

木焦油基活性炭的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能

吴连永², 张大琴², 贾志刚^{1,2*}, 李敏², 韩聪², 昌锐²

(1. 安徽工业大学 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 安徽 马鞍山 243002; 2. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 以甲醛化处理后的木焦油为前体, 通过炭化-活化法制得了木焦油基活性炭 (WAC)。利用 FTIR、比表面积和孔结构分析仪、XPS、SEM 以及 XRD 对 WAC 的结构进行了表征。以制备的 WAC 为吸附剂, 考察了其模拟废水中亚甲基蓝 (MB) 的吸附性能。结果表明, 制备的多孔活性炭 WAC 比表面积可达 1373 m²/g, 表面含有丰富的含氧官能团。WAC 对 MB 具有良好的吸附性能, 准二级动力学模型能更准确地描述 WAC 吸附 MB 的过程。吸附等温线更符合 Langmuir 等温吸附模型。WAC 对 MB 的最大吸附容量可达 559 mg/g。热力学分析表明, MB 在 WAC 上的吸附是放热和自发的。

关键词: 木焦油; 活性炭; 吸附; 亚甲基蓝; 生物质; 水处理技术

中图分类号: TQ424.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 01-0177-08

Preparation of activated carbon derived from wood tar and its adsorption performance towards methylene blue

WU Lianyong², ZHANG Daqin², JIA Zhigang^{1,2*}, LI Min², HAN Cong², CHANG Rui²

(1. Anhui University of Technology, Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology of Ministry of Education, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Wood tar based activated carbon (WAC) was prepared from formaldehyde-treated wood tar via carbonization-activation method. The WAC obtained was then characterized by FTIR, surface area and pore structure analyzer, XPS, SEM and XRD for structural analysis, followed by investigation on its adsorption performance towards methylene blue (MB) in simulated water. The results showed that the WAC with surface rich in oxygen-containing functional groups, displayed a specific surface area as high as 1373 m²/g. Moreover, WAC showed good adsorption performance for MB, with the maximum adsorption capacity up to 559 mg/g. The adsorption kinetics fitted to the quasi-second-order kinetic model, while the adsorption isotherm was more consistent with Langmuir adsorption isotherm model. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption was exothermic and spontaneous.

Key words: wood tar; activated carbon; adsorption; methylene blue; biomass; water treatment technology

生物质热解是生物质高效利用的重要方法。木焦油 (WT) 是木质生物质材料高温裂解产物^[1-2]。其外观为深褐色的黏稠状液体, 有刺激气味, 主要包括酚类、酮类、醇类、醛类、酸类、酯类和烃类等多种有机化合物^[3], 属于典型的高危污染物, 直

接排放将造成严重的环境污染。

木焦油来源广泛, 具有含氧量高、热值低、酸性强、热稳定性差等特点^[4-5], 是一种潜在的化工原料和液体燃料来源。目前, 木焦油主要还是作为生物质热解生产过程中的一种污染物进行脱除与处

收稿日期: 2022-04-08; 定用日期: 2022-09-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220327

基金项目: 安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金 (BWPU2022KF02); 国家自然科学基金 (20907001); 安徽省大学生创新训练项目 (S202010360213, 2021030Y)

作者简介: 吴连永 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1029628380@qq.com. 联系人: 贾志刚 (1977—), 男, 教授, E-mail: zjchemistry@126.com.

理。实现木焦油的资源化利用可带动巨大的经济效益和社会效益。木焦油的资源化利用方式主要有以下几种：一是直接作为燃料使用，或精制成化石燃料的替代物；二是用作沥青改性剂，改善沥青的低温性能和抗疲劳性能，木焦油还可有效降低老化沥青的黏度，同时还可提高针入度；三是木焦油及其馏分中含有多种化工生产原料，提取单组分化工原料可实现木焦油的高附加值利用^[6]。木焦油中含有大量的含氧物质，使燃烧热值显著降低^[7-8]，阻碍了其作为燃料的应用。经萃取、蒸馏、二次热解等预处理后，会得到与初始木焦油的成分和相对含量相差巨大的木焦油预处理产物。采用蒸馏或超临界提质等技术，会导致生产成本提高，提质后木焦油的应用仍存在一些问题和不足^[9-11]。

基于此，本文以木焦油为碳源，针对其含酚量高、沸点低等特点，通过甲醛将其树脂化处理，固化木焦油中的复杂酚类物质。以树脂化产物为前体，通过炭化-活化法制备活性炭材料。并以制备的活性炭为吸附剂，研究其对模拟水体中亚甲基蓝的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂

甲醛溶液（质量分数 37%）、浓盐酸（质量分数 36%~38%）、亚甲基蓝（AR），国药集团化学试剂有限公司；氢氧化钾（AR），上海凌峰化学试剂有限公司；木焦油，华电宿州生物质能发电有限公司。

1.2 木焦油基活性炭的制备

取 17 mL 甲醛溶液加入盛有 14 g 木焦油的烧杯中，滴加 4 mL 稀盐酸溶液（2 mol/L），搅拌均匀；烧杯密封后置于干燥箱中在 80 °C 下保温 12 h 得到树脂状固体（FWT）；将树脂状固体放于陶瓷坩埚内，放置于管式炉中，在 N₂ 气氛下升温至 500 °C，保温 1 h，得其碳化物（CWT）；得到的碳化物置于研钵中研磨后与氢氧化钾以质量比 1 : 4 混合均匀，放入管式炉内，N₂ 气氛下升温至 800 °C 继续活化 1 h，煅烧样品管式炉内氮气气氛下自然冷却至室温后，用 2 mol/L 盐酸浸泡，再经蒸馏水洗涤至 pH 为中性，置于干燥箱内 100 °C 干燥 3 h，最终得黑色颗粒状木焦油基活性炭（WAC），产率为 32.8%。

