带) 组成; 测试及数据采集子系统主要由红外烟气分析仪和数据采集设备构成, 红外烟气分析仪在线监测吸附柱出口处的 CO₂ 含量。

模拟电厂烟气环境测试条件为: CO₂ 体积分数 15%, 吸附压力 0.1 MPa, 吸附温度 25 °C, 进气流速 2.1 m/min。



1—CO₂ 气瓶; 2—N₂ 气瓶; 3—混气瓶; 4—减压阀; 5—质量流量计; 6—温控加热装置; 7—固体吸附柱; 8—球形干燥管; 9—红外烟气分析仪; 10—数据分析设备; 11~16—阀门

图 2 小型固定床变温吸附 CO₂ 实验系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of a small-scale fixed bed variable temperature CO₂ adsorption experimental system

1.6 性能参数及误差分析

1.6.1 性能参数

氮-碱耦合改性生物炭的 CO₂ 动态吸附性能的

主要评价指标为单位质量氮-碱耦合改性生物炭的累积 CO₂ 动态吸附容量 (q , mmol/g), 即吸附 τ_{ad} 时, 单位质量的氮-碱耦合改性生物炭的 CO₂ 吸附总容量, 根据公式 (1) 计算^[16]。

$$q = \frac{Q}{22.4m} \int_0^{\tau_{ad}} [(\varphi_{in} - \varphi_{out}) - (\varphi_{in} - \varphi_{kout})] d\tau \quad (1)$$

式中: q 为累积 CO₂ 动态吸附容量, mmol/g; τ_{ad} 为吸附时间, min; Q 为吸附柱的总进气流量, mL/min; m 为氮-碱耦合改性生物炭质量, g; φ_{in} 为吸附柱进口处 CO₂ 体积分数, %; φ_{out} 为吸附柱出口处 CO₂ 体积分数, %; φ_{kout} 为空吸附柱出口处 CO₂ 体积分数, %。

1.6.2 误差分析

本文使用的主要测量仪器参数信息见表 2。为减小实验误差, 本文实验均进行 3 次平行实验并给出数据误差棒。

表 2 主要测量仪器相关信息

Table 2 Related information of main measurement instruments

序号	设备	精确度	测量范围
1	电子天平	±1 mg	100~3000 mg
2	质量流量计 (N ₂)	±10 mL	560~1000 mL
3	质量流量计 (CO ₂)	±1 mL	33~100 mL
4	红外烟气分析仪	±0.3%	5%~15%
5	热电偶	±1 °C	25~60 °C

经计算, 吸附材料质量的最大相对误差为 1%, N₂ 质量流量的最大相对误差为 1.78%, CO₂ 质量流量的最大相对误差为 3.03%, 烟气分析仪测出的气体体积分数的最大相对误差为 6%, 温度的最大相对误差为 4%, CO₂ 动态吸附容量的最大相对误差为 ±8.08%。

1.7 再生特性测试

固体吸附法捕集 CO₂ 的工程应用中, 再生特性也是重要的评价指标之一。采用 N₂ 吹扫法实现氮-碱耦合改性生物炭的再生, 再生实验依托图 2 的实验系统进行。再生过程中, 采用烟气分析仪实时监测吸附柱出口处 CO₂ 体积分数变化, 当吸附柱出口处 CO₂ 体积分数为零时, 可认为氮-碱耦合改性生物炭完成再生过程。每组再生实验完成后需重复上述吸附和再生实验, 保证实验的吸附条件与初始吸附实验完全相同。测试第 M 次吸附后氮-碱耦合改性生物炭的 CO₂ 动态吸附容量 (q_M) 和初次吸附的 CO₂ 动态吸附容量 (q_0), 当 $q_M/q_0 \geq 90\%$ 时, M 的数值记为稳定循环再生次数。以 $M=10$ 时的 q_{10}/q_0 (%) 来评价其再生性能。

1.8 耐水性测试

通过氮-碱耦合改性生物炭的 CO₂ 动态吸附容量的变化来判断其耐水性好坏: 将多孔纤维棉浸湿在一定质量的水中, 将其置于吸附柱的进气侧, 使进气吹扫含水多孔纤维棉, 从而增加进气中的水分含量。含水工况下的 CO₂ 动态吸附容量 (q_w) 与干燥气体工况的 CO₂ 动态吸附容量 (q_d) 之比 (q_w/q_d , %), 作为耐水性的衡量参数。测试条件为: CO₂ 体积分数 15%, 吸附压力为 0.1 MPa, 吸附温度为 25 °C, 进气流速 2.1 m/min, 含水质量分数 35%。

