

磷酸活化文冠果果壳生物炭及其对 亚甲基蓝的吸附性能

Preparation of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge shell biochar activated
by phosphoric acid and its adsorption performance for methylene blue

陈燕勤^{1,2} 王雪莉¹ 宋世方¹ 刘尊奇^{1,2}

CHEN Yan-qin^{1,2} WANG Xue-li¹ SONG Shi-fang¹ LIU Zun-qi^{1,2}

(1. 新疆农业大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830052;

2. 新疆农业化学与生物材料重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830052)

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, Xinjiang 830052, China; 2. Xinjiang Key Laboratory of Agricultural Chemistry and Biomaterials, Urumqi, Xinjiang 830052, China)

摘要:目的:探究文冠果相关产业废弃物处置方法。方法:以文冠果果壳为原料,磷酸为活化剂,在单因素试验基础上,采用 Box-Behnken 中心组合设计进行生物炭制备条件优化,并将最优制备条件下所得生物炭用于吸附水体中亚甲基蓝,通过考察吸附影响因素,确定磷酸活化制备的文冠果果壳生物炭对亚甲基蓝的吸附特性,并结合动力学分析探讨其吸附机理。结果:磷酸活化制备文冠果果壳生物炭的最优工艺条件为浸渍比($m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$)1:21,热解温度 530 °C,热解时间 75 min。文冠果果壳生物炭吸附水体中亚甲基蓝最优条件为溶液初始 pH 12.6,生物炭投加量 1.0 g/L,亚甲基蓝初始质量浓度 200 mg/L,吸附平衡时间 120 min。文冠果果壳生物炭对水体中的亚甲基蓝吸附服从准二级反应动力学关系,吸附过程由液膜扩散控制、孔隙扩散控制和吸附解析平衡 3 个阶段组成。结论:磷酸活化可显著提升文冠果果壳生物炭比表面积和孔容,进而显著提升其对亚甲基蓝的吸附性能。

关键词:生物炭;文冠果;果壳;磷酸活化;制备工艺;吸附性能

Abstract: Objective: The adsorption performance and mechanism of *Xanthoceras sorbifolia* shell biochar activated by phosphoric acid for methylene blue was investigated in this study. **Methods:**

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:21066013);新疆维吾尔自治区重大科技专项(编号:2017A03005-5)

作者简介:陈燕勤(1975—),女,新疆农业大学副教授,硕士。

E-mail: xjdxcyq@sohu.com

收稿日期:2022-09-18 **改回日期:**2023-01-18

With phosphoric acid as activator, the Box-Behnken center combination design was used to optimize the preparation conditions of biochar from *Xanthoceras sorbifolia* shell. The biochar obtained under the optimal preparation conditions was used to adsorb methylene blue in water. Through investigating the adsorption influencing factors, the adsorption characteristics of biochar on methylene blue were determined, and combined with the analysis of kinetic, the adsorption mechanism was discussed. **Results:** The optimum technological conditions for preparing biochar from *Xanthoceras sorbifolia* pericarp by phosphoric acid activation were as follows: impregnation ratio ($m_{\text{Pericarp powder}} : m_{\text{Phosphoric acid solution}}$) 1 : 21, pyrolysis temperature 530 °C and pyrolysis time 75 min. The optimal conditions for adsorption of methylene blue in water by sorbent biochar from *Xanthoceras sorbifolia* shell are as follows: initial pH of solution 12.6, dosage of biochar 1.0 g/L, initial mass concentration of methylene blue 200 mg/L, and adsorption equilibrium time 120 min. The adsorption of *Xanthoceras sorbifolia* shell biochar on methylene blue in water obeys the quasi second order reaction kinetics. The adsorption process consists of three stages: liquid film diffusion control, pore diffusion control and adsorption desorption equilibrium. **Conclusion:** Phosphoric acid activation can significantly increase the specific surface area and pore volume of sorbent biochar from *Xanthoceras sorbifolia* sheell, thereby significantly improving its adsorption capacity for methylene blue.

Keywords: biochar; *Xanthoceras sorbifolia*; shell; phosphoric acid activated; preparation process; adsorption performance

生物炭因制备原料来源广、孔隙结构发达、表面官能

团丰富等被视为水体污染物吸附的理想材料^[1]。对生物炭进行改性能进一步提升其吸附性能。作为常用的改性剂,磷酸不仅具有增大比表面积和孔隙率的优点,同时还可以与生物炭反应在其表面生成—P=O 和—P=OOH^[2]。谢新苹等^[3]以磷酸活化剑麻纤维制备活性炭比表面积达 1 887 m²/g,亚甲基蓝吸附量可达 225 mg/g;梁丽春等^[4]以磷酸活化核桃青皮制备生物炭比表面积为 808.21 m²/g,亚甲基蓝最大吸附量为 228.75 mg/g;杨乐^[5]以磷酸活化棉秸秆制备生物炭亚甲基蓝吸附量可达 269.6 mg/g。

