

试验研究

DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2022-0425

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



槟榔渣生物炭对水中亚甲基蓝的吸附特性及机制

陈 佼^{1,2}, 李晓媛¹, 刘钰洁², 陆一新^{1,2,3}

(1. 成都工业学院材料与环境工程学院, 四川成都 611730;

2. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川成都 611756;

3. 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 四川成都 610059)

[摘要] 分别在 300、500、700 °C 条件下对废弃槟榔渣进行慢速热解 180 min 制得槟榔渣生物炭 ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀, 探讨了其对水中亚甲基蓝(MB)的吸附性能及动力学、热力学特征, 并通过电镜扫描、比表面积分析、红外光谱分析等手段对吸附机制进行了解析。结果表明, 当溶液初始 pH 为 9, ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 投加质量浓度分别为 1.0、0.7、0.5 g/L 时, MB 去除率均高于 95%。准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型能更真实地反映 MB 在 ARB 上的吸附行为特征, 该吸附行为符合单分子层化学吸附规律。热力学分析表明, 吸附反应的 $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 反映出 ARB 对 MB 的吸附是自发、吸热且熵驱动的过程。具体吸附机制涉及静电引力、孔隙填充、 $\pi-\pi$ 作用、氢键作用等。ARB₇₀₀ 对 MB 的理论最大吸附量达 86.51~97.78 mg/g, 分别比 ARB₃₀₀、ARB₅₀₀ 相应的值提高了 72.54%~85.37%、6.31%~8.30%, 可作为废水中 MB 的高效吸附材料。

[关键词] 生物炭; 槟榔渣; 热解温度; 亚甲基蓝; 吸附机制

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0055-09

Adsorption characteristics and mechanism of methylene blue in aqueous solution by areca residue biochar

CHEN Jiao^{1,2}, LI Xiaoyuan¹, LIU Yujie², LU Yixin^{1,2,3}

(1. School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China;

2. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China;

3. State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, Chengdu 610059, China)

Abstract: Wasted areca residue biochars ARB₃₀₀, ARB₅₀₀ and ARB₇₀₀ were produced by slow pyrolysis of waste areca residue at 300, 500 and 700 °C for 180 min, respectively. Their adsorption properties, kinetics and thermodynamic characteristics for MB in aqueous solution were explored. The adsorption mechanism was discussed by SEM, BET and FTIR analysis. The results indicated that the MB removal rate was higher than 95% when the initial solution pH was 9 and the ARB₃₀₀, ARB₅₀₀ and ARB₇₀₀ dosage were 1.0, 0.7 and 0.5 g/L, respectively. The quasi second-order kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model could more truly reflect the adsorption behavior characteristics of MB on ARB, which was in line with the law of monolayer chemical adsorption. Thermodynamic analysis showed that the adsorption reaction $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, reflecting that the adsorption of MB by ARB was a spontaneous, endothermic and entropy driven process. The specific adsorption mechanisms included electrostatic gravitation, pore filling, $\pi-\pi$ bonding and hydrogen bonding, etc. The theoretical maximum MB adsorption capacity of ARB₇₀₀ was up to 86.51~97.78 mg/g, which was 72.54%~85.37% and 6.31%~8.30% higher than that of ARB₃₀₀ and ARB₅₀₀ respectively. It could be considered as a high-performance adsorption material for eliminating MB from wastewater.

Key words: biochar; areca residue; pyrolysis temperature; methylene blue; adsorption mechanism

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21705133); 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室开放基金项目(GHBK-2021-004); 四川省科技计划项目(2022YFG0307, 2022NSFSC0393); 国家级大学生创新训练计划项目(202211116025)

亚甲基蓝(Methylene blue, MB)是一类阳离子型有机染料,其不仅在纺织、造纸、皮革等行业应用普遍,还在橡胶、医药生产等领域有着较大的市场,但其生产和使用过程中产生的大量MB废水若处理不当,将破坏水生态环境,危害水生动植物生长,甚至诱发多种人体疾病^[1]。

目前,处理含MB染料废水的主流方法包括吸附^[2]、膜分离^[3]、光催化^[4]、吸附-生物降解^[5]等。其中,利用生物质在限氧或无氧条件下制备生物炭吸附去除水中MB的方法,因原料易取、成本低廉、效果显著,逐渐成为研究热点^[6]。A. AHMAD等^[7]分别采用稻壳、牛粪、污泥为原料,在500℃条件下对其进行热解制备了生物炭,并将所制备生物炭用于吸附初始质量浓度为100 mg/L的MB溶液,MB去除率分别可达71%~99%、97%~99%、73%~98.9%,牛粪生物炭可作为更有效的MB吸附剂。J. HOSLETT等^[8]研究了300℃条件下热解制备的混合城市废弃物生物炭对MB的吸附性能,结果表明其对MB的最大吸附容量为7.2 mg/g,可作为一种低成本和有效的水处理材料。Bin JI等^[9]在500℃条件下对广玉兰落叶进行缓慢热解制备了落叶基生物炭,在温度303 K、pH为12时,实现了对MB的高效去除,最大吸附量在100 mg/g以上,落叶基生物炭用于MB染料废水处理展现出良好的可行性。探寻新型、高效、环保的生物炭材料可为MB废水的处理提供更多选择。

