

# Plackett-Burman 设计联合 Box-Behnken 响应面法优化改性 生物炭对亚甲基蓝的吸附工艺

李欢欢<sup>1</sup>, 李海红<sup>1\*</sup>, 吴丹萍<sup>2</sup>

1. 西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048

2. 陕西西咸新区泾河新城水务有限公司, 西安 710048

**摘要** 以柠檬酸改性辣椒秸秆基生物炭为对象, 研究其对亚甲基蓝吸附过程的最优工艺。以改性炭投加量、亚甲基蓝浓度、吸附时间、温度、溶液 pH 值、摇床转速为考察因素, 亚甲基蓝吸附量为考察指标, 利用 Plackett-Burman (P-B) 设计筛选出具有显著效应的因素, 进一步结合 Box-Behnken Design (BBD) 响应面法对显著性因素进行优化, 并加以验证分析, 得到最佳吸附工艺参数。结果表明: 在选定的 6 个因素中, 影响亚甲基蓝吸附量的显著性顺序为改性炭投加量 > 亚甲基蓝浓度 > 摇床转速; 优化后最佳吸附条件是: 改性炭投加量为 45.40 mg、亚甲基蓝浓度为 86 mg/L、摇床转速为 130 r/min, 在该条件下亚甲基蓝吸附量可达 41.03 mg/g。经验证, 与模型预测值 42.24 mg/g 相差 2.87%, 因此 P-B/BBD 法在优化改性生物炭吸附亚甲基蓝的工艺中稳定有效, 为优化炭材料的吸附工艺提供了数据参考。

**关键词** 改性生物炭; 亚甲基蓝; 吸附工艺; Plackett-Burman 设计; Box-Behnken 响应面法

目前, 中国染料年产量超过 80 万 t, 位居世界第一<sup>[1]</sup>。资料显示, 每生产 1 t 染料会直接产生约 744 m<sup>3</sup> 的废水<sup>[2]</sup>, 而 1 t 染料废水排入水中则会污染 20 t 水体<sup>[3]</sup>, 据统计, 中国每年染料废水排放量约达 16 亿 t<sup>[4]</sup>, 已成为工业废水处理领域的难点。亚甲

基蓝是常见的偶氮染料, 除印染、纺织、皮革等领域外, 近年来还被应用于医药行业<sup>[5-6]</sup>, 其伴生的亚甲基蓝染料废水具有浓度高、毒性强、生物降解性差等特点<sup>[7]</sup>, 因此探寻经济有效的手段对其进行妥善处理至关重要。近年来, 吸附法因效果稳定、无二

收稿日期: 2022-04-18; 修回日期: 2023-01-12

基金项目: 陕西省科技厅社会发展领域项目 (2020SF-435); 榆林市科技计划项目 (CXY-2020-054)

作者简介: 李欢欢, 硕士研究生, 研究方向为工业废水处理, 电子信箱: 1421696305@qq.com; 李海红 (通信作者), 教授, 研究方向为新型环保材料研发及工业废水处理, 电子信箱: 1624116019@qq.com

引用格式: 李欢欢, 李海红, 吴丹萍. Plackett-Burman 设计联合 Box-Behnken 响应面法优化改性生物炭对亚甲基蓝的吸附工艺[J]. 科技导报, 2023, 41(11): 80-88; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.11.008

次污染,被广泛应用于去除亚甲基蓝染料<sup>[8-11]</sup>,其中以农林废弃物为前驱体制得的生物炭可再生、环境友好、表面理化性质独特<sup>[12-13]</sup>,是前景广阔的吸附剂,受到较多学者的关注。田雨等<sup>[14]</sup>采用水热法制备稻壳基活性炭,探索炭化温度和炭化时间对亚甲基蓝吸附性能的影响,结果发现炭化时间为4 h,炭化温度为180~220℃时制备得到的稻壳炭孔结构清晰、含氧官能团较多,对亚甲基蓝的去除率大于90%;温俊峰等<sup>[15]</sup>采用水热法合成沙柳基生物炭,并通过掺杂纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 得到磁改性活性炭,从而使其比表面积和孔径大大提高,研究发现,在最佳改性条件下,磁性多孔沙柳生物炭对亚甲基蓝的最大吸附量达到218.08 mg/g;Thitipone等<sup>[16]</sup>利用自制的热解设备研究了玉米芯生物炭对亚甲基蓝染料的吸附,结果表明,在500℃、10℃/min升温速率下热解2 h,没有任何化学活化的情况下该玉米芯生物炭对亚甲基蓝的最大吸附量为16.50 mg/g。

