

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020012701

杨海君, 邓蓉蓉, 易勇, 等. 加拿大一枝黄花茎秆生物炭的制备及其对吡啶的吸附[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1922-1932.

YANG Haijun, DENG Rongrong, YI Yong, et al. Preparation of biochar from *Solidago canadensis* L. stalk and its pyridine adsorption performance[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (6): 1922-1932.

加拿大一枝黄花茎秆生物炭的制备及其对吡啶的吸附*

杨海君¹ 邓蓉蓉² 易勇³ 谭菊^{3**}

(1. 湖南农业大学植物保护学院, 长沙, 410128; 2. 湖南农业大学理学院, 长沙, 410128;
3. 长沙市环境监测中心站, 长沙, 410001)

摘要 以中晚期生长的加拿大一枝黄花茎秆为材料, 在热解温度 400—650 °C 下制备生物炭, 探究了生物炭对吡啶的去除效果. 采用红外光谱、扫描电镜、比表面积测定仪和 X 射线衍射仪表征生物炭的微观结构, 考察吡啶的初始浓度、反应时间、生物炭用量等对其吸附性能的影响, 探讨了其吸附动力学和吸附等温曲线. 结果表明, 随着炭化温度升高, 生物炭的含氧官能团、芳香化程度和比表面积增大; 烧结温度为 600 °C 制备的生物炭结构规则, 稳定性最佳. 当吡啶浓度为 100 mg·L⁻¹ 时, 生物炭的用量为 2 g·L⁻¹ 时, 600 °C 所制生物炭的吸附性能最佳, 反应 2 h 后达到吸附平衡, 吸附容量为 32.9 mg·g⁻¹. 吡啶的吸附符合伪一级动力学模型, 对吸附等温线进行分析可得, Langmuir 模型能更好地拟合生物炭对吡啶的吸附过程, 生物炭吸附吡啶以单分子层吸附为主. 600 °C 下制备的生物炭对吡啶的最大吸附量高达 144.44 mg·g⁻¹. 以 600 °C 所制生物炭为吸附剂的响应面优化结果表明, 生物炭投加量 4 g·L⁻¹、吡啶初始浓度 102.10 mg·L⁻¹、吸附时间 2.89 h 的最优条件下, 吡啶的去除率最大, 达到 97.92%, 表明加拿大一枝黄花是潜在的制备优异吸附性能生物炭的原料.

关键词 加拿大一枝黄花, 生物炭, 吡啶, 吸附, 响应面优化.

Preparation of biochar from *Solidago canadensis* L. stalk and its pyridine adsorption performance

YANG Haijun¹ DENG Rongrong² YI Yong³ TAN Ju^{3**}

(1. College of Plant Protection, Hunan Agricultural University, Changsha, 410128, China; 2. College of Science, Hunan Agricultural University, Changsha, 410128, China; 3. Changsha Environmental Monitoring Center Station, Changsha, 410001, China)

Abstract Biochar was prepared with *Solidago canadensis* L. of middle and late phase at the temperature of 400—650 °C and its pyridine adsorption capability was investigated. The microstructures of the biochar were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, specific surface area analyzer and X-ray diffraction. The effects of the initial pyridine concentration, reaction time and the dosage on the adsorption properties of biochar were discussed. The adsorption kinetics and isothermal curves were also investigated. Results showed that the oxygen-containing functional groups, aromatization degree, and specific surface area of the biochar increased with the increase of carbonization temperature. The biochar prepared with a sintering temperature of 600 °C

2020年1月27日收稿(Received: January 27, 2020).

* 湖南省自然科学基金(2018JJ5015)和长沙市科学技术局(kq1801021)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province(2018JJ5015) and Changsha Science and Technology Bureau(kq1801021).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 0731-84673886, E-mail: 12374811@qq.com

had a regular structure and the best stability. When the concentration of pyridine was $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the amount of biochar was $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the adsorption performance of biochar produced at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ was the best and after 2 h of reaction, the adsorption equilibrium was reached and the adsorption capacity was $32.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The adsorption of pyridine conformed to a pseudo-first-order kinetic model. The analysis of the adsorption isotherm showed that the Langmuir model can better fit the adsorption process of pyridine by biochar. Biochar adsorption of pyridine was mainly monolayer adsorption. The maximum adsorption capacity of pyridine by biochar prepared at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ was as high as $144.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The response surface optimization results using biochar prepared at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ as the adsorbent showed that under the optimal conditions of $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of biochar, an initial concentration of pyridine of $102.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and an adsorption time of 2.89 h, the pyridine removal rate was the highest, reaching 97.92%. It was indicated that *Solidago canadensis* L. was a potential raw material for preparing biochar with excellent adsorption performance.

Keywords *Solidago canadensis* L., biochar, pyridine, adsorption, response surface optimization.

吡啶 (pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 是一种有毒害的芳香族含氮杂环化合物^[1], 也是一类重要的化工原料和有机合成中间体, 被广泛应用于医药、农药、塑料、染料、合成树脂等领域, 此外还可用作溶剂、实验试剂和消毒剂等^[2-4]. 吡啶结构稳定, 代谢过程不易受到破坏, 生物降解性差, 具有致畸性、致癌性、致突变性, 已列入世界卫生组织发布的致癌物 2B 类清单, 由此使得吡啶成为环境领域中备受关注的一类污染物^[5]. 含吡啶废水毒性大, 如果被排放到水体、土壤中会通过食物链在生物体内富集和积累, 对生态环境和人体健康造成潜在危害. 因此加强对吡啶废水的治理迫在眉睫.

目前针对吡啶废水的治理方法有膜分离法、混凝沉降法、电化学法、微生物降解法和物理吸附法等^[6-9]. 其中, 物理吸附法因处理效果好、操作简单, 在工业有机废水处理中备受青睐. 其原理是利用吸附剂比表面积、特定官能团的吸附作用去除水中污染物, 所以筛选并获得具有良好吸附性能的材料是关键^[10]. 目前研究的材料集中于活性炭、碳纳米管、石墨烯、无定形碳和一些功能性碳材料等. 许多学者对于这些材料进行了深入研究. 但人们发现通过复杂过程合成或制备的这些碳材料, 不仅消耗了能源、其它化学试剂等, 而且成本高, 还有可能产生二次污染, 因而受到很多专家质疑. 因此, 因地制宜地探寻更多的新型、经济型材料是吸附材料发展的必由之路.

