

文章编号: 1674-5566(2019)06-0911-10

DOI:10.12024/jsou.20190302559

## 运用响应面法优化芦苇基生物炭活化工艺

周丽丽, 管卫兵, 彭自然, 何文辉, 沈路遥, 卓 帅

(上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306)

**摘 要:** 为优化芦苇基生物炭制备工艺, 在单因素试验考察热解温度、氨水质量分数和浸渍比(生物质原料与氨水质量之比)等 3 种参数对芦苇基生物炭吸附性能影响的基础上, 利用 Box-Behnken 中心组合设计实验, 运用响应面法对其活化工艺参数进行优化。结果表明, 3 个因素均对生物炭的比表面积产生影响, 其影响显著性大小为热解温度 > 氨水质量分数 > 浸渍比。通过模型优化确定了最佳活化工艺参数为热解温度 620 °C、氨水质量分数 8%、浸渍比 1:5; 该工艺条件下制备的生物炭比表面积和碘吸附值分别为 334.49 m<sup>2</sup>/g、585.52 mg/g, 均优于未进行优化改性的样品。该值与理论值(335.2 m<sup>2</sup>/g、582.288 mg/g)基本相符, 表明响应面模型与实际情况拟合良好, 验证了模型的有效可行性。

**关键词:** 芦苇; 生物炭; Box-Behnken 设计; 吸附性能; 工艺优化

**中图分类号:** X 171      **文献标志码:** A

生物炭(Biochar)是指有机物质在缺氧状态下高温裂解之后产生的固体产物, 其主要成分为碳分子。近年来, 生物炭材料因其具有发达的孔隙结构、丰富的表面官能团、较强的吸附能力而被广泛应用于化工、食品和水处理等行业<sup>[1-5]</sup>。芦苇是水生态修复植物之一, 在工程中广泛应用, 其地上部分生物量较大, 若不能及时对生长成熟的芦苇进行刈割处理, 任其自然枯萎后腐烂分解, 氮、磷、有机物等污染物质又将被释放进入水体导致二次污染。芦苇纤维素、半纤维素和木质素含量较高<sup>[6]</sup>, 内部结构疏松多孔, 易于改性, 是制备生物炭的优良前驱体材料<sup>[7-8]</sup>。利用生态修复废弃物制成吸附剂<sup>[9-11]</sup>, 用于环境治理, 既能减少固废的产生, 又能达到净化水体和资源综合利用的双重效果, 实现节约能源、优化资源的目的。

生物炭的性质受诸多因素影响, 不同的制备条件会造成如比表面积、孔隙结构和表面疏水性等生物炭特征改变, 从而影响吸附性能<sup>[12]</sup>。生物炭制备方法主要分为直接炭化法和活化法。而以天然原料直接炭化制备的活性炭, 具有吸附能

力较低和表面积较小等缺点, 因此不利于应用, 所以需要适当的改性手段对活性炭进行活化以提升其吸附性能。目前大多数试验都选用强碱如 KOH、NaOH 等对活性炭进行改性, 而关于氨水等弱碱的研究报导较少。强碱处理一方面存在设备腐蚀等缺点, 另一方面会对活性炭孔隙结构造成巨大的不可逆破坏, 微孔结构受损导致活性炭可用微孔数量减少, 降低了活性炭吸附能力。若采用弱碱氨水进行改性则可较好地控制并降低强碱对活性炭表面结构的破坏, 且保留碱改性增加的表面碱性官能团、增加活性炭表面微孔结构、增加表面碱性等优点。

响应面分析法(response surface methodology, RSM)是一种综合试验设计和数学建模的方法<sup>[13-14]</sup>, 它通过合理的试验设计, 进行实验, 获得数据, 采用多元二次回归方程拟合因素与响应值之间的函数关系, 通过回归方程分析各因素水平间的交互作用关系, 确定最佳工艺参数条件, 目前在活性炭活化工艺参数优化的领域也早有应用<sup>[15-20]</sup>, 是一种降低经济成本、合理优化工艺参数的有效试验设计方法。本研究以低廉且来源

收稿日期: 2019-03-18      修回日期: 2019-05-11

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2017zx07205-003-R07)

作者简介: 周丽丽(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水域生态修复。E-mail: 2214633270@qq.com

通信作者: 彭自然, E-mail: zrpeng@shou.edu.cn

丰富的芦苇为原料,氨水为活化剂,选择热解温度、氨水质量分数和浸渍比为自变量,选取生物炭比表面积和碘吸附值作为响应值,运用 Box-Behnken 响应面设计方法,对芦苇基生物炭活化工艺进行优化,以期获得氨水活化法制备芦苇基生物炭的最佳工艺参数,为生态修复植物的资源化利用与环境治理探索一条环境友好的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

主要材料与仪器:芦苇(上海海洋大学河边芦苇丛);氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、碘、盐酸、硫代硫酸钠、碘化钾、碘酸钾、可溶性淀粉等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;KSL-1200X 型多段程序控温马弗炉(合肥科晶);电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏);BSA224S 电子分析天平(赛多利斯);多功能水质分析仪(HACH);Autosorb-IQ3 型全自动比表面积分析仪(美国康塔)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 氨水活化法制备芦苇活性炭

