

生物质基多孔炭材料的制备及对水溶液中苯酚的吸附性能

赵文钰[#], 徐 晴[#], 孟繁雨, 孙晓云, 肇啓多, 张文祥, 袁晓玲

(吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要 以玉米秸秆为原料、氯化锌为活化剂, 采用热活化法制备了一系列生物质基多孔炭材料(ZBCs), 并结合多种表征技术对材料的结构、孔性及表面官能团性质进行了研究. 结果表明, 在热活化过程中引入少量氯化锌可有效促进多级孔道和表面含氧基团的形成, 使ZBCs材料具有发达的孔隙结构(包括微孔、介孔和大孔)、高比表面积(712.1~1667.5 m²/g)和丰富的羧基、羟基、羰基等官能团(氧含量5.7%~9.0%, 摩尔分数). 吸附实验结果表明, 所有ZBCs材料均对水溶液中苯酚表现出良好的吸附性能, 其中ZBC2在25 °C、pH=7时, 对苯酚的最大吸附量可达191.2 mg/g, 且经5次循环使用后吸附量依然保持在初始吸附量的60%以上; 吸附剂对苯酚的吸附行为遵循Langmuir等温吸附模型、Temkin吸附等温模型和准二级动力学模型, 是以单层化学吸附为主导的自发吸热过程. 此外, ZBC2还具有良好的酸碱适应能力, 在很宽的pH值(3~11)范围内均表现出良好的吸附能力. ZBCs材料具有的高比表面积、丰富的多级孔道结构有利于水中污染物苯酚的传输, 表面大量的含氧官能团则可与苯酚形成氢键、静电吸附及 π - π 键等相互作用, 继而显著改善了对苯酚的吸附性能.

关键词 玉米秸秆; 生物质基多孔炭; 吸附; 苯酚

中图分类号 O647.33

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250318

Constructing Biomass-based Hierarchical Porous Carbon Materials Applied for Adsorption Removal of Phenol from Aqueous Solution

ZHAO Wenyu[#], XU Qing[#], MENG Fanyu, SUN Xiaoyun,

ZHAO Qiduo, Zhang Wenxiang, YUAN Xiaoling*

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Biomass-based hierarchical porous carbon materials (ZBCs) were constructed by carbonizing corn straw in the presence of a zinc chloride activator. The structure, porosity and surface functional group properties of the ZBCs materials were studied by various characterization techniques. Introducing a small amount of zinc chloride during the thermal activation process can effectively promote the formation of abundant hierarchical pores (including micropores, mesopores and macropores), high specific surface areas (712.1—1667.5 m²/g), and enriched surface oxygen-containing functional groups such as carboxyl, hydroxyl and carbonyl groups (oxygen contents of atomic ratio 5.7%—9.0%). The adsorption experimental results show that all ZBCs materials possess strong adsorption capacity for removing phenol from aqueous solution. The maximum adsorption capacity of ZBC2 for phenol can reach 191.2 mg/g at pH=7 and 25 °C, and the adsorption performance still remains above 60% of the initial adsorption capacity after five adsorption/desorption cycles. The adsorption behavior of the ZBC2 for phenol follows the Langmuir isothermal adsorption model, the Temkin isothermal model and the quasi-second-order kinetic model, and that is a

收稿日期: 2025-10-29. 网络首发日期: 2025-12-22.

联系人简介: 袁晓玲, 女, 博士, 副教授, 主要从事新型炭材料的设计与应用方面的研究. E-mail: yuanxl@jlu.edu.cn

[#] 共同第一作者.

spontaneous endothermic process dominated by monolayer chemical adsorption. Moreover, ZBC2 could work well in aqueous solution within a broad pH range from 3 to 11. The high specific surface area and abundant hierarchical pores of ZBCs materials are conducive to the mass transfer and diffusion of phenol molecules, while the enriched surface oxygen-containing functional groups could promote the adsorption of phenol on the surface and porous channels of ZBCs through generating hydrogen bonds, electrostatic adsorption, and π - π bonds interactions.

Keywords Corn straw; Biomass-based hierarchical porous carbon; Adsorption; Phenol

随着现代工业的快速发展,水污染已经成为全球共同关注的热点之一.苯酚作为一种重要的芳香族有机化合物,被广泛用于工业、农业、卫生和医药等领域,是生产染料、农药、塑料和药品的重要原料^[1].仅2024年,全球苯酚消费量就约为1429万吨.由于大量使用和不当的后处理及动植物的代谢和分解,由苯酚引起的水污染在不断加剧.苯酚具有酸性、低生物降解性、高毒性和持久性,早已被美国环保局和加拿大国家污染物排放清单列为优先污染物^[2-4].人类短期接触苯酚会引起皮肤和胃肠不适,长期饮用被苯酚污染的水,会导致细胞突变,严重影响细胞中DNA的合成和复制^[5].因此,探索有效修复苯酚污染的方法至关重要.

目前,用于水体污染物苯酚的治理方法有吸附、电催化、光催化、高级氧化和膜分离等^[2,6].其中,吸附法以其操作简单、效率高、成本低、一般不会形成有害的中间体且对废水中的毒害物质不敏感而备受关注^[7].炭材料的高比表面积、丰富的孔隙结构、优秀的耐酸碱性质和良好的吸附能力已经受到研究者的青睐^[8].然而,炭材料的成本和吸附效率依然是制约其实际应用的重要因素^[9].以农、林及生活固体废弃物为原料进行炭材料的制备,原料价格低廉、来源广泛且可再生,是有效降低炭材料成本的重要途径.