活性炭吸附亚甲基蓝过程影响因素较多,为了使吸附效果接近最佳,优化吸附工艺参数十分必要。由于单因素试验无法评估某些影响因素的相对重要性,且不能表示多变量系统中任意2个变量之间的交互影响<sup>[17]</sup>,因此,需要寻找一套优化实验设计的分析方法。P-B设计能够快速筛选出影响实验的重要变量,避免盲目性,减少后续实验工作量<sup>[18]</sup>,而响应面法能有效分析出变量间的交互作用影响,确定最佳工艺参数<sup>[19]</sup>。P-B设计联合BBD响应面法能够克服传统实验优化方法的局限性,使用简便、稳定可靠,目前在食品配方设计、药物成分提取和分离纯化等领域皆有应用<sup>[20-23]</sup>。

本研究以柠檬酸改性辣椒秸秆基生物炭为对象,进行亚甲基蓝吸附实验。基于前期单因素试验结果,对吸附过程中的改性炭投加量、亚甲基蓝浓度、吸附时间、温度、溶液pH值及摇床转速6个因素进行考察,采用P-B设计准确筛选出显著影响因素,联合使用BBD响应面法对显著性因素进行优化分析,从而确定最佳吸附条件。同时,利用扫描电镜和比表面积及孔径分析仪对改性生物炭进行表征分析,观察其结构特性,以为改性生物炭吸附亚甲基蓝条件优化提供数据参考。

## 1 实验设计

### 1.1 材料

材料为柠檬酸改性辣椒秸秆基生物炭<sup>[24-25]</sup>(实验室前期制备,简称改性生物炭)、亚甲基蓝(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)与去离子水配置。

### 1.2 亚甲基蓝吸附实验

向装有50 mL亚甲基蓝溶液的锥形瓶中加入改性生物炭,密封,调节溶液pH值,放入SHA-C型恒温水浴振荡器中振荡吸附,结束后在SF-TGL-16M离心机中进行离心,取上清液,使用UV-1800紫外分光光度计在665 nm处测定剩余亚甲基蓝的吸光度<sup>[26]</sup>。

### 1.3 性能测试及表征

亚甲基蓝吸附量:参照《GB/T12496.10—1999 木质活性炭试验方法亚甲基蓝吸附值的测定》测试改性生物炭的亚甲基蓝吸附量。

采用Flex SEM 1000型场发射扫描电镜(扫描电压为20.0 kV)在微观下观察样品形貌特征,获取表面结构信息:将样品清洗、烘干,取粉末状黏附在导电胶上,喷金处理后固定于样品台,抽真空后通过扫描电镜(调整倍率、对比度、亮度、聚焦)观察样品的微观形貌。采用TriStar II 3020型比表面积及孔径分析仪确定样品比表面积、孔径的大小:测试前将样品于100℃下干燥5 h,在液氮条件下(温度为77 K、相对压力 $p/p_0$ 范围为 $10^{-6}$ ~1)采用比表面积及孔径分析仪对样品进行氮气吸脱附测试,根据吸脱附取点采用BET多点法计算样品的比表面积,利用BJH模型计算孔径分布及孔容积。采用UV-1800紫外分光光度计对亚甲基蓝吸光度进行测量,判定其含量。

### 1.4 P-B实验设计

通过单因素实验,确定了实验因子的较优水平,各因子研究区间如下:改性炭投加量为20、40、60、80、100、120 mg;亚甲基蓝浓度为20、40、60、80、100、120 mg/L;吸附时间为30、60、90、120、150、180 min;温度为20、25、30、35、40、45℃;溶液pH值为3、5、7、9、11、13;摇床转速为80、100、120、140、160、180 r/min。

为了筛选出显著影响因素,采用 Design-Expert 8.0.5 软件中的 P-B 设计实验,对改性炭投加量(A)、亚甲基蓝浓度(B)、吸附时间(C)、温度(D)、溶液 pH 值(E)、摇床转速(F)共 6 个因素进行考察,通过查阅文献确定各因素水平值,每个因素取高(+1)、低(-1)2 个水平,另设 5 个虚拟因素(G、H、J、K、L)作为误差分析项,共设计 12 组实验,响应值为亚甲基蓝吸附量,具体实验设计见表 1(因 G、H、J、K、L 设定的目的是为增加实验次数、减小误差,不具有固定的单位及名称,因此表 1 中未列出)。

表 1 Plackett-Burman 实验设计因素及水平

编号	因素	水平	
		-1	+1
A	改性炭投加量/mg	20	60
B	亚甲基蓝浓度/(mg/L)	60	100
C	吸附时间/min	120	180
D	温度/°C	25	35
E	溶液 pH 值	7	11
F	摇床转速/(r/min)	120	140

### 1.5 响应面实验设计

在 P-B 实验的基础上,采用 Design-Expert 8.0.5 软件中的 BBD 进行三因素三水平的响应面实验设计(表 2),进一步确定改性生物炭吸附亚甲基蓝的最佳工艺参数,共设计 17 组实验,响应值为亚甲基蓝吸附量,其中 A、B、C 分别表示改性炭投加量、亚甲基蓝浓度、摇床转速,通过查阅文献确定各因素水平值,每个因素取 3 个水平:高水平为 1,中间水平为 0、低水平为 -1。