采用限氧升温炭化法制备氨水改性芦苇生物炭。将采集的芦苇用自来水清洗干净后自然风干 2 d,然后置于 80 °C 烘箱中干燥过夜,粉碎后过 40 目筛。称取破碎处理过的芦苇原料与不同质量分数氨水按一定浸渍比于 250 mL 锥形瓶中混合,密封,之后置于恒温振荡器中(25 °C, 200 r/min)振荡 12 h 后于水浴锅煮沸 10 min,离心过滤,将滤渣在 105 °C 下干燥,得到改性芦苇原料。

称取 20 g 样品均匀装入坩埚中压实,置于马弗炉中高温热解活化,升温速率为 10 °C/min,恒温保持 2 h 后自然降温,高温热解后的样品用 0.5 mol/L HCl 溶液酸洗,蒸馏水漂洗并浸泡 2 h,使 pH 接近 7,然后抽滤,滤渣 80 °C 烘干,研磨过 100 目筛,即得芦苇基生物炭。

#### 1.2.2 生物炭的指标计算

(1) 产率( $Y\%$ ):称取一定量芦苇秸秆于马弗炉中缺氧炭化,冷却至室温后称量计算公式为

$$Y = (m/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m$  为炭化产物质量, g;  $m_0$  为炭化前原料的质量, g。

(2) 活性炭碘吸附值参照《木质活性炭试验方法》国家标准(GB/T 12496.8—2015)测定。

(3) 比表面积测定分析活性炭在 150 °C 下真

空脱气 8 h,采用 Autosorb-IQ3 型全自动比表面积分析仪在液氮温度为 77 K 条件下测定,用多点 BET 法计算比表面积。

#### 1.2.3 单因素实验和响应面法试验设计

选取影响生物炭吸附性能的 3 个主要因素进行单因素实验,每个因素取 5 个水平,以碘吸附值作为吸附性能评价指标,实验因素水平设计方案见表 1。

表 1 单因素实验设计因素水平

Tab. 1 Single factors and levels

序号 No.	因素 Factor	水平 Level
A	热解温度 Pyrolysis temperature/°C	300、400、500、 600、700
B	氨水质量分数 Ammonia mass fraction	5%、10%、15%、 17%、20%
C	浸渍比 Impregnation ratio	1:1、1:3、1:5、 1:7、1:9

根据单因素实验结果,选择活化温度(A)、氨水质量分数(B)及浸渍比(C)为主要影响因子,生物炭比表面积( $Y_1$ )和碘吸附值( $Y_2$ )为目标函数(响应值),运用响应面法进一步优化工艺参数。每个因素选取 3 个水平,采用三因素三水平的 Box-Behnken 设计方法进行响应面试验设计,见表 2~3。

用 Design-Expert 8.06 软件对响应面试验数据进行二次多项回归拟合、方差分析、显著性检测和响应面分析。多项回归方程拟合度由  $R^2$  表示,影响因素显著性由  $P$  值检验, $P < 0.05$  表示具有显著性差异, $P < 0.001$  表示差异极显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素实验

#### 2.1.1 热解温度对活性炭吸附性能和产率的影响

在浸渍比为 1:1,氨水质量分数为 10% 的条件下,热解温度为 300、400、500、600 和 700 °C,研究对生物炭碘吸附值和产率的影响。由图 1 可知,产率随热解温度升高逐渐降低,这是因为芦苇生物质主要成分为纤维素、半纤维素等物质,在低温阶段时半纤维素和纤维素等物质先发生分解,随温度不断升高,生物原料炭化分解更加充分,生物烧失分解量增大,即呈现生物炭产率与温度呈反比,温度越高产率越低。这与杨卓等<sup>[21]</sup>研究结果一致,随着热解温度的升高,生物炭产率降低。同时,随热解温度增加,生物炭碘

吸附值也随之增加,到达 600 °C 时达到最高值,随后有下降趋势,这主要是因为热解温度升高,改性反应进行得更加剧烈,可能导致构成生物炭骨架和微晶结构的烧失反应,部分微孔扩大成中孔或大孔造成孔隙增大,而活性炭吸附碘的方式

主要为微孔吸附,微孔减少使得碘吸附值降低。陈涵等<sup>[22]</sup>探讨氨水改性活性炭的吸附性能时,也得出相似结论,随着温度的提高,活性炭碘吸附值呈现先升后降的趋势。因此,选择热解温度 500 °C、600 °C、700 °C 为响应面试验因素水平。

表 2 试验设计因素与水平

Tab.2 Analytical factors and levels

水平 Level	因素 Factor		
	A 热解温度 Pyrolysis temperature/°C	B 氨水质量分数 Ammonia mass fraction/%	C 浸渍比 Impregnation ratio
-1	500	5	1:3
0	600	10	1:5
1	700	15	1:7

表 3 Box-Behnken 中心组合设计试验方案

Tab.3 Box-Behnken Center Combination Design Test Plan

试验序号 No.	因素 Factor		
	A 热解温度 Pyrolysis temperature/°C	B 氨水质量分数 Ammonia mass fraction/%	C 浸渍比 Impregnation ratio
1	500	5	1:5
2	500	10	1:3
3	500	10	1:7
4	500	15	1:5
5	600	5	1:3
6	600	5	1:7
7	600	10	1:5
8	600	10	1:5
9	600	10	1:5
10	600	10	1:5
11	600	10	1:5
12	600	15	1:3
13	600	15	1:7
14	700	5	1:5
15	700	10	1:3
16	700	10	1:7
17	700	15	1:5