近年来,以生物质及其废弃物为前驱体进行炭材料的制备,并将其作为吸附剂用于水体污染物的去除已经引起了广泛关注^[3,10-13].如,Rasuli等^[3]将杏仁壳高温炭化后,使用氨基酸进行功能化制备的天然生物质吸附剂,在优化条件下对苯酚的最大吸附量高达174.95 mg/g,且吸附剂还可以多次循环使用.Cho等^[10]采用不同热解温度活化红麻制备生物质炭,研究表明,随着热解温度的上升,所得生物质炭材料的比表面积增加、疏水性和芳香性增强,优化样品KDB-750的比表面积为116.74 m²/g,对苯酚的最大吸附量为41.5 mg/g.Lopez等^[11]以废弃生物质香蕉叶和咖啡壳为原料经500 °C活化制备了生物质炭材料,其对水中苯酚的最大吸附量分别为21.2和19.1 mg/g.Bhatia等^[12]以水稻秸秆为原料、KOH为活化剂,经800 °C炭化制备的生物质炭材料对水中苯酚的最大吸附量为107.466 mg/g,且该吸附剂可以实现多次循环使用.Alam等^[13]以金合欢树修剪残枝为原料,经去皮、切块、研磨后,使用40%(质量分数)磷酸活化,再经900 °C炭化45 min制备的炭材料吸附剂对水中苯酚的最大吸附量为53.8 mg/g.这些结果证实了以废弃生物质为前驱体制备炭材料并将其用于难降解污染物苯酚的去除具有极大的应用潜力.

我国每年都有大量秸秆产出,除了部分用于牲畜饲料和燃料外,还有大量秸秆通过焚烧或填埋方式处理,不仅造成可再生生物质资源的浪费,还对生态环境造成严重污染.以废弃生物质玉米秸秆为前驱体制备炭材料并进行水体难降解有机物苯酚的去除,既可以达到净化水体目的,又可以推进废弃生物质的资源化利用.然而,大多数生物质直接热解炭化制备的炭材料存在比表面积不高、活性表面官能团的数量较少,对污染物的吸附量较低,限制了其对污染物的吸附效率及其高值化利用.化学活化可以有效改善生物质炭材料的表面结构和物理化学性质,提高其对污染物的吸附性能.与常用的氢氧化钠、磷酸等强酸强碱活化剂相比,氯化锌是一种性质温和的活化剂.在生物质炭材料的活化过程中,作为脱水剂和氧化剂的氯化锌可以显著抑制焦油的形成,提高生物质炭的产率,形成发育良好的孔隙结构且保留更多的表面功能团^[14,15].本文以废弃物玉米秸秆为原料、氯化锌为活化剂,通过高温炭化制备生物质炭材料,并通过多种表征手段对生物质炭材料的结构和吸附苯酚的性能进行研究,以期农业废弃物的高值利用及水中难降解有机污染物的消除提供新的实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

玉米秸秆采自吉林省长春市乐山镇；氯化锌(ZnCl_2)，分析纯，天津市鼎盛鑫化工有限公司；氢氧化钠(NaOH)，分析纯，天津永晟精细化工有限公司；盐酸(HCl)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)，分析纯，天津福晨有限公司；去离子水(25 °C时电阻率18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

OTF-1200X型高温管式炉，合肥科晶材料技术有限公司；S8100型扫描电子显微镜(SEM)，日本Hitachi公司；XRD-8730型转靶X射线衍射仪(XRD)，日本Shimadzu公司；ASAP2010型分析仪(BET)，美国Micromeritics公司；Nico-let6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，美国Thermo公司；ESCALAB250型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国Thermo公司；UV-1780型紫外-可见分光光度计，北京海光仪器公司。

1.2 实验过程

1.2.1 材料的制备 将玉米秸秆洗净，烘干，粉碎备用。将 ZnCl_2 与秸秆粉末以不同质量比(0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0)混合均匀后置于坩埚中，压实，加盖，于管式炉中热解1 h(氮气气氛，800 °C)后，将自然冷却的黑色固体混合物酸洗(2 mol/L HCl 溶液)，再经水洗至中性后，于110 °C下干燥，制得的材料命名为ZBC0, ZBC1, ZBC2, ZBC3, ZBC4, ZBC5, ZBC6。另外，将ZBC2吸附苯酚后的样品记为ZBC2-ph。

1.2.2 吸附实验 模拟苯酚废水的制备：将1.0000 g苯酚置于烧杯中，加入适量去离子水将苯酚完全溶解，转移至1000 mL容量瓶中，定容，配制成1000 mg/L苯酚母液，备用。根据需要配制成不同浓度的苯酚溶液，使用0.05 mol/L的 NaOH 或 HCl 溶液对溶液的pH值进行调节。批吸附实验在100 mL锥形瓶中进行(25 °C水浴，磁力搅拌)，吸附剂用量为0.0200 g，苯酚溶液的浓度为100 mg/L、体积为50 mL，吸附24 h后，吸附量用下式进行计算：

$$Q_e = (c_0 - c_e) \times V / m \quad (1)$$

式中， c_0 和 c_e (mg/L)分别表示苯酚溶液的初始浓度和平衡浓度； V (L)是溶液体积； m (g)是生物质炭的质量。

接触时间对苯酚吸附的影响：操作方法同批吸附实验，仅吸附剂用量和溶液体积量增大10倍，取样时间分别为5, 10, 20, 30……810 min等。并将实验数据使用下面的准一级、准二级动力学及内扩散模型拟合：