表 2 Box-Behnken 响应面实验设计因素及水平

编码	因素	水平		
		-1	0	+1
A	改性炭投加量/mg	20	40	60
B	亚甲基蓝浓度/(mg/L)	60	80	100
C	摇床转速/(r/min)	100	120	140

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌与孔结构分析

图 1 是实验用改性生物炭的扫描电镜图。由图 1 可知,在放大倍数为 200 时观察改性生物炭,可以发现其具有丰富的孔隙结构,且孔径分布不均,表明其比表面积较大,具有良好的吸附性能;将扫描倍数放大至 1000 时可以观察到,改性生物炭的孔隙排列整齐,孔洞较大且不断向内延伸,这有利于活性炭吸附污染物,但部分孔道坍塌,可能是由于柠檬酸为有机酸,其酸性较强侵蚀了炭表面<sup>[27]</sup>;继续将放大倍数调至 3000 时,可以观察到改性生物炭表面局部呈蜂窝状,孔道结构为螺旋状,这有利于增加炭的内表面积,部分多级孔之间具有相互贯通现象,有效提高了活性炭的吸附性能。

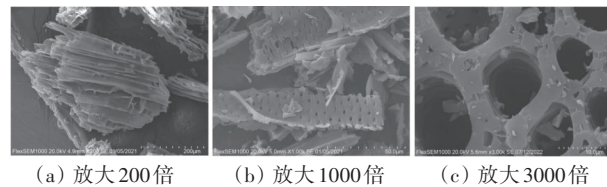


图 1 改性生物炭的扫描电镜图

图 2 是氮气吸脱附等温曲线和孔径分布图。由图 2 可知,改性生物炭氮气吸脱附等温线符合 II 和 IV 型等温线。当  $p/p_0 < 0.1$  时吸附量迅速增大,说明发生了微孔填充,表明该活性炭中存在微孔结构<sup>[28]</sup>;  $p/p_0 = 0.1$  处为吸附等温线的拐点,即孔道被氮

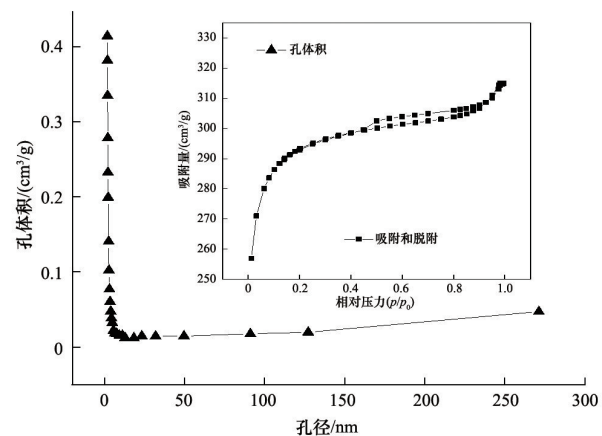


图 2 改性生物炭的氮气吸脱附等温线和孔径分布

气充满而达到吸附饱和;当相对压力继续增大,多分子层吸附发生,在 $p/p_0$ 趋于1时,吸附层数增加且存在滞后环,表明活性炭中存在较多中孔和少量大孔<sup>[29]</sup>。根据孔径分布图,孔径主要集中在2~10 nm,说明活性炭主要为中孔结构,存在微孔和少量大孔结构,这与氮气吸脱附曲线结果一致。改性生物炭的比表面积为980.26 m<sup>2</sup>/g,总孔体积为0.24 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为4.56 nm。

比表面积和孔径参数结果显示,改性生物炭属于中孔范围,这与吸脱附等温结论一致。综合分析

表明,本研究所使用改性生物炭含有丰富的孔隙结构,且中孔居多,有利于吸附大分子染料亚甲基蓝。

### 2.2 P-B设计结果分析

分别以A、B、C、D、E、F代表改性炭投加量、亚甲基蓝浓度、吸附时间、温度、溶液pH值、摇床转速,G、H、J、K、L代表虚拟因素,将其另加括号以示区别于实际因素, $Y_1$ 代表响应值亚甲基蓝吸附量,进行P-B实验设计,探究影响改性生物炭吸附亚甲基蓝的显著性因素,实验设计结果见表3。

表3 P-B实验设计及响应值

编号	$X_A$	$X_B$	$X_C$	$X_D$	$X_E$	$X_F$	$X_{(G)}$	$X_{(H)}$	$X_{(J)}$	$X_{(K)}$	$X_{(L)}$	$Y_1/(mg/g)$
1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	16.06
2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	22.98
3	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	27.59
4	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	37.02
5	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	12.51
6	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1	37.15
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	11.73
8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	26.22
9	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	16.70
10	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	16.27
11	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	26.32
12	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	16.19

