

# 木质素浸渍菠萝蜜皮生物炭吸附亚甲基蓝特性研究

戴欢涛, 游新秀, 徐浩亮, 韦赵龙, 曹澄澄\*

徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

收稿日期: 2023年1月28日; 录用日期: 2023年3月8日; 发布日期: 2023年3月15日

## 摘要

为提高生物炭吸附亚甲基蓝(MB)性能, 本文以木质素为前驱体, 采用浸渍法调变了生物炭孔隙结构, 并研究了其吸附亚甲基蓝特性。结果表明, 浸渍比是影响生物炭孔隙结构的重要因素。木质素浸渍后生物炭比表面积可提高30倍。浸渍生物炭对MB表现出良好的吸附能力, 吸附量为108.69~143.95 mg/g, 高于浸渍前生物炭(75.90 mg/g)。线性相关分析表明生物炭的灰分对MB吸附起着关键作用。综上所述, 木质素浸渍生物炭是一种具有潜力的亚甲基蓝吸附剂。

## 关键词

生物炭, 亚甲基蓝, 吸附, 木质素, 浸渍

# Adsorption Properties of Methylene Blue on Lignin Impregnated Biochar Derived from Jackfruit Peel

Huantao Dai, Xinxiu You, Haoliang Xu, Zhaolong Wei, Chengcheng Cao\*

College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

Received: Jan. 28<sup>th</sup>, 2023; accepted: Mar. 8<sup>th</sup>, 2023; published: Mar. 15<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

In order to improve the adsorption performance of biochar to methylene blue (MB), the pore structure of biochar was modified by lignin via impregnation method and the adsorption properties of impregnated biochar to methylene blue were studied. The results showed that impregnation ratio was an important factor affecting the pore structure of biochar. The specific surface area

\*通讯作者。

of biochar could be increased by 30 times via lignin impregnation. The adsorption capacity of the impregnated biochar was 108.69~143.95 mg/g, which was higher than that of precursor biochar (75.90 mg/g). Linear correlation analysis showed that the ash of biochar played a crucial role in MB adsorption. In conclusion, lignin impregnated biochar is a potential methylene blue adsorbent.

## Keywords

Biochar, Methylene Blue, Adsorption, Lignin, Impregnation

Copyright © 2023 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

亚甲基蓝是一种吩噻嗪盐，其在空气中较稳定，水溶液呈碱性，可被用作生物染色剂、染料、化学指示剂等。亚甲基蓝被广泛应用于印染行业，在生产与使用染料的过程中会产生大量染料废水，这类废水环境危害大且难生物降解。对该类废水的处理方法有电解法[1]、吸附[2]和催化降解[3]等，其中吸附法因其具有效率高、成本低、操作简便等优点而被广泛应用。吸附剂的选择是决定吸附效果的关键，金属有机骨架、生物炭、沸石分子筛等[4]是目前使用最多的吸附剂。

生物炭是在低氧或无氧条件下，生物质经高温热解产生的一类难溶、稳定、高度碳化以及芳香化的固体产物。生物炭的原料来源广泛，主要有农林废弃物、工业废弃物、生活垃圾等。生物炭以其丰富的表面官能团、发达的孔隙结构广泛应用于土壤修复、水污染治理、碳捕集等领域[5][6]。通常，生物炭会通过其他物理或化学手段改性以达到最佳的理化性质。

改性生物炭的方法有：球磨、微波、超声波和浸渍等[6][7]。其中，浸渍法主要利用水溶性浸渍剂进入吸附剂的初级孔隙，通过占据较大孔隙的方式制造更多的孔隙，该法具有能耗低、效率高的优点，有良好的孔隙调变能力。浸渍剂的选择至关重要，常用的浸渍剂有金属盐[8]、磷酸[9]、壳聚糖[10]等。木质素具备官能团丰富、含碳量高、可再生等优点，也是一种良好的浸渍剂。木质素在自然界中储量巨大，然而利用水平较低[11]，提高木质素综合利用水平具有良好的经济和社会效益。综上，以木质素为原材料对生物炭进行浸渍，调变生物炭孔隙提高对 MB 的捕集能力，该研究对于改善生态环境具有重要意义。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 实验材料

化学纯木质素磺酸钠(MNa)购自 Sigma-Aldrich；光谱纯溴化钾购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；亚甲基蓝(MB)化学式为  $C_{16}H_{18}N_3ClS$ ，分子质量 319.85 g/mol，购自国药集团化学试剂有限公司。