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$x = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (3)$$

$$Q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

式中： t (min)为吸附时间； Q_e 、 Q_{max} 和 Q_t (mg/g)分别为吸附平衡、最大吸附和 t 时刻的吸附量； K_1 (min^{-1})， K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)分别是准一级和准二级吸附速率常数； K_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)是内扩散速率常数； C (mg/g)为内扩散模型常数。

吸附热力学实验的操作方法同批吸附实验，仅对吸附温度进行调节，并将实验结果以 $1/T$ 为横坐标、 $\ln(Q_e/c_e)$ 为纵坐标进行热力学拟合，使用的公式如下：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\ln K = \Delta S^\ominus / R - \Delta H^\ominus / RT \quad (6)$$

$$K = Q_e / c_e \quad (7)$$

式中， ΔG^\ominus (kJ/mol)为吉布斯自由能； R (8.314 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)为理想气体常数； T (K)为热力学温度； ΔS^\ominus ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)和 ΔH^\ominus (kJ/mol)分别为标准熵变和焓变。

初始浓度对苯酚吸附的影响: 操作方法同批吸附实验, 仅对吸附溶液浓度进行调节, 实验数据采用下面的Langmuir, Freundlich和Temkin模型进行拟合:

$$Q_e = \frac{K_L Q_{\max} c_e}{1 + K_L c_e} \quad (8)$$

$$Q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T c_e \quad (10)$$

式中, $1/n$ 为吸附剂的吸附强度; K_L 和 K_F 分别为Langmuir和Freundlich吸附常数; b_T ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)是Temkin常数, 与吸附热量相关; A_T (L/g)是Temkin平衡结合常数.

初始pH对苯酚吸附的影响: 方法同批吸附实验, 仅改变溶液的初始pH值.

循环再生实验: 将吸附苯酚饱和后的材料用乙醇溶液进行脱吸, 再用去离子水洗涤, 干燥后, 再次进行吸附实验. 苯酚在溶液中的浓度使用紫外-可见分光光度计进行测定, 波长为270 nm.

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

图1(A)和(B)为材料ZBC2的SEM照片. 图1(A)显示, ZBC2材料呈现出不规则的片状, 片状表面有絮状突起, 这应该是玉米秸秆的硬质外皮和内瓢炭化的结果. 从局部放大图像[图1(B)]可见, 炭材料表面有丰富的孔隙结构, 应该是植物本身气室炭化和氯化锌活化的结果. ZBCs系列材料的XRD谱图如图1(C)所示. 所有样品均在 $2\theta=24.4^\circ$ 和 43.5° 附近出现了衍射峰, 分别对应于石墨化炭的(002)和(100)晶面, 衍射峰较宽表明ZBCs系列材料的结晶度和石墨化程度较低, 以无定形炭为主^[16].

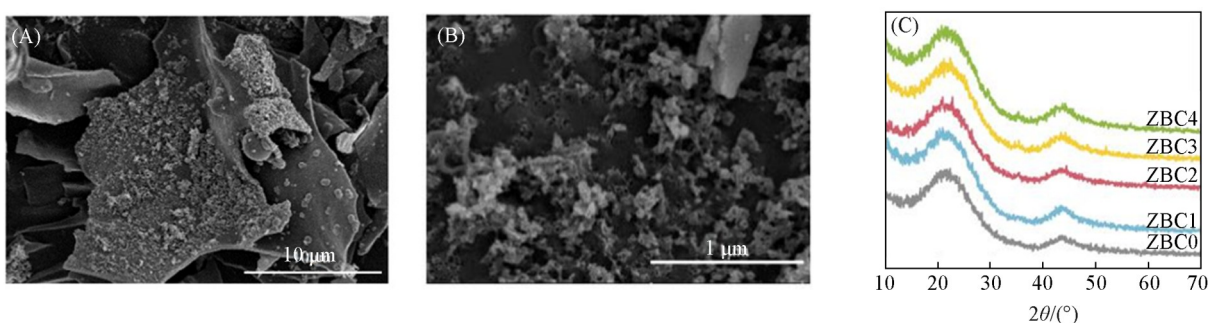


Fig.1 SEM images(A, B) and XRD patterns(C) of the ZBCs materials

由ZBCs材料的氮气吸附-脱附结果可见, 所有样品均为带有较小滞后环的I+IV型等温线[图2(A)], 表明ZBCs材料中微孔和介孔共存^[17]. 在相对压力 p/p_0 为0.9~1.0之间, 氮气吸附-脱附曲线有明显升高, 表明ZBCs材料中还有大孔存在, 这些结果可以确认ZBCs为多级孔道共存的生物质炭材料^[18]. 由图2(B)可知, ZBCs材料孔径分布主要集中在小于14 nm范围内, 以微孔和介孔为主. 与材料ZBC0相比, 热活化过程中有氯化锌加入的样品比表面积和孔体积显著增加, 且随氯化锌添加量的增加

