

# 胡椒梗生物炭 PB-200 对亚甲基蓝的吸附特性及机理

刘建卓<sup>1</sup>, 张桢炎<sup>2</sup>, 李麟洲<sup>1</sup>, 冯建成<sup>1</sup>, 黎吉辉<sup>1</sup>, 张容鸽<sup>3</sup>

(1. 海南大学理学院, 海南海口 570228) (2. 海南海垦胡椒产业股份有限公司, 海南海口 571126)  
(3. 海南省农业科学院农产品加工设计研究所, 海南省热带果蔬冷链研究重点实验室, 海南海口 571100)

**摘要:** 以胡椒梗为原料, 在 200 °C 氮气条件下热解, 制备胡椒梗生物炭 PB-200。在不同 pH、吸附时间、温度和初始浓度的条件下对亚甲基蓝 (MB) 进行批量吸附实验; 用扫描电镜 (SEM), 利用表面积和孔隙度分析仪、粒度分析仪、Zeta 电位分析仪、傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、元素分析仪等对其进行表征, 探究其吸附机理。实验结果表明, PB-200 在 pH=3~11 间均有较好的吸附性能 (72.34~144.91 mg/g) 且吸附量随着 pH 的升高而增加; 吸附过程符合准二级动力学模型 ( $R^2 \geq 0.99$ ); 等温吸附模型拟合发现, Langmuir 模型能很好地描述 PB-200 对 MB 的吸附行为 ( $R^2 \geq 0.99$ ); 在 pH=7, 25 °C 条件下, 初始 MB 的质量浓度为 100 mg/L, 将 20 mg PB-200 投入 40 mL MB 溶液时, 吸附量可达到 115.08 mg/g。表征结果表明, PB-200 与胡椒梗相比, 平均粒径和孔径分别从 334.58  $\mu\text{m}$  和 20.30 nm 减小到 233.81  $\mu\text{m}$  和 16.95 nm, 比表面积从 0.70  $\text{m}^2/\text{g}$  增加到 0.96  $\text{m}^2/\text{g}$ ; PB-200 的氧元素含量达到 39.59%, 具有大量的含氧官能团和丰富的孔道结构; PB-200 的理化性质较胡椒梗有明显的提升, 其吸附以化学吸附为主, 是单层吸附和静电吸附。PB-200 是一种去除废水中 MB 的高效吸附剂。

**关键词:** 胡椒梗; 生物炭; 吸附; 表征; 亚甲基蓝

文章编号: 1673-9078(2021)07-213-220

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.1160

## Characteristic and Mechanism of Methylene Blue Adsorption by Pepper Stem Biochar

LIU Jian-zhuo<sup>1</sup>, ZHANG Zhen-yan<sup>2</sup>, LI Lin-zhou<sup>1</sup>, FENG Jian-cheng<sup>1</sup>, LI Ji-hui<sup>1</sup>, ZHANG Rong-hu<sup>3</sup>

(1. School of Science, Hainan University, Haikou 570228, China) (2. Hainan State Farm Pepper Industry Co. Ltd., Haikou 571126, China) (3. Institute of Processing & Design of Agroproducts, Hainan Tropical Fruit and Vegetable Cold-chain Keylaboratory, Hainan Academy of Agricultural Science, Haikou 571100, China)

**Abstract:** In this study, pepper stem, one of wastes from preliminary processing of pepper, was used as raw material to produce pepper stem biochar (PB-200) by pyrolysis in a nitrogen atmosphere under 200 °C. Adsorption characteristics of PB-200 on methylene blue (MB) was researched by batch adsorption experiment under different pH, adsorption time, temperature and initial concentration conditions; and it was characterized by scanning electron microscopy (SEM), surface area and porosity analyzer, particle size analyzer, zeta potential analyzer, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometer, elemental analyzer, etc to investigate the mechanism of the biochar adsorption. The results showed that PB-200 resulted in good adsorption performance at pH=3~11, and as the pH increased from 3 to 11, the adsorption of PB-200 increased from 72.34 to 144.91 mg/g. The kinetic studies showed that the experimental data was fitted by the pseudo second-order model well ( $R^2 \geq 0.99$ ); and the isothermal adsorption process of MB can be better described by the Langmuir adsorption isotherms model than the Freundlich model ( $R^2 \geq 0.99$ ). The adsorption capacity of MB was up to 115.08 mg/g under the condition of an initial MB concentration of 100 mg/L when the biochar (20 mg) was mixed with MB solution (40 mL, pH 7.0) for 24 h at 25 °C. It can be seen that PB-200 is an efficient

引文格式:

刘建卓,张桢炎,李麟洲,等.胡椒梗生物炭 PB-200 对亚甲基蓝的吸附特性及机理[J].现代食品科技,2021,37(7):213-220

LIU Jian-zhuo, ZHANG Zhen-yan, LI Lin-zhou, et al. Characteristic and mechanism of methylene blue adsorption by pepper stem biochar [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 213-220

收稿日期: 2020-12-14

基金项目: 海南省重大科技计划项目 (zdkj201814); 海南省普通高等学校研究生创新科研课题 (Hys2019-108)

作者简介: 刘建卓 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 生物化工

通讯作者: 冯建成 (1972-), 男, 教授, 研究方向: 生物化学; 共同通讯作者: 张容鸽 (1970-), 女, 研究员, 研究方向: 农产品加工与贮藏

adsorbent for removing MB in wastewater. Compared with pepper stems, the average particle size and pore size of PB-200 were reduced from 334.58  $\mu\text{m}$  and 20.30 nm to 233.81  $\mu\text{m}$  and 16.95 nm, respectively, and the specific surface area was increased from 0.70  $\text{m}^2/\text{g}$  to 0.96  $\text{m}^2/\text{g}$ ; rich pore structure and oxygen-containing functional groups were demonstrated by the SEM, FT-IR and elemental analysis. The physical properties of PB-200 were significantly improved compared with Pepper stem; the adsorption of MB was chemisorption (electrostatic adsorption and monolayer adsorption). PB-200 is an efficient adsorbent for removing methylene blue.

