

改性银杏枝生物炭的制备及吸附性能研究

诸兆宇, 朱仕家, 陈奂豆, 曹山, 吴汇彤, 梁庆玲*, 李强林*

成都工业学院智慧环保大数据研究中心, 四川 成都

收稿日期: 2022年10月24日; 录用日期: 2022年11月20日; 发布日期: 2022年11月28日

摘要

生物炭广泛地应用于有机染料、重金属等物质的吸附过程。为了资源化利用修剪后的废弃银杏枝条, 本文以银杏枝作为原材料制备生物炭, 采用单因素法探究炭化阶段对生物炭产率的影响, 采用正交法研究不同的改性剂、浸渍时间、温度、料液比对生物炭吸附性能的影响。同样以正交法考察了生物炭的投加量、吸附溶液浓度、吸附温度、吸附时间对亚甲基蓝染料的吸附影响。实验结果表明, 生物炭最佳制备条件为: 炭化温度为400℃, 炭化2 h, 0.2 mol/L硫酸镁溶液改性、料液比为1:5, 温度为40℃, 浸渍60 min。当生物炭投加量为1.25 g/L, 亚甲基蓝溶液浓度为40 mg/L, 温度为40℃, 吸附90 min, 生物炭对亚甲基蓝的吸附量可达31.5 mg/g。生物炭与亚甲基蓝的吸附过程和氢键与 π - π 作用有关。

关键词

生物炭, 制备方法, 吸附, 染料

Research on Preparation of Modified Biochar from Ginkgo Branches and Its Adsorption Performance

Zhaoyu Zhu, Shijia Zhu, Huang Chen, Shan Cao, Huitong Wu, Qingling Liang*, Qianglin Li*

Center of Big Data for Smart Environmental Protection, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Received: Oct. 24th, 2022; accepted: Nov. 20th, 2022; published: Nov. 28th, 2022

Abstract

Biochar is widely used in the adsorption process of organic dyes, heavy metals and other pollu-

*通讯作者。

文章引用: 诸兆宇, 朱仕家, 陈奂豆, 曹山, 吴汇彤, 梁庆玲, 李强林. 改性银杏枝生物炭的制备及吸附性能研究[J]. 材料科学, 2022, 12(11): 1214-1221. DOI: 10.12677/ms.2022.1211135

tants. In order to realize utilization of waste ginkgo branches, the main purpose of this paper is to prepare biochar from ginkgo branches as raw material. The optimization of operating variables during carbonization process was carried out by a single factor experiment. And the modified conditions including different modifiers, impregnation time, and impregnation temperature and impregnation ratio were further optimized by the orthogonal method towards adsorption performance of biochar. Similarly, the effects of biochar dosage, solution of concentration, adsorption temperature and time on the adsorption capacity of methylene blue were also investigated by orthogonal method. The results revealed that the optimal conditions were determined as: carbonization temperature of 400°C, activation time of 2 hours, 0.2 mol/L of modified magnesium sulfate solution, impregnation ratio of 1:5, impregnation temperature of 40°C and impregnation time of 60 min. Under the 1.25 g/L of biochar addition, 40 mg/L of methylene blue solution, adsorption temperature of 40°C, and adsorption time of 90 min, the biochar exhibited an adsorption capacity of 31.5 mg/g on methylene blue. The adsorption process between biochar and methylene blue was related to hydrogen bonds and π - π interaction.

Keywords

Biochar, Preparation Method, Adsorption, Dye

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

生物炭是指生物质在限氧的环境下, 通过高温裂解过程得到以碳、氢、氧、氮为主要元素的具有发达孔隙结构、超高比表面积、丰富表面官能团的疏松多孔吸附材料[1] [2] [3]。生物质的来源非常广泛, 据文献报道, 例如核桃壳[4]、椰壳[5] [6]、玉米芯[7]、花生壳[8]、秸秆[9]等都被用于制备低成本生物炭, 将农业废弃物实现资源化利用。生物炭常用的制备方式是热裂解, 得到的生物炭吸附性能受到原材料种类和制备工艺的影响。郭嘉[10]等通过不同的浸渍方法制备棕榈壳生物炭, 得到的生物炭比表面积存在较大差异。Yang [11]等对比研究了一步热解与两步热解制备椰壳污泥炭的多孔结构, 相比于一步热解, 两步法得到的碳材料具有更高比表面积, 碘值达到了 798.31 mg/g。