文冠果(*Xanthoceras sorbifolia* Bunge)是中国北方特有的珍稀木本油料作物,其种仁油不饱和脂肪酸含量高,可作为功能性食品原料^[6]。占文冠果全质量 30%~40%的果壳,作为种仁油和蛋白利用后的剩余物,基本被作为废弃物丢弃^[7]。而含有大量纤维素和半纤维素的文冠果果壳是制备生物炭的理想原料^[8]。研究拟以农业废弃物文冠果果壳为原料,选取磷酸溶液浸渍比、热解温度和热解时间作为生物炭制备影响因素,以亚甲基蓝吸附量作为评价指标对生物炭制备条件进行优化,并利用最优试验条件下获取的生物炭进行亚甲基蓝吸附动力学研究,以期对文冠果相关产业的废弃物处置提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂、仪器

文冠果:采摘自新疆农业大学校园内,收集后洗净、晾干、破碎,去仁留壳,置于 105 ℃ 的恒温干燥箱内烘干,粉碎过 100 目筛备用;

亚甲基蓝:分析纯,天津永城精细化工有限公司;

磷酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠:分析纯,洛阳市化学试剂厂;

电子天平:AL204 型,上海精科电子仪器有限公司;

管式炉:GSL-1600X 型,合肥科晶材料技术有限公司;

精密酸度计:FE20 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

分光光度计:UV2600 型,日本岛津公司;

场发射扫描电子显微镜:ZEISS Gemini SEM 300 型,德国蔡司公司;

全自动比表面积及孔隙度分析仪: Micromeritics APSP 2460 型,美国麦克公司。

1.2 磷酸活化法文冠果果壳生物炭制备单因素试验

(1) 浸渍比对文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝性能的影响:固定热解时间为 90 min,热解温度为 500 ℃,升温速率为 5 ℃/s,考察文冠果果壳粉与 65%磷酸溶液浸渍比($m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$ 为 1:15,1:20,1:25)对生物炭吸附性能的影响。

(2) 热解时间对文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝性能的影响:固定 $m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$ 为 1:20,热解温度为 500 ℃,升温速率为 5 ℃/s,考察热解时间(30,60,90,120,150,180 min)对生物炭吸附性能的影响。

(3) 热解温度对文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝性能的影响:固定 $m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$ 为 1:20,热解时间为 90 min,升温速率为 5 ℃/s,考察热解温度(350,400,450,500,550,600 ℃)对生物炭吸附性能的影响。

1.3 生物炭结构表征

利用 ZEISS Gemini SEM 300 观察制备生物炭的形貌结构,额定扫描电压为 20 kV。利用 Micromeritics APSP 2460 测定制备生物炭的比表面积、孔容和孔径,吸附气体为氮气,采用陈再明等^[9]的方法进行测定。

1.4 吸附试验

准确移取 50 mL 200 mg/L 亚甲基蓝溶液于 100 mL 具塞磨口锥形瓶中,加入生物炭 0.100 0 g,立即放在迴旋式振荡器中,室温下振荡 120 min,转速为 150 r/min。振荡完毕后取上清液,于 674 nm 下测定吸光值,以确定溶液中亚甲基蓝浓度。

1.5 吸附量计算

磷酸活化法制备的文冠果果壳生物炭对亚甲基蓝吸附量计算式为:

$$q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m}, \quad (1)$$

式中:

q ——文冠果果壳生物炭对亚甲基蓝吸附量,mg/g;

C_0, C_1 ——亚甲基蓝最初和取样时的质量浓度,mg/L;

V ——亚甲基蓝溶液体积,mL;

m ——生物炭质量,g。

2 结果与讨论

2.1 响应面试验

2.1.1 影响因素的确定 选取浸渍比、热解温度和热解时间作为考察因素,按 1.2 试验步骤进行单因素试验,结果见图 1。由图 1 初步确定,当磷酸溶液浸渍比($m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$)1:20,热解温度 500 ℃,热解时间 90 min 时,制备所得文冠果果壳生物炭对亚甲基蓝吸附效果较好。

2.1.2 响应面法试验设计及结果 采用 Design-Expert 13.0.1 软件中的 Box-Behnken 中心组合设计,以浸渍比($m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$)、热解温度、热解时间为影响因素,以亚甲基蓝吸附量为响应值,进行三因素三水平响应面设计,各因素及编码水平以单因素试验最优结果为基准进行设计,详见表 1。Box-Behnken 试验结果见表 2。对表 2 中的试验数据进行回归分析,得二次多项式数学方程:

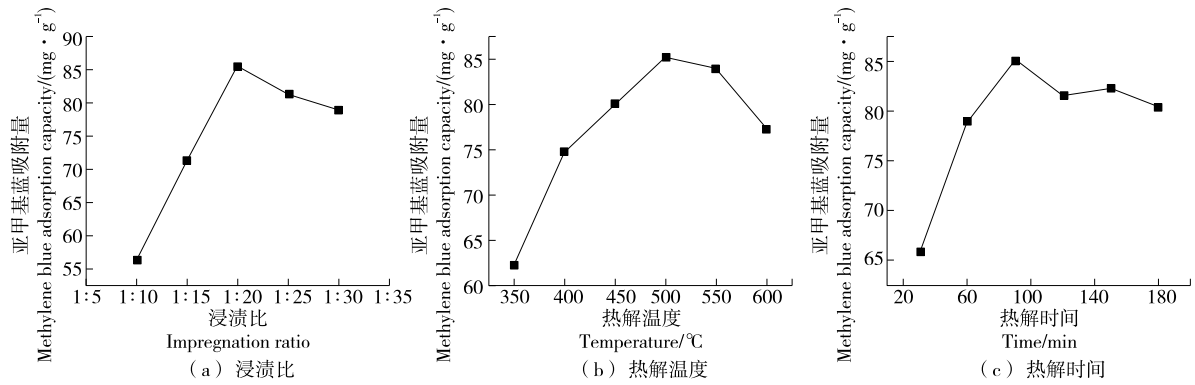


图 1 浸渍比、热解温度、热解时间对生物炭吸附性能的影响

Figure 1 Effects of impregnation ratio, pyrolysis temperature and pyrolysis time on adsorption properties of biochar

$$Y = 86.29 + 1.68X_1 + 1.43X_2 - 0.816 \ 3X_3 + 1.81X_1X_2 - 1.09X_1X_3 - 0.047 \ 5X_2X_3 - 5.03X_1^2 - 7.91X_2^2 - 1.28X_3^2 \quad (2)$$

表 1 响应面试验因素与编码水平

Table 1 Response surface test factors and code level

编码水平	X ₁ 浸渍比 (m 果壳粉 : m 磷酸溶液)	X ₂ 热解温 度/°C	X ₃ 热解时 间/min
-1	1 : 15	450	60
0	1 : 20	500	90
1	1 : 25	550	120

表 2 Box-Behnken 试验方案与结果

Table 2 Box-Behnken test scheme and results

序号	X ₁	X ₂	X ₃	亚甲基蓝吸附量 Y/(mg · g ⁻¹)	
				实际值	预测值
1	-1	0	1	78.33	78.58
2	-1	1	0	71.22	71.30
3	0	0	0	86.25	86.29
4	0	0	0	86.55	86.29
5	1	0	1	80.03	79.76
6	0	0	0	86.00	86.29
7	-1	0	-1	77.77	78.04
8	1	-1	0	71.88	71.80
9	0	0	0	86.89	86.29
10	-1	-1	0	72.66	72.06
11	0	-1	1	74.55	74.90
12	0	1	-1	79.75	79.40
13	0	1	1	78.00	77.67
14	1	0	-1	83.81	83.56
15	1	1	0	77.67	78.27
16	0	0	0	85.77	86.29
17	0	-1	-1	76.11	76.44

2.1.3 模型拟合与方差分析 采用 Design-Expert 13.0.1 软件,对该模型进行 ANVOA 分析,其方差分析结果见表 3,可信度分析结果见表 4。

表 3 中各因素的 F 值和 P 值显示,试验筛选的热解制备因素对生物炭吸附亚甲基蓝性能的影响显著,其影响显著性依次为浸渍比>热解温度>热解时间。这主要是因为文冠果壳含有大量的纤维素、半纤维素和木质素等有机质,在高温下热解能形成丰富的孔隙结构,为亚甲基蓝的吸附提供丰富的位点。而文冠果壳粉经磷酸活化后,改变了纤维的结晶度,热解时磷酸不但可解离出氢离子促进键的断裂,还可产生多聚磷酸盐和磷酸盐促进有机质脱水炭化^[10-11],为多孔结构的生成提供便利,进而提升了文冠果壳生物炭的吸附性能。

表 3 和表 4 结果显示,该模型 F 值为 160.90 远大于 1, P<0.000 1,表明自变量和响应值之间的二次模型具有极显著的适应性,具有统计学意义^[12]。模型失拟值为 1.48(不显著),说明模型能比较好地拟合试验结果^[13]。模型的决定系数 R² = 0.995 2,校正决定系数 R²_{adj} = 0.989 0,预测决定系数 R²_{pre} = 0.947 1,变异系数 0.713 6% 小于 10%,信噪比 34.402 5 大于 4,说明该模型拟合度高,稳定性良好,试验误差小,可信度和准确性高^[3-4],能解决 98.90% 的响应值变化。

2.1.4 交互作用的响应面分析 表 3 显示,浸渍比与热解温度、浸渍比与热解时间的交互作用以及浸渍比、热解温度和热解时间的二次项对文冠果壳基生物炭吸附亚甲基蓝的影响显著(P<0.05)。图 2~图 4 是根据回归方程绘制的各影响因素对磷酸改性文冠果壳生物炭吸附亚甲基蓝影响的响应曲面图和相应的等高线图。图 2~图 4 显示,当浸渍比处于中心水平 0 时,随热解温度的升高亚甲基蓝吸附量增大,热解时间延长亚甲基蓝吸附量也呈先增加至最大值后略微下降的趋势。这可能是因为随着热解时间的延长,更多的有机质分解成 H₂、CO、CO₂ 及一些碳氢化合物,促进了材料内部孔隙的形成。当热