生物炭作为一种新型低成本环保吸附材料, 具有比表面积大、孔隙结构丰富、吸附能力强、环境稳定性好等特点, 而被广泛用于去除水体、土壤中的污染物^[11-15]. 生物炭制备原料来源广泛, 应用方法环保高效, 适用于去除多类型的有机污染物, 大量研究表明, 水中有机污染物在介质上的吸附作用包括分配作用和表面吸附作用. 生物炭的制备技术成熟, 但在生物炭制备原料选材方面没有一致的标准, 且有关生物炭吸附有机污染物的吸附机理还有待深入研究. 目前对生物炭吸附杂环芳香性有机化合物的研究较多^[16-18], 基于吡啶本身的性质, 许多制备的生物炭吸附效果差, 从而少见生物炭吸附吡啶的研究报道^[19-21].

加拿大一枝黄花 (*Solidago canadensis* L.) 是一种恶性入侵检疫性杂草, 因其广泛蔓延并难以控制, 被称为生态杀手, 严重威胁我国的农业生产^[22-23]. 如何防控加拿大一枝黄花已成为棘手的难题. 特别是割除后的中晚期加拿大一枝黄花生物量大, 难以环保处置. 但中晚期加拿大一枝黄花的纤维素、半纤维素、木质素含量高, 分别为 45.55%、15.86%、11.27%, 是制备生物炭的优等级原材料^[24].

本研究从解决加拿大一枝黄花的危害着手, 变废为宝, 以中晚期加拿大一枝黄花茎秆为材料, 开展了生物炭的制备、表征, 并将其应用于废水中吡啶污染物的吸附去除, 同时采用响应面法优化其吸附工艺, 为中晚期加拿大一枝黄花的防控及吡啶废水的有效处理提供新思路.

1 材料与amp;方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料与仪器

实验材料与试剂: 加拿大一枝黄花茎秆来源于长沙县黄花镇郭公渡实验基地. 吡啶来源于国家标准物质中心, 纯度>96%; 甲醇均为色谱纯, 购于美国 TEDIA 公司; 超纯水, 由实验室超纯水净化系统制得, 实验中使用的其它试剂均为分析纯.

实验仪器: RIGOL L-3000 高效液相色谱, 北京普瑞分析仪器有限公司; UVmin1240 紫外可见分光光度计, 日本 SHIMADZU; Thermo 超纯水净化系统 (Ultrapure Water System) EASYpure II; SX-5-120 箱式电阻炉, 天津市泰斯特仪器有限公司; QuadrasorbSI 比表面孔隙分析仪, 美国康塔公司; S-3400N 扫描电子显微镜, 日本日立; Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; XRD-6000 射线衍射仪, 日本岛津.

1.2 生物炭制备

以中晚期加拿大一枝黄花(以下简称 SCL)为材料, 去除枝叶, 洗净、烘干、粉碎、过 60 目筛后, 即得到 SCL 茎秆粉末, 将得到的粉末装入坩埚后置于马弗炉内在 100 °C 下保持 1 h, 再以 10 °C·min⁻¹ 的升温速度分别升温至 400、500、600、650 °C 恒温炭化 2 h, 冷却至室温后用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸浸泡 6 h, 最后用蒸馏水清洗至中性, 过滤后烘干即得生物炭. 并根据烧结温度的不同, 分别命名为 SCL-400、SCL-500、SCL-600、SCL-650.

1.3 生物炭表征

利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析生物炭表面官能团, 将溴化钾与生物炭于玛瑙研钵中充分研磨后压片, 在扫描波数范围为 400—4000 cm⁻¹ 的条件下进行测试; 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察生物炭的形貌结构, 将生物炭置于胶板上, 选取一个观测部位, 调节清晰度与放大倍数后进行拍照; 利用比表面孔隙分析仪测定生物炭的比表面积, 将待测试的生物炭于 150 °C 真空下脱气 2 h, 以氮气为吸附质, 在饱和蒸汽压为 1.0360×10⁵ Pa, P/P₀ 取点范围为 0.05—0.35 的条件下进行检测; 用 X 射线衍射仪观察生物炭的晶体结构, 2θ 角测量范围为 10°—80°, 扫描速度为 5°·min⁻¹.

1.4 生物炭吸附吡啶实验

吸附实验在三角瓶中进行, 所有实验重复 3 次, 取平均值. 1000 mg·L⁻¹ 的吡啶储备液由吡啶固体和超纯水配制而成. 实验过程中特定浓度的吡啶溶液用超纯水稀释储备液而成.

生物炭对吡啶的吸附量 Q (mg·g⁻¹) 通过下式计算:

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

式中, C_0 和 C_e 分别表示溶液吸附前后的浓度, mg·L⁻¹; Q 为吸附量, mg·g⁻¹; V 为溶液的体积, mL; m 为吸附剂的质量, mg.

吡啶的吸附率公式如下:

$$E = \frac{C_e - C_0}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

根据实验结果, 采用伪一级和伪二级方程对吸附动力学进行拟合, 拟合方程式如下:

伪一级模型:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

伪二级模型:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (4)$$

式中, Q_e (mg·g⁻¹) 表示吸附剂达到吸附平衡时的最大吸附量; Q_t (mg·g⁻¹) 表示 t (h) 时刻吸附剂的吸附量; k_1 (h⁻¹) 为伪一级动力学的吸附速率常数; k_2 (g·mg⁻¹·h⁻¹) 为伪二级动力学的吸附速率常数.