银杏属于银杏科乔木, 主要分布在我国南方地区, 许多城市将银杏作为园林树种。为了保持园林植物的美观性, 需要定期进行修剪, 这个过程会产生大量银杏枝条。这些良好的生物质常被直接丢弃, 造成资源浪费。但是, 关于利用银杏枝制备生物炭材料的研究鲜有报道。本文以废弃银杏树枝作为原料, 经炭化和改性过程以制备银杏生物炭, 制备过程分别采用单因素法和正交实验法探究炭化阶段和改性阶段因素对生物炭性能的影响, 同时还考察了该生物炭对染料亚甲基蓝的吸附性能。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器与试剂

2.1.1. 实验仪器

马弗炉(SX-5-12 北京中兴伟业仪器有限公司); 数显恒温水浴锅(HH-4 常州普天仪器制造有限公司); 傅里叶红外光谱仪(Cary630 安捷伦科技公司); 高速离心机(TGL-23 四川蜀科仪器有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A 上海 - 恒科技有限公司); 超纯水机(四川优普水务公司); 循环水式多用真空泵

(SHZ-D 上海力辰邦西仪器科技有限公司)。

2.1.2. 实验试剂

盐酸、磷酸、七水硫酸镁、亚甲基蓝均为分析纯。

2.1.3. 实验试剂

实验生物质原料取自校园内景观银杏树修剪后的枝条，见图 1。



Figure 1. Abandoned ginkgo branches
图 1. 废弃银杏枝

2.2. 银杏生物炭的制备及吸附

2.2.1. 生物炭的制备

炭化：将银杏树枝去皮后，分为木段，称取一定质量的木段置于密封铁盒中。在炭化温度分别为 300℃、400℃、500℃，炭化时间分别为 1 h、2 h、3 h 的条件下进行炭化。炭化后固体经冷却后称取质量，计算炭产率。

改性：分别用 0.2 mol/L 的盐酸溶液、0.2 mol/L 的硫酸镁溶液、0.2 mol/L 的磷酸溶液在 30℃、40℃、60℃下，浸渍改性时间分别为 30 min、60 min、120 min，料液比为 1:5、1:10、1:20，得到吸附性能最优的生物炭。

改性银杏生物质炭制备实验流程图如图 2 所示。

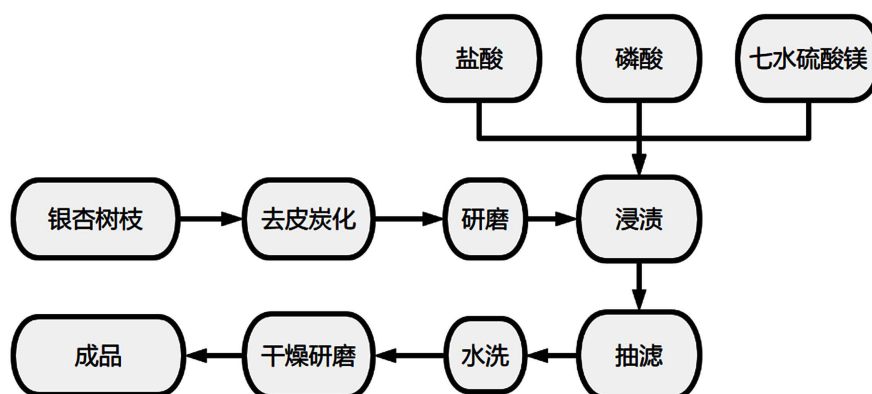


Figure 2. Flow chart of preparation of modified biochar from ginkgo branches
图 2. 改性银杏生物炭制备实验流程图