表 3 模型方差分析[†]

Table 3 Analysis of variance of model

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	467.29	9	51.92	160.90	<0.000 1	* *
X ₁	22.48	1	22.48	69.66	<0.000 1	* *
X ₂	16.36	1	16.36	50.70	0.000 2	* *
X ₃	5.33	1	5.33	16.52	0.004 8	* *
X ₁ X ₂	13.07	1	13.07	40.50	0.000 4	* *
X ₁ X ₃	4.71	1	4.71	14.59	0.006 5	* *
X ₂ X ₃	9.00×10 ⁻³	1	9.00×10 ⁻³	0.03	0.871 9	
X ₁ ²	106.36	1	106.36	329.62	<0.000 1	* *
X ₂ ²	263.34	1	263.34	816.12	<0.000 1	* *
X ₃ ²	6.91	1	6.91	21.41	0.002 4	* *
残差	2.26	7	0.32			
失拟值	1.48	3	0.49	2.51	0.197 6	
纯误差项	0.78	4	0.20			
总和	469.55	16				

[†] * 表示 P<0.05, 显著; * * 表示 P<0.01, 极显著。

表 4 模型可信度分析

Table 4 Model credibility analysis

标准差	均值	R ²	R _{adj} ²	R _{pre} ²	变异系数/%	信噪比
0.56 80	79.60	0.995 2	0.989 0	0.947 1	0.713 6	34.402 5

解时间处于中心水平 0 时,随着热解温度的升高亚甲基蓝吸附量增大,而浸渍比的增大,亚甲基蓝吸附量呈先增加后下降的趋势。这可能是因为,热解温度升高,生物炭孔隙结构得到显著发展,吸附能力增强^[10,14-15]。适当增大磷酸溶液浸渍比可使材料活化更充分,但浸渍比过大可能会腐蚀材料,破坏生物炭孔隙结构,导致比表面积减小吸附能力下降^[11]。当热解温度处于中心水平 0 时,浸渍比的增加对亚甲基蓝的吸附量没有明显影响,随热解时间的增加亚甲基蓝吸附量显著减小。这主要是由于在一定热解温度下,经磷酸溶液浸渍后,原材料可在更短的

热解时间内形成孔隙结构,热解时间过长可能会造成部分中孔和微孔的融合,降低比表面积导致吸附能力下降^[16]。

2.1.5 制备优化条件及验证 根据回归模型,采用 Design-Expert 13.0.1 优化得到文冠果果壳基生物炭最优条件为:浸渍比($m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$)1 : 21.668、热解温度 532.242 °C、热解时间 75.815 min,亚甲基蓝吸附量预测值为 84.60 mg/g。按实际操作的可行性优化模型给定参数,在浸渍比($m_{\text{果壳粉}} : m_{\text{磷酸溶液}}$)1 : 21、热解温度 530 °C、热解时间 75 min 条件下 3 次实验实测数据的平均值为

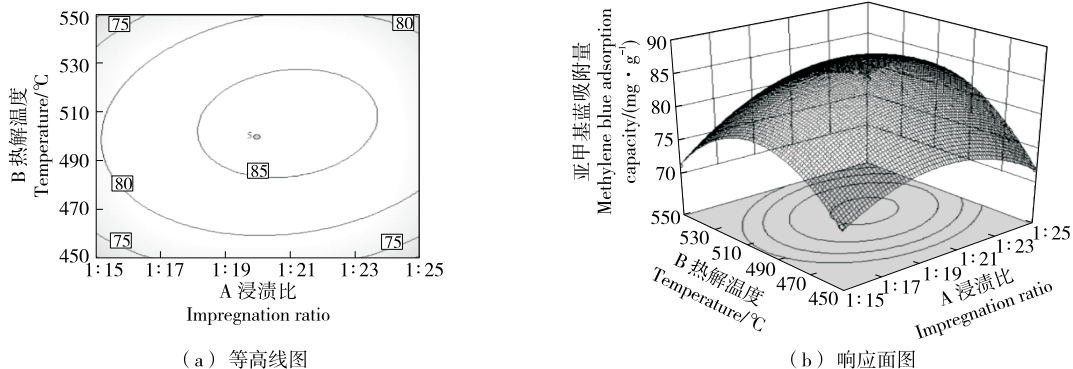


图 2 浸渍比、热解温度对生物炭吸附性能的交互影响

Figure 2 The interaction effects of impregnation ratio and pyrolysis temperature on biochar adsorption

