响应面法优化海藻基活性炭制备工艺及其吸附机理

刘　靖[1], 何选明[1,2], 柯　萍[1], 冯东征[1]

(1. 武汉科技大学 绿色与智能煤化工工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081; 2. 武汉科技大学 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 将海藻石莼通过预炭化得到半焦, 再用 KOH 活化制备高附加值产品活性炭。以亚甲基蓝吸附值、碘吸附值为吸附性能指标, 探究碱炭比、活化时间、活化温度等单因素对活性炭吸附性能的影响。Box-Behnken 设计-响应面法优化活化工艺, 亚甲基蓝吸附模型和碘吸附模型的 P 值均小于 0.0001 表现出具有极高的显著性, 两个模型方程的确定性系数均大于 0.99。亚甲基蓝模型的各因素交互影响 P 值也都小于 0.0001, 影响极显著; 碘模型中各因素对吸附值的影响, 活化温度大于碱炭比大于活化时间。通过对模型优化确定最佳工艺参数: 碱炭比为 2.99、活化时间为 44.47 min、活化温度为 809.91℃; 该条件下的理论亚甲基蓝吸附值为 809.91 mg/g、碘吸附值为 1 843.11 mg/g。活性炭吸附废水亚甲基蓝的吸附过程符合准二级动力学模型方程。吸附等温线更符合 Langmuir 模型方程, 略优于 Freundlich 模型方程, 随着温度升高活性炭的吸附能力和饱和吸附量下降。

关键词: 海藻石莼; 活性炭; 响应面法; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: TQ424; TK 6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2018)09-0029-09

DOI: 10.11759/hykx20180621001

活性炭是一种多孔炭材料, 它具有高的比表面积、强的吸附性能以及特殊的表面官能团等特性, 凭借其优良的特性, 广泛应用于水处理、医药、储能材料等诸多领域[1-3]。尤其近年来随着我国环保力度的加强、新能源等行业的迅猛发展, 活性炭的市场前景广阔、需求量激增[4]。目前市场上活性炭主要有煤基活性炭和生物质基活性炭两种, 煤基活性炭以煤炭为原料, 煤炭属于不可再生能源不宜过度开发, 生物质基活性炭以可再生能源生物质为原料[5-6]。生物质活性炭目前主要以木材、椰壳、果壳等陆生生物质为原料, 较煤基活性炭有着更大的比表面积、更好的吸附性能[7-10]。陆生生物质, 相较于海洋生物质, 其生长占用土地和淡水资源、繁殖周期长。石莼属于大型海藻, 少有公司开发利用, 石莼在某些海域快速疯长使水体表面被其大面积覆盖, 危害海洋生态系统, 大量漂浮在海面的石莼使行船航行受阻, 航海业活动严重受阻[11]。若能将海藻石莼干馏方式利用, 可得到气液固三相产物, 油可提取高附加值化学物, 气可做工业燃气等, 而干馏预炭化得到的半焦, 半焦再经活化得到高附加值产品活性炭, 实现对资源的清洁高效利用[12-13]。本试验采用 KOH 活化半焦, 并通过单因素实验探究碱炭比、活化时间、活化温度等三个因素对活性炭吸附性能的影响, 再通过响应面法 Box-Behnken 设计优化工艺条件, Box-Behnken 设计方案可以充分考量各因素间的交互影响、连续变化趋势以及得到理论最佳制备条件, 其设计方法简单, 可信度高, 故采用此方法优化活化工艺[14-15]。将最佳工艺条件下的活性炭, 进行等温吸附实验、动力学实验, 得到吸附等温线和动力学模型方程, 探究海藻基活性炭吸附亚甲基蓝废水的吸附过程及机理。

1　实验材料和方法

1.1　原料分析

实验原料选用海藻石莼采自福建宁德, 海藻样用水浸泡 12 h 后, 在鼓风干燥箱中烘干, 再用粉碎机将干燥海藻粉碎后过 80 目筛。通过热解海藻得到研究所需海藻半焦。表 1 为海藻和海藻半焦的元素分析和工业分析。

收稿日期: 2018-06-21; 修回日期: 2018-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51706160)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.51706160]

作者简介: 刘靖(1994-), 男, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 主要从事绿色能源化工研究, 电话: 0710-8779009, E-mail: 1325474289@qq.com; 何选明, 通信作者, 博士生导师, 主要从事绿色能源化工研究, E-mail: xmingh999@126.com

表 1　样品元素分析和工业分析

Tab. 1　Ultimate and proximate analysis of the samples

样品	元素分析 (ad)/%					工业分析 (ad) /%			
	C	H	O*	N	S	M	A	V	FC
海藻	29.22	5.92	31.91	3.52	1.96	6.59	14.34	70.01	9.06
半焦	40.29	2.67	6.82	1.36	0.35	2.37	37.16	37.53	22.94

注: *代表氧含量通过差分法计算得到; M、A、V、FC 分别代表水分质量分数、灰分质量分数、挥发分质量分数、固定碳质量分数。

1.2　实验装置及流程

预炭化实验装置为自制干馏炉，设置炭化终温为 500℃，炭化时间为 30 min。活化实验装置为管式炉，活化剂为 KOH，在氮气保护氛围下活化共热解半焦一定时间后冷却至室温，再经酸洗后稀释至中性，烘干得到活性炭。