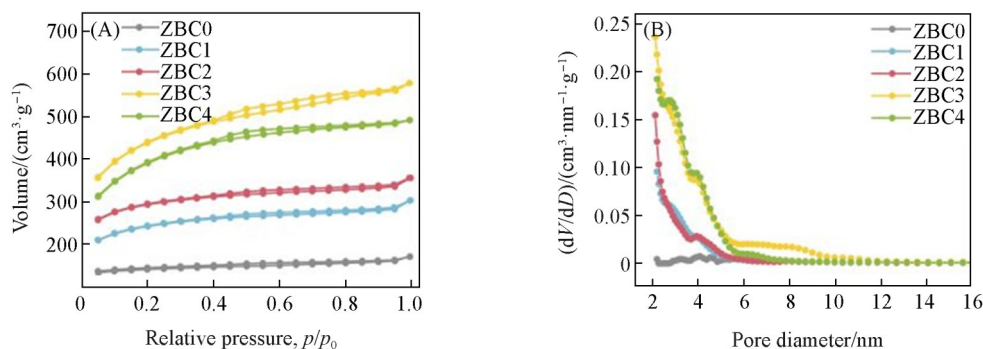


Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of ZBC materials

呈现出先增加后减小的趋势,表明氯化锌在玉米秸秆炭化过程中,能够促进孔道结构的形成,且可以在一定范围内对表面结构进行调节.从ZBCs系列材料的结构参数(表1)可以看出,ZBC3材料有最大的比表面积和孔体积,分别为1667.5 m²/g和0.90 cm³/g,是ZBC0的2.34和3.75倍,进一步证实了氯化锌在玉米秸秆炭化过程中对材料的比表面积和孔体积的增加具有积极的贡献.材料的大比表面积和丰富的孔道结构,有利于苯酚分子的扩散及接触活性位点,为提高苯酚的吸附创造了条件^[19,20].

Table 1 Chemical composition and textural property of the ZBC materials^a

Sample	Content and compositions of oxygen element(%, atomic ratio)				Textural property		
	O	C=O	C—O	COOH/COOR	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{T}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{avg}/nm
ZBC0	8.6	18.9	68.5	12.6	712.1	0.24	4.1
ZBC1	5.7	20.1	46.4	33.5	1022.7	0.47	2.2
ZBC2	9.0	34.4	47.6	18.0	1165.6	0.55	2.1
ZBC3	8.1	32.9	54.2	12.9	1667.5	0.90	2.1
ZBC4	7.0	41.7	45.5	12.8	1445.1	0.76	2.2

^a S_{BET} : specific surface area, calculated by the BET method; V_{T} : the total pore volume; D_{avg} : the average pore size.

由XPS的总谱图[图3(A)]可知,ZBCs系列样品均在285.1和533.1 eV处出现了2个强峰,分别对应于C_{1s}和O_{1s}峰.以样品ZBC2为例,对C_{1s}和O_{1s}峰进行分析.C_{1s}XPS谱图可以拟合为3个峰[图3(B)],结合能在284.8,286.0和288.6 eV处的峰,分别对应C—C/C—H,C—OH和C=O中的碳元素^[21,22].O_{1s}XPS谱图[图3(C)]也可以拟合3个峰,结合能为531.4,532.4和533.9 eV处的峰分别对应C=O,C—O/C—OH和COOH/COOR^[23,24].这些结果表明材料中有多种含氧官能团,包括羟基、羧基、羰基和酮基.相较于ZBC0(表1),活化过程有ZnCl₂添加量的生物质炭材料氧含量有明显变化.当少量氯化锌加入时,氧含量有一个较大的降低,然而随着氯化锌活化剂量的增加,氧含量逐渐增加,当氯化锌与秸秆粉末的质量比为1:1时,生物质炭材料中的氧含量更高,继续增加则氧含量降低.这是由于引入玉米秸秆粉末中的氯化锌在热解过程中会起到路易斯酸作用,通过增强脱氢、氢转移及迪尔斯-阿尔德反应促进芳构化作用,当ZnCl₂含量较低时,烯烃转化为芳香烃的程度不高,因此在脱水过程中氧原子的相对含量下降.随着ZnCl₂含量的增加,烯烃向芳香烃的转化被促进,更多的C和H原子被去除,脱水导致的O原子损失很少,氧元素的相对含量逐渐增加,而随着氯化锌量的继续增加,脱水、脱羧及生物质骨架结构的破坏会导致氧元素含量的减少^[20,25].此外,氯化锌加入量的增加会促进脱羧和脱水反应使COOH/COOR的相对含量减小,C=O和C—O官能团的相对含量增加(表1)^[26].

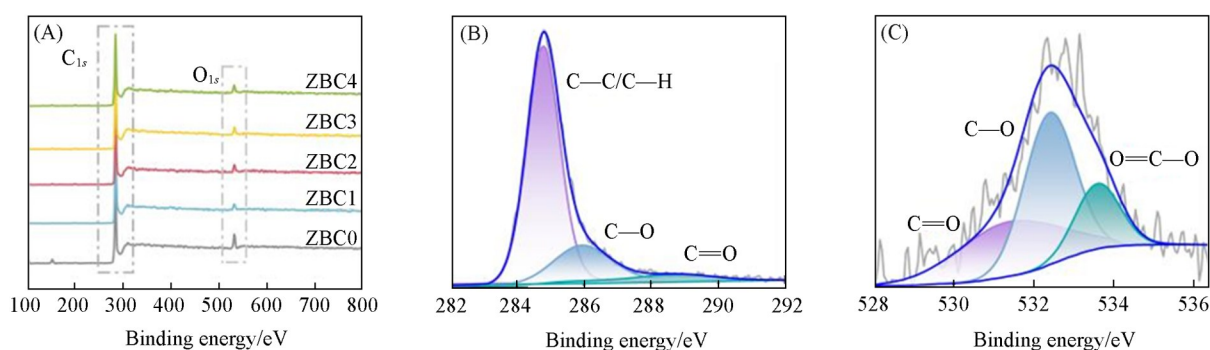


Fig.3 Survey spectra of ZBCs materials(A), C_{1s}(B) and O_{1s}(C) XPS spectra of the ZBC2

2.2 材料的吸附性能

ZBCs系列材料在相同条件下对水溶液中苯酚的吸附结果如图4(A)所示.所有样品对苯酚都有较优异的吸附.其中,ZBC0样品对苯酚的吸附量最小,ZBC2对水溶液中苯酚的吸附量最大.故选取ZBC2材料为代表作为后续吸附苯酚性能的研究.