### 2.2. 生物炭的制备

菠萝蜜皮经干燥、破碎后过 20 目筛并移入马弗炉，分别于 600℃热解 3 h 获得生物炭，记为 BLMP。相同条件下热解木质素磺酸钠得到生物炭，记为 MNa6。按质量比(MNa/BLMP)为 1:1.5, 1:3, 1:5, 1:10, 1:15 分别称取原料，先将木质素磺酸钠溶于 90 mL 纯水而后添加生物炭，将混合物在 25℃搅拌浸渍 2 h，最后 90℃水浴蒸干水分移至马弗炉在 600℃热解 2 h 获得浸渍生物炭，根据浸渍质量比标记为 MBL-x (x = 1.5, 3, 5, 10, 15)。

### 2.3. 特征测试

样品在 200℃ 真空脱气 2 h 后, 使用孔径与比表面积分析仪(kuboX1000, 北京彼奥德)进行 N<sub>2</sub> 吸附脱附测试, 依据 Brunauer-Emmett-Teller 理论与密度泛函理论(DFT)计算生物炭的比表面积和孔径分布。采用 KBr 压片法, 使用傅里叶红外变换光谱仪(Nicolet iS10, 美国尼高力公司)测定样品表面官能团。根据 ASTM D3175-11 [5], 使用热重分析仪(TGA, 梅特勒-托利多集团)测量灰分含量; 采用 Boehm 滴定法测定样品总碱度[5]。

### 2.4. 吸附实验

参考文献[12], 使用 UV-2000 双光束紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司), 在 665 nm 波长下, 检测亚甲基蓝染料溶液的浓度。分别检测了 2、4、8、12、14、16、18、20、24 mg/L 的亚甲基蓝溶液的吸光度, 绘制了标准工作曲线, 线性方程为  $y = 13.934x + 0.2652$ , 拟合  $R^2 = 0.9989$ 。吸附剂对溶液中染料的吸附容量根据公式(1)计算:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \times 1000 \quad (1)$$

式中:  $Q$  为吸附剂对染料的吸附容量,  $C_0$  为染料的初始浓度(mg/L),  $C_e$  为吸附平衡后染料的浓度(mg/L),  $V$  为染料溶液的体积(L),  $m$  为吸附剂质量(mg)。

## 3. 结果与讨论

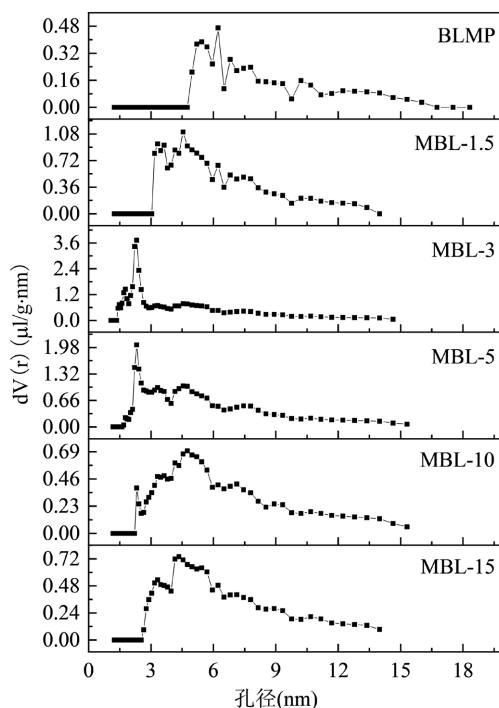
### 3.1. 样品表征

生物炭的理化特征如表 1 所示。浸渍生物炭比表面积(3.32~25.75 m<sup>2</sup>/g)高于前驱体 BLMP (0.84 m<sup>2</sup>/g)。当浸渍比为 1:3 时, 孔隙结构最佳, 比表面积较前驱体 BLMP, 提升近 30 倍。随着浸渍比的下降, 浸渍生物炭比表面积呈先上升后下降的趋势, 这是由于过多的木质素不仅会进入生物炭的孔隙, 还会团聚覆盖在生物炭的外表面堵塞原有孔隙, 降低其比表面积, 而过少的木质素, 则无法充分填充生物炭孔隙, 裂解制造微孔, 调变孔径[7]。总孔体积、微孔体积与平均孔径的变化规律也证实了这一点。MBL-3 的总孔体积为 0.05 cm<sup>3</sup>/g, 微孔体积为 0.0102 cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径 3.74 nm, 优于其他浸渍生物炭。浸渍后生物炭碱度(0.56~0.85 mmol/g)与灰分(13.50~16.62%)均高于前驱体 BLMP (0.48 mmol/g、11.19%)。这主要是由于浸渍剂 MNa 含有大量无机盐, 热解后产生大量灰分和较高碱度[7], 这也进一步表明木质素被成功地浸渍到生物炭中。孔径分布表明(图 1), MBL-3 与其他浸渍生物炭, 具有更多孔径小于 2 nm 的微孔, 其中, 浸渍效果最佳的 MBL-3 的孔径分布较窄, 孔径更加均一, 再一次证明了木质素浸渍的孔径调变作用。