2.2.2. 生物炭对亚甲基蓝的吸附

准确配制浓度分别为 20 mg/L、40 mg/L、80 mg/L 的亚甲基蓝溶液，按照投料比分别为 1.25 g/L、2.5 g/L、5 g/L 将生物炭加入亚甲基蓝溶液中，分别在不同温度 30℃、40℃、60℃ 下，搅拌吸附 30 min、60 min、90 min 后，测定此时溶液中亚甲基蓝浓度。分别计算生物炭对亚甲基蓝的吸附量，得到最佳吸附条件。

2.3. 实验测定方法及表征

2.3.1. 生物炭产率

称取一定质量的银杏枝为 m_1 。经过炭化、冷却后，称取固体质量为 m_2 ，产率公式如下：

$$\text{产率} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

式中： m_1 为银杏枝的质量，g；

m_2 为炭化后固体的质量，g。

2.3.2. 亚甲基蓝吸附量

本文中亚甲基蓝吸附量为瞬时吸附量，代表某一时刻被吸附分子浓度与吸附质量之比，公式如下：

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M_{AC}}$$

式中： C_0 为亚甲基蓝溶液的初始浓度，mg/L；

C_t 为某时刻亚甲基蓝溶液残留的浓度，mg/L；

V 为吸附溶液体积，L；

M_{AC} 为加入的生物炭质量，g。

2.3.3. 生物炭官能团表征分析

使用傅里叶变换红外光谱仪对吸附前后的生物炭进行测试。

3. 结果与讨论

3.1. 炭化条件对生物炭产率的影响

通过单因素实验法考察炭化时间、炭化温度对生物炭产率的影响，实验结果如图 3 所示。

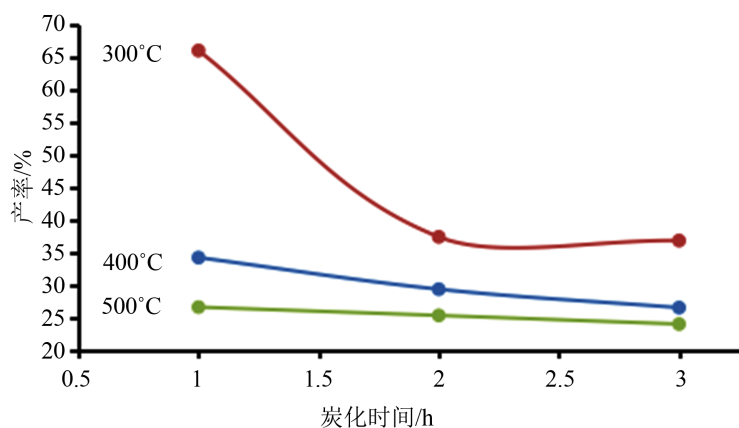


Figure 3. Effect of carbonization time and temperature on yield of biochar
图 3. 炭化时间、炭化温度对生物炭产率的影响

由图 3 可知, 随着炭化温度逐渐升高, 得到的生物炭产率呈现降低趋势。炭化时间对生物炭产率的影响相似, 随着炭化时间延长, 生物炭的产率越低。这是因为炭化过程中, 原料中大量的挥发性物质被转化或去除, 通过脱氢、环化、缩聚作用让获释的碳原子重新进行整合, 得到具有石墨微晶的多孔网状物[12]。炭化温度过高或者炭化时间过长, 使得颗粒变实、孔隙度减小, 产率降低[13]。而炭化温度过低或者炭化时间不够, 生物炭孔隙结构发育不足, 导致生物炭吸附性能下降。综合考虑, 炭化温度选择为 400℃, 炭化时间选择为 2 h。

3.2. 改性条件对生物炭吸附性能的影响

选取炭化温度为 400℃、炭化时间为 2 h 的条件制备生物炭, 对生物炭进行改性实验。确定改性剂的种类、温度、浸渍时间和料液比对生物炭吸附性能的影响。选用 L9(3⁴)正交表安排实验的考察因素, 各因素水平及结果如表 1 所示。