采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程对吸附热力学进行拟合, 拟合方程如下:

Langmuir 等温线:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Freundlich 等温线:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中, Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 是平衡吸附容量, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 是吸附平衡浓度; Q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 是最大吸附量, K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 是一个 Langmuir 常数, K_F ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 是 Freundlich 常数, $1/n$ (无量纲) 是吸附的强度.

1.4.1 吸附时间对吸附的影响

取初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吡啶溶液 50 mL 于若干三角锥形瓶中, 分别加入 0.1 g 生物炭, 置于恒温振荡器 ($180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $28 \text{ }^\circ\text{C}$) 中, 振荡不同时间 (0.5 、 1 、 2 、 4 、 6 、 9 h) 后, 过滤, 滤液采用高效液相色谱测定吡啶浓度.

1.4.2 吡啶初始浓度的影响

取初始浓度分别为 10 、 50 、 100 、 150 、 200 、 250 、 300 、 350 、 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吡啶溶液 50 mL 于若干三角锥形瓶中, 分别加入 0.1 g 生物炭, 置于恒温振荡器 ($180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $28 \text{ }^\circ\text{C}$) 中, 吸附反应 2 h , 过滤, 滤液采用高效液相色谱测定吡啶浓度.

1.4.3 生物炭投加量的影响

取初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吡啶溶液 50 mL 于若干三角锥形瓶中, 添加生物炭, 使其投加量分别为 0.5 、 1 、 2 、 4 、 6 、 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 置于恒温振荡器 ($180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $28 \text{ }^\circ\text{C}$) 中, 吸附 2 h 后, 过滤, 滤液采用高效液相色谱测定吡啶浓度.

1.5 响应面优化实验设计

以单因素实验结果进行 Box-Behnken 设计, 利用 JMP 软件对实验数据进行分析, 并求得最优值.

1.6 吡啶测定方法

采用高效液相色谱法检测吡啶浓度. HPLC 检测条件: Agilent1260 高效液相色谱仪, SB-C18 反相色谱柱, 流动相为甲醇: 水=7:3, 检测波长 254 nm , 流速 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 $10 \mu\text{L}$.

2 结果与讨论 (Results and discussions)

2.1 生物炭的结构表征

2.1.1 红外衍射 (FTIR)

不同炭化温度下制备的生物炭 FTIR 图谱见图 1. 由图 1 可见, 炭化温度不同, 所制生物炭的红外光谱吸收峰存在明显的差异.

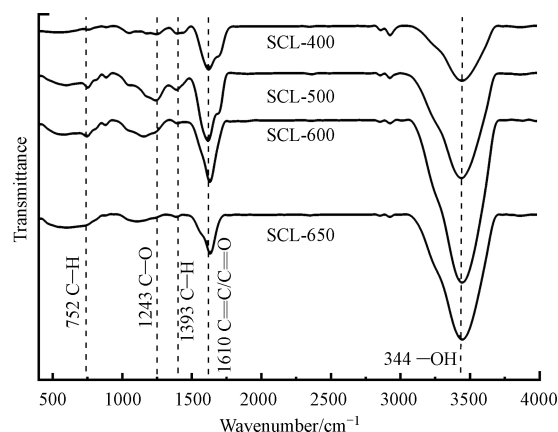


图 1 不同炭化温度下制备的生物炭 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of biochar from *Solidago canadensis* L.

400 °C 热解的生物炭位于 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰为醇类和酚类中的—OH 伸缩振动引起, 1600 cm^{-1} 附近的吸收峰则由羧基的 C=O 和芳环的 C=C 伸缩振动引起, 1400 cm^{-1} 附近的吸收峰为碳水化合物中的甲基/烷烃/醛类的 C—H 伸缩振动, 1250 cm^{-1} 附近的吸收峰为纤维素类脂肪族 C—O—C 官能团的伸缩振动峰^[25-26]. 碳水化合物和/或纤维素的存在表明生物质尚未分解完全. 当炭化温度升高至 500 °C 时, 醇类和酚类中的 O—H 峰, 以及羧基和芳环的 C=O/C=C 峰显著增大, 表明形成了大量的含氧官能团; 当炭化温度为 600 °C 和 650 °C 时, O—H 和 C=O/C=C 峰不断增强, 1400 cm^{-1} 的 C—H 和 1250 cm^{-1} C—O—C 不断减弱, 且 752 cm^{-1} 处的芳香族 C—H 谱带增强. 芳香体系的存在可增强生物炭的给电子能力, 继而增强其对有机污染物的吸附作用.

2.1.2 电镜扫描(SEM)

不同炭化温度下制备的生物炭 SEM 结果见图 2. 由图 2 可见, 炭化后所制生物炭内部具有丰富的孔隙结构, 且炭化温度不同, 其微观结构存在明显的差异. 在 400 °C 和 500 °C 下制备的生物炭内部有许多杂乱无章的碎片. 原因可能是炭化温度较低, 生物质尚未炭化完全, 从而残留大量的灰分所致. 这可由图 1 观察到大量碳水化合物和/或纤维素的吸收峰的结果得以证实. 当温度升高至 600 °C 时, 所得生物炭的形貌较为规则, 表面有清晰的孔隙结构, 表明生物质已经分解完全; 随着温度继续升高至 650 °C, 生物炭的微观结构被破坏, 出现少量的碎片. 由此可见, 生物质的最佳热解温度为 600 °C.