1.3 表征

通过傅里叶变换红外光谱仪（美国 Thermo Fisher Scientific 公司，Nicolet 6700 型），采用溴化钾压片法分析 WAC 表面存在的有机官能团信息；以 N₂ 为吸附介质，采用比表面积和孔结构分析仪（美国 Micromeritics Instruments 公司，ASAP 2460 型）在 -196 °C 下测定吸-脱附等温线，利用 N₂ 吸附

等温线和 BET 法计算 WAC 的比表面积；利用 X 射线光电子能谱仪（美国 Thermo Fisher Scientific 公司，ESCALAB 250XI 型）分析 WAC 表面官能团和元素组成；通过扫描电子显微镜（日本 JEOL 公司，JSM-6490LV 型）观察活性炭的形貌特征；通过 X 射线衍射仪（德国 Bruker Corporation 公司，D8ADVANCE 型）对 WAC 晶体结构和结晶度进行测定。

1.4 吸附特性实验

1.4.1 动力学曲线测定

在 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝溶液中加入 40 mg WAC，置于 30 °C 恒温气浴振荡器中，在不同的吸附时间内取 3 mL 样品溶液过滤后，用紫外-可见分光光度计（上海菁华科技仪器有限公司，721 型）于波长 664 nm 处测定溶液的吸光度，计算吸附量。另设空白对照组，在不添加 WAC 的情况下重复以上操作。平衡吸附量的振荡时间为 2 h。根据式（1）计算得出平衡吸附量。

$$q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} V \quad (1)$$

式中： q_e 为亚甲基蓝在 WAC 上的平衡吸附量，mg/g； ρ_0 为亚甲基蓝溶液的初始质量浓度，mg/L； ρ_e 为亚甲基蓝溶液吸附平衡时的质量浓度，mg/L； V 为亚甲基蓝溶液的体积，mL； m 为 WAC 质量，mg。

1.4.2 等温吸附曲线测定

配制一系列不同质量浓度（20、50、100、120、150、200、300、400、500 mg/L）的亚甲基蓝溶液并分别取 50 mL 置于锥形瓶中，向各锥形瓶中加入 20 mg WAC，在 303、313 和 323 K 下研究该吸附剂对亚甲基蓝的吸附热力学性能，绘制等温吸附线。

1.4.3 吸附剂的再生与循环利用

将首次使用后的吸附剂置于 2 mol/L 盐酸溶液中脱附 4 h，分离后用去离子水洗涤至滤液中性，120 °C 干燥 2 h 后再循环使用。

2 结果与讨论

2.1 WAC 的结构表征

2.1.1 FTIR 和 XRD 分析

活性炭的吸附性能与表面化学性质有关。利用 FTIR 对 WAC 表面官能团进行定性分析。研究 WAC 表面官能团的种类、数量及表面化学性质。WT、FWT、CWT 和 WAC 红外光谱和 XRD 图谱如图 1 所示。木焦油中含有的各种酚类物质沸点低，易挥发。采用甲醛处理木焦油中酚类物质，使其树脂化固定，以减少碳损失，可提高炭化产物和活性炭的产率。由图 1A 可知，木焦油组成在炭化和活化后

发生显著变化。对于 FWT (曲线 b), 3409、2923、1697 和 1444 cm^{-1} 处的峰分别对应 O—H、C—H、C=O 和 C=C 键的伸缩振动, 1168 cm^{-1} 处峰为苯酚基团中 C—O 键的伸缩振动。与 FWT (曲线 b) 相比, CWT (曲线 c) 和 WAC (曲线 d) 在 3409、2923、1697 和 1168 cm^{-1} 处的 O—H、C—H、C=O 和 C—O 吸收峰强度降低, 1616、1444 和 1168 cm^{-1} 处的谱带消失或大大减弱, 说明酚醛样品在炭化和活化过程中存在复杂的脱氧和脱氢过程。由图 1B 可知, WAC 仅在 $2\theta=25.5^\circ$ 处有一宽而弱的衍射峰, 对应于石墨结构的 (002) 晶面, 表明 WAC 为具有一定程度石墨烯化的无定形碳材料。

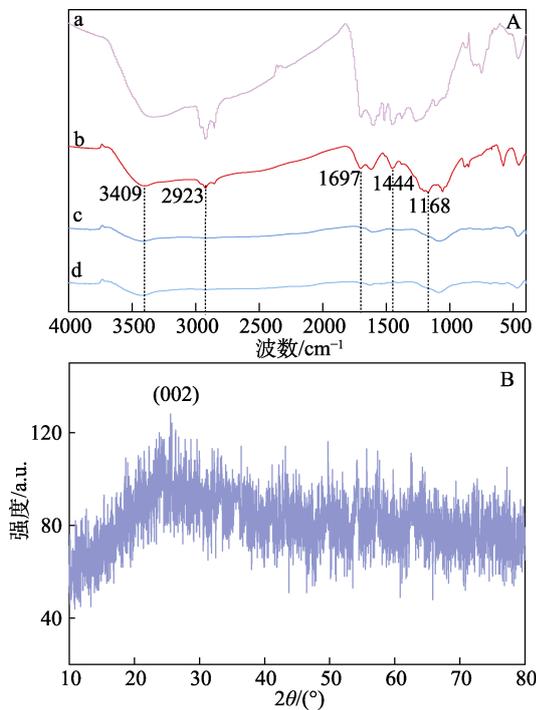


图 1 WT (a)、FWT (b)、CWT (c)、WAC (d) 的 FTIR 谱图 (A) 和 WAC 的 XRD 谱图 (B)
Fig. 1 FTIR spectra (A) of WT (a), FWT (b), CWT (c) and WAC (d) as well as XRD pattern (B) of WAC