Table 1. Orthogonal experiment scheme and results of modification process

表 1. 改性正交实验方案及结果分析

试验号	A 改性剂种类	B 温度/(℃)	C 浸渍时间/(min)	D 料液比	亚甲基蓝吸附量/(mg/g)
1#	1 (盐酸)	1 (30)	1 (30)	1 (1:5)	25.0
2#	1	2 (40)	2 (60)	2 (1:10)	28.2
3#	1	3 (60)	3 (120)	3 (1:20)	25.6
4#	2 (磷酸)	1	2	3	23.6
5#	2	2	3	1	27.2
6#	2	3	1	2	24.7
7#	3 (硫酸镁)	1	3	2	25.5
8#	3	2	1	3	29.4
9#	3	3	2	1	28.6
K ₁	78.8	74.1	79.1	80.8	
K ₂	75.5	84.8	80.4	78.4	
K ₃	83.5	78.9	78.3	78.6	
k ₁	26.3	24.7	26.4	26.9	
k ₂	25.2	28.3	26.8	26.1	
k ₃	27.8	26.3	26.1	26.2	
R	8.0	10.7	2.1	2.4	

由表 1 的极差数据可以看出, 银杏枝生物炭在改性阶段对亚甲基蓝吸附影响的四个因素中, 温度对改性生物炭吸附性能的影响最大, 其次分别是改性剂种类, 再者是料液比, 最后是浸渍时间。通过比较四个因素的水平变量, 可以得到银杏生物炭最佳改性条件。选用硫酸镁溶液作为改性剂, 料液比为 1:5, 温度为 40℃, 浸渍时间为 60 min。

3.3. 吸附条件对生物炭吸附性能的影响

选取制备阶段获得的具有最佳吸附性能的银杏生物炭, 确定其对亚甲基蓝溶液的吸附条件。吸附条件采用 L9(3⁴)正交表安排实验的考察因素, 各因素水平及结果如表 2 所示。

Table 2. Orthogonal experiment scheme and results of adsorption process
表 2. 吸附正交实验方案及结果分析

试验号	A 投加量/(g/L)	B 待吸附溶液浓度/(mg/L)	C 吸附时间/(min)	D 吸附温度/°C	亚甲基蓝吸附量/(mg/g)
1#	1 (1.25)	1 (20)	1 (30)	1 (30)	27.7
2#	1	2 (40)	2 (60)	2 (40)	30.8
3#	1	3 (80)	3 (90)	3 (60)	29.1
4#	2 (2.5)	1	2	3	27.1
5#	2	2	3	1	29.7
6#	2	3	1	2	27.8
7#	3 (5)	1	3	2	27.8
8#	3	2	1	3	28.3
9#	3	3	2	1	27.9
K ₁	87.6	82.6	83.8	85.3	
K ₂	84.6	88.8	85.8	86.4	
K ₃	84.0	84.8	86.6	84.5	
k ₁	29.2	27.5	27.9	28.4	
k ₂	28.2	29.6	28.6	28.8	
k ₃	28.0	28.3	28.9	28.2	
R	3.6	6.2	2.8	1.9	
最优条件	1	2	3	2	31.5

通过实验看出,在上述实验条件中生物炭对亚甲基蓝吸附性能影响因素影响最大的是亚甲基蓝溶液浓度,依次为生物炭投加量、吸附时间和吸附温度。因此,吸附阶段的优化条件是生物炭投加量为 1.25 g/L、亚甲基蓝溶液浓度为 40 mg/L、吸附时间为 90 min、吸附温度为 40°C,对亚甲基蓝的吸附量可达 31.5 mg/g。