1.3　分析方法

根据 GB/T 7702.6-2008 和 GB/T7702.7-2008，测定活性炭的亚甲基蓝吸附值和碘吸附值，以评价其吸附性能。在不同温度下，将活性炭吸附 50 mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液，以进行吸附等温线的测定。在温度为 25℃，亚甲基蓝溶液浓度为 600 mg/L 的条件下，测定吸附量随着时间的变化，以探究吸附过程的动力学。

2　结果与讨论

2.1　单因素实验

活化剂为 KOH，控制 KOH 与石莼半焦质量比分别为 1.0∶1、1.5∶1、2.0∶1、2.5∶1、3.0∶1、3.5∶1；在氮气保护下活化热解半焦，调整活化时间分别为 30、45、60、75、90、105 min；设定活化温度分别为 600、650、700、750、800、850℃。亚甲基蓝吸附条件为：样品活性炭质量为 0.06 g，亚甲基蓝初始浓度为 1 500 mg/L；碘吸附条件为：样品活性炭质量为 0.3 g，碘标准溶液浓度为 0.1 mol/L，溶液体积为 50 mL。KOH 活化制备活性炭，一般有碱炭比、活化时间、活化温度等三个主要活化工艺因素影响活性炭的性能[16]。KOH 活化机理被广泛认为是在一定温度下 KOH 与半焦炭骨架上的 C 反应，进而生成孔结构。KOH 的添加量将影响 C 是否能够反应完全，碱炭比过低反应不完全，碱炭比过高可能将生成更多大孔结构；活化时间同样影响造孔反应的进程；活化温度对造孔反应的影响极大，温度较低反应所需条件不够反应不能吸收足够能量，温度过高将烧蚀孔结构使其坍塌[17]。

图 1 为各因素对活性炭影响图，由图可知，随着碱炭比的增加，活性炭的亚甲基蓝吸附值和碘吸附值先增大后又减小，在碱炭比为 3∶1 时，达到其最大值。从整体趋势上看，活化时间的增加，将导致活性炭的吸附值先增大后减小，最佳活化时间为 45 min。随着活化温度的不断增加，活性炭的吸附值在 800℃处达到最大值。

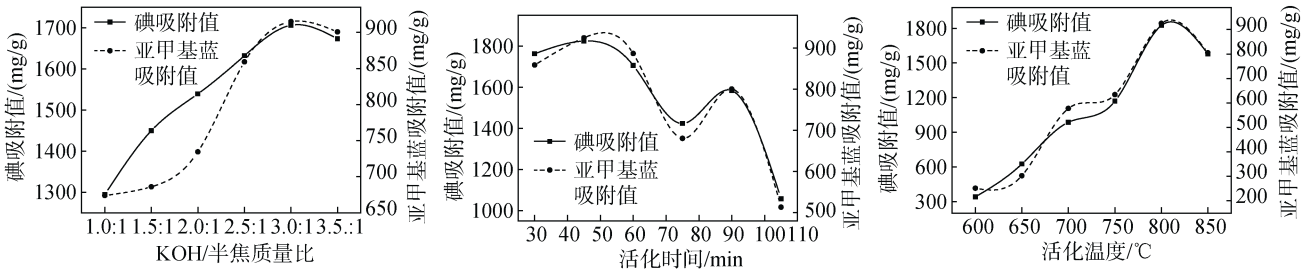

图 1　活化工艺对吸附性能的影响

Fig. 1　Effect of activated conditions on the properties of activated carbon

2.2　响应面法优化

2.2.1　实验设计

根据上述单因素实验，将碱炭比、活化时间、活化温度为活性炭制备工艺的主要影响因素。采用三因素三水平的 Box-Behnken Design(BBD)设计模型，将亚甲基蓝吸附值(Y_1)和碘吸附值(Y_2)作为响应值，以

1、0、–1 代表各因素的高、中、低水平，其中单因素实验的每个最佳值作为响应实验中的中等水平[18, 19]。利用 Design Expert 8.0 软件得到并分析二次多元回归模型，再通过响应面法确定制备活性炭的最佳工艺条件。亚甲基蓝吸附条件为：样品活性炭质量为 0.06 g，亚甲基蓝初始浓度为 1 500 mg/L；碘吸附条件为：样品活性炭质量为 0.3 g，碘标准溶液浓度为 0.1 mol/L。溶液体积为 50 mL。根据 BBD 设计实验，每个因素及水平如表 1 所示。

表 2　响应面分析的因素及水平

Tab. 2　Factors and levels for response surface analysis

水平	*A* 碱炭比	*B* 活化时间/min	*C* 活化温度/℃
–1	2.5	30	750
0	3	45	800
1	3.5	60	850

2.2.2　模型的建立及分析

将 BBD 设计方案的实验结果数据输入 Design Expert 软件中，进行二次多元响应回归分析，建立二次响应回归模型，并得到了以亚甲基蓝吸附值和碘吸附值为目标函数的回归方程式[20]：

$$Y_1=924.56+1.87A+3.9B+73.19C+20.85AB+17.07AC-27.65BC-43.64A^2-19.21B^2-194.71C^2 \quad (1)$$

$$Y_2=182382-15.51A-5.08B+184.47C+48.16AB+12.96AC+2.28BC-68.58A^2-96.55B^2-445.5C^2 \quad (2)$$