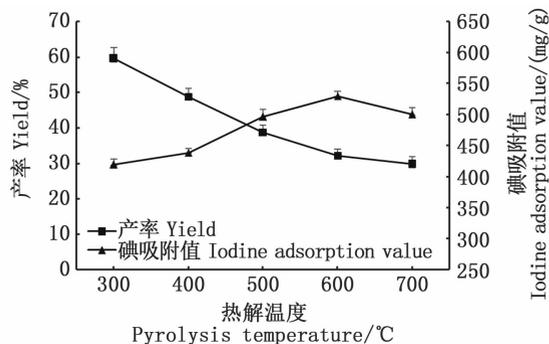


图 1 热解温度与生物质炭碘吸附值和产率的关系  
Fig.1 Relationship between pyrolysis temperature and iodine adsorption value and yield of biochar

### 2.1.2 氨水质量分数对活性炭吸附性能和产率

的影响

选择浸渍比为 1:1,热解温度为 500 °C,氨水质量分数为 5%、10%、15%、17%、20% 研究氨水质量分数对活性炭碘吸附性能和产率的影响,由图 2 可知,氨水质量分数变化对活性炭产率的影响较小,而随着氨水质量分数增加,碘吸附值呈先升高再下降的趋势,在氨水质量分数为 10 % 时碘吸附值最大,为 507.13 mg/g,最后下降为 20% 时的 363.56 mg/g。这主要是随着氨水浓度的升高,其活化反应越激烈,越易造成生物炭表面微晶结构受腐蚀而不可逆破坏,同时生物炭表面孔隙结构也会受损或塌陷,微孔间的孔壁破坏

而形成更大的孔隙,导致活性炭吸附性能降低。这与丁春生等<sup>[23]</sup>研究得出的结论一致。因此,选择氨水质量分数为5%、10%、15%为响应面试验因素水平。

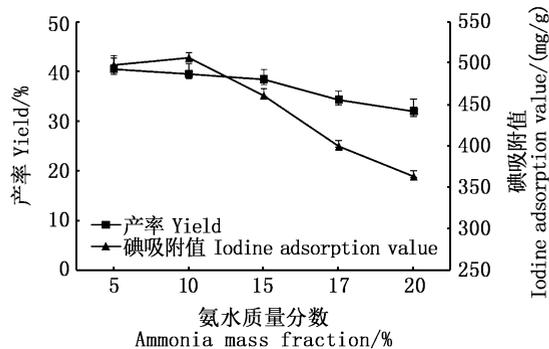


图2 氨水质量分数与生物质炭碘吸附值和产率的关系  
Fig.2 Relationship between ammonia mass fraction and iodine adsorption value and yield of biochar

### 2.1.3 浸渍比对活性炭吸附性能和产率的影响

选择热解温度为500℃,氨水质量分数为10%,浸渍比为1:1、1:3、1:5、1:7、1:9研究浸渍比对活性炭吸附性能和产率的影响。由图3可知,随着浸渍比增加,活性炭产率呈下降趋势,而碘吸附值表现为先增加后降低的趋势,这主要因为适量的活化剂可以与生物表面物质在热解时发生反应形成气体有利于表面孔隙结构的形成,而过多的活化剂则会使生物结构遭受破坏且在热解过程中部分微孔被扩大成中孔或大孔;浸渍比为1:5时所得活性炭的碘吸附值最大。因此,选择1:5的浸渍比作为响应面实验中心。

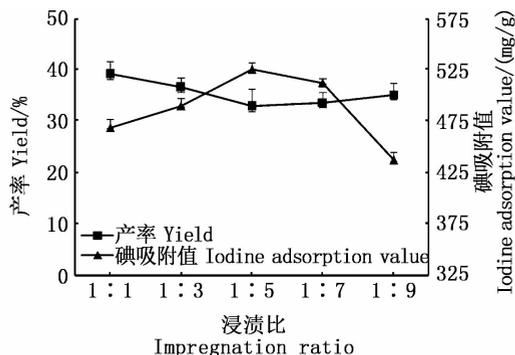


图3 浸渍比与生物质炭碘吸附值和产率的关系  
Fig.3 Relationship between ratio impregnation and iodine adsorption value and yield of biochar

## 2.2 响应面优化试验

### 2.2.1 实验结果

根据 Box-Behnken 中心组合设计原理,依据单因素试验结果,选择活化温度(A)、氨水质量分数(B)和浸渍比(C)3个因素为主要影响因子,选择活性炭的比表面积( $Y_1$ )和碘吸附值( $Y_2$ )为响应值进行三因素三水平响应面分析,共17个试验点、12个析因实验点,分别为A、B和C所构成三维空间的顶点,5个零点作为三维空间的中心点。零点试验重复5次,用作估计实验误差,响应面试验矩阵及结果见表4。

将所得的实验数据采用 Design Expert 8.06 软件进行多元回归拟合,得到以比表面积为目标函数的多元回归编码方程为

$$Y_1 = 327.21 + 52.12A - 14.45B + 5.59C - 4.93AB - 17.76AC - 10.73BC - 129.51A^2 - 23.35B^2 - 42.40C^2$$

$$Y_2 = 575.74 + 41.98A - 12.49B + 2.38C + 6.66AB - 15.20AC - 4.74BC - 88.86A^2 - 18.94B^2 - 26.10C^2$$

多元回归方程项系数绝对值越大,则该因素对响应面影响程度越大。由上述方程可知,二次项 $A^2$ 、 $B^2$ 、 $C^2$ 系数均为负值,说明该回归方程响应曲面开口向下,存在极大值点<sup>[18]</sup>。为检验模型合理性, $Y_1$ 和 $Y_2$ 的方差分析结果见表5和6。