2.1.2 比表面积及孔体积分析

WAC 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布如图 2 所示。

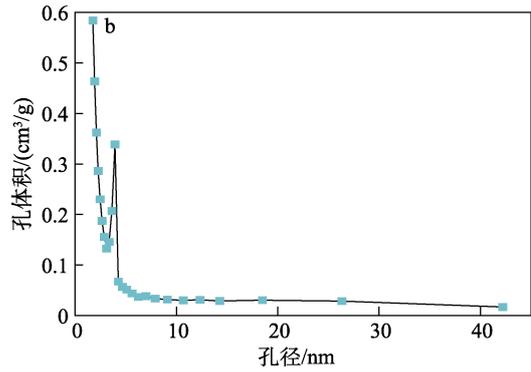
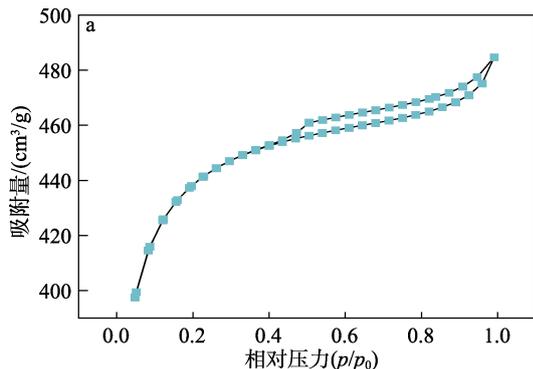


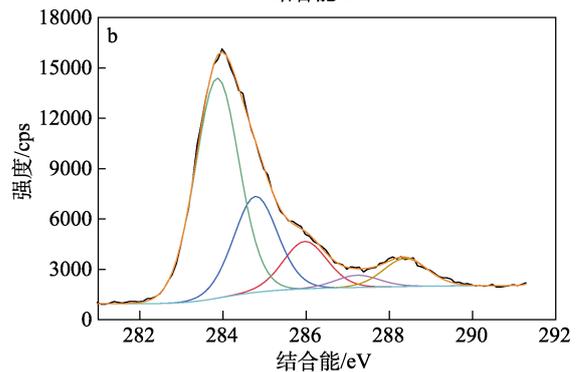
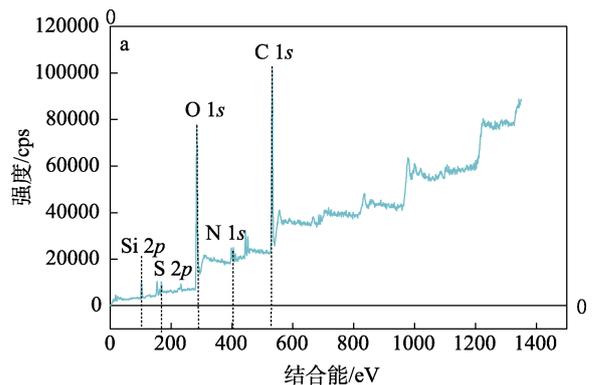
图 2 WAC 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of WAC

WAC 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布如图 2 所示。由图 2a 可知, 制备的 WAC 的 N_2 吸-脱附等温线是具有 H4 型回滞环的 IV 型等温线, 在 $p/p_0=0.5\sim 1$ 处出现明显的回滞环, 表明该活性炭中存在大量介孔结构。孔径分布曲线 (图 2b) 表明制备的活性炭平均孔径为 2.18 nm。通过 BET 法计算可知, 制备的 WAC 比表面积为 $1373 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.750 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

2.1.3 X 射线光电子能谱分析

WAC 的 XPS 全谱、C 1s、O 1s 高分辨光电子能谱图及 C、O 等各元素的含量分别见图 3、表 1。

由图 3a 可知, WAC 主要由元素 C 和 O 组成, 还有微量的 Si、S 和 N 元素。由表 1 可知, C 和 O 是 WAC 中的主要元素, 质量分数分别为 57.97% 和 26.86%。图 3b 为 C 1s 的 XPS 谱图。



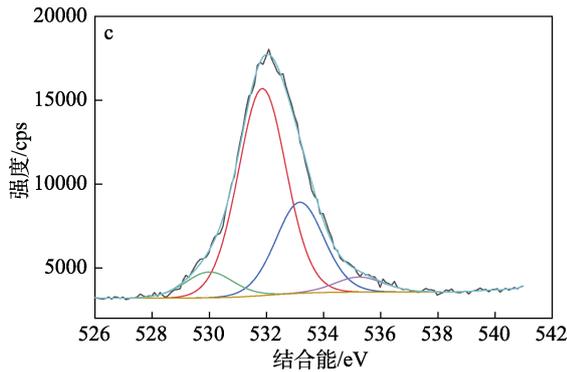


图 3 WAC 的 XPS 全谱 (a)、C 1s (b) 和 O 1s (c) 谱图
Fig. 3 XPS spectra (a), C 1s (b) and O 1s (c) spectra of WAC