**Key words:** pepper stem; biochar; adsorption; characterization; methylene blue

胡椒 (*Piper nigrum* L.) 是胡椒科 (*Piperaceae*) 胡椒属 (*Piper*) 多年生常绿藤本植物, 原产于印度, 又名黑川、百川、古月等, 是世界上重要的热带香辛作料, 是人们喜爱的调味品<sup>[1]</sup>。中国胡椒主要分布在海南、云南、广东、广西和福建等省(区), 种植面积达 3 万  $\text{hm}^2$ , 年产量约 3.6 万 t, 位居世界第五, 其中海南是胡椒主产区, 种植面积和产量均占全国 90% 以上<sup>[2]</sup>。胡椒的初加工产品主要包括黑胡椒、白胡椒、青胡椒 3 种, 海南 98% 以上的胡椒沿用传统方法加工成白胡椒<sup>[3]</sup>。白胡椒加工方法主要有浸渍法、机械法、酶法和发酵法<sup>[4]</sup>。无论采用哪种方法, 在胡椒的生长、采摘、生产及加工过程中都会产生大量的胡椒蔓、胡椒叶、胡椒皮、胡椒梗等废弃物。

目前, 对胡椒废弃物的研究大都集中在对其化学成分的分析 and 活性物质的提取等方面。赵方方等对废弃胡椒蔓和叶的化学成分进行了分析, 并分别对其提取物进行 3 种农业病原真菌的抑菌活性研究<sup>[5]</sup>, 葛畅等对胡椒鲜果果皮中糖类、有机酸、皂苷等进行了定性分析<sup>[6]</sup>。而对胡椒废弃物资源化利用方面的研究稀少, 没有得到合理的利用。这些废弃物胡椒加工过程中往往被直接丢弃, 对环境也存在潜在污染。因此, 胡椒废弃物的高效资源化利用有助于促进产业的健康发展。目前未见以胡椒梗为原料制备生物炭用于吸附污染物报道。

生物炭是生物质在缺氧或无氧条件下裂解成的一种富碳物质, 具有表面官能团丰富、碳含量高以及孔隙结构多等特性, 可作为代替活性炭用于吸附有机污染物的新型吸附剂<sup>[7]</sup>。生物炭通常通过热解或炭化过程从不同种类的农业废弃物生物质中获取, 例如粪便, 农业残留物和食品废弃物等<sup>[8]</sup>。当前, 以生物炭为吸附剂的吸附研究在国内外得到广泛的关注。Ebenezer C 等<sup>[9]</sup>用香茅根部制备磁性生物炭并用作吸附 Pb (II) 和 Cr (VI); 陈乔等<sup>[10]</sup>以秸秆和猪粪为原料制备生物炭并对镉进行吸附, Dai J 等<sup>[11]</sup>以稻草为原料, 用酸碱结合磁化的方法制备改性生物炭用于吸附四环素, Vaishakh N 等<sup>[12]</sup>以 *Prosopis juliflora* (一种杂草) 为原料制备活化生物炭用于吸附有机染料。其中亚甲基蓝 (MB) 作为印染行业常用的一种染料, 被

广泛使用于纺织、印刷、皮革和造纸等行业, 长期摄入可致癌、致突变等<sup>[13]</sup>。

本研究以海南当地特有的胡椒初加工废弃物之一胡椒梗为原料, 低温 (200  $^{\circ}\text{C}$ ) 条件下制备生物炭 PB-200, 以亚甲基蓝 (MB) 为吸附目标污染物, 探究其吸附性能及吸附机理, 以期为废弃胡椒梗的综合利用、MB 染料废水低成本的高效处理提供科学依据, 并为胡椒梗生物炭的进一步改性研究提供研究基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

胡椒梗来自中国海南省琼海市东红农场。用自来水洗涤胡椒梗并在 60  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘干, 然后剪切成小块, 粉碎并筛分成 60 目, 备用。

#### 1.1.2 主要试剂

所有化学品包括 HCl, NaOH, 和 MB 均为分析纯, 购自中国上海的阿拉丁。去离子水中制备 MB (1000  $\text{mg}/\text{L}$ ) 的储备溶液, 并稀释至所需浓度 (25~300  $\text{mg}/\text{L}$ )。通过 0.2  $\text{mol}/\text{L}$  的 HCl 或 NaOH 溶液调节溶液的 pH。