3.4. FTIR 表征

为了研究生物炭吸附亚甲基蓝的吸附机理,通过对亚甲基蓝溶液与吸附前后的银杏枝生物炭进行红外光谱测定,所得的光谱结果如图 4 和图 5 所示。

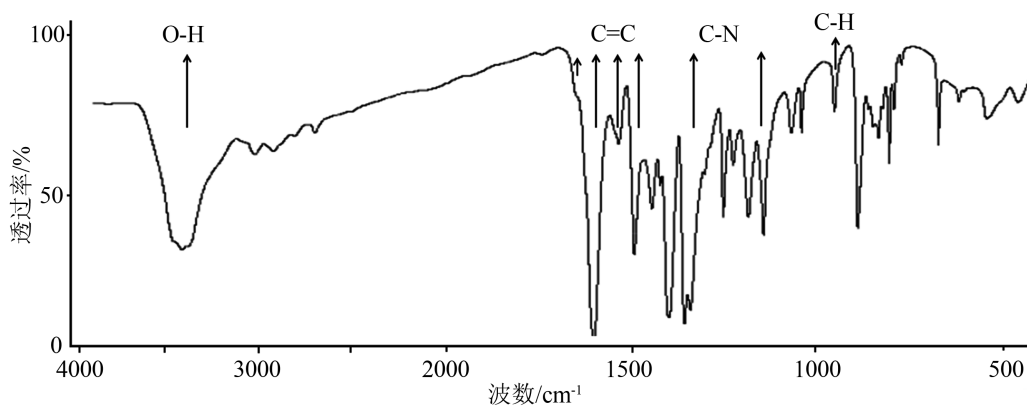


Figure 4. Spectra of methylene blue

图 4. 亚甲基蓝光谱图

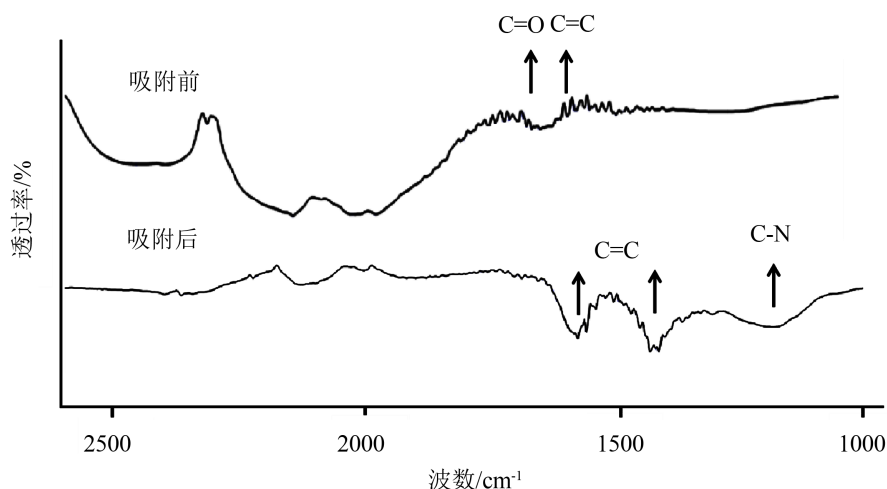


Figure 5. Spectra of ginkgo branches biochar before and after adsorption
图 5. 吸附前后银杏生物质炭光谱图

从红外光谱图 4 可以可知, 亚甲基蓝的吸收峰种类较多, 分别在 930 cm^{-1} 、 1140 cm^{-1} 、 1345 cm^{-1} 、 1484 cm^{-1} 、 1515 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 、 1640 cm^{-1} 和 3439 cm^{-1} 处有吸收峰。其中 930 cm^{-1} 对应的是芳烃的 C-H 面外弯曲振动, 1140 cm^{-1} 和 1345 cm^{-1} 代表亚甲基蓝分子的 C-N 结构。 1484 cm^{-1} 、 1515 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 是芳环炭骨架的吸收峰。 3439 cm^{-1} 为 O-H 的吸收峰。

生物炭吸附前, 在 $1500\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ 、 1740 cm^{-1} 出现了特征峰, 分别可能是炭表面的芳环和 C=O 结构[11] [14]。生物炭与亚甲基蓝吸附后部分峰位置发生改变, 在 1203 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 、 1660 cm^{-1} 、 1680 cm^{-1} 处出现了新特征峰。其中亚甲基蓝分子在 1640 cm^{-1} 处吸收峰移至 1680 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} 移至 1660 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} 移至 1450 cm^{-1} , 可能是亚甲基蓝分子的芳环结构产生 $\pi\text{-}\pi$ 作用[15]。亚甲基蓝分子在 1140 cm^{-1} 的 C-N 结构吸收峰移至 1203 cm^{-1} , 可能是与生物炭表面官能团形成氢键。由此表明, 生物质炭对亚甲基蓝具有明显的吸附作用[16]。

