

DOI: 10.11779/CJGE2017S1023

# 生物炭改性土的甲烷吸附试验研究

江超<sup>1, 2</sup>, 赵仲辉<sup>\*1, 2</sup>, 刘秉岳<sup>3</sup>

(1. 河海大学岩土工程及堤坝工程教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 江苏省岩土工程技术工程研究中心, 江苏 南京 210098;

3. 九江职业技术学院, 江西 九江 332007)

**摘要:** 生物覆盖层是一种新型生活垃圾填埋场覆盖层, 对比传统的压实黏土覆盖层其具有较高的甲烷氧化能力, 减少垃圾填埋场甲烷的释放。生物炭作为生物覆盖介质, 除了提高土壤甲烷氧化能力之外, 其较大的比表面积还能增加甲烷吸附能力。为更好地理解生物炭对土壤的甲烷吸附特性的影响, 通过批量吸附试验研究生物炭改性土在不同甲烷初始浓度与生物炭掺量下的甲烷吸附能力。试验结果表明添加生物炭能提高土壤甲烷吸附能力, 相比较原土, 炭掺量为 20% 的改性土最大甲烷吸附量提高了一个量级, 甲烷吸附能力得到明显提高主要得益于生物炭的多孔结构。并且生物炭改性土的吸附特性均符合 Lagergren 准二级吸附动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。

**关键词:** 粉土; 生物炭; 甲烷; 吸附; 批量试验

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2017)S1-0116-05

**作者简介:** 江超(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境岩土相关研究。E-mail: hhuzxq@163.com。

## Laboratory study on methane adsorption of biochar-modified soil

JIANG Chao<sup>1, 2</sup>, CHIU C F<sup>1, 2</sup>, LIU Bing-yue<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Geo-mechanics and Embankment Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Jiangsu Research Center for Geotechnical Engineering Technology, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Jiujiang Vocational and Technical College, Jiujiang 332007, China)

**Abstract:** Bio-cover is a novel MSW landfill cover. Compared to the conventional compacted clay cover, it exhibits a higher methane oxidization capacity to mitigate methane emissions from landfill. Use of biochar in the bio-cover can enhance methane oxidization and adsorption capacity because of its high specific surface area. To better understand the effects of biochar on the methane adsorption capacity, a series of batch adsorption tests on a biochar-modified soil are conducted under different initial methane concentrations and biochar contents. The test results show that the methane adsorption capacity increases with the increasing biochar content. Compared to the untreated soil, an addition of 20% biochar (weight of dry soil) can increase around 10 times the maximum amount of methane adsorption. It is postulated that the highly porous structure of biochar is the principal factor that enhances the methane adsorption capacity. Furthermore, the pseudo-second order kinetics and the Langmuir isotherm models can be used to evaluate the adsorption process of the biochar-modified soil.

**Key words:** silt; biochar; methane; adsorption; batch test

## 0 引言

关于生活垃圾填埋场的终场覆盖层, 早期主要采用低透水性的压实黏土作为防渗覆盖材料。随着覆盖层的发展, 除了具备防渗闭气功能, 新型的生物覆盖层还能促进覆盖层中甲烷( $\text{CH}_4$ )的氧化, 从而减少甲烷排放。目前研究较多的生物覆盖层是以堆肥<sup>[1]</sup>、覆盖黄土<sup>[2]</sup>等作为介质。生物炭是一种由植物或废弃的原料通过热解而成的细颗粒状炭, Yaghoubi<sup>[3]</sup>, 刘秉岳等<sup>[4]</sup>研究发现生物炭可以提高覆盖层土壤的甲烷氧化能力。另一方面, 由于生物炭丰富的蜂窝状孔隙结构和较高比表面积, 具有很强的吸附性<sup>[5]</sup>。因此生

物炭作为覆盖介质可通过甲烷氧化与吸附两种不同作用达到覆盖层甲烷减排效果, 但是其对甲烷吸附的相关研究相对较少。

一般研究气体吸附过程多采用固定床反应器, 例如土的比表面积就是基于固定床吸附这一试验设备测得。吸附过程发生在吸附柱中, 气体分布不均匀。有研究发现吸附质填充密度, 吸附床床层的高度对气体