#### 1.1.3 主要仪器设备

真空管式炉 (QSH-VGF-RTF-1700T, Quanshuo, Shanghai)、表面积和孔隙度分析仪 (ASAP 2460 分析仪 Micromeritics, USA)、粒度分析仪 (Mastersizer 2000, Malvern, UK)、Zeta 电位分析仪 (Zetasizer NANO ZS, Malvern, UK)、扫描电子显微镜 (SEM) 仪器 (SU1510, Hitachi, Japan)、傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪 (Bruker Tensor 27)、元素分析仪 (Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O, America)、元素分析仪 (Agilent ICPOES 730, 美国)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 胡椒梗生物炭的制备

在陶瓷坩埚中加入胡椒梗粉末, 放置真空管式炉 (QSH-VGF-RTF-1700T, Quanshuo, Shanghai) 进行热裂解制备胡椒梗生物炭。以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率加热至

200 ℃, 并在氮气氛围下保持在 200 ℃ 下进行 1 h 热裂解。然后冷却到室温, 并用去离子水洗涤样品至滤液为无色。在 60 ℃ 下干燥, 将干燥的生物炭研磨, 得到胡椒梗生物炭 (PB-200)。

## 1.2.2 批量吸附实验

### 1.2.2.1 标准曲线的绘制

移取一定量的亚甲基蓝储备液 (1000 mg/L) 配制成质量浓度为 0、1、2、3、4 mg/L 的系列标准溶液在  $\lambda_{max}=665 \text{ nm}$  下测定其吸光度, 绘制标准曲线为  $y=0.2632x+0.0152$ ,  $R^2=0.99$ , 式中  $y$  为吸光度,  $x$  为亚甲基蓝质量浓度 (mg/L)。

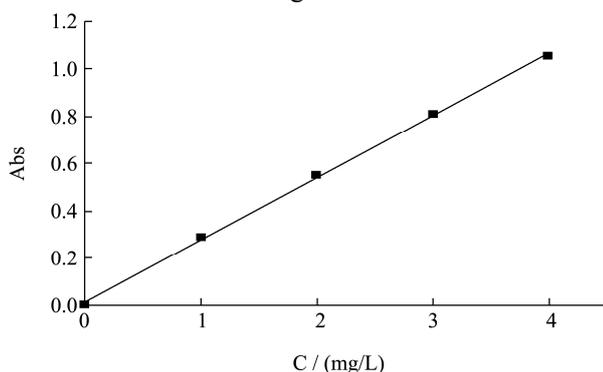


图1 亚甲基蓝标准曲线

Fig.1 The standard curve of MB

### 1.2.2.2 测定方法

将 20 mg 样品 (PB-200) 和 40 mL MB 水溶液加入用橡胶塞密封的锥形瓶中, 然后将所得混合物在恒温旋转振荡器中以 180 r/min 振荡所需时间。然后滤去固体, 用紫外分光光度计在 665 nm 波长下测量其吸光度, 并计算得出吸附量 (mg/g)。计算公式如下:

$$Q = (C_0 - C_e) V / M \quad (1)$$

式中:  $Q$  (mg/g): MB 吸附量 (mg/L);  $C_0$  (mg/L): MB 溶液初始质量浓度;  $C_e$  (mg/L): MB 溶液吸附平衡时质量浓度;  $V$  (L): MB 溶液体积;  $M$  (g): MB 生物炭的质量。

### 1.2.2.3 溶液 pH 对生物炭吸附效果的影响

取 100 mg/L MB 溶液, 调节溶液 pH 至 3、4、5、6、7、8、9、10、11, 25 ℃ 下进行吸附实验。

### 1.2.2.4 吸附动力学研究

取 50 mg、100 mg、150 mg MB 溶液于 25 ℃ 条件下进行不同的时间间隔 (1、2、4、7、11、16、22、

29、37、48 h) 的吸附实验。

### 1.2.2.5 等温吸附实验

使用 25、50、75、100、125、150、175、200、250、300 mg/L MB 溶液在不同温度下进行吸附 48 h (温度分别为 15 ℃、25 ℃、35 ℃ 和 45 ℃)。

## 1.2.3 仪器表征

在表面积和孔隙度分析仪 (ASAP 2460 分析仪 Micromeritics, USA) 上测量表面积和孔结构。将生物炭在真空中脱气, 并在 77 K 下通过  $N_2$  吸附进行表征。通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算表面积。通过粒度分析仪 (Mastersizer 2000, Malvern, UK) 分析生物炭的粒度。在 pH 为 2.0 至 10.0 的水中, 在 Zeta 电位分析仪 (Zetasizer NANO ZS, Malvern, UK) 上记录 Zeta 电位 (ZP), 其中通过 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 并通过 pH 测试条带测定。用扫描电子显微镜 (SEM) 仪器 (SU 1510, Hitachi, Japan) 观察表面形态。通过傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪 (Bruker Tensor 27) 分析官能团。将粉末状生物炭与 KBr 以 1:500 wt 的比例混合, 压成片并记录在  $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  之间。通过元素分析仪 (Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O) 测量包括 C、O、N、H 和 S 的总元素组成。Si 的含量通过电感耦合等离子体 (ICP) 元素分析仪 (Agilent ICPOES 730, America) 进行分析。

## 1.2.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 软件进行数据归类、分析和计算; 采用 Origin 9.0 软件作图和数据拟合; 数值用平均值  $\pm$  标准差表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器表征