图 2 为两个回归模型的实测值与预测值符合度图，可以看出预测值与实测值表现出极高的吻合度。表 3 为回归方程的方差分析，亚甲基蓝吸附模型的 F 值为 1580.11，碘吸附模型的 F 值为 300.32，两个模型的 P 值均小于 0.000 1，说明模型极显著，选择合理。两个模型失拟项的 P 值均大于 0.05，说明模型失拟不显著，这是对模型有利的[21]。由表 4 可知，亚甲基蓝吸附模型的确定性系数 R^2 为 0.999 5，调整确定性系数 R_{Adj}^2 为 0.998 8，预测确定性系数 R_{Pred}^2 为 0.994 3，变异系数 CV 为 0.495 5；碘吸附模型的确定性系数 R^2 为 0.997 4，调整确定性系数 R_{Adj}^2 为 0.994 1，预测确定性系数 R_{Pred}^2 为 0.969 2，变异系数 CV 为 1.383 9，说明两个模型的确定性极高，变异性极小[22]。由回归方程系数显著性检验可知，一次项中 C 对 Y 的线性效应极显著，B 对 Y 的线性效应显著，二次项 A^2、B^2、C^2 对 Y 的曲面效应极显著，交互项 AB、AC、BC 对 Y 的交互效应极显著[23]。碘值模型回归系数的显著性检验表说明：一次项中 C 对 Y 的线性效应极显著，A 对 Y 的线性效应显著，二次项 B^2、C^2 对 Y 的曲面效应极显著，A^2 对 Y 的曲面效应显著，交互项 AB 对 Y 的交互效应显著。

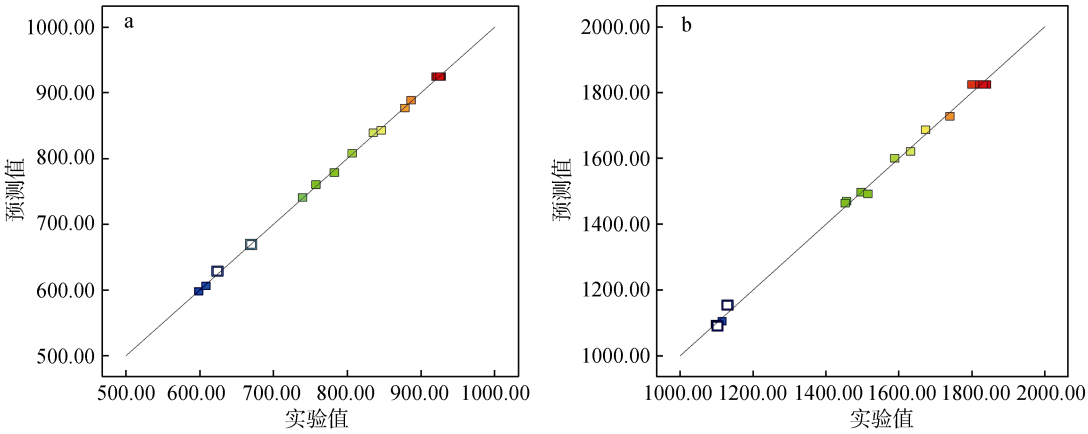

图 2　吸附量的实验值与预测值

Fig. 2　Actual and predicted values of the adsorption capacity

a. 碘模型; b. 亚甲基蓝模型

a. iodine model; b. methylene blue model

回归方程式的一次项系数的绝对值大小，可以衡量活化工艺各因素对响应值的影响程度[24]。由方程式的系数可以看出各因素的影响程度活化温度(C)大于活化时间(B)大于碱炭比(A)，这与表 3 的模型方差分析的结果是一致的。