**Table 1.** Physicochemical properties of biochar

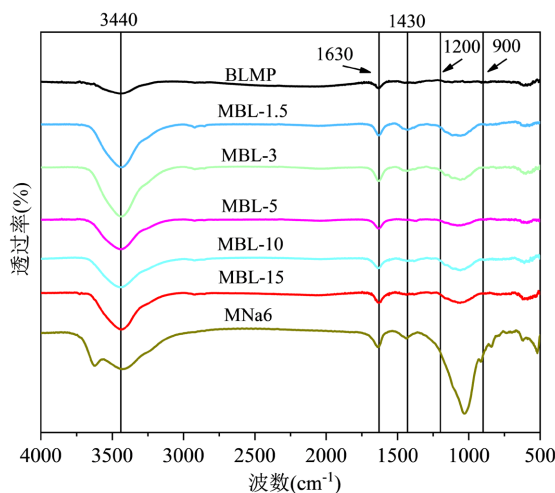
**表 1.** 生物炭理化性质

生物炭	比表面积 m <sup>2</sup> /g	总孔体积 cm <sup>3</sup> /g	微孔体积 cm <sup>3</sup> /g	平均孔径 nm	灰分%	碱度 mmol/g
BLMP	0.84	0.02	0.0005	47.07	11.19	0.48
MBL-1.5	3.32	0.01	0.0011	8.35	16.62	0.85
MBL-3	25.75	0.05	0.0102	3.74	13.50	0.70
MBL-5	17.04	0.04	0.0071	4.64	14.84	0.56
MBL-10	7.77	0.03	0.0032	6.99	16.15	0.56
MBL-15	7.39	0.03	0.0030	9.23	14.19	0.58



**Figure 1.** Pore size distribution of biochar  
**图 1.** 生物炭孔径分布图

生物炭在  $3440\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  处有明显的红外吸收峰(图 2), 这分别与羟基(-OH)、亚胺基(C=N)的振动吸收有关。此外, MNa6 在  $1430\text{ cm}^{-1}$  以及  $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$  处存在吸收峰, 与脂肪族和芳香族的 C-H 基团、酚、羟基、羧基等振动有关[13]。其中,  $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰可归结为磺酸盐( $\text{R-SO}_3\text{-M}^+$ ,  $\text{M}^+$ 为金属离子)的弯曲振动。值得注意的是, 浸渍生物炭在  $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$  存在强烈的吸收峰, 然而前驱体 BLMP 不存在该特征峰, 表明木质素成功浸渍到了生物炭上, 这点也能从 XRD 表征结果(图 3)中看出。XRD 结果显示 MNa6 存在明显的钠盐衍射峰, 而浸渍生物炭 MBL-15 也存在上述衍射峰。此外, 通过 XRD, 在 BLMP 与 MNa6 上检测到了硅酸盐的衍射峰, 此类无机盐将对生物炭的性质产生一定影响[14]。



**Figure 2.** Infrared spectrum of biochar  
**图 2.** 生物炭红外光谱图

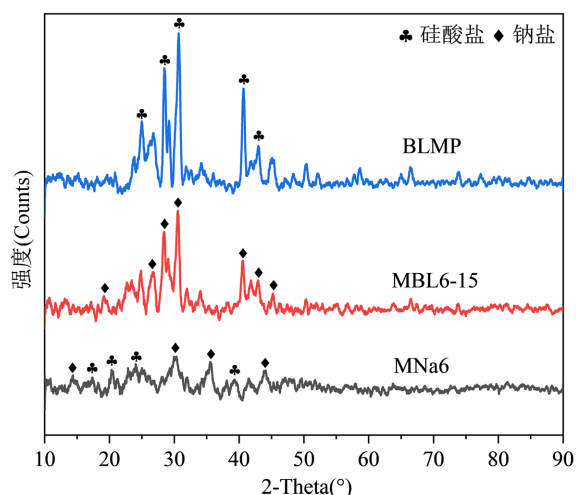


Figure 3. X-ray diffraction of biochar  
图 3. 生物炭 X 射线衍射

### 3.2. 亚甲基蓝吸附能力

图 4 显示了浸渍生物炭对亚甲基蓝的吸附容量以及生物炭灰分对吸附容量的影响。浸渍生物炭对 MB 吸附量为 108.69~143.95 mg/g, 较前驱体 BLMP (75.90 mg/g), 最高提升了 1.9 倍。MB 属于阳离子有机染料, 浸渍生物炭中的无机灰分是吸附 MB 的关键。相关研究表明, 无机灰分可以增强吸附剂对有机污染物的吸附, 特别是对极性和离子型有机化合物的吸附[14]。灰分与吸附量的线性相关分析也证明了这一点。对生物炭灰分与吸附量进行线性相关分析, F 检验 P 值为 0.0145, 小于 0.05, 拟合  $R^2 = 0.8101$ , 斜率为正, 说明 MB 吸附量与灰分存较强线性正相关关系。生物炭中的灰分越多, 越有利于 MB 的吸附。