1.9 吸附工况实验

1.9.1 吸附温度的影响

探究吸附温度 (25、35、45、55、65 °C) 对 SAC- T_{ac} - t_{ac} - K_x 的 CO₂ 动态吸附容量、穿透时间 (在穿透曲线中, 以达到吸附柱进口处初始 CO₂ 体积分数 10% 的时间为穿透时间, 即体积分数 1.5% 线与穿透体积分数线交点所对应的时间) 的影响, 吸附压力 0.1 MPa, 进气流速为 8.4 m/min, CO₂ 体积分数 15%。

1.9.2 进气流速的影响

探究进气流速 (8.40、8.65、8.90、9.15、9.40 m/min) 对 SAC- T_{ac} - t_{ac} - K_x 的 CO₂ 动态吸附容量、穿透时间的影响, 吸附温度 25 °C, 吸附压力 0.1 MPa, CO₂ 体积分数 15%。

1.9.3 CO₂ 体积分数的影响

探究 CO₂ 体积分数 (5.0%、7.5%、10.0%、12.5%、15.0%) 对 SAC- T_{ac} - t_{ac} - K_x 的 CO₂ 动态吸附容量、穿透时间的影响。吸附温度 25 °C, 吸附压力 0.1 MPa, 进气流速 8.4 m/min。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果分析

2.1.1 动态吸附实验结果

在模拟烟气环境下, 通过正交实验对比不同制备条件下氮-碱耦合改性生物炭的 CO₂ 动态吸附容量, 结果见表 3。

从表 3 可以看出, SAC-1073-1.5- K_{30} 对 CO₂ 的动态吸附容量最高, 为 4.17 mmol/g (序号 5), 制备条件为: 活化温度 1073 K, 活化时间 1.5 h, 浸渍 KOH 质量分数为 30%。通过对比各因素下的极差 (R), 得到各因素对 CO₂ 动态吸附容量的影响程度: 活化温度最大, 活化时间次之, 浸渍 KOH 质量分数最小。

2.1.2 再生特性实验结果

表 4 为氮-碱耦合改性生物炭再生特性正交实验结果。

表3 动态吸附特性正交实验结果

Table 3 Orthogonal experimental results of dynamic adsorption characteristics

序号	活化温度/K	活化时间/h	浸渍 KOH 质量分数/%	$q/(mmol/g)$
1	1173	1.0	10	3.28
2	1173	1.5	20	2.86
3	1173	2.0	30	2.97
4	1073	1.0	20	1.82
5	1073	1.5	30	4.17
6	1073	2.0	10	1.19
7	973	1.0	30	1.60
8	973	1.5	10	1.87
9	973	2.0	20	1.44
K_1	9.11	6.70	6.34	
K_2	7.18	8.90	6.12	
K_3	4.91	5.60	8.74	
k_1	3.04	2.23	2.11	
k_2	2.40	2.97	2.04	
k_3	1.64	1.87	2.91	
R	1.40	1.10	0.87	

表4 再生特性正交实验结果

Table 4 Orthogonal experimental results of regeneration characteristics

序号	活化温度/K	活化时间/h	浸渍 KOH 质量分数/%	$q_{10}/q_0/\%$
1	1173	1.0	10	93.5
2	1173	1.5	20	95.6
3	1173	2.0	30	95.0
4	1073	1.0	20	95.3
5	1073	1.5	30	96.6
6	1073	2.0	10	99.0
7	973	1.0	30	99.0
8	973	1.5	10	95.7
9	973	2.0	20	98.0
K_1	284.1	287.8	288.2	
K_2	290.9	287.9	288.9	
K_3	292.7	292.0	290.6	
k_1	94.7	95.9	96.1	
k_2	97.0	96.0	96.3	
k_3	97.6	97.3	96.9	
R	2.9	1.4	0.8	

从表4可以看出,最高 $q_{10}/q_0=99.0\%$,此时氮-碱耦合改性生物炭制备条件为:活化温度1073 K,活化时间2.0 h,浸渍 KOH 质量分数为10%,所制备的氮-碱耦合改性生物炭为 SAC-1073-2.0- K_{10} ;或者活化温度973 K,活化时间1.0 h,浸渍 KOH 质量分数为30%,所制备的氮-碱耦合改性生物炭为 SAC-973-1.0- K_{30} 。在活化温度1073 K,活化时间1.5 h,浸渍 KOH 质量分数为30%条件下制备的 SAC-1073-

1.5- K_{30} ,其 $q_{10}/q_0=96.6\%$ 。通过对比各因素的 R ,得到各因素对 q_{10}/q_0 的影响程度:活化温度最大,活化时间次之,浸渍 KOH 质量分数最小。