由表5可知:以比表面积 $Y_1$ 为响应值的模型相关系数 $R^2 = 0.9984$ ,说明回归模型能解释99.84%响应值的变化;模型调整相关系数 $R_{Adj}^2 = 0.9963$ ;模型的 $F$ 值为480.67, $P < 0.0001$ ,说明模型具有良好的显著水平,模型失拟项 $P$ 值为0.7434,为不显著( $P > 0.05$ ),表明该模型合理;变异系数CV为2.15%,变异程度小;“信噪比”表示预测准确值与偏离值之间的差异,为63.703,表明模型具有较好的可靠性( $>4$ )。通过方程一次项系数以及表5中一次项的 $F$ 值和 $P$ 值,可以得出各因素对生物炭比表面积的影响显著性大小依次为热解温度(A) > 氨水质量分数(B) > 浸渍比(C)。

表 4 响应面分析方案及试验结果

Tab.4 Design and experimental results of RSM

序号 No.	A 热解温度 Pyrolysis temperature/°C	B 氨水质量分数 Ammonia mass fraction/%	C 浸渍比 Impregnation ratio	比表面积 $Y_1$ Specific surface area/(m <sup>2</sup> /g)	碘吸附值 $Y_2$ Iodine adsorption value/(mg/g)	产率 Yield/%
1	500	5	1:5	131.692	447.242	33.26
2	500	10	1:3	77.563	395.189	35.46
3	500	10	1:7	128.934	439.154	32.63
4	500	15	1:5	112.641	407.925	32.84
5	600	5	1:3	261.935	539.986	31.37
6	600	5	1:7	289.897	545.408	30.46
7	600	10	1:5	335.633	582.350	29.89
8	600	10	1:5	328.788	569.570	29.94
9	600	10	1:5	327.327	578.530	30.48
10	600	10	1:5	319.788	567.940	29.86
11	600	10	1:5	324.511	581.330	30.11
12	600	15	1:3	254.478	525.489	31.3
13	600	15	1:7	239.538	511.955	30.55
14	700	5	1:5	245.929	514.634	23.46
15	700	10	1:3	217.184	512.814	25.97
16	700	10	1:7	197.525	495.980	26.82
17	700	15	1:5	207.168	501.959	25.12

表 5 比表面积 ( $Y_1$ ) 回归模型方差分析Tab.5 Analysis of variance of specific surface area ( $Y_1$ ) regression model

方差来源 Source of variance	平方和 Seq SS	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value	显著性 Significance
模型 Model	110 905.594 3	9	12 322.84	480.67	<0.000 1	**
A	21 733.62	1	21 733.62	847.75	<0.000 1	**
B	1 671.29	1	1 671.29	65.19	<0.000 1	**
C	250.12	1	250.12	9.76	0.016 8	*
AB	97.12	1	97.12	3.79	0.092 7	
AC	1261.32	1	1 261.32	49.20	0.000 2	*
BC	460.19	1	460.19	17.95	0.003 9	*
A <sup>2</sup>	70 619.59	1	70 619.59	2 754.61	<0.000 1	**
B <sup>2</sup>	2 295.15	1	2 295.15	89.53	<0.000 1	**
C <sup>2</sup>	7 570.71	1	7 570.71	295.31	<0.000 1	**
残差 Residual	179.48	7	25.64			
失拟项 Lack of fit	43.71	3	14.57	0.43	0.743 4	
纯误差 Pure error	135.75	4	33.94			
总误差 Total error	111 085.052 2	16				
$R^2 = 0.998 4$	$R_{Adj}^2 = 0.996 3$	$R_{Pred}^2 = 0.991 8$				

注: \*\* 表示差异极显著 ( $P < 0.01$ ), \* 表示差异显著 ( $P < 0.05$ )

Notes: \*\* indicates that the difference is extremely significant ( $P < 0.01$ ), and \* indicates a significant difference ( $P < 0.05$ )

由表 6 可知:以碘吸附值  $Y_2$  为响应值的模型  $F$  值为 116.75,  $P < 0.000 1$ , 说明该模型具有良好的显著水平;模型失拟项  $P = 0.416 4 > 0.05$ , 为不显著,说明实验的未知因素对该实验结果干扰较小;模型一次项的  $F$  值分别是热解温度 ( $A$ ) 为 262.02, 氨水质量分数 ( $B$ ) 为 23.20, 浸渍比 ( $C$ ) 为 0.84, 表明各因素对碘吸附值的影响大小顺序

依次为热解温度 ( $A$ ) > 氨水质量分数 ( $B$ ) > 浸渍比 ( $C$ )。

### 2.2.2 响应曲面图分析

响应曲面图可用来解释变量相互关系及测定在最大响应条件下每个变量的最佳水平<sup>[24]</sup>。根据二次回归方程建立响应面分析图,解析热解温度、氨水质量分数和浸渍比对活性炭比表面积

的影响。图 4 显示当浸渍比在中心水平时,热解温度和氨水质量分数共同作用下对生物炭比表面积的影响,比表面积随热解温度增加呈现先上升后又趋于平缓的趋势;由图 4 等高线椭圆形可判断,热解温度和氨水质量分数的交互作用显著,且热解温度对比表面积的影响大于氨水质量分数的影响。由图 5 可以看出:在氨水质量分数固定为 10% 的条件下,热解温度和浸渍比共同作用相互影响,且对比表面积的影响显著性差异为