表 1 XPS 测试 WAC 表面原子组成

Table 1 Surface atomic compositions of WAC measured by XPS

元素	C	O	Si	S	N
质量分数/%	57.97	26.86	7.06	2.74	5.37

C 1s 可以分峰拟合为 5 个峰, 283.9、284.8、286.0、287.3 和 288.4 eV 处峰分别对应 C=C、C—C、C—O、C=O 和—COOH 的结合能。O 1s 的 XPS 谱图如图 3c 所示。图 3c 中, 530.0、531.9 和 533.2 eV 处峰分别对应 C=O、C—OH/C—O—C 和—COOH 的结合能, 535.2 eV 归属于 WAC 表面氧化物。XPS 分析表明, WAC 含有丰富的含氧官能团。

2.1.4 SEM 分析

WAC 的 SEM 图如图 4 所示。由图 4 可以看出, WAC 为不规则的颗粒状, 表面明显粗糙且凹凸不平, 粒径可达 100 μm 以上, 较大的粒度有利于应用过程中的固液分离。



图 4 WAC 的 SEM 图
Fig. 4 SEM image of WAC

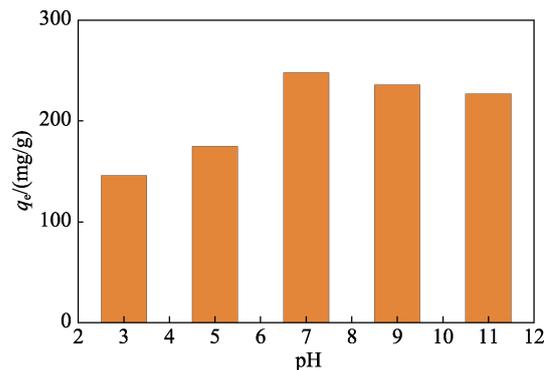
2.2 WAC 对亚甲基蓝的吸附特性

以亚甲基蓝为典型染料污染物的工业废水具有水量大、成分复杂、污染物浓度高、色度深等特点, 不仅具有一定的抗氧化、难以生物降解特点, 还具有毒性, 有致癌、致畸和致突变的危害, 已成为水体中的重要污染源。活性炭是一种性能优良的吸附材料。根据以上对制备产物的 XRD、FTIR 和 XPS

等表征分析可知, WAC 具有较高的比表面积且材料表面富含含氧官能团。因此, 本文进一步探讨了 WAC 对亚甲基蓝废水的吸附净化特性, 研究了其对模拟废水中亚甲基蓝染料分子的吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学性质。

2.2.1 pH 对吸附性能影响

溶液 pH 对吸附法去除的水体污染物和吸附剂表面性质有重要影响。WAC 在不同 pH(用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节)下对亚甲基蓝的吸附性能如图 5 所示。



注: 亚甲基蓝质量浓度为 100 mg/L、溶液体积为 50 mL、吸附剂用量为 20 mg、吸附温度为 30 °C、吸附时间为 2 h。

图 5 溶液 pH 对 WAC 吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 5 Effect of pH on adsorption of methylene blue onto WAC

由图 5 可知, WAC 在中性条件下对亚甲基蓝的吸附能力最佳, 吸附量最大; pH 较低时, 吸附量显著降低, 碱性条件下吸附量同样减少, 但降幅低于酸性条件。当溶液的 pH 较低时, 溶液中的 H⁺ 优先占据活性炭表面的吸附活性位点^[12], WAC 对亚甲基蓝吸附量明显下降; 在碱性条件下, 则对溶液中亚甲基蓝的吸附量无显著影响。因此, 有关 WAC 吸附亚甲基蓝的动力学和热力学分析均在中性溶液条件下进行。

2.2.2 吸附动力学

吸附动力学作为判断活性炭吸附性能的重要指标, 对 WAC 吸附亚甲基蓝进行动力学研究有助于了解 WAC 的吸附效率和吸附性能。采用准一级动力学方程、准二级动力学方程、液膜扩散模型和颗粒内扩散模型对亚甲基蓝吸附过程进行拟合分析。式 (2)、(3)、(4) 和 (5) 分别为准一级动力学方程、准二级动力学方程、液膜扩散模型和颗粒内扩散模型方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fd} t \quad (4)$$

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: t 为接触时间, min; q_t 为 t 时刻亚甲基蓝在 WAC 上的吸附量, mg/g; q_e 为亚甲基蓝在 WAC 上的平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$; k_{fd} 为液膜扩散速率常数, h^{-1} ; k_{id} 为粒子内扩散吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$; C 为常数。