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(2017B00914)

收稿日期: 2016-11-28

\*通讯作者(E-mail: cf.chiu@gmail.com)

的平衡吸附量和吸附平衡时间都要有影响<sup>[6]</sup>。为了更加简单有效的测量生物炭改性土的甲烷吸附特性, 本文借鉴 Sadasivam 等<sup>[7]</sup>的批量试验方法。只需要通过改变吸附质气体的浓度, 间接地控制吸附质气体分压, 试验步骤简单, 操作灵活。其中分压是指在一个标准压力下, 同温同体积条件下, 吸附质气体与空气混合后, 该组分气体所占压强。这样, 避免了固定床的真空预处理, 较高的气密性要求, 试验中仅仅需要控制分压这唯一影响因素。本文通过批量吸附试验研究生物炭改性土在不同甲烷初始浓度下的甲烷吸附能力, 并结合 Lagergren 准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型对吸附试验结果进行定量分析。

1 甲烷吸附试验

1.1 试验材料

图 1 为试验所用粉土的粒径分布曲线, 该土属于含砂细粒土。试验所用生物炭以水稻秸秆为原料在 500℃ 热解而成, 从粒径分布曲线 (图 1) 来看, 粒径大于 0.075 mm 的粗粒含量超过 90%。生物炭的比表面积为 118 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 相比较高岭土 7~30 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 的比表面积高出 1 个量级。水稻秸秆的主要成分是纤维素, 其主要结构为筛管和导管, 这是水稻秸秆生物炭能够具备较大比表面积的主要原因<sup>[8]</sup>。将生物炭与粉土按干质量比 1:20, 1:10 和 1:5 分别配制成 5% 炭, 10% 炭和 20% 炭改性土。表 1 给出了粉土与 20% 炭改性土的基本物理指标, 添加生物炭后增加了改性土的塑性, 但却减少了其最大干密度与增加了其最优含水率。

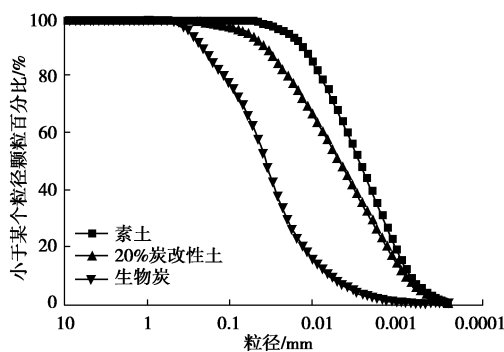


图 1 试验材料的粒径分布曲线

Fig. 1 Grain-size distribution curves of test materials

1.2 批量吸附试验

试验装置见图 2。粉土, 生物炭以及 5%, 10% 和 20% 炭掺量的改性土均设置 3 种不同的 CH<sub>4</sub> 初始浓度, 依此为 3.1%, 6.2% 和 9.4%, 共计 15 组试验。一般情况下, 填埋场填埋气中 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 体积比近于 1:1<sup>[9]</sup>, 因此每组试验中的初始 CH<sub>4</sub> 浓度与初始 CO<sub>2</sub> 浓

度相等, 即 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的体积比为 1:1。

试验前将所有的干燥土样用铝箔包裹密实, 然后放入高压高温灭菌锅灭菌, 以消除土样中细菌代谢活动产生的影响。利用千分称称取 5 g 的灭菌土样放入 320 mL 细口玻璃瓶中, 用异丁基瓶塞塞紧瓶口并用生胶带包裹瓶塞与瓶口, 防止气瓶漏气。用注射针管从瓶中分别抽取 20, 40 与 60 mL 空气, 并注入同量的 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 体积比 1:1 的混合气体, 即可得到不同初始 CH<sub>4</sub> 浓度, 分别为 3.1%, 6.2% 与 9.4%, 并用硅橡胶密封瓶塞上的针孔。试验在 25℃ 条件下进行, 每组设 8 个等体积细口玻璃瓶, 在注入混合气体后的 2, 4, 6, 10, 20, 30, 60 与 120 min 时间点分别从设置的 8 个细口玻璃瓶中抽取气体样本, 然后用气相色谱分析样本中 CH<sub>4</sub> 浓度, 每组试验另设一等体积空瓶做初始浓度检验, 每组试验重复 3 次。