2.2.3　因素交互作用对响应值影响的曲面图

(1) 各因素及相互作用对亚甲基蓝值的影响

图 3 为活化工艺各因素对亚甲基蓝吸附值影响的 3D 响应面图和等高线图。一般可以从等高线图看出两种因素的交互影响对亚甲基蓝吸附值影响的显著

表 3　回归方程的方差分析

Tab. 3　Variance analysis of the regression equation

亚甲基蓝吸附方程						碘吸附方程					
方差来源	平方和	自由度	均方	*F* 值	*P* 值	方差来源	平方和	自由度	均方	*F* 值	*P* 值
模型	225300	9	25035.53	1580.11	< 0.0001	模型	1222000	9	135800	300.32	< 0.0001
A	27.86	1	27.86	1.76	0.2264	*A*	1925.37	1	1925.37	4.26	0.0779
B	121.91	1	121.91	7.69	0.0275	*B*	206.42	1	206.42	0.46	0.5209
C	42857.14	1	42857.14	2704.92	< 0.0001	*C*	272200	1	272200	602.13	< 0.0001
AB	1739.31	1	1739.31	109.78	< 0.0001	*AB*	9276.14	1	9276.14	20.52	0.0027
AC	1164.86	1	1164.86	73.52	< 0.0001	*AC*	671.86	1	671.86	1.49	0.2623
BC	3056.98	1	3056.98	192.94	< 0.0001	*BC*	20.79	1	20.79	0.046	0.8363
A^2	8018.28	1	8018.28	506.07	< 0.0001	A^2	19805.54	1	19805.54	43.81	0.0003
B^2	1553.58	1	1553.58	98.05	< 0.0001	B^2	39246.07	1	39246.07	86.81	< 0.0001
C^2	159600	1	159600	10075.1	< 0.0001	C^2	835600	1	835600	1848.3	< 0.0001
剩余项	110.91	7	15.84			剩余项	3164.82	7	452.12		
失拟项	77.5	3	25.83	3.09	0.1519	失拟项	2270.73	3	756.91	3.39	0.1347
误差项	33.41	4	8.35			误差项	894.09	4	223.52		
总计	225400	16				总计	1225000	16			

注: $P<0.001$ 表示差异极显著, $P<0.0$ 表示差异高度显著, $P<0.05$ 表示差异显著。

表 4　回归方程的可信度分析

Tab. 4　Reliability of the regression equation

模型	平均值	变异系数/%	确定性系数	可调整系数	预测系数	精密度
亚甲基蓝吸附模型	803.3559	0.4955	0.9995	0.9989	0.9943	107.0272
碘吸附模型	1536.4639	1.3839	0.9974	0.99409	0.9692	45.0006

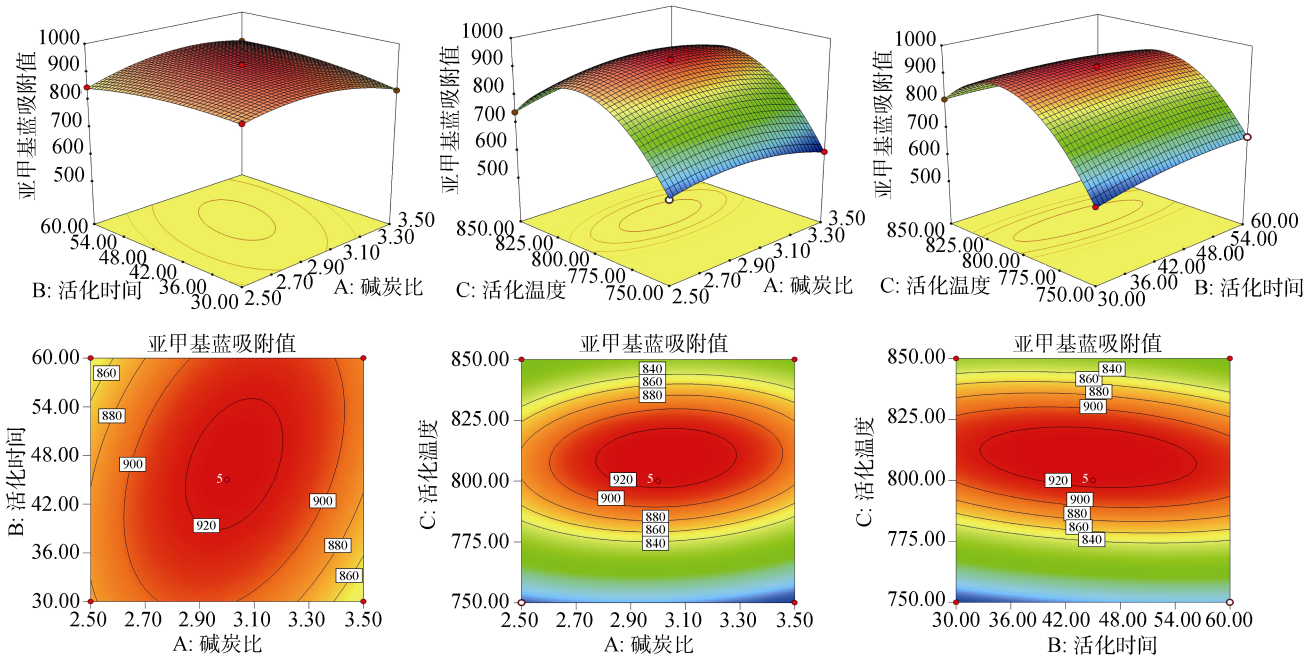

图 3　各因素对亚甲蓝吸附值影响的响应面图和等高线图

Fig. 3　Three dimensional (3D) graph and contour map of methylene blue adsorption vs. activation conditions

活化时间, min; 活化温度, ℃

activation time, min; activation temperature, ℃

程度，图形越接近椭圆，两因素的交互影响约显著，图形越接近圆形，两因素的交互影响越不显著[25]。碱炭比与活化时间(AB)、碱炭比与活化温度(AC)、活化时间与活化温度(BC)的等高线图形都接近椭圆，交互影响显著。在固定活化温度为 800℃的条件下，当碱炭比较低时，随着活化时间的增加，亚甲基蓝吸附值有所降低；当碱炭比较高时，随着活化时间的增加，亚甲基蓝吸附值增大。在固定活化时间为 45 min 的条件下，低温区随着碱炭比增加亚甲基蓝吸附值缓慢减小，高温区随着碱炭比增加亚甲基蓝吸附值略微增大。在固定碱炭比为 3 的条件下，活化时间无论长短，随着活化温度增加亚甲基蓝吸附值先增加后减小。