2.1.3 耐水性实验结果

水蒸气是电厂烟气的组分之一,了解吸附过程中水分对耦合改性生物炭的吸附性能的影响,对指导其实际应用具有重要意义。潮湿环境下,大多数多孔碳质材料对水分子有较强的亲和力,水分子达到一定量后可能会逐渐在生物炭的孔隙结构表面聚集成液膜,阻碍 CO₂ 与生物炭表面的吸附活性位点结合,导致其 CO₂ 吸附容量降低^[17-19]。生物炭具有疏水性的特性,通过限制水分子的竞争,促进吸附材料对 CO₂ 的吸附作用^[19]。表5为氮-碱耦合改性生物炭耐水性正交实验结果。

表5 耐水性正交实验结果

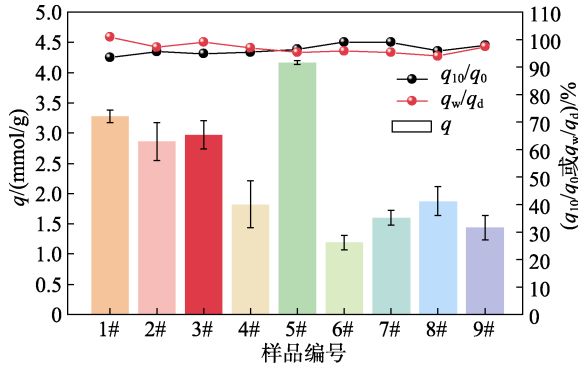
Table 5 Orthogonal experimental results of water resistance

序号	活化温度/K	活化时间/h	浸渍 KOH 质量分数/%	$q_w/q_d/\%$
1	1173	1.0	10	101.0
2	1173	1.5	20	97.1
3	1173	2.0	30	99.0
4	1073	1.0	20	97.0
5	1073	1.5	30	95.4
6	1073	2.0	10	95.8
7	973	1.0	30	95.3
8	973	1.5	10	94.0
9	973	2.0	20	97.5
K_1	297.1	293.3	290.8	
K_2	288.2	286.5	291.6	
K_3	286.8	292.3	289.7	
k_1	99.0	97.8	96.9	
k_2	96.1	95.5	97.2	
k_3	95.6	97.4	96.6	
R	3.4	2.3	0.6	

从表5可以看出,含湿气流中的水分对氮-碱耦合改性生物炭的 CO₂ 动态吸附容量的影响不大, $q_w/q_d=94.0\%~101.0\%$,表明制备的耦合改性生物炭具备良好的耐水性。这是因为,本文制备的耦合改性生物炭的疏水性较强,水分子在生物炭表面会形成珠状凝结,不易形成液膜^[20],削弱了水分对 CO₂ 动态吸附容量的降低。 $q_w/q_d=101.0\%$ 时氮-碱耦合改性生物炭的制备条件为:活化温度1173 K,活化时间1.0 h,浸渍 KOH 质量分数为10%,所制备的氮-碱耦合改性生物炭为 SAC-1173-1.0- K_{10} 。在活化温度1073 K,活化时间1.5 h,浸渍 KOH 质量分数为30%条件下制备的 SAC-1073-1.5- K_{30} ,其 $q_w/q_d=95.4\%$ 。通过对比各因素的 R ,得到各因素对耐水性的影响

程度：活化温度最大，活化时间次之，浸渍 KOH 质量分数最小。

图 3 为氮-碱耦合改性酸枣木基生物炭的各项性能测试结果。



1#为 SAC-1173-1.0-K₁₀; 2#为 SAC-1173-1.5-K₂₀; 3#为 SAC-1173-2.0-K₃₀; 4#为 SAC-1073-1.0-K₂₀; 5#为 SAC-1073-1.5-K₃₀; 6#为 SAC-1073-2.0-K₁₀; 7#为 SAC-973-1.0-K₃₀; 8#为 SAC-973-1.5-K₁₀; 9#为 SAC-973-2.0-K₂₀

图 3 氮-碱耦合改性生物炭各项性能

Fig. 3 Properties of nitrogen-base coupling modified biochar

现有文献中，关于生物炭综合吸附性能的评价指标通常按照研究程度排序为 CO₂ 动态吸附容量、再生特性和耐水性^[21]。结合文献中报道的吸附材料性能指标的重要程度以及图 3 的结果，选取综合性能优异的 SAC-1073-1.5-K₃₀ 作为后续变工况研究的对象。