表 1 粉土和生物炭改性土的基本物理指标

Table 1 Basic physical indices of silt and biochar-modified silt					
土样	最优含水率/%	最大干密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	塑限/%	液限/%	塑性指数
粉土	18	1.70	19	27	9
20%炭改性土	32	1.21	35	54	19

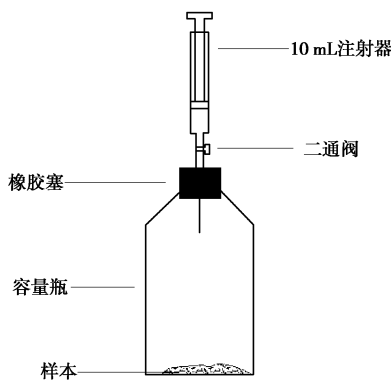


图 2 批量试验装置图

Fig. 2 Setup of batch tests

2 试验结果

图 3, 4 与 5 分别为 CH<sub>4</sub> 初始浓度为 3.1% 与 9.4% 条件下, 粉土、生物炭与 20% 炭掺量改性土中气体样本的 CH<sub>4</sub> 平均浓度与其相对偏差随时间的变化关系。根据 CH<sub>4</sub> 的平均浓度变化量即可计算得到试验材料的 CH<sub>4</sub> 平均吸附量随时间的变化关系。CH<sub>4</sub> 的吸附在很短时间内 (10 min 以内) 即能趋于吸附平衡。达到平衡时, 粉土的平衡吸附量大约为 0.001 mol/kg, 由于吸附量较小, 相对偏差范围约 39%~79%。从图 4 与 5 的结果可知, 改性土的 CH<sub>4</sub> 平衡吸附量随生物炭掺

量与  $\text{CH}_4$  初始浓度的增加而增加。 $\text{CH}_4$  初始浓度为 9.4% 条件下, 生物炭与 20% 炭掺量改性土的  $\text{CH}_4$  平均平衡吸附量分别为 0.026 mol/kg 与 0.007 mol/kg, 其相对偏差范围分别为 2%~6% 与 4%~20%。