(2) 各因素及相互作用对碘值的影响

图 4 为活化工艺各因素对碘吸附值影响的 3D 响应面图和等高线图，由图 4 可知，在固定活化温度为 800℃的条件下，当碱炭比较低时，随着活化时间的增加，碘吸附值先有所增加，达到一定时间后又逐渐降低；当碱炭比较高时，随着活化时间的增加，碘吸附值减小后又呈现略微增加的趋势。在固定活化时间为 45 min 的条件下，低温区高温区碘吸附值均随碱炭比变化不大；碱炭比无论多少，随着活化温度的增加碘吸附值均呈现先增大后略有下降。在固定碱炭比为 3 的条件下，低温区高温区碘吸附值均随活化时间变化不大。

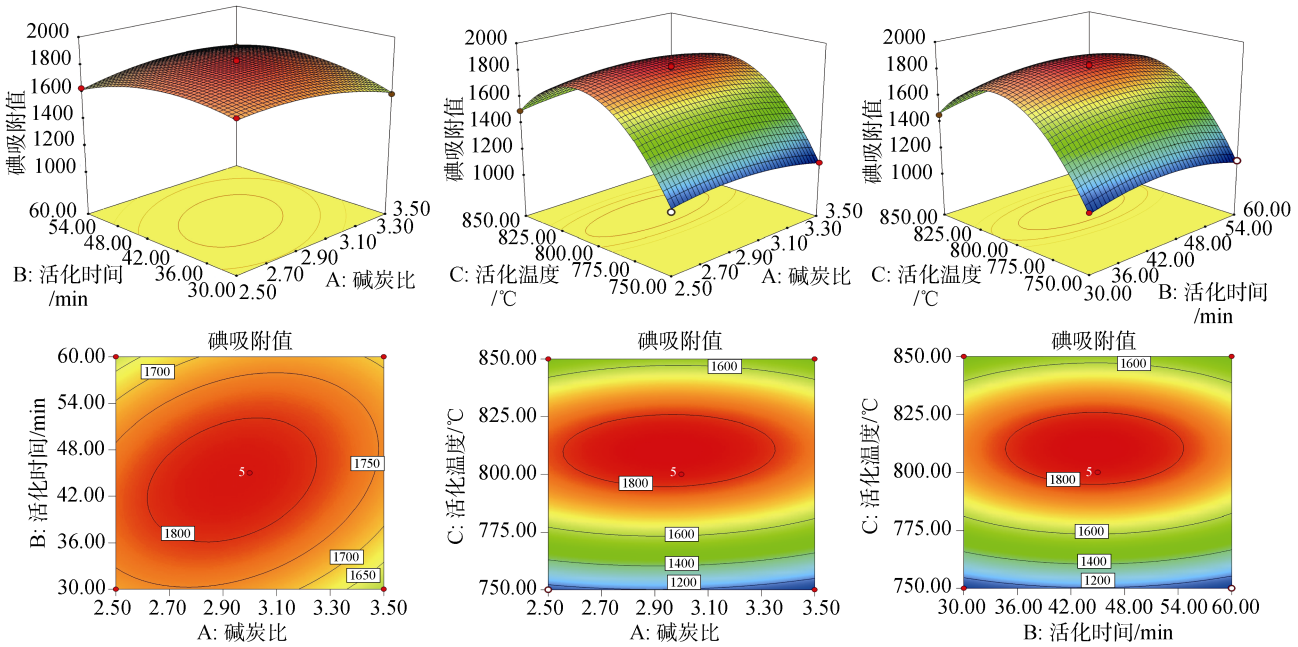

图 4　各因素对碘吸附值影响的响应面图和等高线图

Fig. 4　3D graph and contour map of the iodine adsorption value vs. activation conditions

2.2.4　最佳工艺条件

根据回归模型方程得到制备活性炭的最佳工艺条件为[26]：碱炭比为 2.99、活化时间为 44.47 min、活化温度为 809.91℃；该条件下的理论亚甲基蓝吸附值为 809.91 mg/g、碘吸附值为 1 843.11 mg/g。为验证理论工艺条件的可靠性，考虑实际操作故在碱炭比为 2.99、活化时间为 44.5 min、活化温度为 810℃制备活性炭并测定亚甲基蓝吸附值和碘吸附值，重复 3 次实验取平均值，两个实测值与理论值均基本一致。

2.3　吸附机理

2.3.1　吸附动力学

本试验的实验条件为25℃，亚甲基蓝浓度600 mg/L，采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型研究活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学过程[27]，结果如表 5 所示。

准一级动力学方程：$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1t$;　(3)

准二级动力学方程：$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_e^2}+\frac{t}{q_e}$;　(4)

颗粒内扩散方程：$q_t=k_3t^{0.5}+c$　(5)

式中，q_e为吸附平衡时吸附量，单位 mg/g; q_t为 t 时刻吸附量，单位 mg/g; t 为时间，单位 min; k_1 为准一级动力学吸附常数、k_2 准二级动力学吸附常数、k_3 为颗粒内扩散方程吸附常数。