2.2 表征结果分析

2.2.1 SEM

图 4 为酸枣木屑和 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 SEM 图。

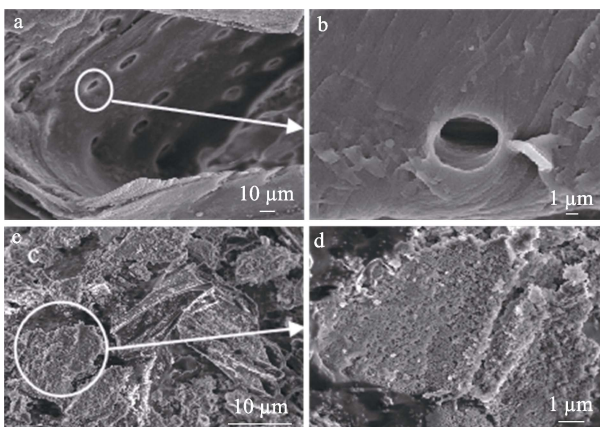


图 4 酸枣木屑 (a, b) 和 SAC-1073-1.5-K₃₀ (c, d) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of sour jujube wood (a, b) and SAC-1073-1.5-K₃₀ (c, d) at different magnifications

从图 4 可以看出，酸枣木屑具有良好的柱体空腔结构，空腔内表面分布有浅坑状圆孔 (图 4a、b); SAC-1073-1.5-K₃₀ 呈现出孔隙大小不一、表面不规

则的块状、团簇型孔隙结构 (图 4c、d)。说明在氮掺杂和 KOH 活化的共同作用下，氮-碱改性耦合生物炭会形成尺寸更小的孔隙结构。

2.2.2 孔隙结构

图 5 为 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的氮气吸/脱附等温曲线; 图 6 为 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的孔径分布图。

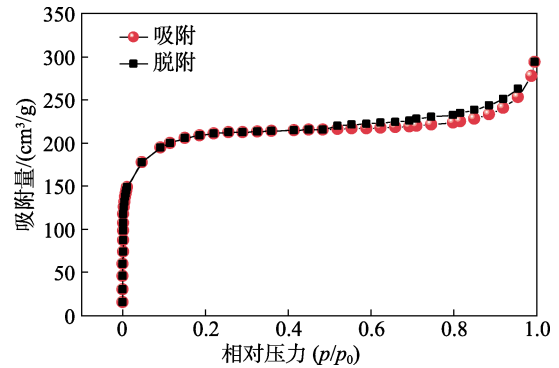


图 5 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的氮气吸/脱附等温曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption curve isotherms of SAC-1073-1.5-K₃₀

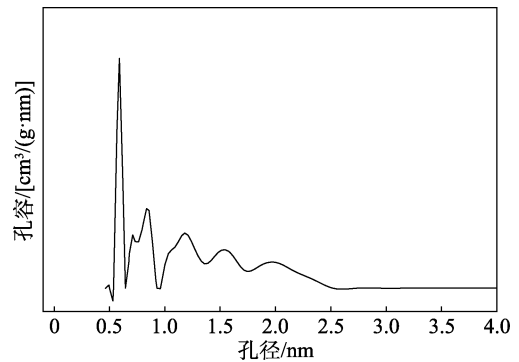


图 6 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution of SAC-1073-1.5-K₃₀

从图 5 可以看出，SAC-1073-1.5-K₃₀ 的氮气吸/脱附等温线呈现出 I 型曲线特征，证明 SAC-1073-1.5-K₃₀ 以微孔吸附为主。通过 BET 法计算，其比表面积为 1000 cm²/g。

从图 6 可以看出，SAC-1073-1.5-K₃₀ 具有丰富的窄微孔-窄介孔分级碳结构，微孔孔径集中于 0.6 nm，表明其具有较高的 CO₂ 吸附潜力^[10]。

2.2.3 FTIR

图 7 为 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 FTIR 谱图。

从图 7 可以看出，850 cm⁻¹ 处为 N—H 键的伸缩振动峰，1000 cm⁻¹ 处为 C—O/C—N 键的伸缩振动峰，1440 cm⁻¹ 处为 C—H/N—H 键的弯曲振动峰，3440 cm⁻¹ 处为 N—H/O—H 键的拉伸振动峰。说明氮-碱耦合改性酸枣木生物炭中引入了含氮和含氧官能团，证明尿素和 KOH 成功实现对酸枣木屑的耦合改性。