作为世界第二大棕榈生产国,我国的棕榈种植面积近1 333.4 km²。棕榈果作为一种植物食品,在海南、湖南、台湾等省份颇受欢迎,逐渐形成了年产值数百亿的产业链,为地方经济发展做出了重要贡献^[10]。然而,棕榈被嚼食后产生的棕榈渣处理难度大,通常被随意弃置而对周围环境造成了严重的污染^[11]。因此,探寻废弃棕榈渣的资源化利用途径对区域生态环境保护而言显得尤为重要。棕榈渣作为一种生物质废弃物,富含有机质,具有制备成生物炭的潜力^[12]。但是,目前利用棕榈渣制备生物炭并将其应用于水中MB去除的研究鲜有报道,其吸附特性及作用机制也尚不明晰。

基于此,本研究以废弃棕榈渣为原料,分别在不同热解温度下对其进行慢速热解制备棕榈渣生物炭,考察棕榈渣生物炭对水中MB染料的吸附效果及影响因素,利用动力学、等温线、热力学模型解析

其吸附行为特征,并通过电镜扫描、比表面积分析、红外光谱分析等手段解析其吸附机制,以期为废弃棕榈渣的资源化再利用提供一条新途径,同时也为水中MB的吸附去除提供一种新的生物炭材料。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

亚甲基蓝、盐酸、NaOH等,均为分析纯。

1.2 生物炭制备

将收集的废棕榈渣清洗烘干,粉碎后装进石英舟压实,放入管式炉内,在氮气流保护下以20℃/min的升温速率分别加热到300、500、700℃后保持180 min。反应完毕取出冷却到室温状态的固体产物用1 mol/L盐酸溶液反复冲洗3次,再用去离子水冲洗至洗液为中性。将冲洗后的热解产物抽滤,经105℃烘干后过100目(0.15 mm)筛,收集到的筛出物即为3种不同热解温度下制备的棕榈渣生物炭,依次标记为ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀,装入密封袋保存备用。

1.3 吸附实验方案

分批次各取100 mL MB溶液加入三角瓶内,再分别投加一定质量的ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀,在一定温度、150 r/min条件下恒温振荡,按照预定时间取样检测出水MB浓度。分别考察溶液初始pH、吸附剂ARB投加量、吸附时间、MB初始浓度、吸附温度对ARB吸附MB效果的影响,并依据实验数据进行动力学、等温吸附和热力学分析。

1.4 分析方法

分别采用ASAP2460型BET分析仪、GeminiSEM 300型扫描电镜、Frontier™型傅里叶红外光谱仪测定ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀的BET、SEM、FT-IR。采用紫外-可见分光光度法测定水样MB质量浓度,以3次平行检测均值为准,检测波长为665 nm。MB去除率根据式(1)计算,吸附量根据式(2)计算。

$$w = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: w ——MB去除率, %;

ρ_0 ——初始时刻的MB质量浓度, mg/L;

ρ_t —— t 时刻的MB质量浓度, mg/L;

q_t —— t 时刻ARB对MB的吸附量, mg/g;

V ——水样体积, mL;

m ——投加的ARB的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 的影响

在 MB 初始质量浓度为 40 mg/L, 吸附剂 ARB 投加质量为 0.05 g, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 300 min 的条件下, 考察溶液初始 pH (2~11) 对 ARB 吸附 MB 效果的影响, 结果见图 1。

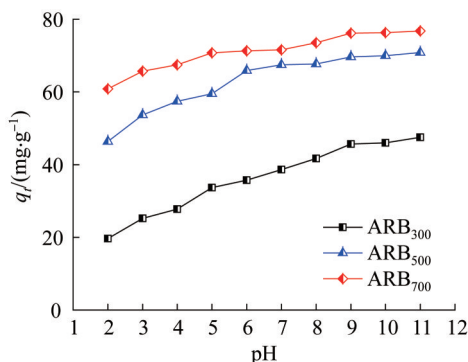


图 1 初始 pH 对 ARB 吸附 MB 的影响

Fig. 1 Impact of initial pH on ARB adsorption for MB

由图 1 可见, ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 对 MB 的吸附量随着溶液初始 pH 的升高而逐渐增加, 偏碱性条件更有利于吸附效果的提升。溶液的酸碱性会影响溶质的存在形态和生物炭表面的带电状态, 进而影响最终的吸附效果^[13]。ARB 表面官能团在酸性条件下发生质子化, 阻碍了对带正电荷的阳离子染料的吸附, 因而 pH 较低时不利于其对 MB 的吸附, 且 pH 越低, 溶液中存在的能与 MB 竞争吸附位点的 H⁺ 越多, 吸附效果越差^[14], 因而当溶液初始 pH 降至 2 时 ARB 对 MB 的吸附量比 pH 为 11 时减少了 20.74%~58.59%。随着溶液碱性的增强, ARB 表面官能团的质子化现象逐渐弱化, 静电引力作用逐渐增强, ARB 对 MB 的吸附量呈上升趋势^[15]。当 pH 超过 9 后, ARB 对 MB 吸附量的提升幅度较小, 因而选择最佳溶液初始 pH 为 9, 此时 ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 对 MB 的吸附量分别为 45.68、69.64、76.18 mg/g, ARB₇₀₀ 对 MB 的吸附效果优于其他 2 种热解温度下制备的槟榔渣生物炭对 MB 的吸附。

2.2 ARB 投加量的影响

在 MB 初始质量浓度为 40 mg/L, 溶液初始 pH 为 9, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 300 min 的条件下, 考察吸附剂 ARB 投加质量浓度 (0.2~1.1 g/L) 对 ARB 吸附 MB 效果的影响, 结果见图 2。