WAC 对亚甲基蓝的吸附可用准一级动力学、准二级动力学、液膜扩散和颗粒内扩散模型进行模拟。拟合曲线及相关拟合曲线参数如图 6、表 2 所示。

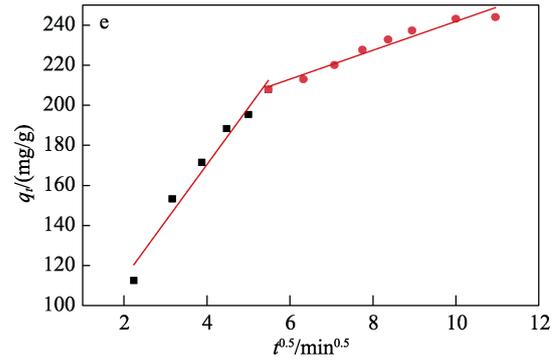
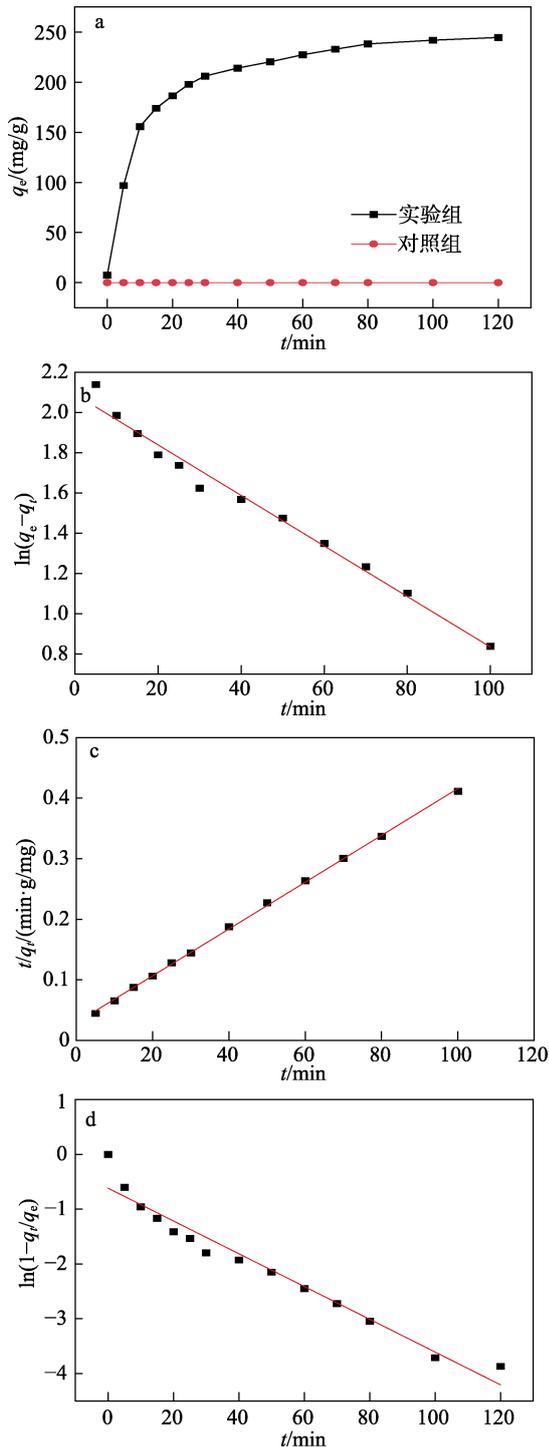


图 6 WAC 吸附亚甲基蓝的动力学曲线 (a)、准一级动力学 (b)、准二级动力学 (c)、液膜扩散 (d) 和颗粒内扩散 (e) 模型拟合曲线

Fig. 6 Kinetic curves (a), pseudo-first-order kinetic (b), pseudo-second-order kinetic model (c), liquid film diffusion model (d) and intraparticle diffusion model fitting curve (e) for adsorption of methylene blue onto WAC

表 2 亚甲基蓝在 WAC 上的动力学模型参数

Table 2 Parameters of dynamic models for the adsorption of WAC for MB

参数	准一级动力学	准二级动力学	液膜扩散模型	颗粒内扩散模型
$q_e/(\text{mg}/\text{g})$	115	258		
k_1/min^{-1}	0.0268			
$k_2/[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$		0.000512		
k_{fd}/h^{-1}			0.0299	
$k_{id}/[\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})]$				$k_{id1}=25.4$ $k_{id2}=6.94$
C			-0.618	$C_1=57.0$ $C_2=169.8$
R^2	0.984	0.999	0.957	$R_1^2=0.963$ $R_2^2=0.952$

由图 6a 可得, WAC 的吸附能力随着吸附时间的增加而增加, 并且吸附过程约在 80 min 时达到平衡。初始阶段的快速吸附可归因于此时 WAC 上充足的吸附位点以及较高的溶质浓度驱动力。

4 种吸附动力学模型的线性拟合结果如图 6b~e 所示, 拟合参数如表 2 所示。图 6b 和图 6c 显示, 准一级动力学和准二级动力学与实验曲线拟合良好, 其 R^2 值为 0.984 和 0.999。因此, 可以推断物理吸附和化学吸附在吸附系统中同时起作用^[13], 准二级动力学模型 ($R^2=0.999$) 较准一级动力学 ($R^2=0.984$) 模型拟合更好, 并且准二级动力学模型拟合得到的理论平衡吸附量 ($q_e=258 \text{ mg/g}$) 与实验值 ($q_e=243 \text{ mg/g}$) 相接近。因此, 准二级动力学模型能更准确地描述 WAC 吸附亚甲基蓝的动力学过程。图 6d 为液膜扩散模型拟合曲线。由图 6d 和表 2 可知, 液膜扩散模型拟合曲线 R^2 值为 0.957, 且拟合曲线与纵轴的截距较小, 表明液膜扩散不是

吸附过程的主控步骤。图 6e 为颗粒内扩散模型拟合曲线。在 0~30 min (第一阶段) 和 30~100 min (第二阶段) 的时间范围内颗粒内扩散模型拟合出两条线性曲线。第一阶段为膜扩散过程, 较高的 k_{id1} 表明溶液中的亚甲基蓝可快速扩散到 WAC 表面层; 第二阶段为颗粒内扩散过程, k_{id2} 显著变小, 显然此过程为控速步骤, 两阶段拟合曲线均不通过坐标原点, 说明颗粒内扩散不是唯一的控速步骤, 还存在其他控速因素^[14]。