4. 结论

通过单因素和正交实验得到改性银杏生物炭的最佳制备条件: 炭化温度为 400°C , 炭化时间为 2 h, 改性剂为 0.2 mol/L 的硫酸镁溶液, 温度为 40°C , 料液比为 1:5, 浸渍时间 60 min。该条件的生物炭在生物炭投加量为 1.25 g/L 、亚甲基蓝溶液浓度为 40 mg/L 、吸附时间为 90 min、吸附温度为 40°C 的条件下, 对亚甲基蓝的吸附量可达 31.5 mg/g 。改性银杏生物炭与亚甲基蓝的吸附作用主要为氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 作用。

基金项目

四川省重点研发项目(2022YFS0504); 成都工业学院“青苗计划”项目(QM2021049); 材料与环境工程学院实验室开放基金(2022CHCX03)。

参考文献

- [1] Laird, D., Fleming, P., Wang, B., *et al.* (2010) Biochar Impact on Nutrient Leaching from a Midwestern Agricultural Soil. *Geoderma*, **158**, 436-442. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.05.012>
- [2] Zhang, A., Cui, L., Pan, G., *et al.* (2010) Effect of Biochar Amendment on Yield and Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice Paddy from Tai Lake Plain, China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **139**, 469-475. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2010.09.003>
- [3] Bruun, E.W., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., *et al.* (2011) Influence of Fast Pyrolysis Temperature on Biochar

Labile Fraction and Short-Term Carbon Loss in a Loamy Soil. *Biomass and Bioenergy*, **35**, 1182-1189.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.008>

- [4] 邢献军, 罗甜, 卜玉蒸, 等. H_3PO_4 活化核桃壳制备活性炭及在 Cr(VI)吸附中的应用[J]. 化工进展, 2022: 1-17.
- [5] 秦洁, 常薇, 杜燕萍, 高兵, 等. 磁性椰壳活性炭的制备与吸附性能[J]. 西安工程大学学报, 2021, 35(5): 7-11.
- [6] 韩伟, 杨淑敏, 岂云开, 等. 椰壳活性炭孔结构调控与应用研究[J]. 材料科学, 2017, 7(9): 805-810.
- [7] 张向阳, 于霄, 韩秀丽. 响应面法优化玉米芯基活性炭对双酚 A 的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(4): 202-207.
- [8] 袁杰, 王金涛, 刘丽霞. 花生壳活性炭对水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 云南化工, 2022, 49(4): 33-36.
- [9] 李双良. 玉米秸秆活性炭的制备及其吸附含氮废水性能探析[J]. 辽宁化工, 2022, 5(7): 918-920.
- [10] 郭嘉, 鲍秀婷, 向守信, 等. 不同浸渍方法制备生物质活性炭及其活化机理的研究[J]. 炭素技术, 2007(4): 1-5.
- [11] Yang, B., Liu, Y., Liang, Q., *et al.* (2019) Evaluation of Activated Carbon Synthesized by One-Stage and Two-Stage Co-Pyrolysis from Sludge and Coconut Shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **170**, 722-731. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.130>
- [12] 郭坤敏, 谢自立, 叶振华, 等. 活性炭吸附技术及其在环境工程中的应用[M]. 北京, 化学工业出版社, 2016: 9-10.
- [13] 高婷. 厨余厌氧发酵沼渣生物炭制备及其在染料废水中的应用[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2022.
- [14] 陆一新, 刘丽莉, 黄琴, 等. 玉米芯生物炭的制备及其对水中罗丹明 B 的吸附性能[J]. 成都工业学院学报, 2022, 25(2): 1-8.
- [15] Wu, Z., Zhong, H., Yuan, X., *et al.* (2014) Adsorptive Removal of Methylene Blue by Rhamnolipid-Functionalized Graphene Oxide from Wastewater. *Water Research*, **67**, 330-344. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.026>
- [16] 黄超, 罗米娜, 陈馥, 等. 核桃壳基磁性生物炭对亚甲基蓝的吸附特性研究[J]. 应用化工, 2020, 49(8): 1956-1961, 1965.