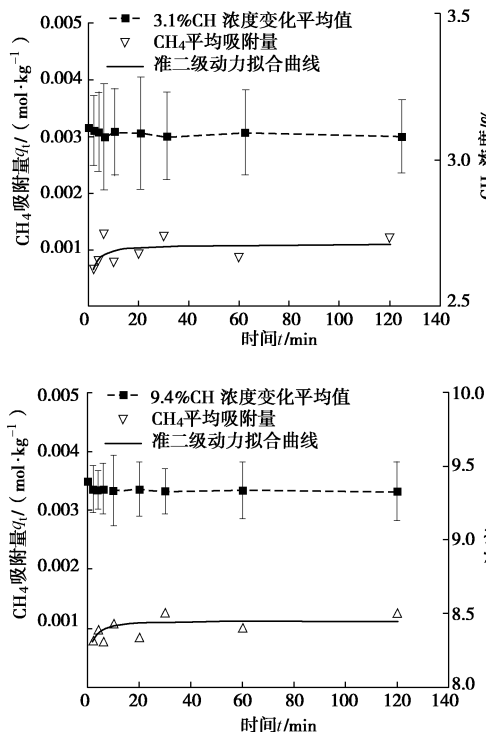


图3 粉土  $\text{CH}_4$  吸附量随时间的变化关系

Fig. 3 Relationship between  $\text{CH}_4$  adsorption and time of silt

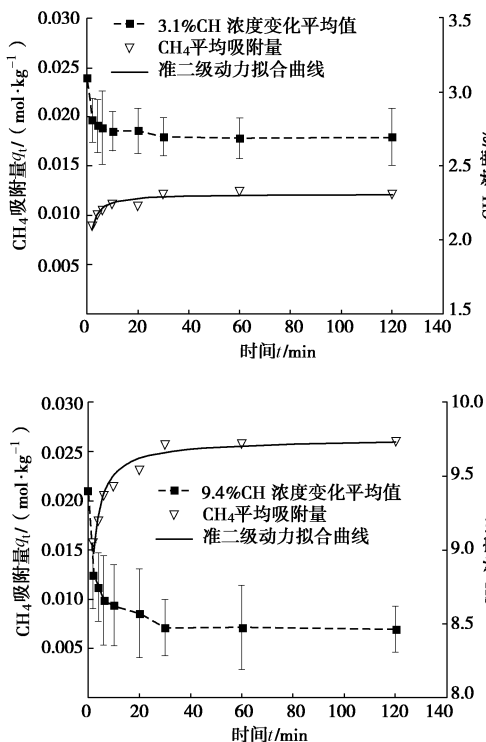


图4 生物炭  $\text{CH}_4$  吸附量随时间的变化关系

Fig. 4 Relationship between  $\text{CH}_4$  adsorption and time of biochar

## 3 讨论

### 3.1 Lagergren 准二级动力学模型

为了更好的描述吸附从开始到平衡的整个过程中, 吸附量随时间的变化关系, 本文采用准二级动力学模型分析批量吸附试验结果。下式表示 Lagergren 准二级动力学模型<sup>[10]</sup>:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e, \quad (1)$$

式中,  $q_t$  表示吸附时间  $t$  时刻时的单位吸附量 (mol/kg);  $q_e$  表示单位平衡吸附量 (mol/kg);  $k_2$  为准二级吸附动力吸附常数 (kg/mol/min), 主要反应吸附速率,  $k_2$  越大, 吸附速率越快。试验拟合得到的曲线参见图 3, 4 与 5, 拟合参数结果见表 2。

粉土的  $\text{CH}_4$  吸附量相对较小, 仅为生物炭的 1/20, 且随时间的变化量级在  $10^{-4}$ , 与实测值标准偏差同属一个量级, 试验误差引起的实测值相对偏差较大 (最高达 79%), 再加上粉土自身很小的吸附性, 使得实测吸附平均值与吸附时间未能呈现良好的规律性, 最终动力模型拟合度很低。

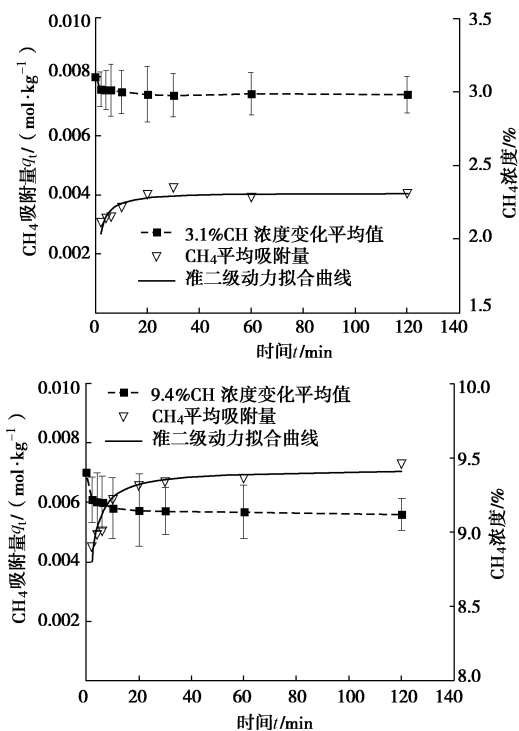


图5 20%炭掺量改性土  $\text{CH}_4$  吸附量随时间的变化关系

Fig. 5 Relationship between  $\text{CH}_4$  adsorption and time of 20% biochar content-modified soil

而生物炭的  $\text{CH}_4$  吸附拟合度范围为 0.875~0.952, 吸附量变化量级在  $10^{-3}$ , 大于实测值标准差一个量级, 实测值相对偏差最大只有 6%, 平衡吸附量随甲烷初始浓度的增大而增大。准二级吸附速率常数  $k_2$  (范围在 23.98~103.13) 随初始浓度的增大而逐渐

减小, 这一规律在生物炭离子吸附过程<sup>[8]</sup>中也得以验证, 因此准二级动力方程能较好的描述水稻秸秆生物炭对 CH<sub>4</sub> 的吸附过程。