2.2.3 吸附等温线

通过等温吸附实验, 探究 WAC 在不同温度下对不同初始浓度亚甲基蓝的吸附特性。采用 Langmuir 等温式 [式 (6)、(7)]、Freundlich 等温式 [式 (8)] 和 Temkin 等温式 [式 (9)] 进行拟合。

$$q_e = \frac{q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0} \quad (7)$$

$$q_e = K_F \rho_e^n \quad (8)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln \rho_e \quad (9)$$

式中: q_m 为最大吸附量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; ρ_0 为亚甲基蓝溶液的初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为亚甲基蓝溶液吸附平衡时的质量浓度, mg/L; R_L 是分离系数; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 吸附常数, (mg/g)·(L/mg)^{1/n}; K_T 为 Temkin 吸附常数, L/g; n 为吸附指数; b 是 Temkin 常数, J/mol; R 是理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 是绝对温度, K。

不同温度下 WAC 对亚甲基蓝的吸附可用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型进行模拟。拟合图及相关拟合参数如图 7、表 3、4 所示。

由图 7a 可得, 相同温度下, 随着水溶液中亚甲基蓝浓度的增加, 平衡吸附量先增加后趋于平缓。原因是溶液和活性炭表面之间亚甲基蓝的浓度梯度和传质驱动力使高亚甲基蓝浓度下平衡吸附量更高。相同的亚甲基蓝浓度下, 较高温度的亚甲基蓝吸附容量更大, 表明亚甲基蓝在活性炭上的吸附是吸热和自发的。初始阶段的快速吸附可能是由于未覆盖的表面积和活性炭上剩余的活性位点较多。由图 7b~d 和表 3~4 可知, 在不同温度下, Langmuir 模型的相关系数 (R^2) 均大于 Freundlich 和 Temkin 模型的相关系数。因此, 该吸附过程更符合 Langmuir 吸附模型描述, WAC 吸附亚甲基蓝为单分子层吸附。由式 (6) 计算可知, 323 K 下, WAC 对亚甲基蓝的最大吸附量为 559 mg/g。由表 3 可知,

Langmuir 模型在不同温度下分离系数 (R_L) 的数值范围在 0~1 之间, 说明该吸附在实验条件下的吸附过程是一个可逆的吸附过程^[15]。

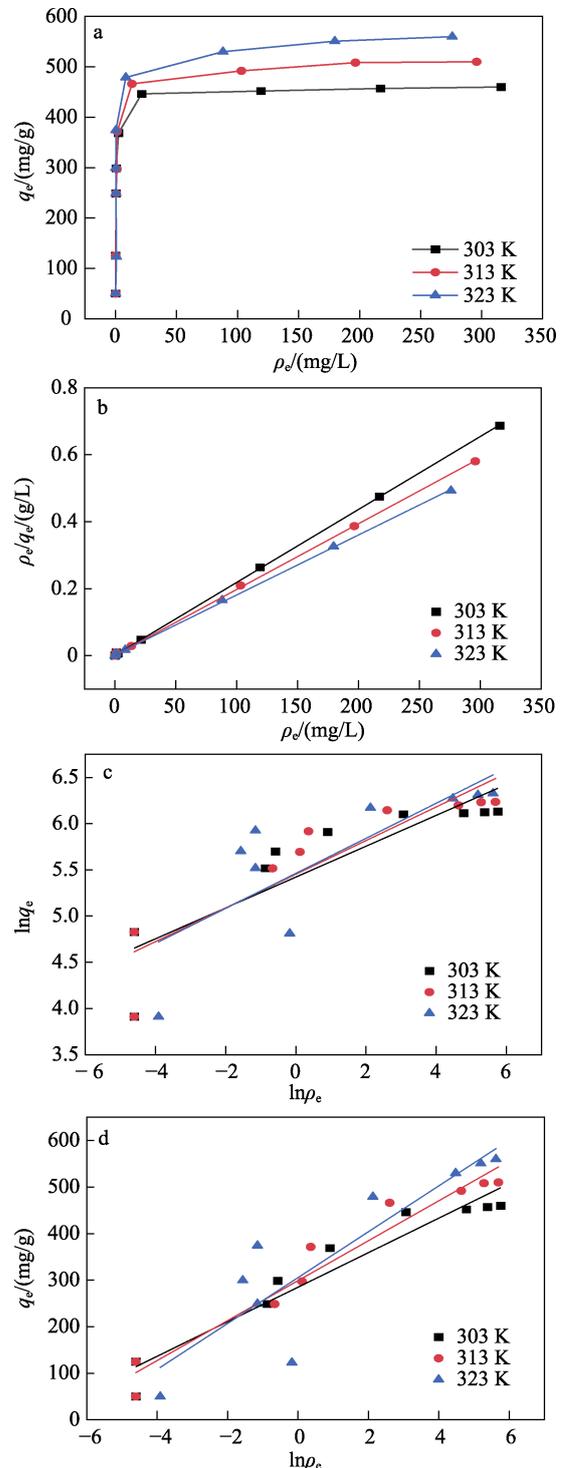


图 7 不同温度下初始浓度对 WAC 吸附亚甲基蓝的影响 (a) 及 Langmuir (b)、Freundlich (c) 和 Temkin (d) 模型拟合曲线