2.2.4 XRD

图 8 为 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 XRD 谱图。

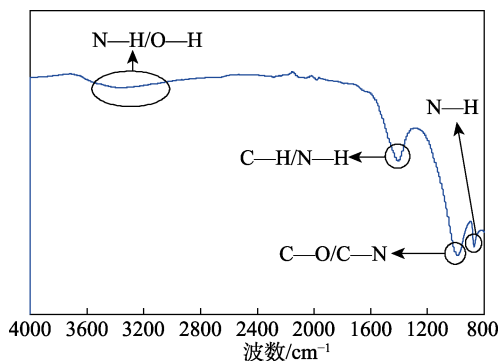


图 7 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 FTIR 谱图
Fig. 7 FTIR spectrum of SAC-1073-1.5-K₃₀

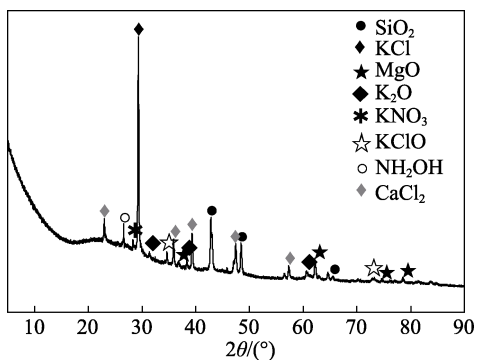


图 8 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD pattern of SAC-1073-1.5-K₃₀

从图 8 可以看出, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 XRD 谱图中显示出钾盐、钙盐、二氧化硅、氧化镁和含氮、含钾结晶物的衍射峰, 证明对酸枣木屑的氮-碱耦合改性成功。

2.3 吸附工况的影响分析

2.3.1 吸附温度的影响

图 9 为不同吸附温度下 CO₂ 体积分数穿透曲线; 图 10 为不同吸附温度下穿透时间和 CO₂ 动态吸附容量。

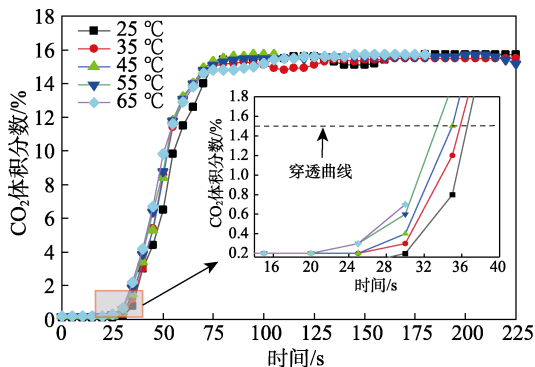


图 9 不同吸附温度下 CO₂ 体积分数穿透曲线
Fig. 9 Penetration curves of CO₂ volume fraction at different adsorption temperatures

从图 9 可以看出, 在吸附初始阶段, 吸附柱出口处 CO₂ 体积分数接近于零, 说明该阶段的 CO₂ 几

乎全部被 SAC-1073-1.5-K₃₀ 吸附。当吸附温度为 25 °C 时, 穿透时间约为 36.9 s。随着吸附温度的增加, CO₂ 体积分数穿透曲线更加陡峭, 吸附到达饱和的时间缩短, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 CO₂ 穿透点出现越来越早。当吸附温度为 65 °C 时, 穿透时间 (32.8 s) 较 25 °C 缩短了约 11.1%。穿透现象发生后, 吸附继续进行直到吸附饱和, 即吸附柱出口和入口处的 CO₂ 体积分数相等。

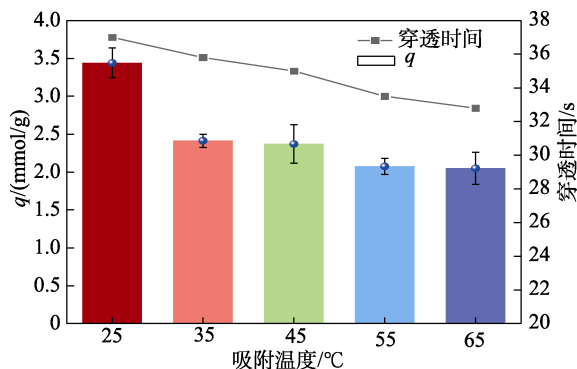


图 10 不同吸附温度下穿透时间和 CO₂ 动态吸附容量
Fig. 10 Penetration time and CO₂ dynamic adsorption capacity at different adsorption temperatures