热解温度大于浸渍比,比表面积随着热解温度的升高而不断增大后又趋于平缓;由等高线椭圆形表示热解温度和浸渍比间交互作用显著。由图 6 可以得出:热解温度固定为 600 °C 时,在氨水质量分数和浸渍比相互作用的影响下,比表面积随着浸渍比的增大而呈现缓慢升高又趋于平缓,且浸渍对比表面积的影响比氨水质量分数的影响大;由等高线呈圆形则表示浸渍比和氨水质量分数交互作用不显著。

表 6 碘吸附值 ( $Y_2$ ) 回归模型方差分析

Tab. 6 Analysis of variance of iodine adsorption value ( $Y_2$ ) regression model

方差来源 Source of variance	平方和 Quadratic sum	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F F	P P	显著性 Significance
模型 Model	56551.74	9	6283.53	116.75	<0.0001	**
A	14101.67	1	14101.67	262.02	<0.0001	**
B	1248.55	1	1248.55	23.20	0.0019	*
C	45.22	1	45.22	0.84	0.3898	
AB	177.45	1	177.45	3.30	0.1123	
AC	924.13	1	924.13	17.17	0.0043	*
BC	89.83	1	89.83	1.67	0.2374	
A <sup>2</sup>	33250.20	1	33250.20	617.80	<0.0001	**
B <sup>2</sup>	1510.32	1	1510.32	28.06	0.0011	*
C <sup>2</sup>	2867.18	1	2867.18	53.27	0.0002	*
残差 Residual	376.74	7	53.82			
失拟项 Lack of fit	178.51	3	59.50	1.2	0.4164	
纯误差 Pure error	198.23	4	49.56			
总误差 Total error	56928.48	16				

$R^2 = 0.9934$   $R_{Adj}^2 = 0.9849$   $R_{Pred}^2 = 0.9448$

注: \*\* 表示差异极显著 ( $P < 0.01$ ), \* 表示差异显著 ( $P < 0.05$ )

Notes: \*\* indicates that the difference is extremely significant ( $P < 0.01$ ), and \* indicates a significant difference ( $P < 0.05$ )

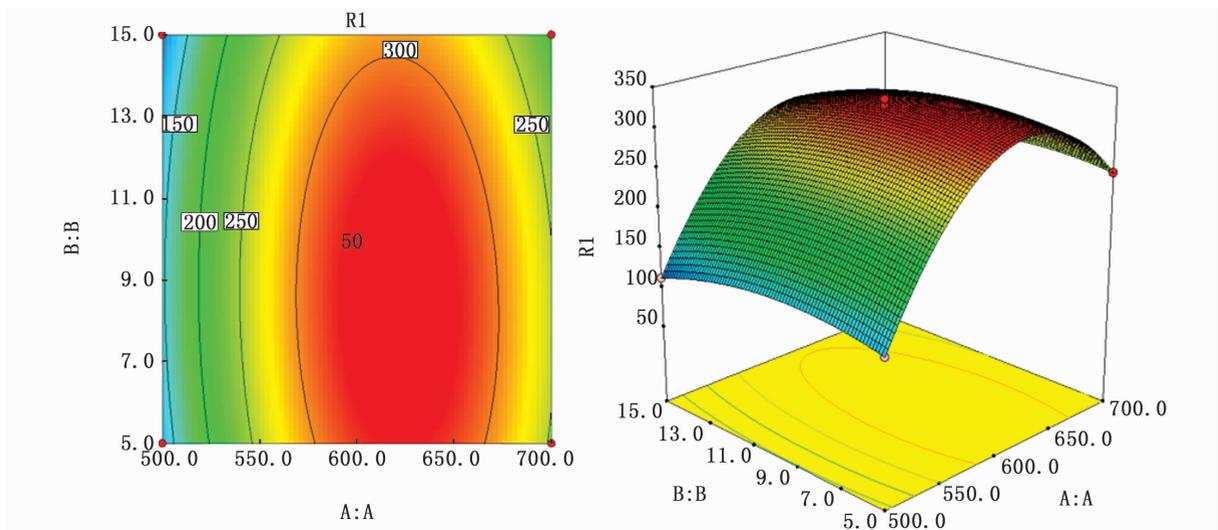


图 4 热解温度与氨水质量分数交互作用等高线和响应曲面图

Fig. 4 Contour line and response surface plots of pyrolysis temperature and ammonia mass fraction