Fig. 7 Effect of initial concentration on adsorption of methylene blue by WAC (a), and fitting curves of Langmuir (b), Freundlich (c) and Temkin model (d) of methylene blue adsorption on WAC at different temperatures

表 3 WAC 对亚甲基蓝的 Langmuir 吸附等温线拟合结果
Table 3 Langmuir isotherm equations and corresponding parameters of WAC for methylene blue

温度/K	Langmuir			
	$K_L/(L/mg)$	$q_m/(mg/g)$	R^2	R_L
303	0.861	460	0.999	0.00232~0.0549
313	0.759	510	0.999	0.00263~0.0618
323	0.698	559	0.999	0.00286~0.0668

表 4 WAC 对亚甲基蓝的 Freundlich 和 Temkin 吸附等温线拟合结果

Table 4 Freundlich and Temkin isotherm equations and corresponding parameters of WAC for methylene blue

温度/K	Freundlich			Temkin		
	$K_F/[(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}]$	n	R^2	$K_T/(L/g)$	$b/(J/mol)$	R^2
303	226	5.99	0.777	2160	67.9	0.934
313	233	5.49	0.813	1061	60.6	0.952
323	236	5.28	0.625	491	54.5	0.790

2.2.4 吸附热力学

为进一步确定 WAC 吸附印染废水中亚甲基蓝的反应类型和 WAC 对吸附过程的热力学影响, 通过式 (10) 和式 (11) 计算活性炭吸附亚甲基蓝的热力学参数。热力学参数包括吸附标准吉布斯自由能 (ΔG^θ)、吸附标准焓变 (ΔH^θ) 和吸附标准熵变 (ΔS^θ)。计算公式见式 (10) 和 (11)。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (11)$$

式中: K_d 为固液分配系数; ΔS^θ 为吸附标准熵变, $J/(mol \cdot K)$; ΔH^θ 为吸附标准焓变, kJ/mol ; ΔG^θ 为吸附标准吉布斯自由能, kJ/mol ; R 为理想气体常数, $8.314 \times 10^{-3} J/(mol \cdot K)$; T 为温度, K 。

根据吸附等温曲线和 Langmuir 吸附模型, 研究 WAC 对亚甲基蓝的吸附热力学行为。WAC 吸附亚甲基蓝热力学关系曲线和热力学参数计算结果如图 8、表 5 所示。

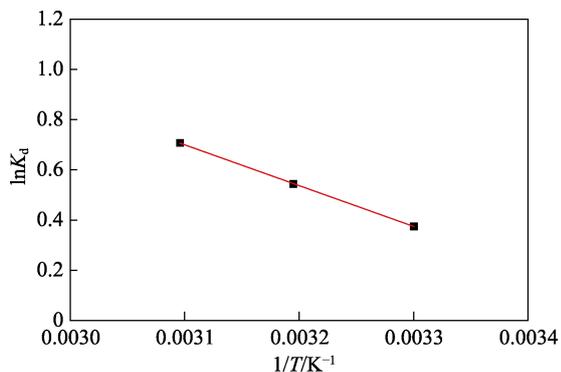


图 8 WAC 吸附亚甲基蓝热力学关系曲线
Fig. 8 Thermodynamic relationship curve of WAC adsorption methylene blue

表 5 WAC 吸附亚甲基蓝的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of methylene blue adsorption on WAC

温度/K	$\Delta G^\theta/(kJ/mol)$	$\Delta H^\theta/(kJ/mol)$	$\Delta S^\theta/[J/(mol \cdot K)]$
303	-31.55	13.51	47.69
313	-32.26		
323	-33.07		

由表 5 可知, ΔG^θ 在温度为 303、313 和 323 K 下分别为 -31.55、-32.26 和 -33.07 kJ/mol , 表明亚甲基蓝在 WAC 上的吸附是自发的, 温度越高, 亚甲基蓝在 WAC 上的吸附驱动力越大。由图 8 计算可得, WAC 吸附亚甲基蓝的 ΔH^θ 为 13.51 kJ/mol , 说明亚甲基蓝在 WAC 上的吸附是吸热反应; 该吸附过程 ΔS^θ 为 47.69 $J/(mol \cdot K)$, 表明虽然亚甲基蓝分子被吸附于 WAC 表面, 但体系上熵增加, 可归因于溶液亚甲基蓝分子在固液界面层固体 WAC 上的有序吸附。

2.2.5 WAC 的循环利用及与生物质基活性炭材料吸附量比较

吸附剂的可循环利用性是衡量吸附剂性能的另一个重要指标。WAC 的循环利用和相关参数如图 9、表 6 所示。

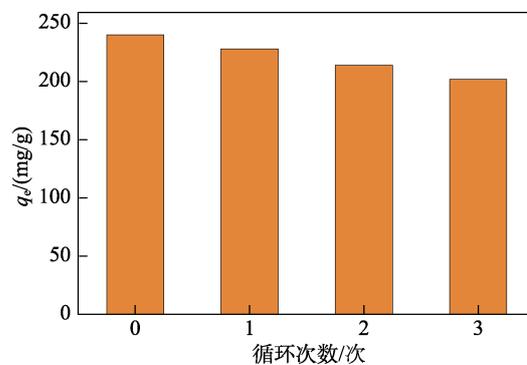


图 9 WAC 的循环利用
Fig. 9 Recycle of WAC

经 3 次循环使用后, 吸附剂对亚甲基蓝的吸附量仍可达首次吸附量的 81.2%, 说明其具有良好的重复利用价值。而吸附量下降的原因可能是多次重复利用后活性炭表面塌陷或表面空隙被堵塞引起的可利用活性位点和比表面积减少。将 WAC 的吸附性能与文献报道的生物质基活性炭及商业活性炭进行比较, 虽然 WAC 比表面积不是最大的, 但对亚甲基蓝的吸附量更高, 可多次循环利用。由此可见, 以木焦油为前驱体制备的活性炭是一种性能优越的吸附材料。