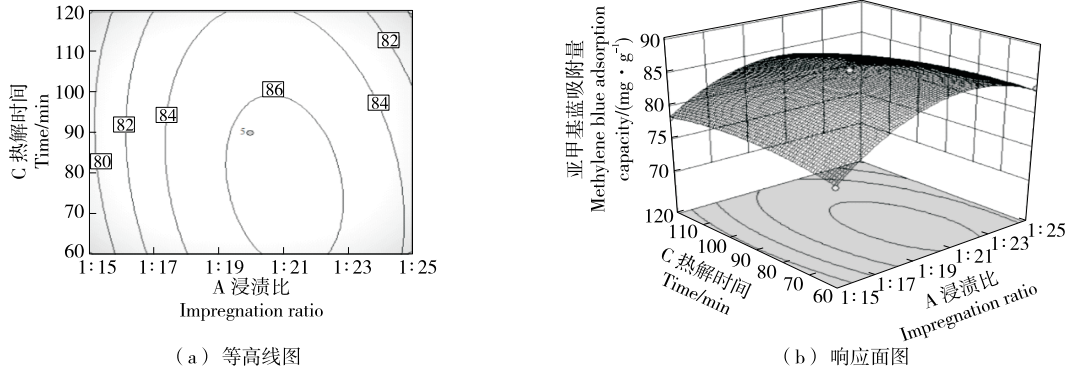


图3 浸渍比、热解时间对生物炭吸附性能的交互影响

Figure 3 The interaction effects of impregnation ratio and pyrolysis time on biochar adsorption

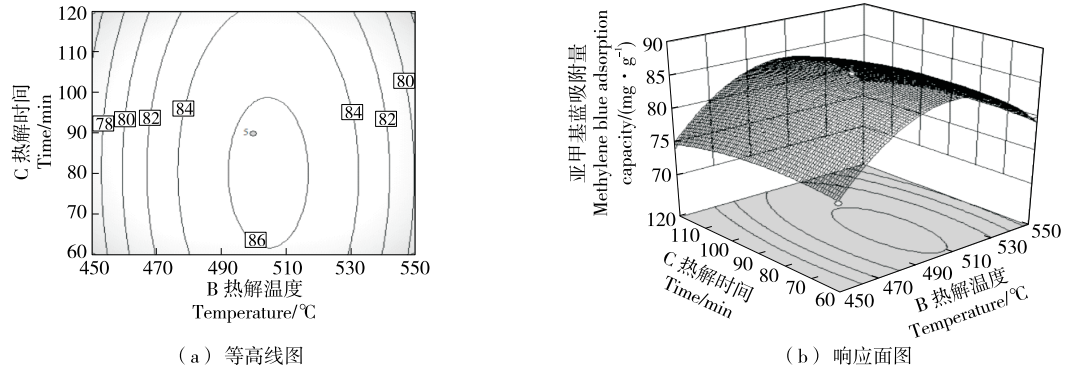


图4 热解温度、热解时间对生物炭吸附性能的交互影响

Figure 4 The interaction effects of pyrolysis temperature and pyrolysis time on biochar adsorption

83.02 mg/g, 与最优条件下的模型预测值相对偏差为 1.87%, 说明用该模型模拟文冠果壳生物炭对亚甲基蓝的吸附模型是适合的。

2.2 生物炭性能表征

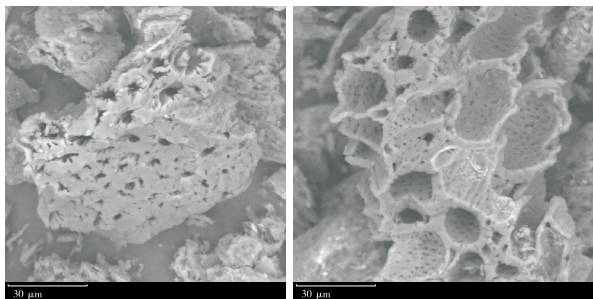
2.2.1 表面形貌分析 在响应曲面法优化验证的试验条件[浸渍比($m_{果壳粉} : m_{磷酸溶液}$)1 : 21、热解温度 530 °C、热解时间 75 min]下制备的文冠果壳生物炭的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图如图 5 所示。图5显示, 热解制备的文冠果壳生物炭有丰富的

孔隙结构, 经磷酸活化后生物炭的孔隙结构更发达, 且在形成的大孔孔壁上有大量的小孔生成。

2.2.2 结构分析 未磷酸活化和磷酸活化制备的文冠果壳生物炭比表面积、孔隙参数如表 5 所示。表 5 显示, 热解制备的文冠果壳生物炭孔结构丰富, 且多为中孔(2~50 nm)。结合 SEM 图(图 5)可知, 磷酸活化文冠果壳生物炭比表面积明显增加, 而孔容和孔径显著减小。这可能是由于磷酸在热解过程中, 可诱导纤维素、半纤维素和木质素解聚, 促进孔的生成。此外, 热解过程中聚磷酸盐的生成也有利于中孔的形成^[17]。

2.3 吸附亚甲基蓝性能研究

2.3.1 吸附条件分析 文冠果壳生物炭吸附溶液中亚甲基蓝属于典型的固体自溶液中吸附传质过程, 亚甲基



(a) 未经磷酸活化 (b) 磷酸活化($m_{果壳粉} : m_{磷酸溶液} = 1 : 21$)

图5 文冠果壳生物炭 SEM 图

Figure 5 SEM images of *Xanthoceras sorbifolia* shell biochar

表5 文冠果壳生物炭的比表面积和孔隙结构特征

Table 5 Specific surface area and pore structure characteristics of almond shell biochar