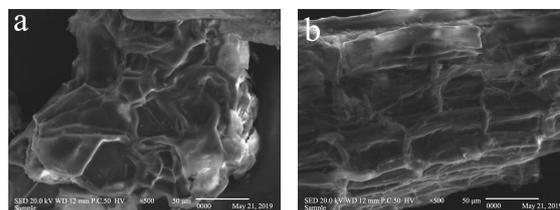


图2 (a) 胡椒梗 SEM x500; (b) PB-200 SEM x500

Fig.2 (a) Pepper SEM; (b) PB-200 SEM

表1 胡椒梗及其生物炭 PB-200 的物化参数

Table 1 Physicochemical parameters of pepper stem and the biochar PB-200

名称	pH	平均粒径/ $\mu\text{m}$	孔径/nm	孔容/ $(\text{cm}^3/\text{g})$	比表面积/ $(\text{m}^2/\text{g})$
胡椒梗	$6.03 \pm 0.13$	$334.58 \pm 3.56$	$20.30 \pm 1.22$	$1.58 \times 10^{-3} \pm 5.52 \times 10^{-5}$	$0.70 \pm 0.034$
PB-200	$5.91 \pm 0.11$	$233.81 \pm 2.38$	$16.95 \pm 0.96$	$1.62 \times 10^{-3} \pm 7.83 \times 10^{-5}$	$0.96 \pm 0.028$

表2 胡椒梗和 PB-200 的元素含量

Table 2 Element contents of pepper stem and PB-200

名称	N/%	C/%	H/%	S/%	O/%	Si/%	H/C	O/C
胡椒梗	3.43±0.099	44.53±0.21	5.98±0.31	0.25±0.077	41.41±0.92	0.29±0.032	0.13	0.93
PB-200	2.99±0.12	46.25±0.29	6.45±0.38	0.16±0.063	39.59±0.54	0.23±0.023	0.14	0.86

由图2看出, PB-200 为柱状小孔结构, 表面较为平整密实, PB-200 主要为大孔结构, 表面为蜂窝状结构, 形成大量孔隙, 孔隙一直贯穿到底部。PB-200 比胡椒梗孔隙结构更为发达, 胡椒梗中孔隙结构贯穿程度强于 PB-200。

如表1所示, 胡椒梗和 PB-200 在水中都是酸性的, 表明潜在的高阳离子交换能力<sup>[14]</sup>。与胡椒梗相比, PB-200 的平均粒径和孔径分别从 334.58 μm 和 20.30 nm 减小到 233.81 μm 和 16.95 nm, 比表面积从 0.70 m<sup>2</sup>/g 增加到 0.96 m<sup>2</sup>/g, 其明显具有更小的粒径、孔径和更大的比表面积, 表明了 PB-200 具有更为丰富的孔隙结构, 这于吸附而言更为有利<sup>[15]</sup>。胡椒梗在低温(200 °C)下热解而得的生物炭 PB-200, 其理化性质得到了较好的改善。

由表2可知, 胡椒梗及其生物炭 PB-200 主要由 C、O、H、N 等元素组成, 还含有少量的 Si、S 等元素。PB-200 的氧元素含量达到 29.59%, O/C 值达到了 0.86, 分别与胡椒梗的 41.41% 和 0.93 相比只是略有下降, 表明了 PB-200 在热裂解过程中保留了胡椒梗丰富的含氧官能团和较强的极性; 而 H/C 则由 0.13 上升为 0.14, 其芳香性近乎不变<sup>[16]</sup>。张明月等<sup>[17]</sup>以芦苇为原材料制备生物炭, 在 300~600 °C 热解温度下所制备的生物炭, 其 H/C 分别为 0.071、0.058、0.043、0.030, 而 O/C 分别为 0.34、0.25、0.15、0.076; Wei J 等<sup>[18]</sup>以耶路撒冷洋蓍茎(JAS)为原料通过在 300、500 和 700 °C 下热解制备了三个生物炭样品, 分别表示为 JAS300, JAS500 和 JAS700, 其 H/C 分别为 0.087、0.044、0.025, O/C 分别为 0.52、0.36、0.17。可见, 与高温热解制得的生物炭相比, PB-200 的 H/C 值更大, 表明其芳香性较低, 在稳定性方面不占优势; 但 PB-200 的 O/C 值更高, 表明其具有较强的极性, 且在生物炭表面含有更高的含氧官能团<sup>[17]</sup>。

如图3所示, PB-200 和胡椒梗的吸收峰几乎相同, 证明无氧 200 °C 条件下并未对胡椒梗原炭的官能团有所影响。3430 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰为聚合物羟基的伸缩振动峰<sup>[19]</sup>。1515 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰主要是由于酯内物质中酯基(C=O)的振动引起。1383 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰主要与炭羟基(C-OH)的伸缩振动有关<sup>[20]</sup>。2925 cm<sup>-1</sup>, 1643 cm<sup>-1</sup>, 1250~1050 cm<sup>-1</sup> 处分别为甲基和亚甲基中-C-H 的伸缩振动, 羰基碳、酮或酯 C=O 的伸缩振动, 芳香

化 C-O、酚羟基-OH 的伸缩振动和 Si-O 振动<sup>[21]</sup>。结合元素分析可表明, 在热裂解过程中, PB-200 保留了胡椒梗丰富的芳环和含氧官能团。Zhang P 等<sup>[22]</sup>以香蕉皮提取物和 FeSO<sub>4</sub> 制备改性生物炭, FT-IR 表征及后续研究结果表明其含有 C=O、C-O、-OH、Fe-O 等基团, 且大量的含氧基团有助于对 MB 的吸附。这与本研究的结果相一致。