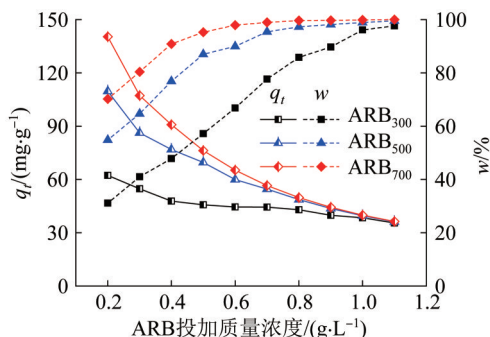


图 2 ARB 投加量对吸附 MB 的影响

Fig. 2 Impact of ARB dosage on ARB adsorption for MB

由图 2 可见, 从 MB 去除率的变化规律来看, 当 ARB 投加质量浓度从 0.2 g/L 提高至 1.1 g/L 后, ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 对 MB 的去除率分别由 31.13%、54.83%、70.20% 提高至 97.65%、99.55%、99.98%, 这是由于 ARB 投加越多, 所供给的活性吸附位点也越多, 进而提高了对 MB 的吸附效果。然而, 由于溶液中初始 MB 的质量浓度有限, 吸附后期 MB 向 ARB 扩散的推动力变弱^[16], ARB 的超量投加致使部分吸附剂不能被充分利用, 在投加质量浓度为 1.1 g/L 时 ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 对 MB 的吸附量 (q_t) 分别比投加质量浓度为 0.2 g/L 时减少了 26.74、73.45、104.05 mg/g。因此, ARB 投加量的选择应综合考虑 w、q_t 两个因素, 当 ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 的投加质量浓度分别为 1.0、0.7、0.5 g/L 时, 其对 MB 的去除率均超过 95%, 吸附量分别为 38.45、54.54、76.22 mg/g, 可作为各自的最适投加量, 其中 ARB₇₀₀ 在投加量最少的情况下能获得相对最佳的吸附效果。

2.3 吸附动力学

在 MB 初始质量浓度为 40 mg/L, 溶液初始 pH 为 9, 吸附剂 ARB 投加质量为 0.05 g, 反应温度为 25 °C 的条件下, 考察吸附时间 (5~300 min) 对 ARB 吸附 MB 效果的影响并采用式 (3)~式 (6) 所示的准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 模型、Weber-Morris 模型对吸附数据进行拟合, 结果见图 3。

$$\text{准一级动力学模型: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学模型: } \frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

$$\text{Elovich 模型: } q_t = k_3 \ln t + a \quad (5)$$

$$\text{Weber-Morris 模型: } q_t = k_4 t^{0.5} + b_i \quad (6)$$

式中: q_t——t 时刻 ARB 对 MB 的吸附量, mg/g;

q_e ——平衡吸附量, mg/g ;
 k_1 ——准一级动力学模型的吸附速率常数, min^{-1} ;
 k_2 ——准二级动力学模型的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$;
 k_3 ——Elovich模型的吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$;

k_{4i} ——Weber-Morris模型的吸附速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$;
 a ——Elovich模型的常数;
 b_i ——Weber-Morris模型的常数;
 i ——第 i 阶段。

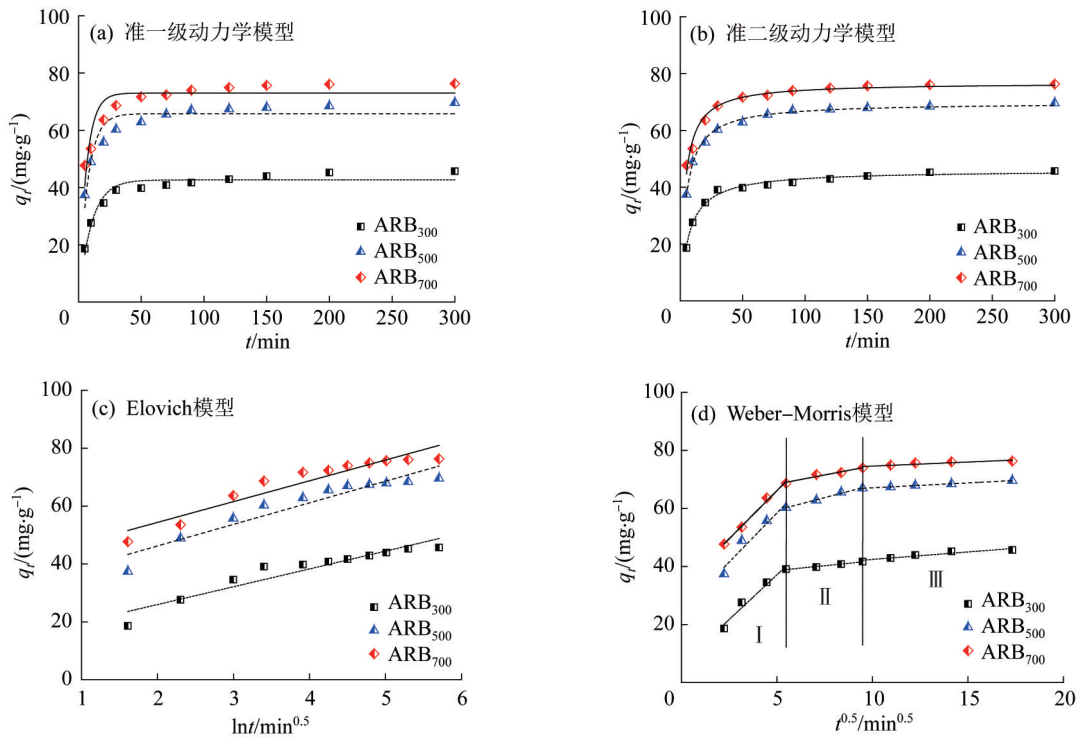


图3 ARB对MB的吸附动力学拟合

Fig. 3 Adsorption kinetic fitting of ARB for MB

对图3(a)~3(c)所示的ARB吸附MB的准一级、准二级和Elovich动力学模型拟合的相关参数进行

计算, 所得结果见表1。

表1 ARB吸附MB的准一级、准二级和Elovich动力学模型拟合参数

Table 1 Quasi first-order, quasi second-order and Elovich kinetic model fitting parameters of MB adsorption by ARB