20%炭掺量改性土的 CH<sub>4</sub> 准二级动力拟合度范围 0.787~0.892, 与生物炭类似, 吸附量实测的变化量级和标准差相差一个量级, 结果基本可信。掺有生物炭的粉土, 试验实测值相对偏差减小, 实测 CH<sub>4</sub> 平均吸附量随吸附时间增加, 吸附量能达到粉土的七倍, 并最终趋于平衡状态的规律也更加明显, 动力模型的拟合度也得到提高。吸附效果的提升归因于添加的生物炭, 而吸附速率常数  $k_2$  (范围 90.62~241.02) 且随甲烷初始浓度增加而减少。综上所述, 生物炭以及改性土对甲烷的吸附过程符合准二级动力模型。

3.2 等温吸附模型

根据准二级动力方程拟合得到的不同 CH<sub>4</sub> 初始浓度下的 CH<sub>4</sub> 平衡吸附量, 通过理想气态方程换算得到 CH<sub>4</sub> 平衡分压, 利用式 (2) Langmuir 等温吸附模型<sup>[10]</sup> 对平衡分压与平衡吸附量的关系进行非线性拟合, 可以得到粉土、生物炭和改性土的 CH<sub>4</sub> 的最大吸附量。

$$q_e = bq^0 P_e / (1 + bP_e) \quad (2)$$

式中  $q_e$  表示单位平衡吸附量 (mol/kg),  $q^0$  为单位最大吸附量 (mol/kg),  $P_e$  为平衡分压 (kPa),  $b$  为模型相关系数。

图 6 是 Langmuir 等温吸附模型对平衡分压与平衡吸附量进行非线性拟合得到的结果, 拟合参数见表 3。粉土的试验数据无法拟合, 这是因为在批量吸附试验中, 粉土的 CH<sub>4</sub> 吸附量较小, 由于试验偏差问题, 在初始 CH<sub>4</sub> 浓度 9.4% 时, 粉土的 CH<sub>4</sub> 平衡吸附量甚至小于初始 CH<sub>4</sub> 浓度为 6.2% 时的平衡吸附量, 这明显有悖于等温吸附的理论, 无法拟合。吸附批量试验结果表明, 粉土的最大 CH<sub>4</sub> 吸附量约为 0.001 mol/kg。而生物炭及改性土的 CH<sub>4</sub> 的最大吸附量均随平衡分压的增大而增大。平衡分压越大说明单位体积内气体的分子数越多, 气体分子与吸附剂表面碰撞的机会也越大, 从而被固体表面的吸附位点捕获的机率也越大, 进而平衡吸附量也越大。

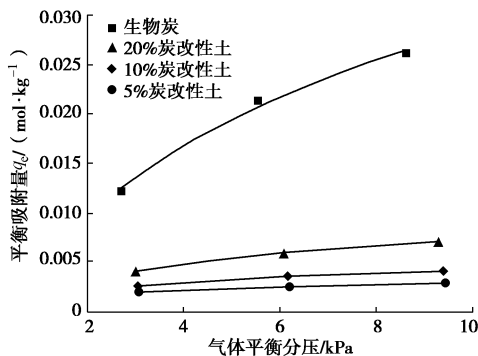


图 6 改性土和纯炭甲烷吸附等温曲线对比

Fig. 6 Curves of methane adsorption isotherm of biochar and biochar-modified silt

表 2 准二级吸附动力模型拟合参数

Table 2 Parameters of pseudo-second order kinetics model		甲烷初始浓度/%		
		3.1	6.2	9.4
动力模型	粉土	0.0011	0.0012	0.0011
	生物炭	0.0122	0.0214	0.0263
	20%炭掺量改性土	0.0041	0.0059	0.0071
$q_e/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	粉土	721.05	814.50	944.01
	生物炭	103.14	34.56	23.99
	20%炭掺量改性土	241.02	161.71	90.69
$k_2/(\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{min}^{-1})$	粉土	0.358	0.425	0.305
	生物炭	0.890	0.875	0.953
	20%炭掺量改性土	0.787	0.891	0.892
拟合度 $R^2$				