注:+1代表因素的高水平,-1代表因素的低水平,其具体取值见1.4节。

通过Design-Expert软件对表3的数据进行线性回归分析,得到亚甲基蓝吸附量的最佳回归方程为

$$Y_1=22.23-7.32X_A+2.10X_B+0.49X_C-1.42X_D+1.94X_E+2.08X_F \quad (1)$$

为了验证回归效果,对上述回归方程进行方差分析,得到方程模型及各影响因素的显著性分析结果,见表4和表5。

表4 亚甲基蓝吸附量的回归方程分析

来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	819.69	6	136.62	23.57	0.0016
残差	28.98	5	5.80	—	—
总和	848.67	11	—	—	—
$R^2$	0.9659	—	—	—	—

注:P值是用于判定假设检验是否成立的依据,在P-B设计中代表显著性值; $P<0.01$ 表示极显著水平, $P<0.05$ 表示显著水平, $P>0.05$ 表示不显著水平。

表5 亚甲基蓝吸附量的偏回归系数和显著性检验

实验因素	偏回归系数	标准误差	F值	P值	显著性
A	-7.23	0.69	110.89	0.0001	1
B	2.10	0.69	9.10	0.0295	2
C	0.49	0.69	0.50	0.5095	6
D	-1.42	0.69	4.19	0.0959	5
E	1.94	0.69	7.75	0.0387	4
F	2.08	0.69	8.99	0.0302	3

由表4可知,模型的 $F=23.57, P=0.0016<0.01$ ,表示该方程模型显著水平较高;决定系数 $R^2=0.9659$ ,接近于1,说明96.59%实验数据的变异性可以用公式(1)解释,即模型拟合度良好,故利用该模型探究各实验因素对于响应值的影响程度,稳定可靠。

由表5可知,通过显著性检验结果,各因素对亚甲基蓝吸附量影响的显著性顺序为改性炭投加量>亚甲基蓝浓度>摇床转速>溶液pH值>温度>吸附时间,其中改性炭投加量影响极显著( $P=0.0001<0.01$ ),亚甲基蓝浓度、摇床转速、溶液pH这3个因素存在显著影响( $P<0.05$ ),而温度和吸附时间无显著影响( $P>0.05$ )。

通过上述分析,得到影响改性生物炭吸附亚甲基蓝的主要因素为改性炭投加量、亚甲基蓝浓度、摇床转速和溶液pH值。考虑吸附过程中的实际影响因素及因素的显著性排名,选择改性炭投加量、亚甲基蓝浓度、摇床转速进行响应面优化分析,确定因素间的交互作用及最佳吸附工艺参数,并结合单因素结果固定非显著因素的取值分别为:溶液pH值为9、温度为35℃、吸附时间为120 min。

### 2.3 BBD结果分析

对改性炭投加量、亚甲基蓝浓度和摇床转速这3个显著性因素进行BBD设计,分别用 $X_A$ 、 $X_B$ 、 $X_C$ 表示,响应值为亚甲基蓝吸附量( $Y_2$ ),实验结果如表6所示。

表6 亚甲基蓝吸附量的BBD实验方案及结果

实验编号	编码			$Y_2/(mg/g)$
	$X_A$	$X_B$	$X_C$	
1	40	100	100	29.39
2	40	60	100	32.58
3	20	100	120	25.71
4	60	80	140	34.93
5	40	80	120	41.37
6	40	60	140	34.34
7	20	80	140	25.63
8	40	80	120	42.82
9	20	80	100	28.01
10	60	60	120	26.84
11	40	80	120	42.67
12	20	60	120	26.31
13	40	80	120	42.26
14	40	80	120	42.6
15	60	80	100	23.3
16	40	100	140	35.37
17	60	100	120	31.26

1) 亚甲基蓝吸附量的回归方程与方差分析。  
软件Design-Expert8.0.5利用二次多项式回归

模型分析预测自变量与因变量之间的关系,因此,本实验用该软件对表6的数据进行拟合,并根据实验参数与实验结果分析得到亚甲基蓝吸附量的二次多项式回归模型方程:

$$Y_2=42.34+1.33X_A+0.21X_B+2.12X_C+1.26X_AX_B+3.50X_AX_C+1.05X_BX_C-9.88X_A^2-4.93X_B^2-4.49X_C^2 \quad (2)$$

对回归模型进行方差分析,结果如表7所示。

表7 亚甲基蓝吸附量回归方程的方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	766.91	9	85.21	93.4	<0.0001
A	14.23	1	14.23	15.60	0.0055
B	0.34	1	0.34	0.38	0.5584
C	36.08	1	36.08	39.55	0.0004
AB	6.30	1	6.30	6.91	0.0340
AC	49.07	1	49.07	53.78	0.0002
BC	4.45	1	4.45	4.88	0.0629
A <sup>2</sup>	411.28	1	411.28	450.77	<0.0001
B <sup>2</sup>	102.37	1	102.37	112.20	<0.0001
C <sup>2</sup>	85.01	1	85.01	93.17	<0.0001
残差	6.39	7	0.91	—	—
R <sup>2</sup>	0.9917	—	—	—	—