生物炭	$q_{e, \text{exp}}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich模型		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	a	k_3	R^2
ARB ₃₀₀	45.70	42.66	0.098 8	0.936 8	45.96	0.003 1	0.987 6	13.68	6.157 2	0.892 1
ARB ₅₀₀	69.61	65.80	0.139 2	0.873 4	69.78	0.003 2	0.994 2	31.34	7.456 3	0.898 0
ARB ₇₀₀	76.30	73.00	0.162 4	0.803 1	76.79	0.003 6	0.974 5	40.01	7.185 4	0.892 4

由表1可知, 当采用准二级动力学模型拟合时, 3种生物炭的 R^2 均超过0.97, 且理论平衡吸附量(q_e)与实测值($q_{e, \text{exp}}$)相对误差均低于0.65%, 拟合效果好于准一级动力学模型和Elovich模型, 反映出MB在ARB上的吸附行为更遵循准二级动力学模型, 并以化学吸附为主^[17]。随着热解温度的升高, 所制备ARB对MB的理

论平衡吸附量和吸附速率常数均有所增大。

为了解ARB吸附MB过程的实际控速步骤, 利用Weber-Morris模型对实验数据进行分析, 拟合参数见表2。

由表2可知, ARB对MB的吸附过程可分为3个主要阶段, 分别是外扩散(阶段I, 5~30 min)、内扩

表2 Weber-Morris模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Weber-Morris model

生物炭	阶段 I			阶段 II			阶段 III		
	b_1	k_{41}	R^2	b_2	k_{42}	R^2	b_3	k_{43}	R^2
ARB ₃₀₀	6.30	6.166 6	0.955 7	35.32	0.661 0	0.970 6	37.29	0.514 9	0.872 3
ARB ₅₀₀	24.59	6.770 9	0.917 7	50.82	1.721 8	0.990 3	63.76	0.336 4	0.997 7
ARB ₇₀₀	32.96	6.631 9	0.991 2	62.14	1.255 8	0.932 4	71.79	0.280 5	0.756 8

散(阶段 II, 30~90 min)和吸附反应(阶段 III, 90~300 min)阶段。在阶段 I, 溶液中的 MB 质量浓度较高, ARB 上的吸附位点较为充裕, MB 通过液相界膜快速扩散至 ARB 表面, 该阶段耗时较短、吸附较快^[18], ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 对 MB 的吸附速率分别可达到 1.326、2.094、2.390 mg/(g·min)。进入阶段 II 时, MB 通过孔隙结构向 ARB 内部扩散, 此时吸附速率开始下降, ARB 对 MB 的吸附率呈缓慢增长态势; 随着反应时间的进一步延长, 溶液中 MB 的质量浓度和 ARB 上的吸附位点逐渐减少, MB 开始被吸附在 ARB 内表面上, 且吸附逐渐趋于平衡, 吸附达平衡时间约为 90 min。由图 3(d) 可知, 阶段 I~III 的拟合线均未过坐标轴原点, 说明内扩散不是 ARB 吸附水中 MB 的唯一控速步骤, 吸附过程还受到外扩散和吸附反应的共同影响^[19]。

2.4 吸附热力学

在溶液初始 pH 为 9, 吸附剂 ARB 投加质量为 0.5 g,

吸附时间为 300 min 的条件下, 依次考察 MB 初始质量浓度和吸附温度(25~45 °C)对 ARB 吸附 MB 效果的影响并依据该阶段实验数据进行热力学分析。

采用式(7)~式(9)所示的 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Temkin 模型分别对不同反应温度下的 q_e 进行拟合, 结果见图 4、表 3。

$$\text{Langmuir 模型: } q_e = \frac{q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (7)$$

$$\text{Freundlich 模型: } q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (8)$$

$$\text{Temkin 模型: } q_e = K_T \ln \rho_e + c \quad (9)$$

式中: q_e ——平衡吸附量, mg/g;

q_m ——理论最大吸附量, mg/g;

ρ_e ——吸附平衡时 MB 的质量浓度, mg/L;

K_L ——Langmuir 模型的常数;

K_F ——Freundlich 模型的常数;

K_T ——Temkin 模型的常数;

n ——与吸附强度相关的经验常数;