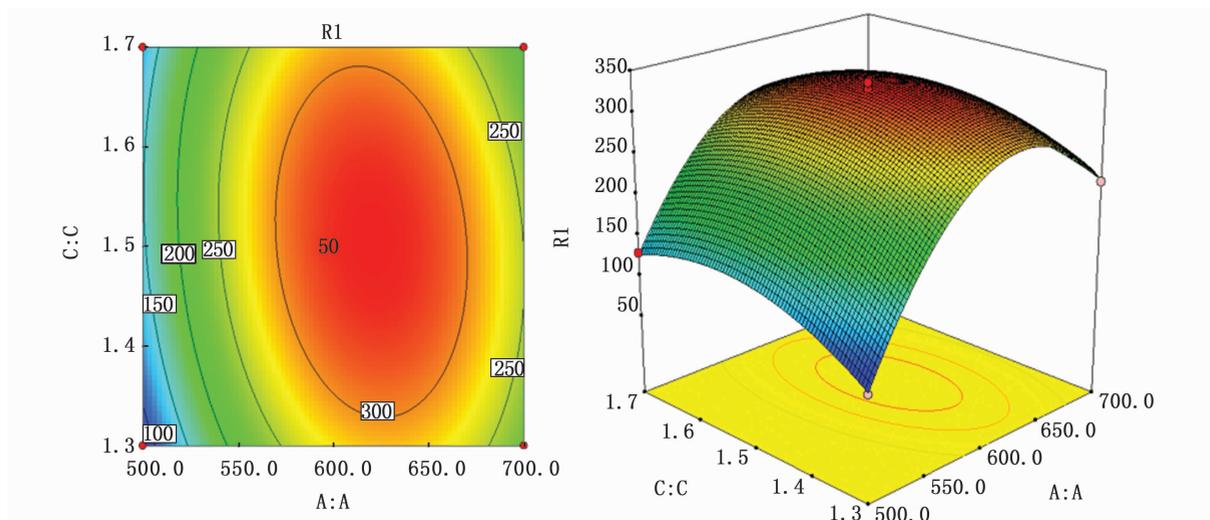


图5 热解温度与浸渍比交互作用等高线和响应曲面图

Fig. 5 Contour line and response surface plots of pyrolysis temperature and impregnation ratio

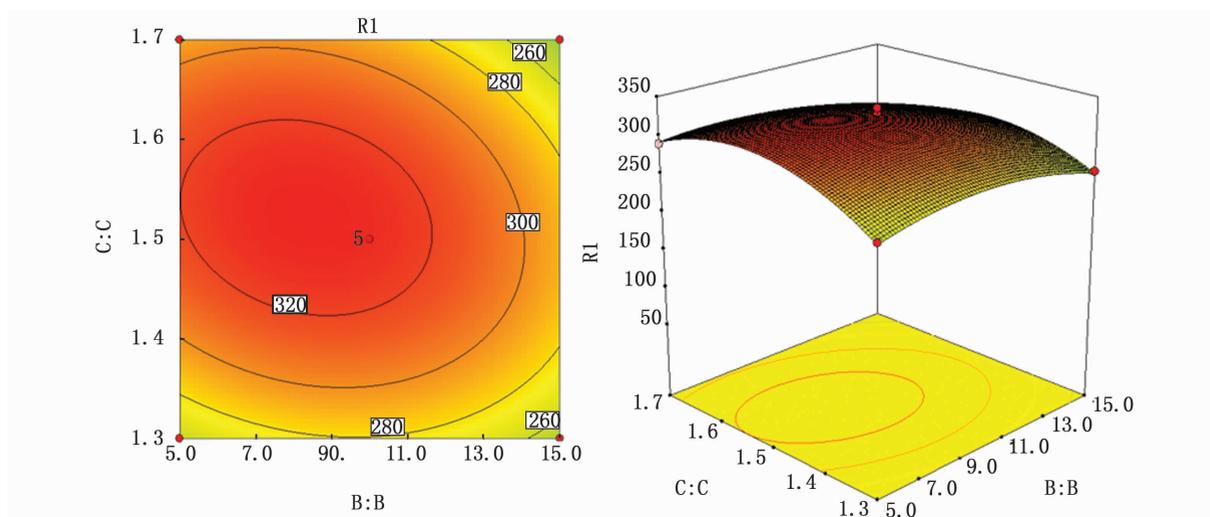


图6 氨水质量分数与浸渍比交互作用等高线和响应曲面图

Fig. 6 Contour line and response surface plots of ammonia water mass fraction and impregnation ratio

### 2.3 最佳工艺参数优化与验证

通过回归模型预测,得出氨水活化法制备芦苇基生物炭的最优制备工艺参数为:热解温度 620.29 °C、氨水质量分数 8.3%、浸渍比 1:5.1。此时,芦苇基生物炭比表面积最大预测理论值为 335.2 m<sup>2</sup>/g,碘吸附值为 587.56 mg/g。在此基础上考虑到实际实验操作的可行性,确定芦苇基生物炭改性的最佳工艺条件为热解温度 620 °C、氨水质量分数 8%、浸渍比 1:5。

为验证模型和响应面分析试验数据的准确性和可靠性,按上述确定条件进行实验,共设置 3 组平行重复实验进行验证,同时设置未经改性优

化的空白对照组。实验结果如表 6 所示,所制得生物炭的平均产率为 31%,比表面积平均值为 334.59 m<sup>2</sup>/g,碘吸附值平均值为 585.52 mg/g,与模型预测值的相对偏差均小于 5%,说明实际值与预测值拟合度较高,表明该模型具有良好的可靠性,对实验结果的预测效果较好。

FATHY 等<sup>[24]</sup> 研究使用 50% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浸泡活化,于 450 °C 下热解反应获得了表面积为 318 m<sup>2</sup>/g 的芦苇生物炭,与本研究以 8% 氨水按 1:5 进行改性、以 600 °C 热解得到的芦苇生物炭比表面积相比较小,有研究表明较高的热解温度更有利于生物炭材料表面孔隙结构的形成;另外也有