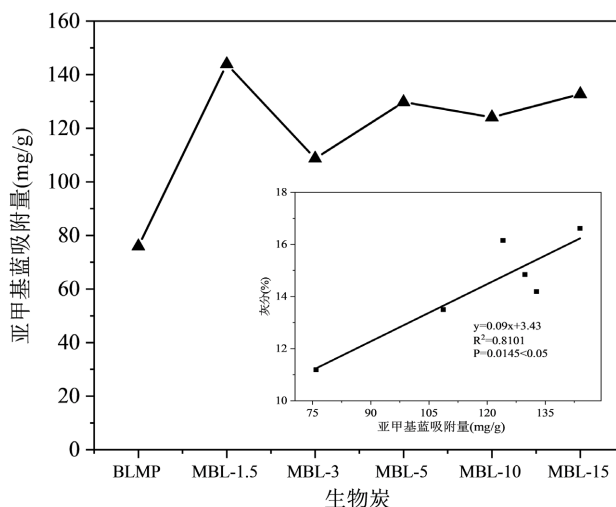


Figure 4. Methylene blue adsorption capacity and correlation analysis of biochar  
图 4. 生物炭亚甲基蓝吸附量与相关性分析

## 4. 结论

采用木质素浸渍法制备了菠萝蜜皮生物炭并进行了表征, 研究了其对亚甲基蓝的吸附特性。结果表明浸渍比是影响生物炭孔隙结构的重要因素, 当木质素与生物炭质量比为 1:3 时, 浸渍生物炭较前驱体

生物的比表面积提升了 30 倍。FTIR 与 XRD 结果证实了木质素被成功地浸渍到了生物炭上。浸渍生物炭对 MB 表现出良好的吸附能力(108.69~143.95 mg/g), 较前驱体生物炭的吸附量最高提升了 1.9 倍; 线性相关分析表明生物炭的灰分是影响吸附 MB 性能的关键。

## 基金项目

江苏省大学生创新创业训练计划项目(xcx2022260)。

## 参考文献

- [1] 朱浩, 邹海明. 阴极负载活性炭纤维电解法处理染料废水实验研究[J]. 水处理技术, 2022, 49(1): 123-126.
- [2] 刘立华, 刘会媛, 翟江丽. 秸秆对染料废水中甲基橙的吸附动力学和热力学研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2022, 55(6): 74-81.
- [3] 王炼, 陈利芳, 何习宝, 等. 活性炭吸附耦合光催化氧化技术资源化处理染料废水[J]. 印染, 2022, 48(11): 33-36.
- [4] 高婉, 严格, 徐永辉, 等. 用于二氧化碳捕集的固体吸附剂研究进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2023, 48(1): 1-11.
- [5] Cao, L., Zhang, X., Xu, Y., *et al.* (2022) Straw and Wood Based Biochar for CO<sub>2</sub> Capture: Adsorption Performance and Governing Mechanisms. *Separation Purification Technology*, **287**, 120-592. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120592>
- [6] 张娜, 饶光华, 王松, 等. 粉煤灰改性及其吸附水体污染物的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 50(1): 1-7.
- [7] Zhang, X., Cao, L., Xiang, W., *et al.* (2022) Preparation and Evaluation of Fine-Tuned Micropore Biochar by Lignin Impregnation for CO<sub>2</sub> and VOCs Adsorption. *Separation Purification Technology*, **295**, 121-295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121295>
- [8] 胡兆岩, 张景新, 何义亮. Fe 负载污泥生物炭催化热解聚丙烯及产物特性[J]. 化工进展, 2022, 43(1): 1-16.
- [9] 姚梦东. 磷改性生物炭的制备及其对重金属镉和铅的吸附机制研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2022.
- [10] 李磊. 壳聚糖改性镁浸渍秸秆生物炭对模拟畜禽养殖废水中氮磷的去除效果研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2022.
- [11] 王超, 冯雪贞, 张海波, 等. 木质素基吸附剂制备及应用研究进展[J]. 化学试剂, 2023, 45(1): 1-9.
- [12] 谭珍珍, 张学杨, 方茹, 等. 小麦秸秆生物炭吸附诺氟沙星特性[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 24-28.
- [13] Abdulkhani, A., Amiri, E., Sharifzadeh, A., *et al.* (2019) Concurrent Production of Sodium Lignosulfonate and Ethanol from Bagasse Spent Liquor. *Journal of Environmental Management*, **231**, 819-824. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.032>
- [14] Xu, X., Zhao, Y., Sima, J., *et al.* (2017) Indispensable Role of Biochar-Inherent Mineral Constituents in Its Environmental Applications: A Review. *Bioresource Technology*, **241**, 887-899. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.023>