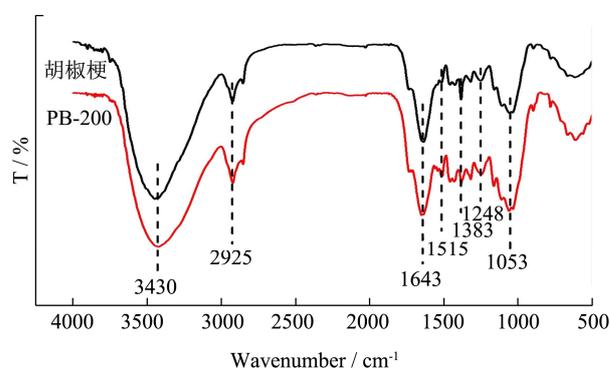


图3 FT-IR 分析

Fig.3 FT-IR spectra

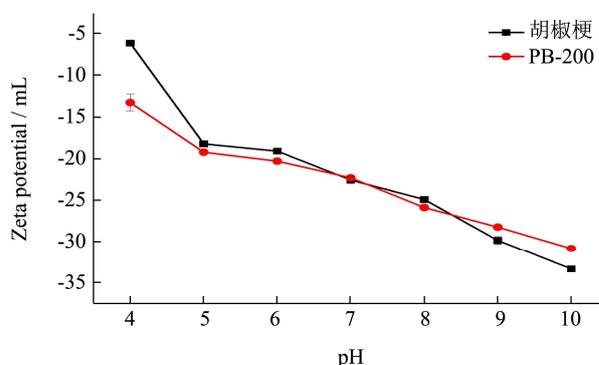


图4 不同 pH 值下胡椒梗和 PB-200 的 Zeta 电位

Fig.4 Zeta Potentials of Pepper stem and PB-200 at different pHs

如图4所示, 胡椒梗和 PB-200 的 Zeta 电位在 pH 4 和 pH 10 之间时均为负值, 且负值随着 pH 的增大而增加。同时, 胡椒梗的 zeta 电位在酸性条件下略高于 PB-200, 随着 pH 值的增加, 其负值增大更快, 在 pH 值约大于 8 时, 其负值更大。总体来看, 生物炭的 Zeta 电位与胡椒梗相近, 并无明显差别, 而带负电的表面有利于通过静电相互作用吸附阳离子亚甲基蓝。

## 2.2 批量吸附实验

### 2.2.1 pH 值的影响

表 3 准一级动力、准二级动力学拟合参数

Table 3 The fitting kinetic constants of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

名称	初始浓度/(mg/L)	$Q_{max}$	准一级动力学			准二级动力学		
			$k_1$	$Q_e$	$R^2$	$k_2$	$Q_e$	$R^2$
PB-200	50	78.13	0.13	4.30	0.85	0.097	78.370	1
	100	109.01	0.23	19.99	0.90	0.042	109.649	0.99
	150	115.08	0.17	10.40	0.76	0.039	116.144	0.99

pH 是影响生物炭对 MB 吸附能力的重要参数，因为它影响生物炭的表面电荷和官能团离子状态以及 MB 的电离度。PB-200 在 pH=3~11 间均有较好的吸附性能，且随着 pH 的升高吸附量由 pH=4 时 72.34 逐渐增加到 pH=11 时的 144.91 mg/g。这与表面负电荷的增加规律（图 5）相符。这归因于 MB 为阳离子染料，而溶液在酸性条件下电离出大量的  $H^+$ ，与 MB 阳离子竞争吸附位点，且产生静电相斥作用，因而随着溶液酸性减弱、pH 增加，PB-200 对 MB 的吸附能力有所增强。由此表明，PB-200 吸附 MB 是一种静电吸附<sup>[23]</sup>。

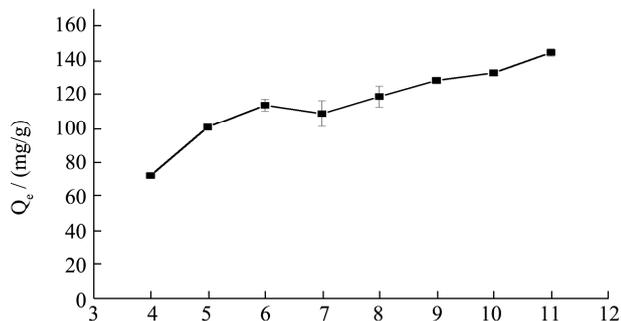


图 5 pH 对吸附的影响

Fig.5 Effect of temperature on adsorption

### 2.2.2 动力学实验

由于吸附反应的动力学进程与接触时间紧密相关，本实验研究了 PB-200 对 MB 的吸附量随时间的变化规律，如图 6 所示。

由图 6 可知，随着时间的增加，PB-200 对 MB 的吸附量也逐渐增大，且在 7 h 内有较快的吸附速度，在 7 h 后，吸附速率减慢并在 48 h 内逐级达到平衡。我们分别用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行了拟合<sup>[24]</sup>。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中， $t$  为吸附时间(min)， $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量(mg/g)， $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )和  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )分别是准一级和准二级吸附速率常数， $Q_e$  为平衡吸附量 (mg/g)。相关参数列于表 3 中。