生物炭	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/ nm
未磷酸活化	16.810	0.146 24	7.191 7
磷酸活化	27.757	0.092 94	4.265 1

蓝初始浓度的改变,会改变文冠果果壳生物炭表面浓度梯度,由菲克扩散定律可知,固液界面浓度梯度改变会使得传质系数和化学势梯度都发生变化,最终改变相界面间的传质通量。此外,亚甲基蓝为阳离子型化合物,其水溶液 pH 约为 9,当溶液 $pH < 9$ 时, pH 越小亚甲基蓝阳离子解离程度越低,文冠果果壳生物炭与亚甲基蓝静电吸附作用越弱,亚甲基蓝吸附量越小。当溶液 $pH > 9$ 时,

pH 增大亚甲基蓝解离度增大,化学吸附占主导作用,亚甲基蓝吸附量增大^[18-19]。亚甲基蓝初始浓度、溶液初始 pH 、生物炭投加量和吸附时间对磷酸改性文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝影响见图 6。由图 6 可知,在亚甲基蓝初始质量浓度 200 mg/L、溶液初始 pH 12.6、生物炭投加量 1.0 g/L、吸附时间 120 min 时,文冠果果壳生物炭的吸附性能比较好。

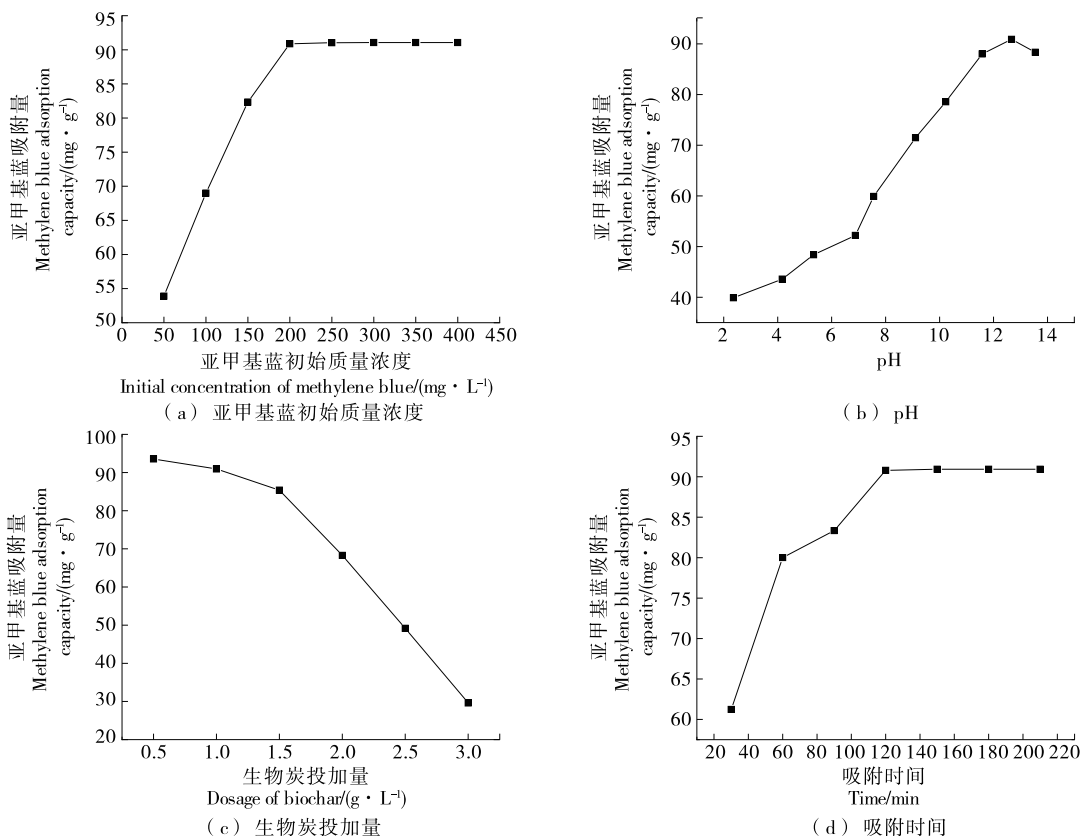


图 6 亚甲基蓝初始质量浓度、 pH 、生物炭投加量和吸附时间对吸附亚甲基蓝的影响
Figure 6 Effects of initial mass concentration, pH , biochar dosage and adsorption time on adsorption of methylene blue

2.3.2 吸附动力学分析 亚甲基蓝初始质量浓度 C_0 为 200,300 mg/L 时,磷酸活化文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝随时间的变化如图 7 所示。由图 7 可知,在两个浓度下的吸附过程都表现为快速增加(液膜扩散控制)、缓慢增加(孔隙扩散控制)和趋于平衡(吸附解析平衡)3 个阶段。为进一步了解吸附动力学规律,选用准一级、准二级和内扩散方程对图 6 中动力学数据进行拟合,拟合选用方程如式(3)~式(5),拟合结果见表 6~表 8。

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (3)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (4)$$