ZBC0和ZBC2材料对苯酚吸附的动力学曲线[图4(B)]显示,在吸附初始10 min内,两样品对苯酚的吸附量均超过各自总吸附量的75%以上,表明这2种材料对水溶液中的苯酚都可以实现快速吸附,

与材料都有较高的比表面积和丰富的表面官能团有关。随后,两种材料对苯酚的吸附速度减缓,最终ZBC0和ZBC2对苯酚的吸附达到平衡的时间分别为3.0和4.5 h。从粒子内扩散结果[图4(C)]显示,ZBC0和ZBC2材料对苯酚的吸附可以分为3个阶段。第一个阶段吸附速率较快(ZBC0: 0~45 min; ZBC2: 0~30 min),苯酚分子快速扩散到材料表面与活性吸附位点作用;第二阶段(ZBC0: 45~210 min; ZBC2: 30~270 min)吸附速率明显降低,材料表面的苯酚分子逐渐向孔内扩散;第三个阶段(ZBC0: 210~800 min; ZBC2: 270~800 min),吸附量基本不变,为动态平衡过程。ZBC0和ZBC2材料的准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合曲线参数列于表2。两种材料吸附苯酚的准一级动力学模型的相关系数 R^2 分别为0.9609和0.9575,准二级动力学模型的 R^2 值分别为0.9913和0.9937,说明ZBC0和ZBC2材料对苯酚上的吸附都更符合准二级动力学模型,表明材料表面的官能团在吸附过程中起主导作用^[27]。

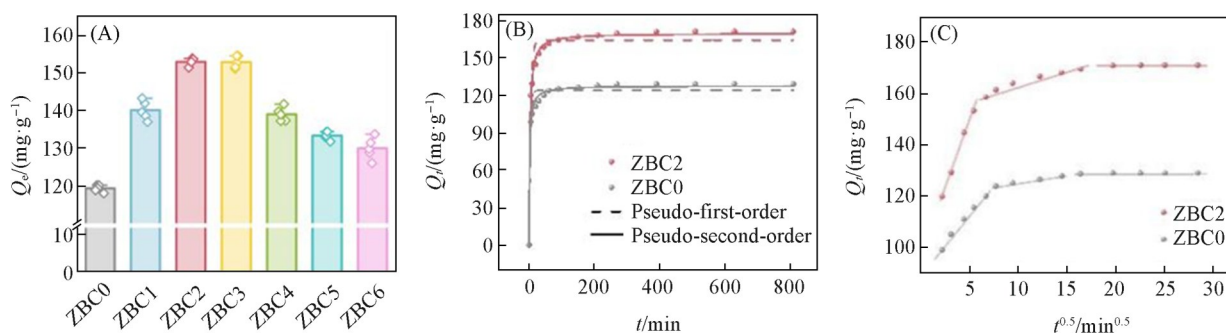


Fig.4 Adsorption of phenol by different materials(A), effect of contact time on phenol to ZBC0 and ZBC2 and the fitting curves of Pseudo-first-order model and Pseudo-second-order model(B), intra-particle diffusion plots of ZBC0 and ZBC2(C) (pH=7, 25 °C)

Table 2 Adsorption kinetic parameters of phenol on ZBC0 and ZBC2 materials determined by Pseudo-first-order and Pseudo-second-order models

Material	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
ZBC0	124.1	0.2738	0.9609	127.6	0.0043	0.9913
ZBC2	164.1	0.2084	0.9575	169.6	0.0023	0.9937

图5(A)是苯酚溶液初始浓度对材料ZBC2吸附性能的影响。结果表明,苯酚初始浓度增加可以显著提高ZBC2材料对苯酚的吸附量,这是由于材料表面丰富的官能团和孔道结构有更多机会接触苯酚分子,从而被有效吸附位点扑获或被填充进入孔隙结构。材料吸附苯酚的等温模型拟合结果如图5(B)所示,模型参数列于表3,比较相关系数 R^2 值[0.9936(Langmuir), 0.9775(Freundlich)和0.9928(Temkin)],ZBC2材料对苯酚的吸附与Langmuir和Temkin模型更符合,说明在吸附过程中均相表面单

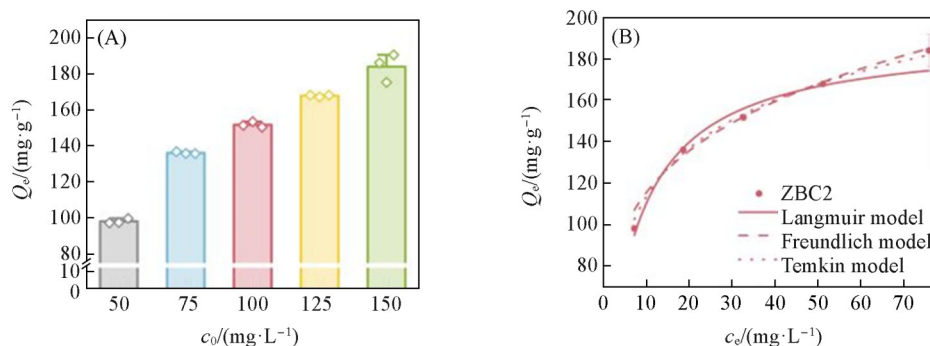


Fig.5 Effect of the concentration on phenol adsorption by ZBC2(A) and the adsorption isothermal model of phenol on ZBC2(pH=7, 25 °C)(B)