由表7可知,模型 $Y_2$ 的F值为93.4,P值<0.0001,说明回归模型对响应值影响极显著。该回归方程的决定系数 $R^2=0.9917$ ,说明在实验范围之内,有99.17%实验数据的离散情况可以用此模型解释,能够反映出实验值的真实性。该模型精密度为25.483,大于4,表明此模型是合理的。综合分析可知,该模型可信度较高,适合用于预测改性生物炭对亚甲基蓝的吸附量。

根据方差分析结果:A、C、AB、AC、A<sup>2</sup>、B<sup>2</sup>、C<sup>2</sup>的P值均<0.05,说明这些因素对亚甲基蓝吸附量影响显著,其余因素影响不显著。其中,一次项A、C及二次项A<sup>2</sup>、B<sup>2</sup>、C<sup>2</sup>的P值均<0.01,说明达到了极显著水平。交互项AC极显著( $P=0.0002<0.01$ ),AB显著( $P=0.0340<0.05$ ),BC不显著( $P=0.0629>0.05$ ),因此,改性炭投加量、亚甲基蓝浓度和摇床转速的交互影响顺序为改性炭投加量和摇床转速>改性炭投加量和亚甲基蓝浓度>亚甲基蓝浓度和摇床转速。

2) 两因素交互效应的响应面分析。

利用Design-Expert软件,对回归方程模型绘制响应曲面图和等高线图,以直观反映改性炭投加

量、亚甲基蓝浓度、摇床转速 3 个显著性因素间交互效应的强弱,及其对响应值亚甲基蓝吸附量的影响,从而确定最佳工艺参数。

图 3 表示当摇床转速为中心值时,改性炭投加量和亚甲基蓝浓度交互作用对亚甲基蓝吸附量的影响。由图 3 可知,当改性炭投加量不变,随着亚甲基蓝浓度的升高,活性炭对亚甲基蓝的吸附量先增加后缓慢降低。这是由于亚甲基蓝浓度增大时,活性炭可以吸附溶液中更多亚甲基蓝分子,而活性炭的吸附点位是一定的,达到吸附饱和后,吸附量

便不再增加甚至逐渐降低;当亚甲基蓝浓度不变,增大改性炭投加量,其吸附量同样呈现先增加后减少的趋势。这是由于活性炭增加,其表面的吸附点位也增多,因此可以吸附更多亚甲基蓝分子,但由于溶液中亚甲基蓝浓度一定,因此会出现吸附量降低的情况。响应曲面图呈抛物状,说明改性炭投加量与亚甲基蓝浓度交互作用对亚甲基蓝吸附量影响较显著,与方差分析结果一致( $P=0.0340<0.05$ )。改性炭投加量与亚甲基蓝浓度分别在 36~52 mg 和 76~92 mg/L 时,亚甲基蓝吸附量达最大值。

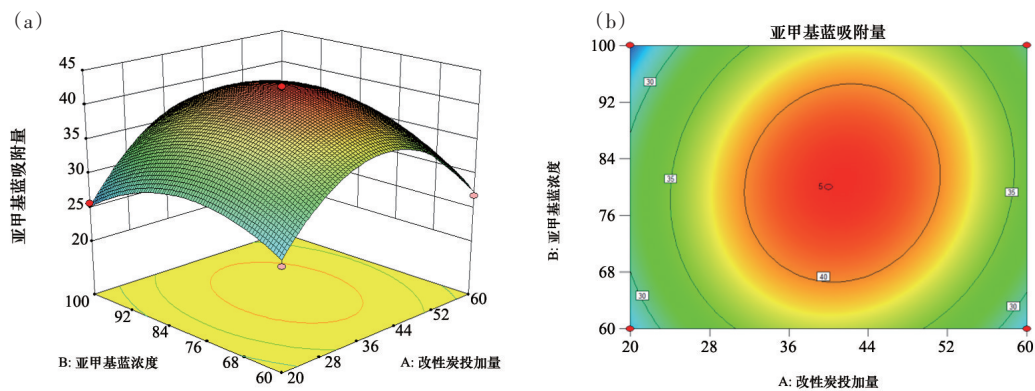


图 3 改性炭投加量与亚甲基蓝浓度交互影响的响应曲面图(a)和等高线图(b)