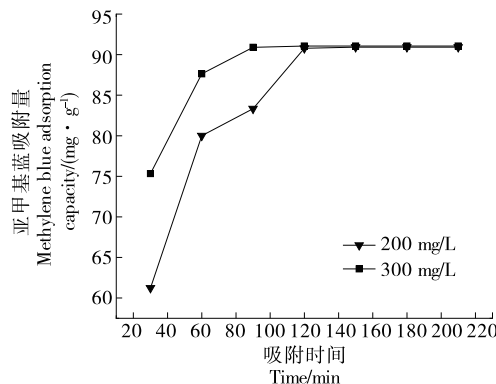


图 7 文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝的动力学曲线
Figure 7 Kinetic curve of methylene blue adsorption onto *Xanthoceras sorbifolia* Bunge shell biochar

表 6 文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝准一级动力学模型参数

Table 6 Quasi first order kinetic parameters for methylene blue adsorption on *Xanthoceras sorbifolia* Bunge shell biochar

吸附温度/°C	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	线性方程
200	273.144 2	0.055 63	0.808 8	$y = -0.055 63x + 5.61$
300	200.336 8	0.076 33	0.963 7	$y = -0.076 33x + 5.30$

表 7 文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝准二级动力学模型参数

Table 7 Quasi second order kinetic parameters for methylene blue adsorption on *Xanthoceras sorbifolia* Bunge shell biochar

吸附温度/°C	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	线性方程
200	99.01	0.000 655	0.998 0	$y = 0.010 1x + 0.155 7$
300	93.46	0.002 357	0.999 3	$y = 0.010 7x + 0.048 57$

颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_d t^{1/2} + c_i, \quad (5)$$

式中:

q_t, q_e —— t 时刻和平衡吸附量, mg/g;

k_1, k_2 和 k_d ——常数, 单位依次为 min^{-1} 、 $g/(mg \cdot min)$ 和 $mg/(g \cdot min^{1/2})$;

c_i ——液膜层厚度常数。

由表 6 和表 7 可知, 准二级动力学模型能更好地拟合文冠果果壳生物炭吸附亚甲基蓝动力学参数, 不同亚甲基蓝初始质量浓度 C_0 下的 R^2 值均大于 0.99, 其平衡吸附量相较准一级动力学模型与试验数据 90.91 mg/g ($C_0 = 200$ mg/L) 和 91.05 mg/g ($C_0 = 300$ mg/L) 更接近。亚甲基蓝初始质量浓度 C_0 从 200 mg/L 增大至 300 mg/L, 其吸附速率常数从 0.000 655 $g/(mg \cdot min)$ 增大至 0.002 357 $g/(mg \cdot min)$, 说明亚甲基蓝在溶液中的传质速率增大, 初始浓度增加能缩短吸附平衡到达时间, 与图 7 结果吻合。

将图 7 中显示的液膜控制和空隙控制两个阶段合并, 则整个吸附过程分为吸附和吸附解析平衡两个阶段, 数据处理结果如表 8 所示。表 8 数据显示, 不同亚甲基蓝初始质量浓度下均表现为 k_{d1} 远大于 k_{d2} , 说明孔隙扩散控制为影响吸附速率的主要因素。液膜层厚度常数 $c_{i2} > c_{i1}$, 表明扩散速率随液膜层厚度增大而减小。 c_i 随亚甲基蓝初始质量浓度增大而增大, 则说明吸附过程中内部传质扩散控制的影响大于外部传质扩散控制^[20-21]。

3 结论

选用磷酸作为活化剂进行文冠果果壳生物炭改性可显著提升其对亚甲基蓝的吸附性能。在浸渍比 ($m_{果壳粉} : m_{磷酸溶液}$) 1 : 21 时, 生物炭的比表面积由未活化改性时的 16.810 m^2/g 增加至 27.757 m^2/g , 孔径由 7.191 7 nm 减小至 4.265 1 nm, 孔隙结构更发达且多为中孔。采用

表 8 颗粒内扩散模型方程参数

Table 8 Equation parameters of intra particle diffusion model

吸附温度/°C	阶段	$k_d/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$	$c_i/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
200	1	5.17	35.30	0.937 6
	2	3.02×10^{-29}	90.91	1.000 0
300	1	3.96	54.65	0.940 3
	2	-1.49×10^{-14}	91.05	1.000 0

Box-Behnken 法优化热解制备条件, 最优制备条件下所得文冠果果壳生物炭对亚甲基蓝吸附量可达 83.02 mg/g。吸附过程主要由液膜扩散控制、孔隙扩散控制和吸附解析平衡 3 个阶段组成, 准二级动力学模型能较好地模拟吸附过程。

采用磷酸活化热解制备文冠果生物炭, 通过亚甲基蓝吸附试验证实以文冠果果壳作为生物炭制备原料有潜在的应用价值。为进一步明确磷酸活化热解制备文冠果果壳生物炭吸附机理需继续研究吸附过程热力学, 达吸附平衡时材料表面元素组成、官能团以及比表面积、孔径、孔径与亚甲基蓝吸附量间的定量关系。

参考文献

- [1] GWENZI W, CHAUKURA N, NOUBACTEP C, et al. Biochar based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 197: 732-749.
- [2] CHENG B H, ZENG R J, JIANG H. Recent developments of post-modification of biochar for electrochemical energy storage [J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 224-233.
- [3] 谢新苹, 蒋剑春, 孙康, 等. 磷酸活化剑麻纤维制备活性炭试验研究 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33(3): 105-109.