分子层化学吸附作用占主导. 根据Langmuir等温模型获得的最大吸附量为191.2 mg/g, 与文献报道的生物质炭对苯酚吸附结果(表4^[10,12,28-30])相比较, ZBC2材料表现出对苯酚更为理想的吸附, 是修复苯酚污染水体潜在的可选材料. 吸附常数 $0 < K_L < 1$, 表明ZBC2材料对苯酚的吸附是有利的. Temkin模型参数 b_T 值 $0.073 < 1$, 表明ZBC2材料对苯酚的吸附为吸热过程, 升温对吸附有利^[31].

Table 3 Adsorption parameters of phenol on ZBC2 material

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot g^{-1})$	R^2	$K_f/[mg \cdot g^{-1} \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R^2	$b_T/(kJ \cdot mol^{-1})$	$A_T/(L \cdot g^{-1})$	R^2
191.2	0.13	0.9936	67.36	0.23	0.9775	0.073	2.85	0.9928

Table 4 Maximum adsorption capacities of phenol onto carbon different adsorbents

Precursor	Activating agent	$Q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	Ref.
Kenaf	—	41.5	[10]
Eggshells	H ₂ SO ₄	5.1	[28]
Date palm branch	H ₃ PO ₄	142.9	[29]
Brazil nut shells	KOH	99	[30]
Rice straw	KOH	107.5	[12]
Corn stalk	ZnCl ₂	191.2	This study

溶液温度对ZBC2吸附苯酚的影响和热力学曲线分别如图6(A)和(B)所示. 结果表明, 随着苯酚溶液温度的升高, ZBC2对苯酚的吸附量逐渐升高. 根据吸附热力学参数(表5), 不同溶液温度下的 ΔG^θ 均小于0, 表明吸附过程是自发进行的. $\Delta H^\theta > 0$, 表明吸附过程为吸热过程, 升高温度有利于其对苯酚的吸附, 与Temkin吸附模型结果一致. $\Delta S^\theta > 0$, 表明该吸附过程是一个稳定的过程.

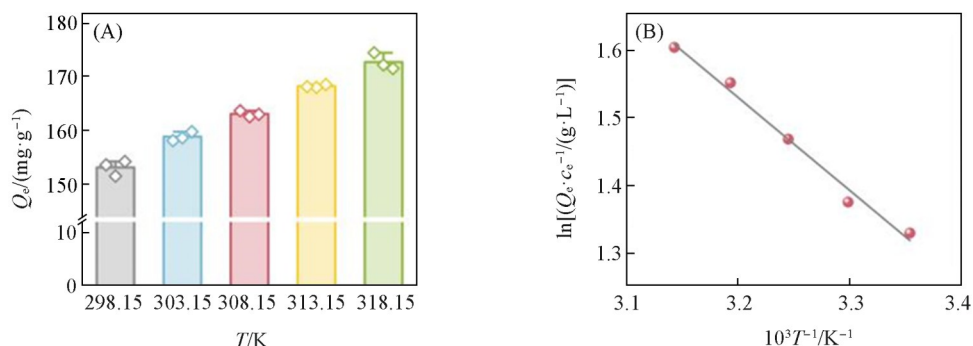


Fig.6 Effect of temperature on phenol adsorption by ZBC2(A) and the thermodynamic curve of adsorption (pH=7) of phenol on ZBC2(B)

Table 5 Thermodynamic parameters of phenol adsorption by ZBC2

R^2	$\Delta H^\theta/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^\theta/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta G^\theta/(kJ \cdot mol^{-1})$				
			298 K	303 K	308 K	313 K	319 K
0.9875	11.46	49.40	-3.30	-3.47	-3.76	-4.04	-4.24

不同pH值溶液对ZBC2吸附苯酚的结果如图7(A)所示, 在pH=3~11范围内, ZBC2材料对苯酚均有良好的吸附, 说明ZBC2材料作为水中苯酚的吸附剂可以在较宽的酸碱范围内适用. 随着苯酚溶液pH的增加, ZBC2对苯酚的吸附量增加, 表明碱性条件更有利于苯酚吸附. 当pH=11, 初始浓度为100 mg/L时, ZBC2材料对苯酚的吸附量为164.3 mg/g[图7(A)].

ZBC2材料吸附苯酚的循环应用结果如图7(B)所示. 结果表明, ZBC2在前两次洗脱循环使用时, 吸附量有一定下降, 这可能是由于苯酚分子堵塞了材料的孔隙结构, 脱吸附不能彻底清除孔隙深处的苯酚或少量活性官能团失效. 在第四、五循环使用时, 材料对苯酚吸附量降低很少, 表明材料表面的活性官能团在一定程度上可以被恢复. 经过5次循环使用后, 材料对苯酚的吸附量仍然可以达到最初吸附量的60%以上, 表明ZBC2材料具有优异的循环使用性能.