由表 3 可以看出 PB-200 对不同浓度 MB 吸附的

准二级动力学方程线性拟合曲线的相关系数均为 0.99 以上，而准一级动力学的拟合的相关系数较小，且准二级动力学拟合的平衡吸附量与表 3 所示的平衡吸附量相近，因此准二级动力学方程的拟合程度明显更高，达到极显著水平，说明准二级拟合更加符合该吸附过程。表明 PB-200 对 MB 的吸附以化学吸附为主<sup>[25]</sup>。Lei S 等<sup>[26]</sup>分别用柠檬酸，酒石酸和乙酸作为改性剂，以桉树木屑为原料制备生物炭，对其进行动力学拟合，结果表明准二级动力学模型为描述该吸附的最适模型，这与本文的研究结果相符。

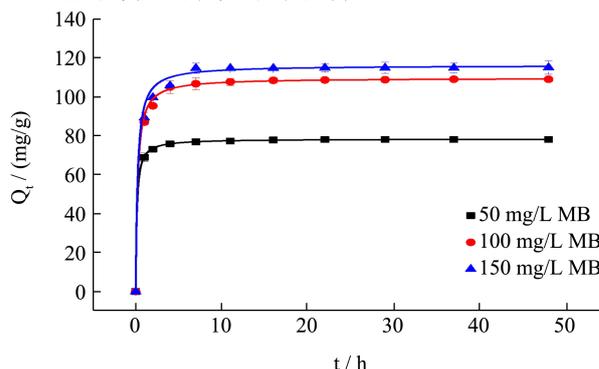


图 6 吸附时间对 MB 吸附性能的影响

Fig.6 Effect of the adsorption time on adsorption

### 2.2.3 热力学实验

图 7 是在 15 °C、25 °C、35 °C、45 °C 下 PB-200 对 MB 的吸附等温线，显然，随着浓度的增大，样品对 MB 的平衡吸附值逐渐增加，并最终达到最大值。不同温度下 PB-200 对 MB 的平衡附量相近。对吸附进行 Langmuir 和 Freundlich 的热力学拟合<sup>[27]</sup>。

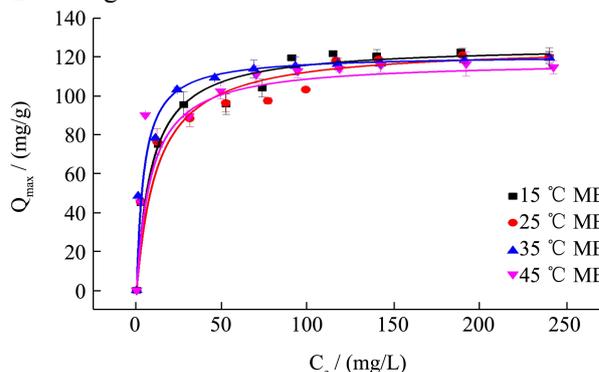


图 7 PB-200 吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherms of the biochars

表4 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 4 The fitting isotherm constants of Langmuir and Freundlich isotherm models

名称	吸附温度	$Q_{max}$	Langmuir			Freundlich		
			$K_L$	$Q_{e,max}$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
PB-200	15 °C	122.22	0.115	125.63	0.99	40.81	0.22	0.93
	25 °C	120.51	0.083	125.47	0.99	41.41	0.21	0.96
	35 °C	119.26	0.236	120.63	0.99	52.93	0.16	0.92
	45 °C	116.12	0.117	117.65	0.99	51.58	0.16	0.72

Langmuir 模型方程可表示为:  $Q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e}$  (4)

Freundlich 模型方程可表示为:  $Q_e = K_F C_e^n$  (5)

式中,  $C_e$  为吸附达到平衡后溶液中剩余 MB 的质量浓度 (mg/L),  $Q_e$  为吸附达到平衡后 MB 在吸附剂上的吸附量 (mg/g),  $Q_{e,max}$  为理论饱和吸附量 (mg/g),  $K_L$  为吸附平衡常数 (L/mg),  $K_F$  为 Freundlich 常数 ( $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $n$  表示吸附依赖平衡浓度的程度。相关参数列与表 4 中。

由表 4 可知, PB-200 的平衡吸附量受温度的影响较小, 在 15~45 °C 均有较好的吸附效果。与 Freundlich 模型相比, Langmuir 模型的拟合参数  $R^2$  值更高, 均在 0.99 以上, 且所拟合的最大平衡吸附量  $Q_{e,max}$  值与实验所测的  $Q_{max}$  相近, 因此能更好地描述 MB 的吸附过程, 表明 PB-200 对 MB 的吸附属于单层吸附<sup>[28]</sup>。这与 Kai LY 等<sup>[29]</sup>对海藻生物炭的研究结果相一致。

以生物质废弃物为原料制备生物炭对亚甲基蓝进行吸附性能研究, 目前国内外学者开展不少探索: 杨新周等<sup>[30]</sup>研究了不同条件下王棕果壳粉对亚甲基蓝的吸附性能, 吸附量可达 9.84 mg/g; 刘侠等<sup>[31]</sup>采用枣核作为生物吸附剂, 对模拟废水中的亚甲基蓝进行吸附性能研究, 得出枣核对亚甲基蓝的饱和吸附量为 22.94 mg/g; Fan S 等<sup>[32]</sup>以城市污泥为原料制备生物炭, 在不调节 pH 值的情况下, MB 去除效率超过 95%, 吸附量最大为 16.21 mg/g; Lonappan L 等<sup>[33]</sup>用猪粪 (BC-PM) 制备生物炭, 在 25 °C 下浓度为 500 mg/L 的 BC-PM 微粒的最大吸附量为 25 mg/g。而对于胡椒初加工废弃物—胡椒梗生物炭制备及其对 MB 吸附性能及机理研究, 目前还未见报道。本实验结果表明: 胡椒梗生物炭 PB-200 在 25 °C 下 Langmuir 拟合的理论吸附值可达 120.51 mg/g, 其对 MB 的吸附性能与其它原炭相比具有吸附量大, 价格低廉, 环保效果明显等优势。