由表 5 可知，三个动力学模型方程均有很高的相关系数，但其中准二级动力学模型的拟合效果最

好。这是因为准一级动力学一般更适合吸附初始阶段的拟合，而准二级动力学模型则包含对吸附全过程的拟合[28, 29]。由颗粒内扩散方程的结果分析可知，其相关系数较高，但方程常数项 c 不为 0，说明吸附过程以颗粒内扩散过程为主导，但不是唯一过程，还应包括外部液膜扩散、表面吸附等过程[30]。

表 5　活性炭吸附过程的动力学参数
Tab. 5　Kinetic parameters of activated carbons adsorption process

准一级动力学方程		准二级动力学方程		颗粒内扩散方程		
k_1	R^2	k_2	R^2	k_3	c	R^2
0.228	0.985	0.0112	1.00	36.6	879	0.974

2.3.2　吸附等温线

石莼基活性炭对对亚甲基蓝的吸附是一个动态平衡的过程，为了探究饱和吸附量和吸附等温特性，采用两种常用的模拟溶液吸附的等温吸附模型：Langumuir方程和Freundlich方程对吸附亚甲基蓝的数据进行拟合，以分析其吸附过程，结果如表 6 所示：

Langmuir 方程：$$\frac{c_e}{q_e}=\frac{1}{K_L q_m}+\frac{c_e}{q_m} \quad (6)$$

Freundlich 方程：$$\ln q_e=\ln K_F+\frac{1}{n}\ln c_e \quad (7)$$

式中，q_e 为吸附量，mg/g；c_e 为平衡浓度，g/L；q_m 为饱和吸附量，mg/g；K_L 为 Langmuir 方程的吸附常数，K_F 为 Freundlich 方程的吸附常数。Langmuir 等温式是假设吸附剂表面具有均匀的吸附能量，为单分子层吸附的理想吸附模型；Freundlich 等温式是假设吸附剂表面的吸附位上遵循能量指数分数，为多分子层吸附的经验吸附模型[31]。

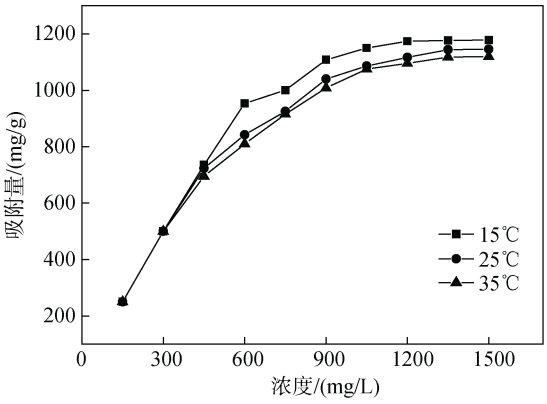

图 5　活性炭等温吸附量
Fig. 5　Isothermal adsorption of activated carbon

表 6　活性炭的等温吸附线
Tab. 6　Isothermal adsorption line of activated carbon

温度	Langmuir 模型				Freundlich 模型			
θ/℃	拟合方程	q_m/(mg/g)	K_L	R^2	拟合方程	n	K_F	R^2
15	c_e/q_e=0.01082+0.000841c_e	1189.76	0.07768	0.99893	$\ln q_e$=6.42662+0.10468c_e	9.55	618.08	0.95996
25	c_e/q_e =0.02848+0.000843c_e	1185.68	0.02961	0.99826	$\ln q_e$=6.19288+0.12971c_e	7.71	489.25	0.98099
35	c_e/q_e =0.03712+0.000846c_e	1181.98	0.02279	0.99877	$\ln q_e$=5.93734+0.16855c_e	7.22	378.93	0.99031

由表可知，在不同温度下的两种吸附等温方程的相关系数均大于 0.95 表现出优良的拟合效果，但 Langmuir 方程相关系数均略大于 Freundlich 方程。由 Langmuir 方程结果可以看出，随着温度的升高的，无论是平衡吸附量或者饱和吸附量均有所下降，这是因为活性炭对亚甲基蓝过程中物理吸附作用效果明显，存在热解析过程。吸附常数 K_L、K_M 代表活性炭对亚甲基蓝离子的亲和能力大小，K_L 随着温度的升高由 0.07768 下降到 0.02279，K_F 随着温度的升高由 618.08 下降到 378.93，说明温度的升高使得活性炭的吸附能力下降。

3　结论

(1) 单因素实验初步探讨了活化工艺各条件对活性炭亚甲基蓝吸附值和碘吸附值的影响，碱炭比为 3、活化时间为 45 min、活化温度 800℃为各单因素实验得到的最佳条件。

(2) 响应面结果表明，亚甲基蓝模型和碘吸附模型 P 值均小于 0.0001，实验所采用的模型极高显著；两个模型方程的确定性系数均大于 0.99，变异系数 CV 也都很小分别为 0.4955、1.3839，两个模型的可信度高，稳定性好，变异程度小。

(3) 模型优化得到的理论最佳工艺条件为：碱炭比为 2.99、活化时间为 44.47 min、活化温度为 809.91℃；该条件下的理论亚甲基蓝吸附值为 809.91 mg/g、碘吸附值为 1843.11 mg/g，且与实测值误差在 1%以内。