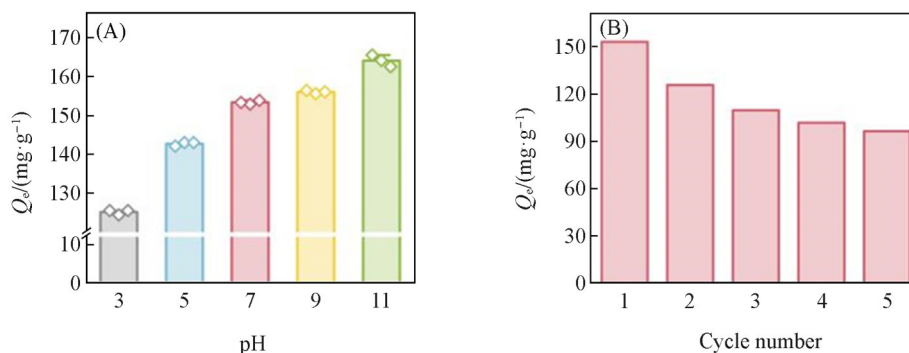


Fig.7 Effect of pH on the adsorption of phenol by ZBC2(A) (pH=7) and cyclic adsorption of ZBC2 for phenol(B) pH=7, 25 °C)

2.3 吸附机理

图8是ZBC2材料吸附苯酚前后的FTIR谱图。ZBC2材料在3430, 1786~1699, 1533和1115 cm^{-1} 附近的吸附峰, 分别归属为—OH, —C=O/C=C, —C=C和C—O/N等基团伸缩振动峰^[22,32,33]。结合XPS结果, 可以推测ZBC2材料表面有羧基、羟基等含氧官能团。ZBC2材料吸附苯酚后, 在3430 cm^{-1} 处的峰位偏移至3290 cm^{-1} , 且1786~1699和1533 cm^{-1} 处的峰强度增加, 这可能是由于—OH和—C=O/C=C官能团通过氢键和 π - π 作用的结果, 在650~1000 cm^{-1} 之间新增的峰与苯酚被吸附相关^[10,21]。而在1358 cm^{-1} 处出现的新峰表明材料存在酚类化合物的结构, 推测是苯酚分子被吸附进入材料孔隙结构, 以孔隙填充的形式被吸附。在吸附苯酚后, ZBC2材料在1051 cm^{-1} 处峰位发生了明显偏移和强度降低, 应该是苯酚与材料表面的静电吸附作用所致^[29]。上述结果表明, 材料表面的官能团参与了对苯酚的吸附。结合XPS和 N_2 气吸附-脱附表征结果, ZBC0和ZBC2有类似的表面含氧量, 但相同条件下, ZBC2对苯酚的吸附量是ZBC0的1.3倍, 这与ZBC2材料有更大的比表面积有关。在热解过程中, 分散在玉米秸秆粉末中的氯化锌通过加速原料膨胀来促进其分解, 发生脱水、脱羧、芳构化和分子内缩合等反应, 随着水、二氧化碳及炭骨架结构中锌等组分的挥发, 有更多孔结构形成^[20], 增大的比表面积有利于表面活性吸附位点的暴露, 增强了吸附作用。材料ZBC2与ZBC3相比, ZBC3的比表面积和孔体积都高于ZBC2, 表面含氧量却低于ZBC2, 但相同条件下二者有类似的吸附量, 表明表面官能团的量也是对吸附影响的重要因素。因此, ZBCs材料对苯酚的吸附是表面官能团和表面结构共同作用的结果。本研究为农业废弃生物质资源在水污染修复中的利用提供了新方法和实验依据。

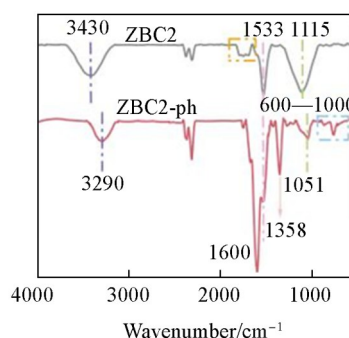


Fig.8 FTIR spectra of ZBC2 before and after phenol adsorption

3 结 论

以玉米秸秆为原料、 ZnCl_2 为活化剂, 采用化学活化法制备了一系列表面拥有大量含氧官能团的高比表面积生物质炭材料ZBCs。该系列材料对水溶液中的苯酚具有优异的吸附能力, 且吸附剂可以实现多次循环使用, 吸附作用在pH=3~11范围内均适用, 具有良好的实际应用潜力。吸附行为遵循Langmuir和Temkin等温模型及准二级动力学模型, 是以均相单分子层化学吸附为主导的自发吸热过程。材料表面丰富的官能团和丰富的孔隙结构与苯酚形成氢键、静电吸附、 π - π 键等相互作用和孔填充作用, 促进了苯酚吸附。