从图 10 可以看出, 穿透时间随吸附温度的增加而缩短, CO₂ 动态吸附容量随着温度的增加而逐渐降低。当吸附温度为 25 °C 时, SAC-1073-1.5-K₃₀ 表现出最佳的 CO₂ 吸附性能。表明 SAC-1073-1.5-K₃₀ 对 CO₂ 的吸附过程以物理吸附为主^[22]。这是因为, 温度的升高一方面会抑制放热的物理吸附进程向正向进行; 另一方面会加快 CO₂ 分子的热运动, 使其从 SAC-1073-1.5-K₃₀ 微孔中脱离。加快的 CO₂ 分子热运动会促进 CO₂ 分子在 SAC-1073-1.5-K₃₀ 内部的扩散传输, 从而缩短穿透时间, 同时缩短 CO₂ 分子在 SAC-1073-1.5-K₃₀ 内部的停留时间, 使其内部不能充分地完成 CO₂ 的吸附过程, 进而降低 CO₂ 动态吸附容量。在吸附温度较低 (低于 30 °C) 的条件下, SAC-1073-1.5-K₃₀ 孔隙内部 CO₂ 的吸附速率大于脱附速率, CO₂ 分子会被牢牢吸附到微孔中; 当吸附温度升高到 35 °C 时, 脱附速率已经超过吸附速率, 会增加 CO₂ 向材料孔隙内扩散和吸附的难度; 当吸附温度在 35~65 °C 变化时, CO₂ 动态吸附能力下降幅度较小, 说明在该温度范围内, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的动态吸附容量对温度的变化不敏感。文献中大多数生物炭的动态吸附容量会随吸附温度的增加而降低^[23], 通常需要增加热量交换装置来降低吸附温度以实现生物炭的最佳吸附性能。而 SAC-1073-1.5-K₃₀ 在实际应用中则可省略降温步骤, 一定程度上简化生物炭的吸附流程。

2.3.2 进气流速的影响

图 11 为不同进气流速下 CO₂ 体积分数穿透曲线。图 12 为不同进气流速下穿透时间和 CO₂ 动态吸附容量。

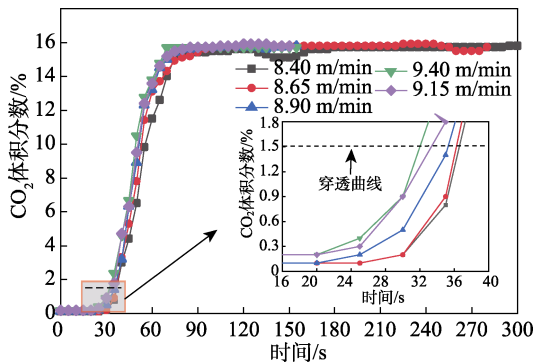


图 11 不同进气流速条件下的 CO₂ 体积分数穿透曲线
Fig. 11 Penetration curves of CO₂ volume fraction at different inlet flow rates

从图 11 可以看出,在吸附初始阶段,吸附柱出口处 CO₂ 体积分数接近于零,CO₂ 几乎全部被 SAC-1073-1.5-K₃₀ 完全吸附。当进气流速为 8.40 m/min 时,穿透时间约为 36.8 s。随着进气流速的增加,SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 CO₂ 穿透点出现越来越早,当进气流量为 9.40 m/min 时穿透时间 (31.8 s) 较进气流速为 8.40 m/min 时缩短了约 13.6%。穿透现象发生后,吸附继续进行直到吸附饱和,即吸附柱出口和入口处的 CO₂ 体积分数相等。

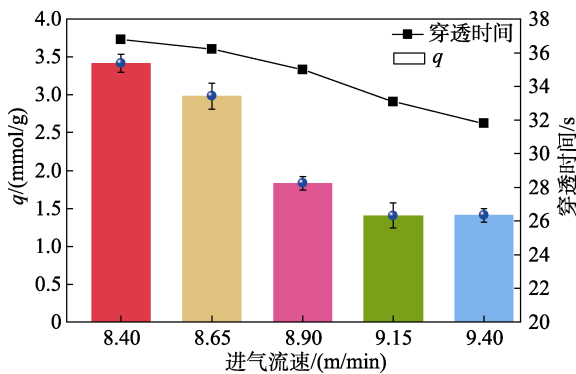


图 12 不同进气流速条件下的穿透时间和 CO₂ 动态吸附容量
Fig. 12 Penetration time and CO₂ dynamic adsorption capacity at different inlet flow rates

从图 12 可以看出, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的穿透时间和动态吸附容量随着进气流速的增加而显著降低。当进气流速为 8.40 m/min 时, SAC-1073-1.5-K₃₀ 有足够的时间充分与 CO₂ 接触,吸附过程更加充分,因而动态吸附容量较高 (3.4 mmol/g); 当进气流速 >8.40 m/min 时, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的动态吸附容量明显降低,这是因为,过快的进气流速会产生更宽的传质区,更容易发生穿透现象;而且过快的进气