改性生物炭可极大提升对 MB 的吸附性能, 目前正成为研究热点。Mazaheri H 等<sup>[34]</sup>研究了 CuS 纳米粒子改性生物炭对 MB 的吸附, 最大单层吸附量为 208.3 mg/g; Marrakchi F 等<sup>[35]</sup>通过使用 NaOH 进行化学活化, 从碳化的渔业废料中制备出高质量的富氮中孔碳

材料 (FSAC), 在 30 °C 时对 MB 具有 184.40 mg/g 的高吸附容量。由此可见, PB-200 的吸附性能与诸多经化学改性且性能优异的生物炭相比有所不足, 可为后续的进一步研究提供思路和基础。但胡椒梗生物炭 PB-200 的优势在于制作方法简单, 对试剂的消耗极少, 且在低温 (200 °C) 热裂解, 能耗较少, 更为节能环保。

### 3 结论

3.1 PB-200 在不同 pH 和不同温度下对 MB 均有较好的吸附效果, 适用条件广泛, 在 pH=7, 25 °C 条件下, 最大吸附量可达 120.5 mg/g。

3.2 PB-200 含有大量的含氧官能团和丰富的孔道结构, 在热裂解的制备中, 其平均粒径、孔径、孔容、比表面积等物理性质得到了改善。PB-200 对 MB 的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 证明其吸附以化学吸附为主且是一种单层吸附; 由 Zeta 电位和不同 pH 下的吸附能力可知, 该吸附是一种静电吸附。

3.3 本实验以海南特有的废弃物胡椒梗制备生物炭 PB-200, 充分利用了当地的农业废弃物, 且制备方法简单, 在低温 (200 °C) 下热裂解, 更为节约能耗, 有较好的应用前景。

3.4 胡椒梗具有丰富的芳环、含氧官能团, 其孔道发达, 孔容、比表面积等物理性质优越, 是一种具备潜质的生物炭原材料, 本研究为进一步开发胡椒梗生物炭的制备方法提供理论依据。

### 参考文献

- [1] Zied Z, Emna B, Nadia B S, et al. Antioxidant and antimicrobial activities of various solvent extracts, piperine and piperic acid from *Piper nigrum* [J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, 50(2): 634-641
  - [2] 伍宝朵, 胡丽松, 范睿, 等. 胡椒 CBF1 基因克隆与表达分析 [J]. 西南农业学报, 2018, 31(10): 2010-2015
- WU Bao-duo, HU Li-song, FAN Rui, et al. Cloning and expression analysis of CBF1 in *Piper L* [J]. Southwest China