图 4 表示当亚甲基蓝浓度为 中心值时,改性炭投加量和摇床转速对亚甲基蓝吸附量的影响。由图 4 可知,当改性炭投加量不变,增大摇床转速,改性炭对亚甲基蓝的吸附量先增大后逐渐减小。这是由于摇床转速增大时,改性炭与亚甲基蓝分子的反应机会增多,从而使吸附反应完全发生,但转速过高时,活性炭与亚甲基蓝分子的接触时间会减少,不利于吸附发生,所以吸附量开始降低;当摇床转速不变,增加改性炭投加量,此时亚甲基蓝吸附

量先增大后减小,这是由于数量增加的改性炭带来了更多的吸附点位,因此亚甲基蓝吸附量增加,直到溶液中亚甲基蓝分子吸附完全后,吸附量开始降低。响应曲面图走势陡峭,等高线呈椭圆形,表明改性炭投加量和摇床转速对亚甲基蓝吸附量影响极显著,与方差分析结果一致( $P=0.0002<0.01$ )。改性炭投加量和摇床转速分别在 36~52 mg 和 116~132 r/min 时,亚甲基蓝吸附量达到最大值。

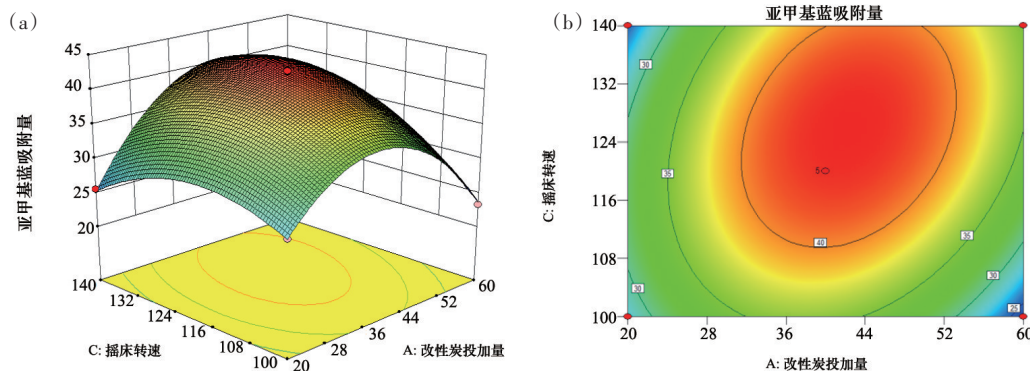


图 4 改性炭投加量与摇床转速交互影响的响应面图(a)和等高线图(b)

图5表示当改性炭投加量为中心值时,亚甲基蓝浓度和摇床转速对亚甲基蓝吸附量的影响。由图5可知,当亚甲基蓝浓度不变,增大摇床转速,活性炭对亚甲基蓝的吸附量先增大后减小。这是由于摇床转速增大时,活性炭与亚甲基蓝分子的反应速度会加快,故其吸附量增大,而转速过大时,会妨碍吸附作用,因此吸附量降低。当摇床转速不变,增大亚甲基蓝浓度,此时吸附量先随着亚甲基蓝浓

度的升高而增大,随后开始减小。这是由于溶液中可被吸附的亚甲基蓝分子增多,活性炭表面的吸附点位迅速与之结合,直到吸附饱和为止。响应曲面坡度较缓,等高线呈圆形,表明亚甲基蓝浓度与摇床转速对亚甲基蓝吸附量影响不显著,与方差分析结果一致( $P=0.0629>0.05$ )。亚甲基蓝浓度与摇床转速分别在76~92 mg/L和116~132 r/min时,亚甲基蓝吸附量达到最大值。

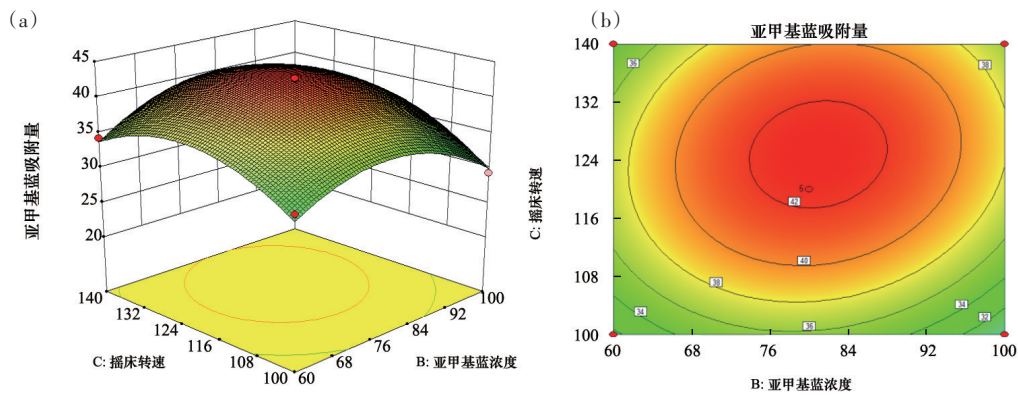


图5 亚甲基蓝浓度与摇床转速交互影响的响应面图(a)和等高线图(b)