流速减少了 CO₂ 和 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的吸附位点之间的接触时间,造成生物炭不能充分地吸附 CO₂,高速气流的冲击可能会破坏 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的孔道结构,削弱微孔吸附势对 CO₂ 的吸附作用,从而进一步降低 CO₂ 动态吸附容量。因此, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的最佳进气流速为 8.40 m/min。

2.3.3 CO₂ 体积分数的影响

图 13 为不同 CO₂ 体积分数下 CO₂ 体积分数穿透曲线。图 14 为不同 CO₂ 体积分数下穿透时间和 CO₂ 动态吸附容量。

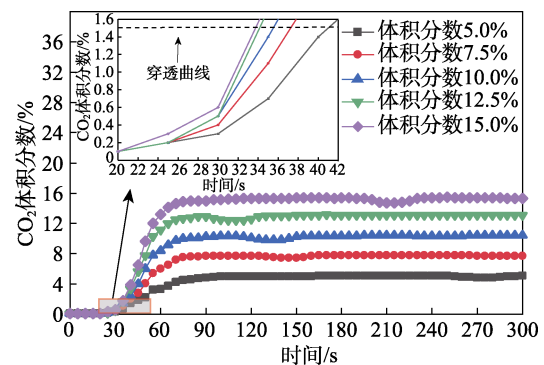


图 13 不同 CO₂ 体积分数的 CO₂ 体积分数穿透曲线
Fig. 13 Penetration curves of CO₂ volume fraction at different CO₂ volume fractions

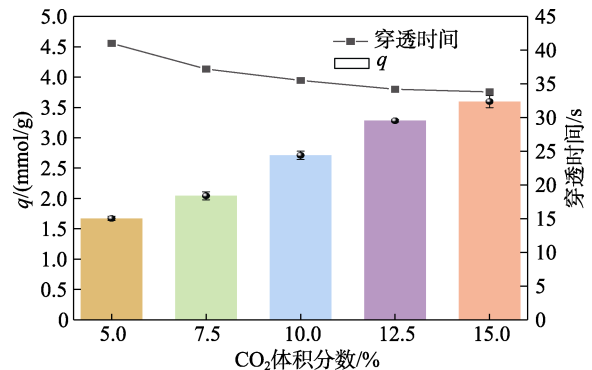


图 14 不同 CO₂ 体积分数的穿透时间和 CO₂ 动态吸附容量
Fig. 14 Penetration time and CO₂ dynamic adsorption capacity at different CO₂ volume fractions

从图 13 可以看出,穿透时间随 CO₂ 体积分数的增加而缩短。当 CO₂ 体积分数为 5.0% 时, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的穿透时间最长,为 41.0 s; 当 CO₂ 体积分数由 5.0% 升高至 15.0% 时,穿透时间 (33.8 s) 缩短约 17.6%。

从图 14 可以看出, CO₂ 动态吸附容量随 CO₂ 体积分数的增加而增大。当 CO₂ 体积分数为 5.0% 时, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的 CO₂ 动态吸附容量最小,为 1.67 mmol/g。当 CO₂ 体积分数由 5.0% 升高至 15.0% 时, CO₂ 动态吸附容量 (3.59 mmol/g) 提升约 115.0%。因此,最佳的 CO₂ 体积分数为 15.0%。这是因为, SAC-1073-1.5-K₃₀ 吸附 CO₂ 过程中, CO₂

分子主要在其孔隙内部以扩散的方式进行传输, CO₂ 体积分数差为扩散传输的驱动力。增加 CO₂ 体积分数可以提高孔隙内的体积分数差, 增强扩散传输驱动力, 从而提升吸附速率, 促进动态吸附过程中吸附容量的增加。

3 结论

本文以氮改性酸枣木基生物炭为前驱体, 浸渍不同质量分数的 KOH 为活化剂, 采用先炭化后活化的两步合成法成功制备了氮-碱耦合改性酸枣木基生物炭。筛选出综合性能 (CO₂ 动态吸附容量、再生特性和耐水性) 最优的氮-碱耦合改性生物炭并对其变吸附工况下的 CO₂ 动态吸附特性进行研究。主要结论如下:

(1) 制备氮-碱耦合改性生物炭正交实验结果表明, 按照对 CO₂ 动态吸附容量、再生特性和耐水性的影响程度排序, 活化温度最大, 活化时间次之, 浸渍 KOH 质量分数最小。在模拟烟气环境下 (体积分数 15% CO₂, 吸附压力 0.1 MPa, 吸附温度 25 °C, 进气流速 2.1 m/min), 活化温度 1073 K, 活化时间 1.5 h, 浸渍 KOH 质量分数 30% 制备的氮-碱耦合改性生物炭 SAC-1073-1.5-K₃₀ 的综合吸附性能最优, CO₂ 动态吸附容量 (4.17 mmol/g)、再生特性 (96.6%) 和耐水性 (95.4%) 均表现良好。