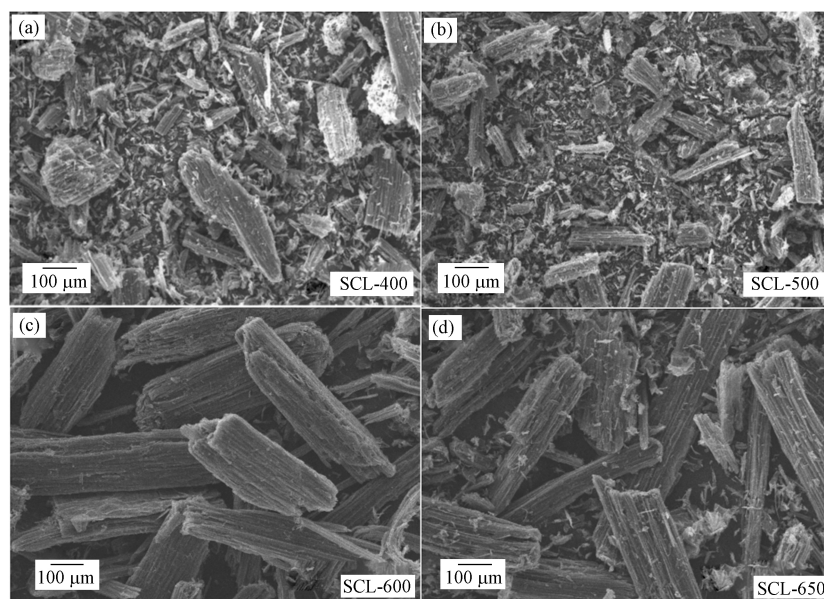


图 2 不同炭化温度下制备的生物炭 SEM 图

Fig.2 Scanning electron microscope of biochar from the stalk of *Solidago canadensis* L.

2.1.3 比表面积(BET)

利用 N_2 作为吸附气体测定不同炭化温度下制备的生物炭微孔结构. 从表 1 可知, 加拿大一枝黄花茎秆生物炭微孔体积与 BET 比表面积均随热解温度的升高而增加. 这可能是随着热解温度的升高, 生物质中的灰分逐渐分解气化, 微孔体积显著增加, 尤其在 400—500 °C 热解过程中, 生物炭的 BET 比表面积从 0.80 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 126.51 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 这是因为较高的温度为生物质中挥发性组分的分解释放提供更多的能量, 挥发性物质损失更大, 反应更加彻底, 导致微孔数量增加, 比表面积增大^[20-21].

表 1 不同炭化温度下制备的生物炭微孔结构

Table 1 Microporous structure of biochar from the stalk of *Solidago canadensis* L.

样品 Sample	BET比表面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) BET Surface Area	微孔体积($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) Micropore volume	平均孔径/nm Average pore size
SCL-400	0.80	0.001171	19.63
SCL-500	126.51	0.002078	18.83
SCL-600	356.27	0.116705	19.55
SCL-650	382.10	0.122996	19.56

2.1.4 X 射线衍射(XRD)

不同炭化温度下制备的生物炭 XRD 图谱见图 3。由图可知, 在 400 °C、500 °C、600 °C 与 650 °C 下制备的生物炭均在 17°左右有明显的纤维素(101)晶面衍射峰, 在 22°和 44°附近出现的宽峰为碳的(002)和(100)衍射峰, 表明形成的生物炭为无定型结构^[27]。当炭化温度从 400 °C 升至 600 °C 过程中, 生物炭中(002)和(100)晶面衍射峰峰位逐渐向高角度移动, 峰强度增强。表明炭化温度升高会使生物炭的石墨层间距收缩, 结晶度增加, 稳定性增强。结合 FTIR 和 SEM 结果推断, 可能是因为炭化温度越高, 生物质裂解越完全, 结晶度越高所致。

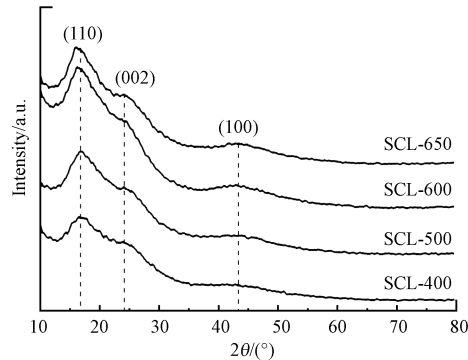


图 3 不同炭化温度下制备的生物炭 XRD 图谱

Fig.3 XRD map of biochar from the stalk of *Solidago canadensis* L.

2.2 吸附实验结果

2.2.1 吸附时间的影响

为了进一步探讨生物炭对吡啶的吸附机理, 实验研究了吸附时间对生物炭吸附性能的影响, 并采用伪一级和伪二级动力学模型对其吸附过程进行拟合, 结果见图 4 和表 2 所示。由图 4 可知, 当吡啶初始浓度为 100 mg·L⁻¹、生物炭用量 2 g·L⁻¹, SCL-400、SCL-500、SCL-600 和 SCL-650 等 4 种材料在反应 2 h 后达到吸附平衡。平衡时刻 SCL-600 的吸附量最高, 为 32.9 mg·g⁻¹; 而 SCL-400 的吸附量最低, 仅为 20.5 mg·g⁻¹。这主要与生物炭对水中吡啶污染物的吸附机制有关。生物炭对芳香性有机污染物的吸附机制主要为分子尺寸效应引起的孔隙填充作用, 吸附过程中存在 π - π 作用, 氢键作用及疏水作用。从上述的 FTIR、XRD 和 BET 结果可知, 随着烧结温度的升高, 生物炭的表面含氧官能团越丰富, 芳香化程度和比表面积越大。含氧官能团的存在可增强生物炭的亲水性, 有利于其与吡啶污染物的接触; 芳香化程度越高, 其与吡啶污染物的 π - π 作用越大; 比表面积越大, 接触效果越好^[28-30]。另外, 从 SEM 图可见, 热解温度 600 °C 下制备的生物炭结构规则, 稳定性最佳, 有利于其与目标污染物形成稳定吸附。因此, 随着烧结温度的升高, 所制生物炭对吡啶的吸附量存在先增大后减小的趋势, 当烧结温度为 600 °C 所制生物炭的吸附量最大。