参 考 文 献

- [1] Mumtaz F., Li B., Shehhi M. R. A., Feng X., Wang K., *J. Water Process. Eng.*, **2024**, *57*, 104695
- [2] Mohamad Said K. A., Ismail A. F., Abdul Karim Z., Abdullah M. S., Hafeez A., *Process Saf. Environ.*, **2021**, *151*, 257—289
- [3] Rasuli L., Dehghani M. H., Salari M., Karri R. R., Mubarak N. M., Khan N. A., Solangi N. H., Rajamohan N., *Biomass Conv. Bioref.*, **2025**, *15*, 26371—26383
- [4] Villegas L. G. C., Mashhadi N., Chen M., Mukherjee D., Taylor K. E., Biswas N., *Curr. Pollut. Rep.*, **2016**, *2*, 157—167
- [5] Qu J. H., Xu Y., Zhang X. B., Sun M. Z., Tao Y., Zhang X. M., Zhang G. S., Ge C. J., Zhang Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, *316*, 121639
- [6] Da Silva Aires F. I., Dari D. N., Freitas I. S., da Silva J. L., de Matos Filho J. R., dos Santos K. M., de Castro Bizerra V., Sales M. B., de Souza Magalhães F. L., da Silva Sousa P., Neto F. S., de Sousa Junior P. G., Cavalcante A. L. G., de Castro É. C., Melo R. L. F., Santos J. C. S. D., *Discover Water.*, **2024**, *4*, 20
- [7] Atangana E., Ajiboye T. O., Mafolasire A. A., Ghosh S., Hakeem B., *Polymers*, **2025**, *17*, 502
- [8] Sabzehmeidani M. M., Mahnaee S., Ghaedi M., Heidari H., Roy V. A. L., *Mater. Adv.*, **2021**, *2*, 598—627
- [9] Al-Ananzeh N., Bani-Melhem K., Khasawneh H. E., Tawalbeh M., Al-Qodah Z., Al-Bodour A., *Result Eng.*, **2023**, *20*, 101404
- [10] Cho E. J., Lee C. G., Jin Kyu K., Park S. J., *Biomass Convers. Biorefin.*, **2024**, *14*, 9621—9638
- [11] Lopez M. A. R., Ferreira G. M. D., Torres Duarte Figueiredo M., Dias Ferreira G. M., Franca J. R., da Silva Penido E., Ribeiro Soares J., Longuinhas Monteiro Lobato R., Barbosa Mageste A., *ACS Omega*, **2025**, *10*, 15989—16005
- [12] Bhatia D., Saroha A. K., *J. Water Process.*, **2024**, *59*, 105003
- [13] Alam M. G., Danish M., Alanazi A. M., Ahmad T., Khalil H. P. S. A., *Diam. Relat. Mater.*, **2023**, *132*, 109632
- [14] Sutar S., Jadhav J., *Bioresour. Technol. Rep.*, **2024**, *25*, 101726
- [15] Shen Y., Zhu Y., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*, 6211—6242
- [16] Sun H., Li H., Chang X. Y., Miao S. S., Yuan X. L., Zhang W. Y., Jia M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *581*, 126—134
- [17] Yuan X. L., Zhang M., Chen X. D., An N. H., Liu G., Liu Y., Zhang W. Y., Yan W. F., Jia M. J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, *439/440*, 149—155
- [18] Hao H. L., Meng F. Y., Li R. Y., Li Y. Q., Jia M. J., Zhang W. X., Yuan X. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(6), 20220055 (郝宏蕾, 孟繁雨, 李若钰, 李迎秋, 贾明君, 张文祥, 袁晓玲. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(6), 20220055)
- [19] Piai L., Dykstra J. E., Adishakti M. G., Blokland M., Langenhoff A. A. M., van der Wal A., *Water Res.*, **2019**, *162*, 518—527
- [20] Liu W. D., Yang J. T., Liu S. J., Yi W. M., Sun Y. M., Yang G. X., *J. Energy Storage*, **2022**, *46*, 103697
- [21] Pei T., Yang K., Wang H. Y., Yang X. W., Xue Y. W., Hou D. F., Yang F. L., Lu Y., Liu C., Lin X., Sun H., Gao H., Zheng Z. F., Zheng Y. W., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *512*, 162439
- [22] Zhang H. J., Li L. B., Lu Q. Y., Zhang P. F., Zhang X. C., Du C. F., *J. Mol. Struct.*, **2025**, *1331*, 141537
- [23] Li H., An N. H., Liu G., Li J. L., Liu N., Jia M. J., Zhang W. X., Yuan X. L., *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, *466*, 343—351
- [24] De Farias M. B., Prediger P., Vieira M. G. A., *Surf. Interface*, **2025**, *74*, 107744
- [25] Chang H. Y., Deng H., Wang Y., Wang S., Cao L. L., Dong Z. F., Tan T. L., *Biomass Bioenerg.*, **2022**, *167*, 106641
- [26] Liu Z., Wang Z., Tang S., Liu Z., *Resour. Conserv. Recycl.*, **2021**, *168*, 105254
- [27] Yu M. X., Shi W. X., Shun Y. H., Zang C., Wang X. T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(4), 20230481(余漠鑫, 史文旭, 孙宇航, 张晨, 王晓婷. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(4), 20230481)
- [28] El-Gawad H. A., Hussein M. H., Zahran H. A., Kadry G., *Sci. Rep.*, **2025**, *15*, 20128
- [29] Ahmed S., Gogina E., Makisha N., Gulshin I., *J. Water Process. Eng.*, **2024**, *68*, 106305
- [30] Da Silva M. C. F., Lütke S. F., Nascimento V. X., Lima É. C., Silva L. F. O., Oliveira M. L. S., Dotto G. L., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, *30*, 82795—82806
- [31] Jang H. M., Yoo S., Choi Y. K., Park S., Kan E., *Bioresour. Technol.*, **2018**, *259*, 24—31
- [32] Wang C. L., Sun J., Guo F. A., Liang Z. J., Bai C. Z., Qadira S., Wang H., Liao Y. H., Li B. S., Zhang R. Q., Yang H. M., Bai S. T., *Result Eng.*, **2025**, *27*, 105962
- [33] Ma P. Y., Yao S. W., Wang Z. Q., Qi F. L., Liu X. H., *Separation Purif. Technol.*, **2023**, *311*, 123250

(Ed.: F, K, S)