c ——与吸附热相关的经验常数。

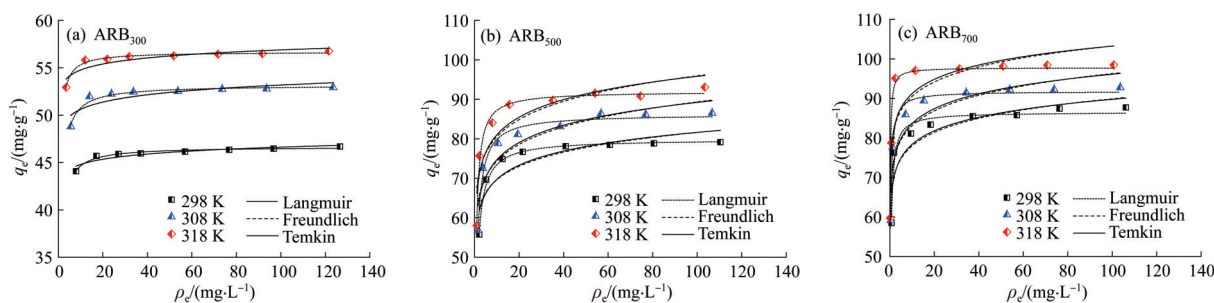


图4 ARB对MB的等温吸附拟合

Fig. 4 Isothermal adsorption fitting of ARB for MB

结合图 4 和表 3 可知, 3 种等温吸附模型的 R^2 由大到小顺序依次为 Langmuir 模型、Temkin 模型、Freundlich 模型, 表明 MB 在 ARB 上的吸附行为更加遵循 Langmuir 模型 ($R^2 > 0.96$), ARB 表面具有较均匀的吸附能力, 对 MB 的吸附以单分子层吸附为主^[20]。根据 Langmuir 模型可知 ARB₇₀₀ 对 MB 的理论最大吸附量为 86.51~97.78 mg/g, 分别比 ARB₃₀₀、ARB₅₀₀ 的相应值提高了 72.54%~

85.37%、6.31%~8.30%, 这与较高热解温度下制备的 ARB 具有更优良的结构有关。当吸附反应温度由 25 °C 提高至 45 °C 时, ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀ 对 MB 的理论最大吸附量分别提高了 21.43%、15.15%、13.03%, 可见升温操作有利于吸附性能的提升。

表 4 列举了几种吸附剂对 MB 的吸附效果, 对比可知, ARB 在未经改性处理的前提下, 表现出较强

表3 ARB对MB的等温吸附拟合参数

Table 3 Isothermal adsorption fitting parameters of ARB for MB

生物炭	T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
		q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2	c	K_T	R^2
ARB ₃₀₀	298	46.67	2.196 9	0.963 7	0.0173	43.062 2	0.822 7	4.178 3	0.257 4	0.875 3
	308	53.16	2.102 1	0.962 4	0.0213	48.194 1	0.687 4	48.036 3	1.116 8	0.696 6
	318	56.67	4.070 9	0.981 6	0.0165	52.723 7	0.761 1	52.637 7	0.922 7	0.768 6
ARB ₅₀₀	298	79.88	1.141 9	0.993 7	0.0689	59.423 4	0.745 9	57.848 6	5.164 8	0.780 0
	308	86.23	1.243 6	0.979 5	0.0797	61.886 2	0.824 7	60.145 9	6.314 8	0.857 2
	318	91.98	1.822 4	0.982 5	0.0762	67.580 1	0.787 0	66.209 8	6.431 8	0.823 6
ARB ₇₀₀	298	86.51	2.958 7	0.958 2	0.0616	67.688 7	0.776 7	66.995 3	4.945 0	0.804 3
	308	91.79	4.153 6	0.984 3	0.0639	71.735 6	0.799 1	71.187 4	5.414 3	0.833 9
	318	97.78	10.047 5	0.964 6	0.0571	79.366 4	0.722 7	79.221 5	5.213 9	0.767 6

的吸附 MB 的能力,可作为高效去除 MB 的一种新的吸附材料。

表4 不同吸附剂对MB的吸附效果比较

Table 4 Comparison of MB adsorption effect by different adsorbents

吸附剂	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	参考文献
改性花生壳	174.90	[21]
纳米磁性氧化铁	6.98	[22]
稻壳炭	6.62	[23]
水稻秸秆生物炭	31.36	[24]
小麦秸秆生物炭	31.82	[24]
芦苇秸秆生物炭	28.23	[24]
ARB ₃₀₀	56.67	本研究
ARB ₅₀₀	91.98	本研究
ARB ₇₀₀	97.78	本研究

表5 ARB对MB的吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic adsorption parameters of ARB for MB

生物炭	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$			$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
	298 K	308 K	318 K		
ARB ₃₀₀	-1.918 1	-2.572 6	-3.463 4	21.610 7	0.080 8
ARB ₅₀₀	-5.793 6	-7.188 1	-9.415 6	38.119 0	0.149 1
ARB ₇₀₀	-7.897 4	-10.654 3	-12.765 0	44.012 0	0.178 2

由表5可知, $\Delta G < 0$, 说明3个反应温度条件下ARB对MB的吸附过程均是自发的, MB更倾向于从水中向ARB表面扩散, 当反应温度由298 K升高至318 K时, ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀对MB的 ΔG 有所减小, 说明反应温度越高, ARB吸附MB的自发性越强^[25]。 $\Delta H > 0$, 表明反应温度较低时ARB对MB的吸附效果会变差, 反应温度较高时有利于ARB与MB之间吸热反应的发生^[26]。根据 ΔH 的范围, 可判断吸附反应的主导作用类型, 当 $\Delta H < 20 kJ/mol$ 时, 吸附的主导作用类型为物理吸附, 而当 ΔH 为20~80

为评估反应温度对ARB吸附MB过程的影响, 利用式(10)、式(11)计算吸附过程的主要热力学参数, 结果见表5。

$$\Delta G = -RT \ln \frac{q_e}{\rho_e} \quad (10)$$

$$\ln \frac{q_e}{\rho_e} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

式中: ΔG ——反应 Gibbs 自由能变, kJ/mol;

ΔH ——反应焓变, kJ/mol;

ΔS ——反应熵变, kJ/(mol·K);

R ——常数, 8.314 J/(mol·K);

T ——热力学温度, K;

q_e ——平衡吸附量, mg/g;