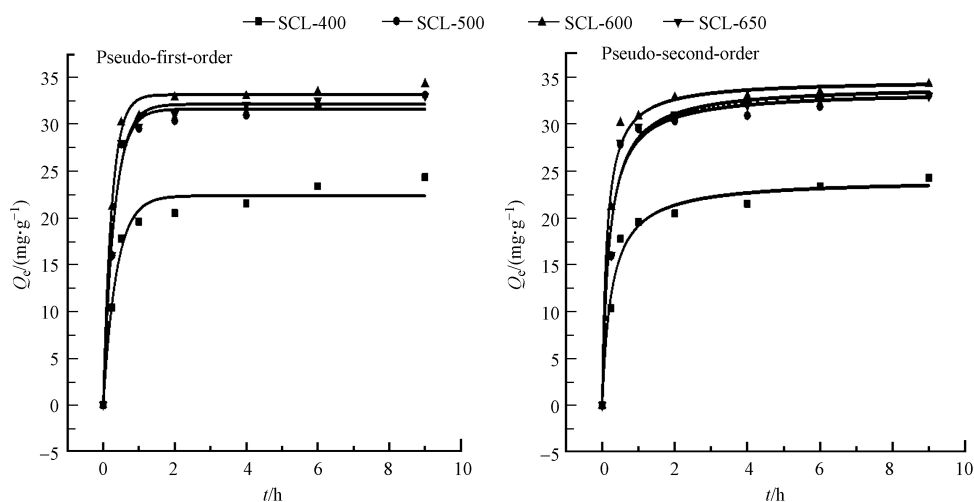


图 4 吸附时间对生物炭吸附吡啶的影响

Fig.4 Effect of reaction time on pyridine adsorption by biochar from *Solidago canadensis* L.

表 2 吸附动力学模型参数

Table 2 Pyridine adsorption Kinetic parameters of biochar from the stalk of *Solidago canadensis* L.

样品 Sample	伪一级动力学模型Pseudo-first-order			伪二级动力学模型Pseudo-second-order		
	K_1/h^{-1}	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
SCL-400	2.68	22.33	0.974	0.16	24.15	0.978
SCL-500	3.29	31.60	0.985	0.16	33.58	0.967
SCL-600	4.23	33.13	0.994	0.23	34.73	0.987
SCL-650	3.20	32.11	0.988	0.15	34.15	0.970

由表 2 的吸附动力学参数可见, 4 种生物炭的伪一级吸附动力学方程回归系数(R^2)均较高, 分别为 0.974、0.985、0.994 和 0.988, 尤其是后 3 种生物炭的伪一级动力学方程的 R^2 值均大于伪二级动力学方程的 R^2 值, 说明伪一级动力学方程能更好地反映生物炭对吡啶的吸附动力学机制. 伪一级动力学的吸附过程受扩散控制, 为物理吸附; 而伪二级动力学的吸附过程受结合力控制, 属于化学吸附. 说明吡啶在 4 种生物炭上的吸附机理主要是物理吸附.

2.2.2 初始浓度的影响

吡啶初始浓度对生物炭吸附性能的影响如图 5 所示. 由图 5 可知, 当吸附时间为 2 h, 生物炭投加量 $2 g \cdot L^{-1}$ 时, 不同炭化温度下所制生物炭的吸附量均随吡啶初始浓度的升高而呈现上升的趋势, 当吡啶初始浓度低于 $200 mg \cdot L^{-1}$ 时, 随着浓度的增大, 其吸附量迅速上升; 但是当浓度继续增大时, 生物炭吸附量的增大趋势变缓. 并且, 在浓度较低时, SCL-500、SCL-600 和 SCL-650 等 3 种材料表现出相似的吸附性能; 当浓度较大($\geq 100 mg \cdot L^{-1}$)时, SCL-600 表现出了优于 SCL-500 和 SCL-650 的吸附性能. 特别是当吡啶浓度为 $400 mg \cdot L^{-1}$ 时, SCL-600 的吸附容量达 $77.3 mg \cdot g^{-1}$, 表现出极高的去除能力. 这说明以中晚期的加拿大一枝黄花茎秆为原料, 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的炭化温度下制备成生物炭对水体中的吡啶污染物有高效的去除作用.

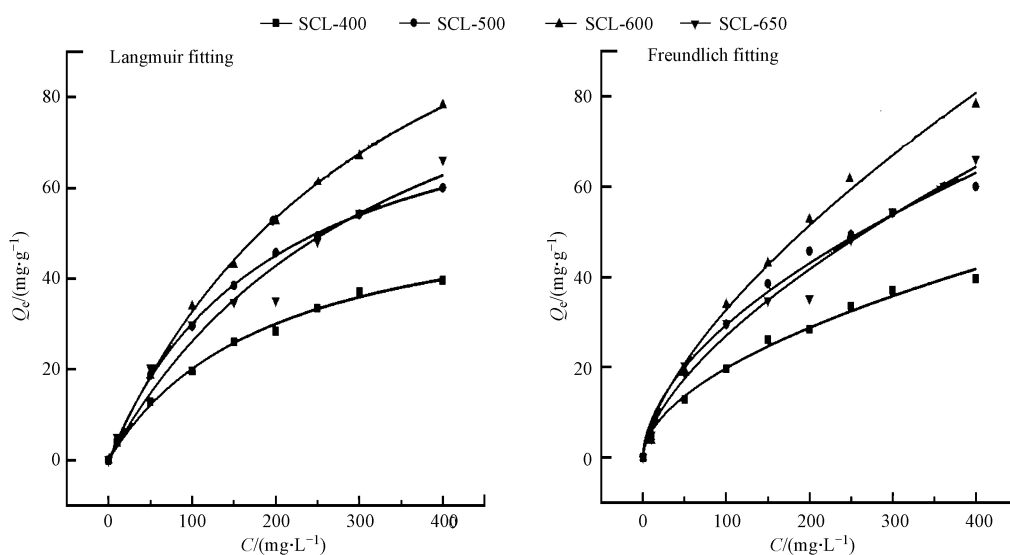


图 5 初始浓度对生物炭吸附吡啶的影响

Fig.5 Effect of initial concentrations on pyridine adsorption by biochar from the stalk of *Solidago Canadensis* L.