(4) 活性炭吸附废水亚甲基蓝的吸附过程的准二级动力学模型方程的相关系数达到 1，优于准一级

动力学模型的 0.985 和颗粒内扩散模型的 0.973。吸附等温线更符合 Langmuir 模型方程，其相关系数均在0.998以上，略大于Freundlich方程的相关系数值。活性炭吸附量和吸附能力随着温度升高而下降。

参考文献:

[1] 马留可，詹福如. 活性炭对水中亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 化学工程, 2016, 18(1): 28-32.
Ma Liuke, Zhan Furu. Adsorption properties of methylene blue from wastewater by activated carbon[J]. Chemical Engineering, 2016, 18(1): 28-32.

[2] 王金表，蒋剑春，孙康，等. 医药缓释载体用活性炭研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 4-6.
Wang Jinbiao, Jiang Jianchun, Sun Kang, et al. Research progress on activated carbon as carriers for sustained release of pharmaceuticals[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(5): 4-6.

[3] Chaitra, Vinny, Sivaraman, et al. KOH activated carbon derived from biomass-banana fibers as an efficient negative electrode in high performance asymmetric supercapacitor[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(1): 56-62.

[4] 孙龙梅，张丽平，薛建华，等. 活性炭制备方法及应用的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2016, 33(3): 5-8.
Sun Longmei, Zhang Liping, Xue Jianhua, et al. Research progress on preparation methods and applications of activated carbon[J]. Chemistry & Bioengineering, 2016, 33(3): 5-8.

[5] Aljeboreea M, Alshirifi A N, Alkaim A F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 150(S2): S3381-S3393.

[6] 张本镔，刘运权，叶跃元. 活性炭制备及其活化机理研究进展[J]. 现代化工, 2014, 34(3): 34-39.
Zhang Benbin, Liu Yunquan, Ye Yueyuan. Progress in preparation of activated carbon and its activation mechanism[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(3): 34-39.

[7] 胡立鹃，吴峰，彭善枝，等. 生物质活性炭的制备及应用进展[J]. 化学通报, 2016, 79(3): 205-212.
Hu Lijuan, Wu Feng, Peng Shanzhi, et al. Progress in preparation and utilization of biomass-based activated carbons[J]. Chemistry, 2016, 79(3): 205-212.

[8] Ahmada A L, Loham M, Azizb J A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption[J]. Dyes & Pigments, 2007, 75(2): 263-272.

[9] Takr E, Deraman M, Talib I A, et al. Physical, electrochemical and supercapacitive properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO activation[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(4): 1071-1075.

[10] 马承愚，杨超，古丽戈娜，等. 磷酸法制备杏核壳活性炭及对 Cr(Ⅵ)的吸附[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3223-3227.
Ma Chengyu, Yang Chao, Gulgina, et al. Preparation of activated carbon by almond shell with phosphoric acid as activating agent and its adsorption to Cr (Ⅳ)[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(8): 3223-3227.

[11] Luherne E L, Reveillac E, Ponsero A, et al. Fish community responses to green tides in shallow estuarine and coastal areas[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 2016, 175: 79-92.

[12] Tripathi M, Sahu J N, Ganesam P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 55: 467-481.

[13] 王冠，赵立欣，孟海波，等. 我国生物质热解特性及工艺研究进展[J]. 节能技术, 2014, 32(2): 120-124.
Wang Guan, Zhao Lixin, Meng Haibo, et al. Biomass pyrolysis characteristics and technology progress[J]. Energy Conservation Technology[J]. 2014, 32(2): 120-124.

[14] 徐慧敏，何国富，戴翎翎，等. 低温热水解和超声联合破解污泥优化工艺的参数研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 1093-1098.
Xu Huimin, He Guofu, Dai Lingling, et al. Optimizing parameters of sludge disruption by combined low temperature thermal and ultrasonic pretreatment through response surface methodology[J]. China Environmental Science, 2016, 36(4): 1093-1098.

[15] 李莉，张赛，何强，等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8): 41-45.
Li Li, Zhang Sai, He Qiang, et al. Application of response surface methodology in experiment design and optimization[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2015, 34(8): 41-45.

[16] 余峻峰，陈培荣，俞志敏，等. KOH 活化木屑生物炭制备活性炭及其表征[J]. 应用化学, 2013, 30(9): 1017-1022.
Yu Junfeng, Cheng Peirong, Yu Zhimin, et al. Preparation and characteristic of activated carbon from sawdust bio-char by chemical activation with KOH[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(9): 1017-1022.

[17] 赵阳，高建民，郝新敏，等. 基于KOH活化法的核桃壳基活性炭制备及其表征[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(2): 262-266.
Zhao Yang, Gao Jianmin, Hao Xinmin, et al. Preparation and characterization of the carbon purified from the walnut shells activated chemically with KOH[J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 16(2): 262-266.

[18] 王磊，张子德，赵丛枝，等. 响应面法优化超临界CO2 萃取无花果种籽油工艺研究[J]. 中国食品学报, 2013, 13(1): 37-43.
Wang Lei, Zhang Zhide, Zhao Congzhi, et al. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of oil from fig fruit (Ficus Carica L.) Seeds using response surface methodology[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(1): 37-43.