ρ_e ——吸附平衡时 MB 的质量浓度, mg/L。

kJ/mol时, 吸附的主导作用类型为化学吸附, ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀在各个温度条件下 ΔH 均高于20 kJ/mol, 说明ARB对MB的吸附过程以化学吸附为主^[27], 且制备ARB时的热解温度越高, 得到的 ΔH 越大, 化学吸附的主导性越强, 这与采用准二级动力学模型拟合得出的结论相一致。另外, $\Delta S > 0$, 表明ARB吸附MB的过程属于熵驱动型。

2.5 吸附机制分析

图5所示为ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀的扫描电镜分析结果。

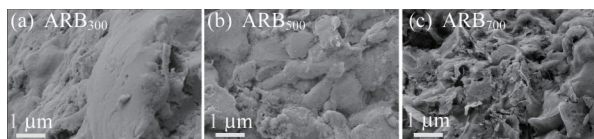


图5 ARB的扫描电镜图

Fig. 5 Scanning electron microscope images of ARB

由图5可知,随着热解温度的升高,所制备的ARB的表面粗糙度、孔隙率均在增加。结合BET分析结果可知,ARB₇₀₀的比表面积、总孔体积、平均孔径分别为76.15 m²/g、0.179 cm³/g、7.18 nm,其中比表面积分别是ARB₃₀₀、ARB₅₀₀的2.52、1.29倍,总孔体积分别是ARB₃₀₀、ARB₅₀₀的5.77、1.24倍,平均孔径分别是ARB₃₀₀、ARB₅₀₀的3.19、1.32倍。其主要原因是热解温度的升高有利于原料中有机质的分解,产生的气体冲开内部孔道形成大量的介孔结构,致使表面粗糙度也有所增加,这与SEM分析结果相一致。较大的比表面积和适当的孔结构可以最大限度地降低吸附过程中污染物的扩散阻力。此外,具有大比表面积的ARB还具有更多的活性吸附位点,有利于提高对MB的吸附能力^[28]。吸附MB后,ARB的BET分析结果相较于吸附前显示出明显差异,ARB₃₀₀、ARB₅₀₀、ARB₇₀₀的比表面积分别比吸附前减少了82.25%、64.78%、56.77%,总孔体积相比吸附前分别减小了80.65%、71.53%、65.36%,但平均孔径相比吸附前分别提高了1.52、2.12、3.95倍,这表明MB不仅在ARB的表面发生吸附,也会通过孔隙填充作用进入ARB的内部孔隙,导致内部微孔被MB占据而减少,进而导致ARB的比表面积和总孔体积都有所缩减,而平均孔径却有所增加^[29]。

对ARB吸附MB前后的红外光谱进行测定,结果见图6。

由图6可见,吸附MB前的ARB分别在750、1 200、1 600、2 880、3 450 cm⁻¹左右出现了较为明显的峰,表明3种ARB表面分布有丰富的C—H、C—O、C=C、C=O、—OH等官能团,为吸附反应提供了有利条件^[30]。吸附MB后,ARB上的上述峰位置发生了不同程度的移动或消失,其中C—H弯曲振动峰由原来的727、708、752 cm⁻¹处分别移动至756、746、754 cm⁻¹处,C—O伸缩振动峰从1 194、1 149、1 140 cm⁻¹处分别移动至1 205、1 153、1 173 cm⁻¹处,C=C、C=O伸缩振动峰由原来的1 633、1 560、1 614 cm⁻¹处分别移动至1 635、1 564、1 576 cm⁻¹处,这表明MB与

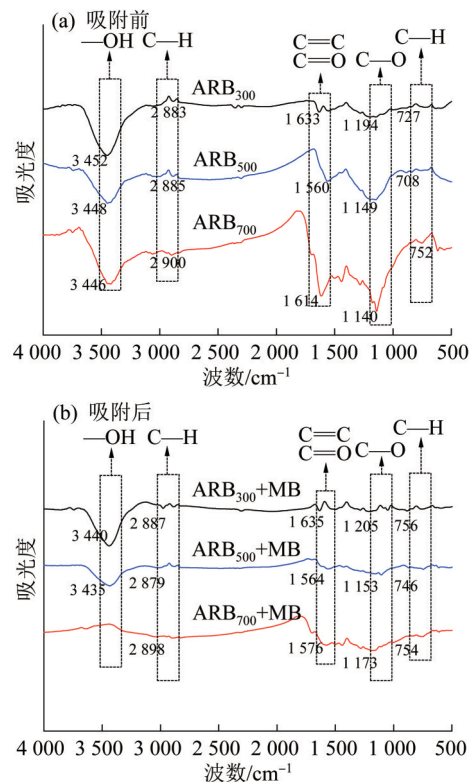


图6 ARB吸附MB前后的FT-IR图

Fig. 6 FT-IR spectra of ARB before and after MB adsorption

ARB上的芳环结构之间可能存在 π - π 作用^[31-32], C—H伸缩振动峰由原来的2 883、2 885、2 900 cm⁻¹处分别移至2 887、2 879、2 898 cm⁻¹处,ARB₃₀₀、ARB₅₀₀的—OH伸缩振动峰分别由吸附前的3 452、3 448 cm⁻¹处移至吸附后的3 440、3 435 cm⁻¹处,而ARB₇₀₀的—OH伸缩振动峰在吸附MB后不再出现,这表明MB可能与ARB上的—OH形成了氢键^[33]。从峰强变化来看,ARB₇₀₀变化最为显著,ARB₅₀₀次之,ARB₃₀₀相对变化最小,这说明较高热解温度下制备的生物炭,其官能团对于吸附反应的贡献较大,因而吸附效果也较好。