### 3) BBD模型验证实验。

经BBD的优化改进,得到模型设计的最佳亚甲基蓝吸附条件:改性炭投加量为45.40 mg、亚甲基蓝浓度为85.78 mg/L、摇床转速为130.76 r/min,其理论亚甲基蓝吸附量可达42.24 mg/g。为检验优化后工艺条件的可靠性,进行验证实验。考虑实际条件的局限性,选取改性炭投加量为45.40 mg、亚甲基蓝浓度为86.00 mg/L、摇床转速为130 r/min做3组平行实验,取平均值为最终结果。实验结果表明,在该条件下的亚甲基蓝吸附量达到41.03 mg/g,与模型预测值相差2.87%,在可允许误差5%范围之内,实际值与预测值之间的相关性良好,因此,将该模型用于优化改性生物炭吸附亚甲基蓝是可行的。

## 3 结论

1) 通过P-B实验,筛选得到影响改性生物炭吸附亚甲基蓝的显著性因素为:改性炭投加量>亚甲基蓝浓度>摇床转速。

2) BBD响应面分析表明,显著性因素间的交互效应对亚甲基蓝吸附量的影响顺序为:改性炭投加量和摇床转速>改性炭投加量和亚甲基蓝浓度>亚甲基蓝浓度和摇床转速。

3) 通过模型优化得到最佳工艺参数:改性炭投加量为45.40 mg、亚甲基蓝浓度为86.00 mg/L、摇床转速为130 r/min,在该最佳条件下改性生物炭对亚甲基蓝的吸附量为41.03 mg/g。

4) 结合实际条件进行模型验证实验,结果表明实际亚甲基蓝吸附量与模型预测值42.24 mg/g相差2.87%,说明将该模型用于优化改性生物炭吸附亚甲基蓝的工艺优化与结果预测是合理可行的。

## 参考文献(References)

- [1] 鞠雪敏, 罗莉涛, 张鸿涛, 等. 染料行业废水无害化处理技术现状及发展趋势[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 45-54.
- [2] 李石雄, 黄元浩, 蓝海军, 等. 生物质吸附废水中亚甲基蓝的研究综述[J]. 广东化工, 2021, 48(16): 117-119.
- [3] 任哲仪. 磁性壳聚糖改性生物炭的制备及其去除水中铜和亚甲基蓝[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2021.