表 6 不同生物质基活性炭对亚甲基蓝的吸附性能比较
Table 6 Comparison of adsorption capacities of different adsorbents for removal of methylene blue

序号	前驱体	q_m /(mg/g)	S_{BET} /(m ² /g)	温度/°C	pH	循环利用		参考文献
						次数	占首次吸附量的比值/%	
1	木焦油	559.00	1373	50	7.0	3	81.2	本研究
2	污水污泥	29.85	25	45	7.0	3	60	[16]
3	龙脑香果实	269.30	843	25	6.5	6	45	[17]
4	竹片	305.30	720.69	40	10			[18]
5	咖啡壳	418.78	862.2	30	7.0			[19]
6	肉豆蔻香壳	346.85	1462	25	7.0			[20]
7	葵花籽壳	240.00	1511	30	8.0			[21]
8	丝瓜海绵	210.97	773	30	11			[22]
9	大米副产物	370.00	1823	30	6.3			[23]
10	蔗糖	211.30	1012	30	7.0			[24]
11	炭纳米管	188.68	1688	20	6.0	4	91	[25]
12	商业颗粒活性炭	95.50	613	20	7.0			商业

3 结论

(1) 以生物质裂解产物木焦油为前驱体, 制备活性炭材料 WAC。该活性炭材料为具有一定程度石墨烯化的无定型炭材料, 呈多孔黑色颗粒状, 比表面积为 1373 m²/g, 平均孔径为 2.18 nm。

(2) 研究了 WAC 对废水中亚甲基蓝染料的吸附性能。WAC 对亚甲基蓝吸附过程可用准二级动力学模型描述, 等温吸附过程符合 Langmuir 吸附模型, 表明吸附为单分子层吸附, 最大吸附量达 559 mg/g, 吸附过程为自发吸热过程, 温度的升高有利于对亚甲基蓝的吸附。

(3) WAC 对吸附亚甲基蓝呈现良好的循环利用性, 在经过 3 次循环利用后, 对亚甲基蓝的饱和吸附量仍能保持在该材料首次吸附量的 81.2%。该研究为木质生物质材料裂解产物木焦油的资源化利用提供了新的途径。

参考文献:

- [1] GUAN G Q, KAEWPANHA M, HAO X G, *et al.* Steam reforming of tar derived from lignin over pom-pom-like potassium-promoted iron-based catalysts formed on calcined scallop shell[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 139: 280-284.
- [2] WANG S R, DAI G X, YANG H P, *et al.* Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [3] GONG Y L (龚迎莉), HOU D C (侯栋才). Analysis of influencing factors of testing CHN elements EA3000 element analyzer[J]. *Analytical Instrumentation(分析仪器)*, 2021, (2): 59-61.
- [4] DABROS T M, MAGNUS Z S, MARTIN H, *et al.* Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68: 268-309.
- [5] SUN Y J (孙云娟), JIANG J C (蒋剑春). A review of measures for tar elimination in biomass gasification processes[J]. *Biomass*

- Chemical Engineering(生物质化学工程)*, 2006, (2): 31-35.
- [6] AI L H, LING M, LONG L. Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: Kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(8): 3475-3483.
- [7] GREG P, BHASKAR T, KONAROVA M. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 90: 292-315.
- [8] CHEN D Y, ZHOU J B, ZHANG Q S, *et al.* Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 69-79.
- [9] MANIATIS K, BEENACKERS A. Tar protocols. IEA bioenergy gasification task[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2000, 18(1): 1-4.
- [10] KIM B J, KIL H, NAOKI W, *et al.* Preparation of novel isotropic pitch with high softening point and solvent solubility for pitch-based electrospun carbon nanofiber[J]. *Current Organic Chemistry*, 2013, 17(13): 63-68.
- [11] QIU S X, ZHANG S F, FANG Y P, *et al.* Effects of poplar addition on tar formation during the co-pyrolysis of fat coal and poplar at high temperature[J]. *RAC Advances*, 2019, 9(48): 53-60.
- [12] WANG D F (王邓峰), WANG Z Q (王宗乾), YING L L (应丽丽), *et al.* Preparation of activated carbon fiber based on metaplexis japonica seed hair fiber and its adsorption property for methylene blue[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2020, 37(4): 800-807.
- [13] SHANG J, GUO Y N, HE D L. A novel graphene oxide-dicationic ionic liquid composite for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021: 125706.
- [14] QIN C H, WANG R, MA W. Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-selective zeolite[J]. *Desalination*, 2010, 259(1/2/3): 156-160.
- [15] HU Y Y, PAN C, ZHENG X H, *et al.* Prediction and optimization of adsorption properties for Cs⁺ on NiSiO₄@NiAlFe LDHs hollow spheres from aqueous solution: Kinetics, isotherms, and BBD model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123374.
- [16] LIU L P, LIN Y, LIU Y Y, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(8): 2248-2253.
- [17] PATAWAT C, SILAKATE K, CHUAN-UDOM S, *et al.* Preparation of activated carbon from dipterocarpus alatus fruit and its application for methylene blue adsorption[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2020, 10(36): 82-91.