综上所述,ARB对水中MB的吸附机制如图7所示,其主要包括静电引力、孔隙填充、 π - π 作用、氢键作用等。这些作用机制并不是单一存在的,而是互相协同来实现ARB对MB的去除。

3 结论

(1)热解温度对槟榔渣生物炭吸附水中MB的性能有重要影响,相同操作条件下ARB对MB的吸附效果排序为ARB₇₀₀>ARB₅₀₀>ARB₃₀₀,且ARB吸附MB的最适溶液初始pH均为9。

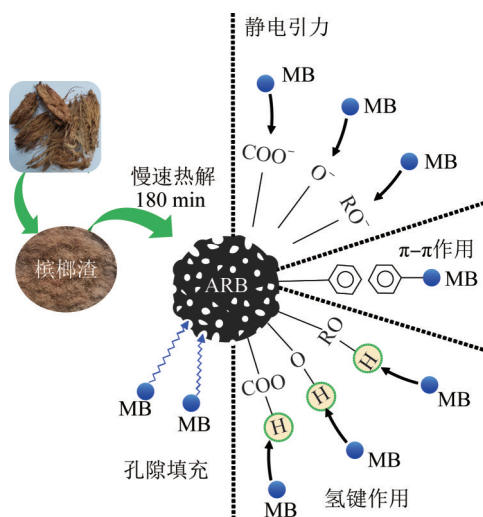


图7 ARB吸附MB的作用机制

Fig. 7 Adsorption mechanism of ARB for MB

(2) 准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型能更真实地描述 ARB 对 MB 的吸附规律。ARB 对 MB 的吸附以单分子层化学吸附为主, 受外扩散、内扩散和吸附反应等过程共同影响。

(3) 热力学分析结果表明, MB 在 ARB 上的吸附行为是自发、吸热、熵驱动的, 且热解温度越高, 化学吸附作用在所制备的 ARB 中的主导性越强, 升温有利于吸附的发生。

(4) ARB 对 MB 的吸附机制包括静电引力、孔隙填充、 $\pi-\pi$ 作用、氢键作用等。ARB₇₀₀ 拥有比 ARB₃₀₀、ARB₅₀₀ 更多的活性吸附位点和内部孔隙结构并具有更丰富的反应官能团, 为提升其吸附性能提供了基础。

参考文献

- [1] SHAHNAZ T, BEDADEEP D, NARAYANASAMY S. Investigation of the adsorptive removal of methylene blue using modified nanocellulose [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 200: 162-171.
- [2] 郑莹, 周小雨, 凌海, 等. 废石墨制备石墨烯气凝胶对亚甲基蓝的吸附[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 99-102.
ZHENG Ying, ZHOU Xiaoyu, LING Hai, et al. Adsorption of methylene blue by waste graphite synthesized graphene aerogel [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 99-102.
- [3] LIU Hongwei, HUANG Qinya, WANG Qiaoe, et al. Preparation of high stability graphene oxide/zinc oxide composite membrane via vacuum filtration for separation of methylene blue from aqueous solution [J]. ChemistrySelect, 2020, 5(35): 10887-10896.
- [4] QIN Xiaofang, WANG Feng. Preparation and photocatalytic proper-

ties of ZnO/SiC composites for methylene blue degradation [J]. Applied Physics A, 2022, 128(4): 1-8.

- [5] GEED S R, SAMAL K, TAGADE A. Development of adsorption-biodegradation hybrid process for removal of methylene blue from wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(6): 103439.
- [6] 陈聪, 周岭, 赵亚东, 等. 新疆 4 种农业废弃物生物炭的吸附特性研究 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(2): 187-191.
CHEN Cong, ZHOU Ling, ZHAO Yadong, et al. Study on adsorption characteristics of biomass carbon from four agricultural wastes in Xinjiang [J]. New Chemical Materials, 2022, 50(2): 187-191.
- [7] AHMAD A, KHAN N, GIRI B S, et al. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies [J]. Bioresource Technology, 2020, 306: 123202.
- [8] HOSLETT J, GHAZAL H, MOHAMAD N, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar prepared from the pyrolysis of mixed municipal discarded material [J]. Science of the Total Environment, 2020, 714: 136832.
- [9] JI Bin, WANG Jiale, SONG Hongjiao, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(3): 103036.
- [10] HUANG Hongmei, WANG Ting, HAN Sheng, et al. Occurrence of areca alkaloids in wastewater of major Chinese Cities [J]. Science of the Total Environment, 2021, 783: 146961.
- [11] SUBRAMANI B S, SHRIHARI S, MANU B, et al. Evaluation of pyrolyzed areca husk as a potential adsorbent for the removal of Fe²⁺ ions from aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 246: 345-354.
- [12] GUJRE N, MITRA S, AGNIHOTRI R, et al. Novel agrotechnological intervention for soil amendment through areca nut husk biochar in conjunction with vetiver grass [J]. Chemosphere, 2022, 287: 132443.
- [13] 张娟, 孙宇, 黄贵琦, 等. 辣椒秸秆生物炭对考马斯亮蓝染料的吸附性能研究 [J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 118-123.
ZHANG Juan, SUN Yu, HUANG Guiqi, et al. Adsorption characteristics study on coomassie bright blue dye by hot pepper straw biochar [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 118-123.
- [14] 温俊峰, 刘侠, 马向荣, 等. 沙柳基磁性多孔炭的制备及其吸附亚甲基蓝性能研究 [J]. 功能材料, 2021, 52(4): 4184-4191.
WEN Junfeng, LIU Xia, MA Xiangrong, et al. Preparation of magnetic porous carbon from Salix and adsorption properties for methylene blue [J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(4): 4184-4191.
- [15] SULAIMAN N S, MOHAMAD AMINI M H, DANISH M, et al. Kinetics, thermodynamics, and isotherms of methylene blue adsorption