根据实验结果进行 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合, 相关参数如表 3 所示. 由表 3 可知, Langmuir 和 Freundlich 模型拟合线的 R^2 都大于 0.9, 两种吸附等温方程都能很好的拟合实验数据, 说明吡啶在生物炭上的吸附过程受到多种吸附机制的作用. 然而 Langmuir 吸附模型的 R^2 值大于 Freundlich 模型中的 R^2 值, 说明 Langmuir 吸附模型可以更好地描述本吸附过程. Freundlich 吸附等温模型描述的是多分子层吸附, Freundlich 模型中包含 K_F 和 n 两个经验常数, 其中 n 值与吸附反应的难易程度有关, 当 $1/n$ 的值小于 0.5 时可判断该吸附过程较为容易, 本实验中 Freundlich 模型中的 $1/n$ 值在 0.5 附近, 说明

该吸附过程较为容易, Langmuir 吸附等温模型描述的是单分子层吸附, 用 Langmuir 吸附模型进行拟合, 结果显示炭化温度升高, 吸附量受生物炭表面吸附位点的影响, 生物炭表面吸附位点增多, 生物炭对吡啶的吸附量增加, SCL-600 对吡啶的最大吸附量为 $144.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

表 3 吸附等温曲线模型参数

Table 3 Pyridine isothermal adsorption curve of biochar from the stalk of *Solidago canadensis* L.

样品 Sample	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
SCL-400	59.14	0.005	0.996	1.852	1.644	0.990
SCL-500	89.56	0.005	0.999	1.811	2.307	0.988
SCL-600	144.44	0.003	0.999	1.535	1.629	0.995
SCL-650	117.62	0.003	0.965	1.594	1.499	0.981

2.2.3 生物炭投加量的影响

生物炭投加量对吡啶吸附去除的影响如图 6 所示. 由图 6 可见, 当吡啶浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 2 h 时, 随着碳用量的增加, 4 种生物炭均表现出吸附性能减小的趋势. 这是因为各种碳用量下反应体系中吡啶的初始浓度(C_0)是固定的, 从 1.4 节的计算方程式(1)可以看出, 这种减小的趋势属于正常现象. 在生物炭投加量较低($0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)时, SCL-400、SCL-500、SCL-600 和 SCL-650 等 4 种材料均表现出优异的吸附性能, 其中 SCL-600 的吸附容量高达 $72.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明加拿大一枝黄花是制备高效吡啶吸附剂的材料.

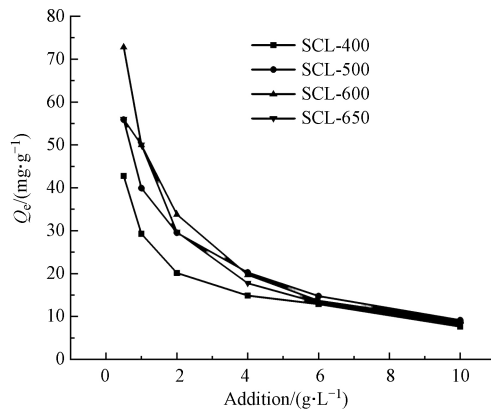


图 6 加拿大一枝黄花茎秆生物炭投加量对吡啶的吸附影响

Fig.6 Effect of biochar addition on pyridine adsorption by *Solidago canadensis* L. based biochar

2.3 响应面优化结果

由生物炭的表征及单因素实验结果可知, SCL-600 对吡啶的吸附效果最佳, 故采用其进行响应面优化实验, 根据单因素实验确定 3 个显著因子的最适范围后, 以生物炭投加量 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始浓度 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 3 h 为中心点进行响应面实验设计, 各因素水平见表 4.

由表 5 可知, 3 个显著因子对响应值的影响排序为: 初始浓度 (A)>生物炭投加量 (B)>吸附时间 (C). 其中, A、B 对 Y(吸附率)的影响差异极显著, A、B 对 Y 的影响高度显著, 而 C、AC、BC、A²、B² 和 C² 对 Y 的影响不显著. 以吡啶吸附率为响应值, 设计 3 因素 3 水平的 Box-Behnken 实验, 实验结果见表 6.

运用 JMP 软件对 15 组实验结果进行模型拟合, 得吸附率实际值与预测值的拟合模型, $R^2=0.974$, 说明方程的拟合度较好, 可以用该方程进行实验结果预测. 通过因子刻画器的最大意愿值预测模型可知生物炭投加量、初始浓度、吸附时间的最佳组合(见图 7). 由图 7 可知, 生物炭投加量 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吡啶初始浓度 $102.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 2.89 h, 此时生物炭 SCL-600 对吡啶的吸附率达到最大值 97.92%, 表现出优异的吸附性能.

表 4 Box-Behnken 设计因子及水平

Table 4 Box-Behnken design factors and levels

编号 Number	因子 Factor	水平Level		
		-1	0	1
A	初始浓度/(mg·L ⁻¹)	50	100	150
B	生物炭投加量/(g·L ⁻¹)	4	5	6
C	吸附时间/h	2	3	4

表 5 Box-Behnken 试验回归分析结果

Table 5 The results of Box-Behnken regression analysis

项目 Item	估计值 Estimate	标准误差 Standard error	t比 t ratio	概率> t Probability> t	显著性 Significant
截距	96.047	0.604	158.890	<0.0001*	极显著
初始浓度	1.840	0.370	4.970	0.0042*	极显著
吸附时间	-0.285	0.370	-0.770	0.4761	不显著
投加量	-1.713	0.370	-4.630	0.0057*	极显著
初始浓度*吸附时间	0.265	0.524	0.510	0.6342	不显著
初始浓度*投加量	1.730	0.524	3.300	0.0214*	高度显著
吸附时间*投加量	-0.220	0.524	-0.420	0.6918	不显著
初始浓度*初始浓度	-0.968	0.545	-1.780	0.1357	不显著
吸附时间*吸附时间	-0.243	0.545	-0.450	0.6739	不显著
投加量*投加量	0.162	0.545	0.300	0.7786	不显著