- Journal of Agricultural Sciences, 2018, 31(10): 2010-2015
- [3] 谷凤林,贾雯,吴桂苹,等.4 种胡椒产品水煮后对滋味影响的电子舌分析[J].热带作物学报,2018,39(6):1183-1189  
GU Feng-lin, JIA Wen, WU Gui-ping, et al. Effect of four kinds of pepper products boiled on taste using sensory analysis with electronic tongue [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2018, 39(6): 1183-1189
- [4] 王梦杰,刘四新,陈海明,等.胡椒固态发酵脱皮过程中果胶的降解[J].食品与机械,2016,32(4):14-18  
WANG Meng-jie, LIU Si-xin, CHEN Hai-ming et al. Studies on degradation of pectin during pepper peeling by solid-state fermentation [J]. Food & Machinery, 2016, 32(4): 14-18
- [5] 赵方方,韩丙军,李萍萍,等.胡椒蔓和叶粗提物成分分析及对 3 种农业病原真菌活性研究[J].热带作物学报,2019,40(1):115-122  
ZHAO Fang-fang, HAN Bing-jun, LI Ping-ping et al. Extracts from tendrils and leaves of *Piper nigrum* Linn.: components analysis and activity to three types of agricultural pathogenic fungi [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(1): 115-122
- [6] 葛畅,李明福,张园,等.胡椒鲜果果皮化学成分定性分析[J].中国调味品,2015,40(6):109-110  
GE Chang, LI Ming-fu, ZHANG Yuan, et al. Qualitative analysis of chemical constituents from *Piper nigrum* L. peel [J]. China Condiment, 2015, 40(6): 109-110
- [7] 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 Jia-wen, HE Chun-xia, GUO Hang-yan, 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
- [8] Faheem, Du J, Kim S H, et al. Application of biochar in advanced oxidation processes: supportive, adsorptive, and catalytic role [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(67): 37286-37312
- [9] Ebenezer C Nnadozie, Peter A A. Adsorption, kinetic and mechanistic studies of Pb(II) and Cr(VI) ions using APTEs functionalized magnetic biochar [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 309 (15): 110573
- [10] 陈乔,任心豪,贺飞,等.定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用[J].农业环境科学学报,2021,40(3):668-676  
CHEN Qiao, REN Xin-hao HE Fei, et al. Quantitative analysis of the adsorption of cadmium on wheat straw and pig manure biochar [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(3): 668-676
- [11] Dai J, Meng X, Zhang Y, et al. Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water [J]. Bioresource Technology, 2020, 311: 123455
- [12] Vaishakh N, R V. Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater [J]. Bioresource Technology, 2016, 216: 511-519
- [13] 王卫.鱼骨炭的制备及其吸附铅离子和亚甲基蓝的研究[D].武汉:武汉理工大学,2017  
WANG Wei. Study on the preparation of fishbone charcoal and application as the adsorbent for Pb(II) and methylene blue [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017
- [14] Liu S, Li J, Xu S, et al. A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature [J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 48-55
- [15] 黄雯,陈佼,张建强,等.玉米芯基和羊粪基生物炭对亚甲基蓝的吸附特性[J].水处理技术,2018,44(4):74-80  
HUANG Wen, CHEN Jiao, ZHANG Jian-qiang et al. Adsorption properties of methylene blue by biochars derived from corn cob and sheep manure [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(4): 74-80
- [16] 王依雪.山核桃壳基水热炭的制备及其对碱性染料的吸附性能研究[D].长春:吉林大学,2016  
WANG Yi-xue. Preparation of walnut shell-based hydrothermal biochar and its adsorption of basic dyes [D]. Changchun: Jilin University, 2016
- [17] 张明月,李锋民,卢伦,等.芦苇生物炭对亚甲基蓝的吸附特性研究[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2016,46(12):96-103  
ZHANG Ming-yue, LI Feng-min, LU Lun, et al. The adsorption research of biochars prepared from common reed on methylene blue [J]. Periodical of Ocean University of China, 2016, 46(12): 96-103
- [18] Wei J, Tu C, Yuan G, et al. Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar [J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 56-65
- [19] 陈莉,兰天.改性豆渣生物吸附剂对  $Cd^{2+}$  的吸附性能[J].食品工业,2018,39(10):169-172  
CHEN Li, LAN Tian. Adsorption properties of modified bean dregs biosorbent on  $Cd^{2+}$  [J]. The Food Industry, 2018, 39(10): 169-172
- [20] 朱司航,赵晶晶,尹英杰,等.针铁矿改性生物炭对砷吸附性

- 能[J].环境科学,2018,39(10):169-172
- ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, et al. Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2018, 39(10): 169-172
- [21] 王贝贝,马艳飞,张胜南,等.酸改性生物炭对柴油等温吸附的研究[J].石油化工,2018,47(10):1103-1109
- WANG Bei-bei, MA Yan-fei, ZHANG Sheng-nan, et al. Isothermal adsorption of diesel on biochar modified using pickling [J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(10): 1103-1109
- [22] Zhang P, O'Connor D, Wang Y, et al. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 384: 121286
- [23] Ahmed M J, Okoye P U, Hummadi E H, et al. High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue [J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 159-164
- [24] Wei W, Han X, Zhang M, et al. Macromolecular humic acid modified nano-hydroxyapatite for simultaneous removal of Cu(II) and methylene blue from aqueous solution: experimental design and adsorption study [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 849-860
- [25] 兰如意,王悦齐,张兰霞,等.改性麦麸生物吸附剂对废水中苯酚的吸附机理研究[J].环境科学与管理,2018,43(8):68-72
- LAN Ru-yi, WANG Yue-qi, ZHANG Lan-xia, et al. The study of adsorption mechanism of SDMBA-Cl modified wheat bran biosorbent to phenol wastewater [J]. Environmental Science and Management, 2018, 43(8): 68-72
- [26] Lei S, Dongmei C, Shungang W, et al. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids [J]. Bioresource Technology, 2015, 198: 300-308
- [27] Li S, Ge Z, Dong W, et al. Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 198: 334-340
- [28] Albadarin A B, Mo J, Glocheux Y, et al. Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 255: 525-534
- [29] Kai L Y, Xin J L, Hwai C O, et al. Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: equilibrium, kinetic and mechanism modeling [J]. Environmental Pollution, 2021, 272: 115986
- [30] 杨新周.王棕果壳粉吸附亚甲基蓝性能研究[J].生物质化学工程,2016,50(1):22-28
- YANG Xin-zhou. Study on adsorption of methylene blue on *Roystonea regia* shell [J]. Biomass Chemical Engineering, 2016, 50(1): 22-28
- [31] 刘侠,张智芳,陈碧,等.枣核对水溶液中亚甲基蓝、碱性品红的吸附性能研究[J].食品工业科技,2015,36(6):304-308
- LIU Xia, ZHANG Zhi-fang, CHEN Bi, et al. Study on adsorption performance of jujube core on methylene blue and basic fuchsin in aqueous solution [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(6): 304-308
- [32] Fan S, Wang Y, Wang Z, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 601-611
- [33] Lonappan L, Rouissi T, Das R K, et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials [J]. Waste Management, 2016, 49: 537-544
- [34] Mazaheri H, Ghaedi M, Asfaram A, et al. Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: using ultrasound power and optimization by central composite design [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 219: 667-676
- [35] Marrakchi F, Auta M, Khanday W A, et al. High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue [J]. Powder Technology, 2017, 321: 428-434