可能是由于氨水具有弱碱性和弱还原性,在改性过程部分生物质表面堵塞的孔隙被打开,孔壁在弱碱腐蚀下塌陷,新的孔隙又有随着活化反应的进行不断形成,孔径增大后更有利于制造丰富的微孔结构,故而比表面积增加。李子音等<sup>[25]</sup>以CO<sub>2</sub>作为改性剂在700℃对芦苇原料进行活化得到芦苇生物炭的比表面积为330.84 m<sup>2</sup>/g且产率较低只有10.05%,低于本研究结果,而当温度升至900℃时达到1 038.19 m<sup>2</sup>/g的比表面积,产率降至7.25%,说明使用CO<sub>2</sub>进行改性虽能获得较高的比表面积,但具有活化温度较高、

速度慢、能耗较高、炭产率较低等缺点。GONG等<sup>[26]</sup>研究以MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O为活化剂,在600℃下对芦苇进行改性得到的生物炭比表面积为170.20 m<sup>2</sup>/g,低于本研究结果。这可能是由于MgCl<sub>2</sub>作为一种盐类化学活化剂,虽然在高温热解条件下对生物质具有润胀、催化脱水和造孔作用<sup>[27]</sup>,但同时会在生物炭表面形成MgO颗粒堵塞部分已形成的微孔,造成比表面积的下降。综上,氨水改性芦苇基生物炭是一种较好的新型吸附剂,可获得较好的表面结构和的吸附性能。

表7 芦苇基生物炭改性最优工艺验证试验结果

Tab.7 Verification of test results for the extraction process of Fucoidan

序号 No.	比表面积 Specific surface area/(m <sup>2</sup> /g)	碘吸附值 Iodine adsorption value/(mg/g)	产率 Yield/%
1	332.89	580.34	31.95
2	333.42	593.47	30.77
3	337.16	582.75	29.83
平均值 Average	334.49 ± 2.33	585.52 ± 6.99	30.85 ± 1.06
未优化样品 Unactivated sample	45.21	109.11	28.68

### 3 结论

以芦苇为原料,采用氨水活化法进行改性,以比表面积和碘吸附值作为评价指标,在单因素实验结果的基础上,通过响应面分析法对芦苇基生物炭氨水活化法的制备工艺条件进行了优化,得到最优工艺参数为热解温度620℃、氨水质量分数8%、浸渍比1:5,在该条件下制得的生物炭比表面积可达334.49 m<sup>2</sup>/g,碘吸附值达到585.52 mg/g,生物炭产率为30.85%,较未优化工艺条件显著提高。经模型预测得到的理论值(335.2 m<sup>2</sup>/g、582.29 mg/g)与验证实验的实际值相近,且相对偏差均小于5%,说明其拟合度较高,建立的模型能与实际情况较好吻合。由此表明,采用响应面优化氨水改性芦苇基生物炭的活化工艺是准确可靠且有效可行的。

#### 参考文献:

- [1] NANDA S, DALAI A K, BERRUTI F, et al. Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials[J]. Waste and Biomass Valorization, 2016, 7(2): 201-235.
- [2] BHATNAGAR A, HOGLAND W, MARQUES M, et al. An overview of the modification methods of activated carbon for

its water treatment applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 499-511.

- [3] BOWMAN R S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 61(1/3): 43-56.
- [4] 何娇,孔火良,韩进,等. 秸秆生物质环境材料的制备及对水中多环芳烃的处理性能[J]. 环境科学, 2011, 32(1): 135-139.  
HE J, KONG H L, HAN J, et al. Preparation method of stalk environmental biomaterial and its sorption ability for polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. Environmental Science, 2011, 32(1): 135-139.
- [5] KANKILIÇ G B, METIN A Ü, TÜZÜN I. *Phragmites australis*: an alternative biosorbent for basic dye removal [J]. Ecological Engineering, 2016, 86: 85-94.
- [6] CUI X Q, HAO H L, HE Z L, et al. Pyrolysis of wetland biomass waste: potential for carbon sequestration and water remediation [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 173: 95-104.
- [7] IOANNIDOU O, ZABANIOTOU A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 11(9): 1966-2005.
- [8] YAHYA M A, AL-QODAH Z, NGAH C W Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 46: 218-235.
- [9] 胡志新,时萌,孙菁,等. 改性芦苇生物质炭对水中硝态