表 6 Box-Behnken 实验设计及结果

Table 6 Box-Behnken experimental design and results

实验序号 Number	吡啶浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration of pyridine	生物炭投加量/(g·L ⁻¹) Biochar mass	吸附时间/h Adsorption time	吸附率/% Adsorption rate
1	150	6	3	96.12
2	150	5	2	97.14
3	150	4	3	97.54
4	100	6	4	94.67
5	50	5	2	93.49
6	100	6	2	95.29
7	50	4	3	97.82
8	100	5	3	95.87
9	50	5	4	92.00
10	150	5	4	96.71
11	100	5	3	95.69
12	100	4	2	96.82
13	100	4	4	97.08
14	100	5	3	96.58
15	50	6	3	89.48

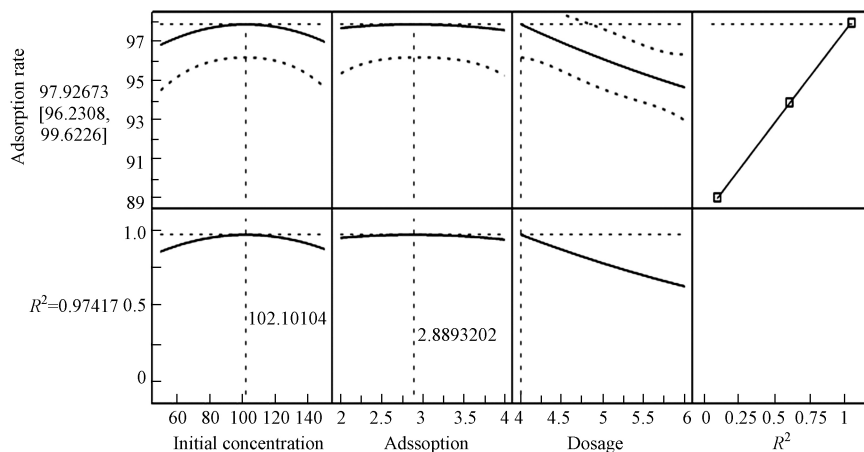


图 7 吸附率最大意愿预测图

Fig.7 Maximum willingness prediction chart of adsorption rate

3 结论 (Conclusions)

以中晚期加拿大一枝黄花茎秆为原料, 在 400 °C、500 °C、600 °C 和 650 °C 烧结制备生物炭. 随着烧结温度的升高, 含氧官能团、芳香化程度和比表面积逐渐增大, 且 600 °C 下制得的生物炭材料结构规则, 稳定性最高, 制得的生物炭材料对吡啶有良好的吸附性能. 当吡啶初始浓度 100 mg·L⁻¹、生物炭用量 2 g·L⁻¹, 600 °C 制备的生物炭对吡啶的性能最佳, 反应 2 h 后达到吸附平衡, 吸附容量 32.9 mg·g⁻¹. 吸附动力学符合伪一级动力学模型, 为物理吸附, 受扩散控制. 吸附等温线表示 Langmuir 模型能更好地拟合生物炭对吡啶的吸附过程, 600 °C 制备的生物炭对吡啶的最大吸附量为 144.44 mg·g⁻¹. 实验结果表明, 中晚期加拿大一枝黄花茎秆是优异的生物质原料, 可通过热解制成生物炭吸附去除水体中的吡啶污染物.

参考文献 (References)

- [1] XUE L L, LIU J X, LI M D, et al. Enhanced treatment of coking wastewater containing phenol, pyridine, and quinoline by integration of an E-Fenton process into biological treatment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 9765-9775.
- [2] 卓猛, 何成达, 刘伟慧. 利用反硝化法净化难降解吡啶废气 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(12): 6345-6350.
ZHUO M, HE C D, LIU W H. Purification of refractory pyridine waste gas by anoxic denitrification [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(12): 6345-6350 (in Chinese).
- [3] 晋婷婷, 任嘉红, 张晖, 等. 一株吡啶高效降解菌的鉴定及其降解特性 [J]. *生态环境学报*, 2016, 25(7): 1217-1224.
JIN T T, REN J H, ZHANG H, et al. Identification and characterization of A pyridine degrading bacterium [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(7): 1217-1224 (in Chinese).
- [4] YI X, ZHONG J. Biodegradation of pyridine and quinoline by two pseudomonas strains [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2011, 51(8): 1087-1097.
- [5] 米伟. 低温放电条件下由苯直接生成吡啶和苯酚的研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2019.
MI W. Direct Synthesis of pyridine and phenol from benzene under low temperature discharge [D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2019 (in Chinese).
- [6] 陈佩, 颜家保, 余永登. 一株吡啶降解菌的筛选及其降解性能 [J]. *化工环保*, 2015, 35(6): 566-570.
CHEN P, YAN J B, YU Y D. Screening of a Pyridine-degrading strain and its biodegradation capability [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015, 35(6): 566-570 (in Chinese).
- [7] QUAN J Z, LI Y C, SUN Q L, et al. Cometabolism degradation of pyridine with glucose in sequencing batch biofilm reactor (SBBR) [J]. *Nature Environment & Pollution Technology*, 2017, 16(2): 479-484.
- [8] 孙磊, 宋彤彤, 王佳硕, 等. 可降解吡啶的全食副球菌 B21-3 的筛选鉴定及降解特性 [J]. *微生物学通报*, 2019, 46(3): 461-467.
SUN L, SONG T T, WANG J S, et al. Screening, identification and characterization of a pyridine degrading bacterium *Paracoccus pantotrophus* B21-3 [J]. *Microbiology China*, 2019, 46(3): 461-467 (in Chinese).
- [9] 胡正夏. 含吡啶废水的强化电化学处理及其降解机理研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2018.
HU Z X. Electrochemical enhancement and degradation mechanism of pyridine contaminated wastewater [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018 (in Chinese).
- [10] 李婷, 刘曙, 蔡婧, 等. 双吡啶基功能化 Cr(III) 印迹介孔二氧化硅材料的制备及其吸附性能研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(11): 1836-1844.
LI T, LIU S, CAI J, et al. Preparation and adsorption properties of bipyridyl functionalized chromium(III) imprinted mesoporous silica material [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(11): 1836-1844 (in Chinese).