- XIE X P, JIANG J C, SUN K, et al. Preparation and characterization of activated carbon using phosphoric acid as activator from sisal fiber[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(3): 105-109.
- [4] 梁丽春, 李朝霞, 庞少峰, 等. 一步低温热解制备生物炭及其在染料废水处理中的应用[J]. 功能材料, 2021, 52(10): 10 212-10 220.
- LIANG L C, LI Z X, PANG S F, et al. One-step low-temperature pyrolysis for the preparation of biochar and its application in dye wastewater treatment[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(10): 10 212-10 220.
- [5] 杨乐. 棉秆基炭质材料的制备、结构及吸附特性研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016: 4.
- YANG L. Preparation, structure and adsorptive properties of carbon material from cotton stalk [D]. Beijing: China Agricultural University, 2016: 4.
- [6] 吴洪敏, 周燕, 李世安, 等. 基于 Citespace 的文冠果研究文献计量学和可视化分析[J]. 中国野生植物资源, 2022, 41(7): 18-25, 31.
- WU H M, ZHOU Y, LI S A, et al. Bibliometric and visual analysis of *Xanthoceras sorbifolia bunge* research based on citespace [J]. Chinese Wild Plant Resources, 2022, 41(7): 18-25, 31.
- [7] 张洪梅, 周泉城. 文冠果壳开发利用研究进展[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(11): 118-121.
- ZHANG H M, ZHOU Q C. Research advance of development and utilization of *Xanthoceras sorbifolia hull*[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 27(11): 118-121.
- [8] 郝一男, 王喜明, 王晶文. 文冠果活性炭水凝胶的制备及其吸附性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1 563-1 568.
- HAO Y N, WANG X M, WANG J W. Preparation and adsorption of *Xanthoceras sorbifolia bunge* activated carbon hydrogel[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(6): 1 563-1 568.
- [9] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 9-19.
- CHEN Z M, CHEN B L, ZHOU D D. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1): 9-19.
- [10] JAGTOYEN M, DERBYSHIRE F. Some consideration of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood[J]. Carbon, 1993, 31(17): 1 185-1 192.
- [11] 左宋林. 磷酸活化法活性炭孔隙结构的调控机制[J]. 新型炭材料, 2018, 33(4): 289-302.
- ZUO S L. A review of the control of pore texture of phosphoric acid-activated carbons [J]. New Carbon Materials, 2018, 33(4): 289-302.
- [12] ZHANG H, LI Y L, WU X G, et al. Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor [J]. Waste Manag, 2010, 30(11): 2 096-2 102.
- [13] RAHMANIAN B, PAKIZEH M, MASKOOKI A. Optimization of lead removal from aqueous solution by micellar-enhanced ultrafiltration process using Box-Behnken design [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(6): 804-811.
- [14] XIAO X, CHEN B L, ZHU L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(6): 3 411-3 419.
- [15] JAINE J, CALAFAT A, LABADY M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid [J]. Carbon, 1989, 27(2): 191-195.
- [16] 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.
- [17] 左宋林. 磷酸活化法制备活性炭综述(1): 磷酸的作用机理[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(3): 1-9.
- ZUO S L. Review on phosphoric acid activation for preparation of activated carbon (I): Roles of phosphoric acid[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017, 37(3): 1-9.
- [18] 李丰泉, 曾凡坤, 钟金锋, 等. 辣木籽壳对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 食品与机械, 2019, 35(1): 63-68.
- LI F Q, ZENG F K, ZHONG J F, et al. Adsorption characteristics of moringa seed shell to methylene blue[J]. Food & Machinery, 2019, 35(1): 63-68.
- [19] 姜侠, 王冠, 刘振华, 等. 改性活性炭对亚甲基蓝的吸附性能及机理[J]. 水处理技术, 2020, 46(6): 76-82.
- JIANG X, WANG G, LIU Z H, et al. Adsorption performance and mechanism of methylene blue by the modified activated carbon[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(6): 76-82.
- [20] 乔洪涛, 乔永生, 秦瑞红, 等. 微波酸改性生物炭的制备及其对 Cd²⁺ 的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(4): 212-216, 221.
- QIAO H T, QIAO Y S, QIN R H, et al. Adsorptive characteristics of Cd²⁺ in solution by MBC[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(4): 212-216, 221.
- [21] 董程, 李美萍, 郭彩霞, 等. 改性方法对辣木籽壳生物炭吸附亚甲基蓝的影响[J]. 食品与机械, 2021, 37(11): 12-18.
- DONG C, LI M P, GUO C X, et al. The influence of modifying methods on the adsorption of methylene blue by *Moringa oleifera* seed shelling biochar[J]. Food & Machinery, 2021, 37(11): 12-18.