- study onto cassava stem activated carbon[J]. *Water*, 2021, 13(20): 2936.
- [16] BAL D, ÖZER Ç, İMAMOĞLU M. Green and ecofriendly biochar preparation from pumpkin peel and its usage as an adsorbent for methylene blue removal from aqueous solutions[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2021, 232(11): 1-16.
- [17] 杨俊晖, 张惠灵, 梁俊杰, 等. 壳聚糖/磁性榴莲生物炭对亚甲基蓝的吸附研究[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(12): 7-12.
- YANG Junhui, ZHANG Huiling, LIANG Junjie, et al. Adsorption of methylene blue by chitosan/magnetic durian biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(12): 7-12.
- [18] MUSTAPHA S, TIJANI J O, NDAMITSO M M, et al. The role of Kaolin and Kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 13068.
- [19] 余剑, 丁恒, 张智霖, 等. 改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(12): 5688-5700.
- YU Jian, DING Heng, ZHANG Zhilin, et al. Sorption characteristics and mechanism of oxytetracycline in water by modified biochar derived from chestnut shell[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(12): 5688-5700.
- [20] 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 等. 铁硫改性生物炭去除水中的磷[J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2313-2323.
- SANG Qianqian, WANG Fangjun, ZHAO Yuantian, et al. Application of iron and sulfate-modified biochar in phosphorus removal from water[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2313-2323.
- [21] 吕东灿, 王志敏, 姜广策, 等. 改性花生壳吸附亚甲基蓝动力学与机理研究[J]. *化学试剂*, 2022, 44(2): 259-265.
- LÜ Dongcan, WANG Zhimin, JIANG Guangce, et al. Adsorption kinetics and mechanism of modified peanut hull for removal of methylene blue[J]. *Chemical Reagents*, 2022, 44(2): 259-265.
- [22] 李倩玮, 王雨竹, 张宇鑫, 等. 生物矿化法制备纳米氧化铁及其对亚甲基蓝的吸附[J]. *工业水处理*, 2022, 42(3): 70-75.
- LI Qianwei, WANG Yuzhu, ZHANG Yuxin, et al. Preparation of nano ferric oxide by biomineralization and its adsorption to methylene blue[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(3): 70-75.
- [23] 田雨, 刘晓刚, 赵玉, 等. 稻壳炭制备工艺参数对吸附性能的影响[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(24): 211-217.
- TIAN Yu, LIU Xiaogang, ZHAO Yu, et al. Effects of preparation process parameters of rice husk carbon on adsorption performance[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(24): 211-217.
- [24] 何佳闻, 何春霞, 郭航言, 等. 5种秸秆生物炭吸附亚甲基蓝及其性能对比研究[J]. *南京农业大学学报*, 2019, 42(2): 382-388.
- HE Jiawen, HE Chunxia, GUO Hangyan, et al. Adsorption of methylene blue by five straw biochars and its performance comparison[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2019, 42(2): 382-388.
- [25] DOU Shuai, KE Xiaoxue, SHAO Zaidong, et al. Fish scale-based biochar with defined pore size and ultrahigh specific surface area for highly efficient adsorption of ciprofloxacin[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 131962.
- [26] HANAFY H. Adsorption of methylene blue and bright blue dyes on bayleaf capertree pods powder: Understanding the adsorption mechanism by a theoretical study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332: 115680.
- [27] 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 等. 磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮[J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1913-1922.
- WANG Fangjun, SANG Qianqian, DENG Ying, et al. Synthesis of magnetic iron modifying biochar for ammonia nitrogen removal from water[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1913-1922.
- [28] 高豆豆, 郭敏辉, 王侃, 等. 城镇有机垃圾热解生物炭对水中亚甲基蓝的吸附[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(5): 1165-1174.
- GAO Doudou, GUO Minhui, WANG Kan, et al. Adsorption of aqueous methylene blue by biochar pyrolyzed from municipal solid waste[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(5): 1165-1174.
- [29] ZHOU Yarui, LI Zilong, JI Lili, et al. Facile preparation of alveolate biochar derived from seaweed biomass with potential removal performance for cationic dye[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 353: 118623.
- [30] WANG Tongtong, LI Gaoliang, YANG Kaiqi, et al. Enhanced ammonium removal on biochar from a new forestry waste by ultrasonic activation: Characteristics, mechanisms and evaluation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146295.
- [31] PAIMAN S H, RAHMAN M A, UCHIKOSHI T, et al. Functionalization effect of Fe-type MOF for methylene blue adsorption[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(11): 896-905.
- [32] 苏龙, 张海波, 程红艳, 等. 木耳菌糠生物炭对阳离子染料的吸附性能研究[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(2): 693-703.
- SU Long, ZHANG Haibo, CHENG Hongyan, et al. Study on adsorption properties of biochar derived from spent Auricularia auricula substrate for cationic dyes[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(2): 693-703.
- [33] WANG Yanhua, YANG Yanni, LIU Xia, et al. Interaction of microplastics with antibiotics in aquatic environment: Distribution, adsorption, and toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(23): 15579-15595.
- [作者简介] 陈佼(1987—), 博士, 副教授. E-mail: 401603414@qq.com. 通讯作者: 陆一新, 博士, 教授. E-mail: yxlu61@163.com.
- [收稿日期] 2023-01-05(修改稿)