- [11] 王菲, 孙红文. 生物炭对极性与非极性有机污染物的吸附机理 [J]. *环境化学*, 2016, 35(6): 1134-1141.
WANG F, SUN H W. Sorption mechanisms of polar and apolar organic contaminants onto biochars [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6): 1134-1141 (in Chinese).
- [12] ELAIGWU S E, ROCHER V, KYRIAKOU G, et al. Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of prosopis africana shell [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 3467-3473.
- [13] HU X, DING Z, ZIMMERMAN A R, et al. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis [J]. *Water Research*, 2015, 68(10): 206-216.
- [14] ALTMANN J, REHFELD D, TRÄDER K, et al. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal [J]. *Water Research*, 2016, 92: 131-139.
- [15] HAN Y T, CAO X, OUYANG X, et al. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size [J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 336-341.
- [16] 秦振林, 张燕, 邱德跃, 等. 改性活性炭吸附处理农药嘧啶杂环废水的研究 [J]. *精细化工中间体*, 2017, 47(3): 35-38.
QIN Z L, ZHANG Y, QIU D Y, et al. Research on the treatment of pesticide wastewater containing heterocyclic compounds using modified activated carbon [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2017, 47(3): 35-38 (in Chinese).
- [17] 雷粮林, 邱德跃, 张燕, 等. 木质素/膨润土吸附处理甲基嘧啶磷废水的研究 [J]. *精细化工中间体*, 2012, 21(1): 67-69.
LIE L L, QIU D Y, ZHANG Y, et al. Research on adsorption treatment of wastewater of pirimiphos-methyl by lignin/bentonite [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2012, 21(1): 67-69 (in Chinese).
- [18] 张佳, 李伟英, 孙秀丽, 等. 粉末活性炭-超滤膜组合工艺去除水中磺胺二甲嘧啶的研究 [J]. *水处理技术*, 2012, 15(2): 59-64.
ZHANG J, LI W Y, SUN X L, et al. Research on removal of sulfamethazine by powdered activated carbon-ultrafiltration process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 15(2): 59-64 (in Chinese).
- [19] 徐生盼, 陈庆军, 梁晓怪. 三种活性炭对吡啶和吡啶的吸附性能 [J]. *水处理技术*, 2009, 35(9): 19-21, 25.
XU S P, CHEN Q J. Study on crystal morphology and recovery method of struvite [J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(9): 19-21, 25 (in Chinese).
- [20] 徐汉江. 芒果树皮生物炭的制备及其对吡啶和喹啉的吸附性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
XU H J. Preparation of mango bark biochar and its adsorption properties for pyridine and quinoline [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [21] 俞蓉, 刘江江, 陈吕军, 等. 苯酚和吡啶在竹质活性炭上的吸附研究 [J]. *安全与环境学报*, 2007, 7(5): 8-11.
YU R, LIU J J, CHEN L J, et al. Adsorption features of phenol and pyridine on the activated bamboo charcoal [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(5): 8-11 (in Chinese).
- [22] 金红玉, 张影, 王雅玲, 等. 加拿大一枝黄花防除化学药剂的筛选及其应用效能 [J]. *植物保护*, 2018, 44(4): 194-201.
JING H Y, ZHANG Y, WANG Y L, et al. Screening of herbicides against *Solidago canadensis* L and its control effects on the weed [J]. *Plant Protection*, 2018, 44(4): 194-201 (in Chinese).
- [23] 古春风, 叶小齐, 吴明, 等. 草甘膦对入侵植物加拿大一枝黄花和伴生植物白茅光合特性的影响 [J]. *生态学报*, 2018, 38(8): 2743-2753.
GU C F, YE X Q, WU M, et al. Effects of glyphosate on photosynthetic characteristics of an invasive plant *Solidago canadensis* and an indigenous plant *Imperata cylindrica* [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2018, 38(8): 2743-2753 (in Chinese).
- [24] 常晨, 程继亮, 强胜, 等. 加拿大一枝黄花茎秆木质素含量和木质素化程度的测定方法 [J]. *植物生理学报*, 2018, 54(5): 917-924.
CHANG C, CHENG J L, QIANG S, et al. Methods for determination of stem lignin content and lignification of *Solidago canadensis* [J]. *Plant Physiology Journal*, 2018, 54(5): 917-924 (in Chinese).
- [25] 罗来盛, 孙利红, 余阳, 等. 微波活化法制备加拿大一枝黄花活性炭及其性能表征 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(5): 1161-1165.
LUO L S, SUN L H, YU Y, et al. Preparation and characterization of activated carbon from *Solidago canadensis* by means of microwave irradiation activation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(5): 1161-1165 (in Chinese).
- [26] 梁恒, 索全义, 侯建伟, 等. 不同炭化温度下玉米秸秆和沙蒿生物炭的结构特征及化学特性 [J]. *土壤*, 2015, 47(5): 886-891.
LIANG H, SUO Q Y, HOU J W, et al. The Structure characteristics and chemical properties of maize straw biochar and artemisia ordosica biochar prepared at different carbonization temperatures [J]. *Soils*, 2015, 47(5): 886-891 (in Chinese).
- [27] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的XRD光谱分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 3355-3359.
ZHENG Q F, WANG Z M, CHEN B G, et al. Analysis of XRD spectral structure and carbonization of the biochar preparation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10): 3355-3359 (in Chinese).
- [28] 姜媛. 不同生物质制备的高温生物炭对水中芳香性有机污染物的吸附机制及规律 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
JIANG Y. Adsorption mechanisms of aromatic compounds on biochars produced from various biomass at 700 °C [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017 (in Chinese).
- [29] 徐汉江. 芒果树皮生物炭的制备及其对吡啶和喹啉的吸附性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 5-6.
XU H J. Preparation of mango bark biochar and its adsorption properties for pyridine and quinoline [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 5-6 (in Chinese).
- [30] 林珈羽, 童仕唐. 生物炭的制备及其性能研究 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(12): 54-58.
LIN J Y, TONG S T. Preparation and properties of biochar [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(12): 54-58 (in Chinese).