(2) 在模拟烟气环境下, SAC-1073-1.5-K₃₀ 的最佳吸附工况为: 吸附温度 25 °C、进气流速 8.40 m/min、CO₂ 体积分数 15%, CO₂ 动态吸附容量为 3.59 mmol/g。

SAC-1073-1.5-K₃₀ 具有良好的 CO₂ 动态吸附性能、再生特性和耐水性, 其制备流程绿色环保, 在电厂烟气的 CO₂ 捕集过程中具有较好的应用前景。本文得到的最佳吸附工况对大规模烟气中 CO₂ 捕集技术的工业应用具有指导意义。

参考文献:

- [1] MARESCAUX A, THIEU V, GARNIER J. Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 247-259.
- [2] FIELD C B, BARROS V R, MASTRANDREA M D, *et al.* Climate change 2014: Impacts, adaptation, and vulnerability. Part A: Global and sectoral aspects. Contribution of working group II to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. United Kingdom: Cambridge University Press, 2014.
- [3] DUTCHER B, FAN M, RUSSELL A G. Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013-A review[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 2137-2148.
- [4] LE Q C, MORIARTY R, ANDDRAW R M, *et al.* Global carbon budget 2015[J]. *Earth System Science Data*, 2015, 7: 349-396.
- [5] JEFFERSON M. IPCC fifth assessment synthesis report: "Climate change 2014: Longer report": Critical analysis[J]. *Technological Forecasting and Social Change*, 2015, 92: 362-363.
- [6] DOUGLAS A, COSTAS T. Separation of CO₂ from flue gas: A review[J]. *Separation Science and Technology*, 2011, 40: 321-348.
- [7] BAI H, YE H A C. Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36: 2490-2493.
- [8] KAWABUCHI Y, OKA H, KAWANO S, *et al.* The modification of pore size in activated carbon fibers by chemical vapor deposition and its effects on molecular sieve selectivity[J]. *Carbon*, 1998, 36: 377-382.
- [9] AHMED A, PAITON T, AMIT C, *et al.* Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58: 23-24.
- [10] WANG H F, LI X H, CUI Z Y, *et al.* Coffee grounds derived N enriched microporous activated carbons: Efficient adsorbent for post-combustion CO₂ capture and conversion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 491-499.
- [11] ZHANG X, ZHANG S H, YANG H P, *et al.* Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂-ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 20-27.
- [12] YUE L M, XIA Q Z, WANG L W, *et al.* CO₂ adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2018, 511: 259-267.
- [13] SIVADAS D L, VIJAYAN S, RAJEEV R, *et al.* Nitrogen-enriched microporous carbon derived from sucrose and urea with superior CO₂ capture performance[J]. *Carbon*, 2016, 109: 7-18.
- [14] HAN J, ZHANG L, ZHAO B, *et al.* The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 128: 290-297.
- [15] LIU S H, HUANG Y Y. Valorization of coffee grounds to biochar-derived adsorbents for CO₂ adsorption[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 175: 354-360.
- [16] HU L (胡林). Experimental study on CO₂ adsorption and desorption characteristics based on porous media[D]. Chongqing: Chongqing University (重庆大学), 2009.
- [17] NUGENT P, GIANOPOULOU E G, BURD S D, *et al.* Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation[J]. *Nature*, 2014, 95: 80-84.
- [18] GAO F, LI Y K, BIAN Z J, *et al.* Dynamic hydrophobic hindrance effect of zeolite@zeolitic imidazolate framework composites for CO₂ capture in the presence of water[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3: 8091-8097.
- [19] YOU S M, OK Y S, CHEN S S, *et al.* A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 242-253.
- [20] CEN Q G (岑旗钢). Research on the adsorption and separation of carbon dioxide from flue gas using activated carbon materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2017.
- [21] DISSANAYAKE P D, YOU S M, IGALAVITHANA A D, *et al.* Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 1-14.
- [22] JIN Y R (金彦任), HUANG Z X (黄振兴). Adsorption and pore size distribution[M]. Beijing: National Defense Industry Press (国防工业出版社), 2015.
- [23] MU J Q (慕佳琪), FANG Z H (方震华), ZHU H B (朱弘宝), *et al.* Research progress on solid adsorption materials for CO₂ capture in flue gas[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1857-1866.