表 3 Langmuir 等温吸附模型拟合参数

Table 3 Parameters of Langmuir isotherm model			
拟合参数	$q^0/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$b/\text{kPa}^{-1}$	$R^2$
5%炭掺量	0.004	0.366	0.963
改性土			
10%炭掺量	0.006	0.290	0.995
改性土			
20%炭掺量	0.012	0.162	0.979
改性土			
生物炭	0.054	0.113	0.986

从拟合效果来看, 生物炭和改性土的 Langmuir 吸附等温方程相关系数都达到了 0.96 以上, 说明 Langmuir 吸附平衡方程适合用来描述生物炭和改性土的吸附过程, 有利于进一步探究 CH<sub>4</sub> 的吸附解吸行为。此外可以根据填埋场覆盖层中实测 CH<sub>4</sub> 气体平衡分压, 估算任意气体平衡分压下生物炭改性土的 CH<sub>4</sub> 吸附量。

4 结 论

本文通过开展批量吸附试验研究生物炭改性土在不同甲烷初始浓度与生物炭掺量下的甲烷吸附特性, 试验结果表明:

(1)生物炭及其改性土均较好符合准二级动力吸附模型, 添加生物炭能提高土壤的甲烷平衡吸附量, 例如 20%生物炭掺量的改性土, 其甲烷平衡吸附量大于原土 4~7 倍。

(2)生物炭及其改性土的甲烷平衡吸附量随甲烷初始浓度增加而增加, 并且符合 Langmuir 等温吸附模型, 拟合后得到生物炭及改性土的最大甲烷吸附量分别约为 0.05 mol/kg 与 0.012 mol/kg。20%生物炭掺量的改性土, 其最大甲烷吸附量大于粉土 10 倍。生物炭的多孔结构以及具有较高的比表面积是生物炭改性土甲烷吸附能力得到提高的主要原因。

## 参考文献:

- [1] HUMER M, LECHNER P. Microbial methane oxidation for the reduction of landfill gas emissions[J]. *Journal of Solid Waste Technology and Management*, 2001, **27**(3/4): 146 - 151.
- [2] 杨益彪, 詹良通, 陈云敏, 等. 垃圾填埋场覆盖黄土的甲烷氧化能力及其影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 484 - 492. (YANG Yi-biao, ZHAN Liang-tong, CHEN Yun-ming, et al. Methane oxidation capacity of landfill cover loess and its impact factors[J]. *China Environmental Engineering*, 2015, **35**(2): 484 - 492. (in Chinese))
- [3] YAGHOUBI P. Development of biochar-amended landfill cover for landfill gas mitigation[D]. Chicago: University of Illinois at Chicago, 2011.
- [4] 刘秉岳, 赵仲辉, 涂欢欢, 等. 生物炭改性填埋场覆盖粉土的甲烷氧化能力试验研究[J]. *科学技术与工程*, 2015, **15**(36): (LIU Bing-yue, ZHAO Zhong-hui, TU Huan-huan, et al. Methane oxidation capacity of landfill cover biochar amended silt[J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, **15**(36): (in Chinese))
- [5] KARAMI N, CLEMENTE R, MORENO-JIMNEZ E, et al. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **191**(1/2/3): 41 - 8.
- [6] 孙辉, 薛文平, 姜莉莉, 等. 活性炭纤维吸附苯系物影响因素的研究[J]. *环境科学与技术*, 2007, **30**(7): 18 - 19. (SUN Hui, XUE Wen-ping, JIANG Li-li, et al. Impact factors of benzenes adsorption by activated carbon fiber[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **30**(7): 18 - 19. (in Chinese))
- [7] SADASIVAM B Y, REDDY K R. Adsorption and transport of methane in landfill cover soil amended with waste-wood biochars[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **158**: 11 - 23.
- [8] WANG S L, TZOU Y M, LU Y H, et al. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **147**(S1/2): 313 - 318.
- [9] SEGERS R. Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes[J]. *Biogeochemistry*, 1998, **41**(1): 23 - 51.
- [10] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006. (KONDO S, ISHIKAWA T, ABE I. Adsorption science[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. (in Chinese))

(本文责编 黄贤沙)