[19] Das S, Mishra S. Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima, shell with desirability approach[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 588-600.

[20] Ghani Z A, Yusoff M S, Zaman N Q, et al. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate.[J]. Waste Management, 2017, 62: 177-187.

[21] 李华楠，徐冰冰，齐飞，等. 响应面法优化赤泥负载Co 催化剂制备及活性评价[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4376-4385.
Li Hualan, Xu Bingbing, Qi Fei, et al. Preparation of red mud loaded co catalysts: Optimization using response surface methodology (RSM) and activity evaluation[J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4376-4385.

[22] Sohrabi M R, Moghri M, Masoumi H R F, et al. Optimization of reactive blue 21 removal by nanoscale zero-valent Iron using response surface methodology[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(4): 518-525.

[23] 宋道君，陆小芳，徐勇军，等. 响应面法优化硫酸催化甘蔗糖蜜制备乙酰丙酸[J]. 精细化工, 2018, 35(04): 612-619.
Song Daojun, Lu Xiaofang, Xu Yongjun, et al. Application of response surface methodology to optimize production of levulinic acid by acid catalytic of cane molasses[J]. Fine Chemicals, 2018, 35(04): 612-619.

[24] 刘萍，王红斌，李桂镇，等. 响应面法优化咖啡壳基高性能活性炭活化条件的研究[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(2): 43-47.
Liu Ping, Wang Hongbin, Li Guizhen, et al. Optimization of activation conditions of high-performance activated carbon from coffee shell by response surface methodology[J]. Biomass Chemical Engineering, 2017, 51(2): 43-47.

[25] 陈俊英，冯向应，史召霞，等. 响应面法优化混合活化剂制备脱硅稻壳基活性炭[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015, 36(2): 120-124.
Cheng Junying, Feng Xiangying, Shi Zhaoxia, et al. Optimization of activated carbon preparation from desilicon rice husk via compound agents by response surface methodology[J]. Journal of Zhengzhou University(Engineering Science) , 2015, 36(2): 120-124.

[26] Asfaram A, Ghaedi M, Goudarzi A, et al. Response surface methodology approach for optimization of simultaneous dye and metal ion ultrasound-assisted adsorption onto Mn doped Fe_3O_4-NPs loaded on AC: kinetic and isothermal studies[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(33): 14707-14723.

[27] 王彤彤，马江波，曲东，等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 2161-2171.
Wang Tongtong, Ma Jiangbo, Qu Dong, et al. Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch[J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 2161-2171.

[28] Nagh W S W, Hanafiah M A K M. Adsorption of copper on rubber (Hevea brasiliensis) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 39(3): 521-530.

[29] Verma V K, Mishra A K. Kinetic and isotherm modeling of adsorption of dyes onto rice husk carbon.[J]. Global Nest Journal, 2010, 12(2): 190-196.

[30] 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.

[31] 廖钦洪，刘庆业，蒙冕武，等. 稻壳基活性炭的制备及其对亚甲基蓝吸附的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2447-2452.
Liao Qinhong, Liu Qingye, Meng Mianwu, et al. Study on preparation of rice husk-based activated carbon and its adsorption of methylene blue[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2011, 5(11): 2447-2452.

Optimizing the production of *Ulva*-based activated carbon through response surface methodology and its adsorption mechanism

LIU Jing[1], HE Xuan-ming[1, 2], KE Ping[1], FENG Dong-zheng[1]

(1. Green and Intelligent Coal Chemical Engineering Technology Research Center of Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Coal Conversion and New Carbon Materials Key Laboratory, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Received: Jun. 21, 2018

Key words: *Ulva*; activated carbon; response surface methodology; adsorption kinetics; adsorption isotherm

Abstract: High value-added activated carbon was prepared through pyrolysis of the semi-coke of *Ulva* using KOH. The effects of KOH/coke, activation time, and activation temperature on the adsorption performance of activated carbon were investigated via iodine adsorption and methylene blue adsorption. The Box-Behnken design and response surface methodology were adopted to optimize the activation process condition. *P* values of both the methylene blue adsorption and iodine adsorption models were less than 0.0001, thus presenting high significance. The R-squared values of both models were higher than 0.99. The interaction *P* value of all factors in the methylene blue model was also less than 0.0001, indicating a significant impact. In the iodine model, the influence of activation temperature on the adsorption value was greater than that of the basic carbon ratio and activation time. The iodine adsorption and methylene blue adsorption values of activated carbon were 809.91 and 1843.11 mg/g, respectively, under optimal conditions; these values were obtained using the model equation of mass ratio of KOH/coke, 2.99∶1, an activated time of 45 min, and an activated temperature at 800℃. The theoretical value was consistent with the measured value. The adsorption process of activated carbon adsorption using wastewater methylene blue conformed to the pseudo-second-order kinetic equation. The adsorption isotherm was more consistent with the Langmuir equation, which was slightly better than the Freundlich equation. The adsorption and saturation adsorption capacities of activated carbon decreased with increasing temperature.

(本文编辑: 康亦兼)