- 氮的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(24): 359-362.
- HU Z X, SHI M, SUN J, et al. Adsorption characteristics of modified reed biomass carbon for nitrate nitrogen in water [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(24): 359-362.
- [10] 时萌, 孙菁, 嵇文晖, 等. 铁改性芦苇炭对水体磷酸盐的吸附效果研究[J]. 山东化工, 2018, 47(5): 164-166.
- SHI M, SUN J, JI W H, et al. Research on adsorption of phosphate from water onto iron modified reed biochar [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2018, 47(5): 164-166.
- [11] GUO Z, FAN J, ZHANG J, et al. Sorption heavy metal ions by activated carbons with well-developed microporosity and amino groups derived from *Phragmites australis* by ammonium phosphates activation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 58: 290-296.
- [12] 李小川, 王英刚, 马溶涵, 等. 化学活化法制备造纸污泥碳质吸附剂优化条件及性能研究[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2017, 29(4): 304-310.
- LI X C, WANG Y G, MA R H, et al. Optimum conditions and application properties of activated carbon from paper sludge by chemical activation [J]. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*, 2017, 29(4): 304-310.
- [13] 王岩, 隋思涟. 试验设计与 MATLAB 数据分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012.
- WANG Y, SUI S L. Experimental design and MATLAB data analysis [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012.
- [14] NAWI N M, KHAN A, REHMAN M Z. A new levenberg marquardt based back propagation algorithm trained with cuckoo search [J]. *Procedia Technology*, 2013, 11: 18-23.
- [15] 杨文雄, 高彦祥. 响应面法及其在食品工业中的应用 [J]. 中国食品添加剂, 2005, (2): 68-71.
- YANG W X, GAO Y X. Response surface methodology & its application in food industry [J]. *China Food Additives*, 2005, (2): 68-71.
- [16] 尚建丽, 张浩, 熊磊, 等. 基于均匀设计优化制备癸酸-棕榈酸/SiO<sub>2</sub> 复合相变材料 [J]. 材料工程, 2015, 43(9): 94-102.
- SHANG J L, ZHANG H, XIONG L, et al. Preparation of tannic acid-palmitic acid/SiO<sub>2</sub> composite phase change material based on uniform design optimization [J]. *Materials Engineering*, 2015, 43(9): 94-102.
- [17] 王朵, 程方, 王赛璐, 等. 响应面中心组合设计法优化制备载磁活性炭 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4079-4086.
- WANG D, CHENG F, WANG S L, et al. Optimization of magnetic activated carbon with response surface central composite design methodology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(8): 4079-4086.
- [18] 黄增, 黄红铭. 基于响应面法优化活性炭处理含铜废水工艺的研究 [J]. 环境科学与管理, 2018, 43(1): 108-112.
- HUANG Z, HUANG H M. Optimization of cadmium-containing wastewater treatment with activated carbon by response surface method [J]. *Environmental Science and Management*, 2018, 43(1): 108-112.
- [19] 刘伟, 张玥, 郝建钢. 响应曲面法优化活性炭纤维吸附性能研究 [J]. 天津纺织科技, 2017, (3): 55-57.
- LIU W, ZHANG Y, HAO J G. Optimization of adsorption properties of activated carbon fibers by response surface methodology [J]. *Tianjin Textile Science & Technology*, 2017, (3): 55-57.
- [20] 张浩, 黄新杰, 宗志芳, 等. 基于吸附性能的生物基多孔活性炭制备方案的响应面法优化 [J]. 材料工程, 2017, 45(6): 67-72.
- ZHANG H, HUANG X J, ZONG Z F, et al. Optimization of preparation program for biomass based porous active carbon by response surface methodology based on adsorptive property [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 67-72.
- [21] 杨卓, 陈婧, 揣莹. 芦苇生物质炭的制备、表征及吸附性能 [J]. 江苏农业科学, 2016, 44(11): 464-467.
- YANG Z, CHEN J, CHUAI Y. Preparation, characterization and adsorption performance of reed biochar [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2016, 44(11): 464-467.
- [22] 陈涵. 氨水改性活性炭及其性能的研究 [J]. 福建林业科技, 2012, 39(4): 12-15.
- CHEN H. Study on the ammonia modification activated carbon and its properties [J]. *Journal of Fujian Forestry Science and Technology*, 2012, 39(4): 12-15.
- [23] 丁春生, 倪芳明, 缪佳, 等. 氨水改性活性炭的制备及其对苯酚吸附性能的研究 [J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2011, 35(6): 1237-1241.
- DING C S, NI F M, MIAO J, et al. Experimental study on preparation and adsorption behavior about phenol of ammonia modified activated carbon [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering)*, 2011, 35(6): 1237-1241.
- [24] FATHY N A, SAYED AHMED S A, ABO EL-ENIN R M M. Effect of activation temperature on textural and adsorptive properties for activated carbon derived from local reed biomass: Removal of p-Nitrophenol [J]. *Environmental Research, Engineering and Management*, 2012, 59(1): 10-22.
- [25] 李子音, 赵传起, 刘欢, 等. 芦苇基生物炭的制备与活化方式比较研究 [J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2018, 30(6): 446-451.
- LI Z Y, ZHAO C Q, LIU H, et al. Comparative study on preparation and activation methods of reed based biochar [J]. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*, 2018, 30(6): 446-451.
- [26] GONG Y P, NI Z Y, XIONG Z Z, et al. Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation [J].

## Optimization of reed-based biochar activation process by response surface methodology

ZHOU Lili, GUAN Weibing, PENG Ziran, HE Wenhui, SHEN Luyao, ZHUO Shuai  
(College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** In order to optimize preparation process of reed-based biochar, base on the single factor test to examine the effects of three parameters, i. e. pyrolysis temperature, ammonia mass fraction and impregnation ratio (ratio of biomass feedstock to ammonia mass) on the adsorption performance of reed-based biochar, by the Box-Benhnken Center combination design experiment and the response surface method, the activation process parameters were optimized. The results showed that all three factors had an effect on the specific surface area of biochar, and the significant effects are: pyrolysis temperature > ammonia mass fraction > impregnation ratio. The optimum activation process parameters were the pyrolysis temperature 620 °C, the ammonia mass fraction 8%, and the impregnation ratio 1:5. The surface area and iodine value of prepared activated carbon under this condition was 334.49 m<sup>2</sup>/g and 585.52 mg/g, respectively, which were better than the samples which were not optimized. The experimental and theoretical values (335.2 m<sup>2</sup>/g, 582.288 mg/g) were basically consistent. The response surface model fits well with the actual situation, and the effective feasibility of the model was verified.

**Key words:** reed; biochar; Box-Benhnken design; adsorption performance; process optimization