- [4] 王泽华, 张珂, 李阳, 等. 酯化改性丝瓜络对亚甲基蓝废水的吸附性能研究[J]. 郑州航空工业管理学院学报, 2022, 40(3): 87-90.
- [5] Xu N, Gu Q Y, Du J J, et al. Anti reduction, anti aggregation and anti DNA interference photodynamic therapy carbon dots based on methylene blue[J]. Science China(Materials), 2021, 64(9): 2325-2336.
- [6] 周桂娟, 马荣荣, 杨宗英, 等. 扑草净、辛硫磷和亚甲基蓝制剂对凡纳滨对虾的急性毒性及组织病理改变[J]. 生态毒理学报, 2021, 15(6): 279-289.
- [7] Attallah O A, Mamdouh W. Development and optimization of pectin chitosan magnetic sponge for efficient cationic dyes removal using Box-Behnken design[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2021, 18(1): 131-140.
- [8] 李铭哲, 郑水林, 孙志明, 等. 含石灰水热条件下硅藻土微结构演化及其对亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 567-576.
- [9] 王晶, 韩巧宁, 雷以廷, 等. 一步法制备富氧木质素活性炭及其亚甲基蓝吸附性能[J]. 化工学报, 2021, 72(5): 2826-2836.
- [10] 王志增, 李通, 赵秦仪, 等. 托贝莫来石改性及其对亚甲基蓝(MB)的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1-10.
- [11] 阙爱珍, 朱桃玉, 郑玉婴. 中空磁性氧化石墨烯的制备及其对亚甲基蓝吸附性能[J]. 材料研究学报, 2021, 35(7): 517-525.
- [12] Sriptom P, Krusong W, Assawasaengrat P. Preparation of activated carbon from durian rind with difference activations and its optimization[J]. Journal of Renewable Materials, 2021, 9(2): 311.
- [13] Wang J, Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 227: 1002-1022.
- [14] 田雨, 刘晓刚, 赵玉, 等. 稻壳炭制备工艺参数对吸附性能的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(24): 211-217.
- [15] 温俊峰, 刘侠, 马向荣, 等. 沙柳基磁性多孔炭的制备及其吸附亚甲基蓝性能研究[J]. 功能材料, 2020, 36(24): 211-217.
- [16] Thitipone S, Naeem H, Suchada C, et al. Facile synthesis of corncob biochar via in-house modified pyrolysis for removal of methylene blue in wastewater[J]. Materials Research Express, 2020, 7(1): 1-10.
- [17] Biswas S, Bal M, Behera S K, et al. Process optimization study of Zn<sup>2+</sup> adsorption on biochar-alginate composite adsorbent by response surface methodology (RSM) [J]. Water, 2019, 11(2): 325.
- [18] Phuengjayaem S, Tanasupawat S, Teeradakorn S. Optimization of succinic acid production by actinobacillus sp. NP9-aA7 using Plackett-Burman design coupled with Box-Behnken design[J]. Chiang Mai Journal of Science, 2018, 45(4): 1649-1666.
- [19] Iberahim N, Sethupathi S, Bashir M J K, et al. Evaluation of oil palm fiber biochar and activated biochar for sulphur dioxide adsorption[J]. Science of the Total Environment, 2022, 805: 150421.
- [20] 安攀宇, 汪静心, 肖岚, 等. Plackett-Burman 试验设计联用 Box-Behnken 响应面法优化脂肪替代物的制备[J]. 食品科学, 2020, 41(10): 255-264.
- [21] Xia M, Meng Y, Yan H, et al. Plackett-Burman combined with Box-Behnken to optimize the medium of fermented tremella polysaccharide and compare the characteristics before and after optimization[J]. Journal of Food Quality, 2020, 40(20): 136-143.
- [22] 张小雯, 孙敬蒙, 汪卓明, 等. Plackett-Burman 联用 Box-Behnken 响应面法优化马来酸桂哌齐脂质体的制备及表征[J]. 医药导报, 2021, 40(2): 240-247.
- [23] 赵玉荣, 张乐, 郭佳慧, 等. Plackett-Burman 设计结合响应面法优化苦参中氧化苦参碱提取工艺[J]. 广州化工, 2021, 49(9): 73-76.
- [24] 李红艳, 李海红, 殷亚豪, 等. 辣椒籽基活性炭电极材料的优化制备及表征[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(4): 107-113.
- [25] 张金辉, 李娟, 张强, 等. 柠檬酸改性花生壳对水中重金属 Cu、Pb、Cd 和 Cr 的吸附特性研究[J]. 应用化工, 2017, 46(3): 485-489.
- [26] 郭俊元, 甘鹏飞, 陈诚, 等. 磁性壳聚糖的制备及处理亚甲基蓝废水[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2422-2430.
- [27] 李荣华, 李满林, 张增强, 等. 柠檬酸改性桔皮对水中甲基蓝的吸附[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(10): 173-180.
- [28] 罗路, 罗凌聪, 邓剑平, 等. 响应面优化设计棕榈壳活性炭的制备及储氢性能研究[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(4): 92-100.
- [29] Huang B F, Shi Z, Cai M, et al. Mechanism of coconut husk activated carbon modified by Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[J]. Journal of Southeast University (English Edition), 2020, 36(4): 475-482.

## Optimize the adsorption process of methylene blue by modified biochar

LI Huanhuan<sup>1</sup>, LI Haihong<sup>1\*</sup>, WU Danping<sup>2</sup>

1. College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

2. Shaanxi Xixian New Area Jinghe Xincheng Water Affairs Co., Xi'an 710048, China

**Abstract** Taking citric acid-modified pepper straw-based biochar as the object, an optimal process for the adsorption process of methylene blue was studied. The dosage of modified carbon, methylene blue concentration, adsorption time, temperature, solution pH, and shaker speed were taken as investigation factors and methylene blue adsorption as investigation index, the Plackett-Burman (P-B) design was used to screen out the factors of significant effects. And further combined with the Box-Behnken Design (BBD) response surface method, the significant factors were optimized and verified and analyzed to obtain the optimal adsorption process parameters. The results showed that among the selected 6 factors, the order of significance affecting the adsorption capacity of methylene blue was modified carbon dosage > methylene blue concentration > shaking table rotation speed. The interaction effect between the significant factors was as follows: dosage of modified carbon and rotating speed of shaking table > dosage of modified carbon and concentration of methylene blue > concentration of methylene blue and rotating speed of shaking table. After optimization, the optimum adsorption conditions were obtained as follows: the dosage of modified carbon was 45.40 mg, the concentration of methylene blue was 86.00 mg/L, and the rotating speed of the shaking table was 130 r/min. Under these conditions, the adsorption capacity of methylene blue could reach 41.03 mg/g, the difference between the verified value and the model predicted value of 42.24 mg/g was 2.87%, therefore, the P-B/BBD method is stable and effective in optimizing the adsorption process of modified biochar for methylene blue, which provides a data reference for optimizing the adsorption process of carbon materials.

**Keywords** modified biochar; methylene blue; adsorption process; Plackett-Burman design; Box-Behnken response surface method ●



(责任编辑 王丽娜)