

响应面法优化沙柳基活性炭的制备 及其对磺胺类抗生素的吸附研究

刘 晓 万怡贝 刘鹏磊 赵 蕾* 邹卫华*

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

摘 要 以沙柳为原料, 采用磷酸活化法制备活性炭。以磺胺二甲嘧啶钠(SMS)的吸附量为响应结果, 采用 Box-Behnken Design(BBD)响应面法对磷酸浓度、活化温度和活化时间 3 个因素进行优化, 得到活性炭(SPAC)的最佳制备条件是: 磷酸质量分数为 68.75%, 活化温度 577℃, 活化时间 48min。以 SPAC 为吸附剂, 对水体中的 SMS 进行吸附研究, 考察了吸附剂用量、吸附时间和溶液初始浓度对 SPAC 吸附效果的影响, 并对吸附机理进行了探讨。

关键词 沙柳基活性炭, 磷酸, 响应面, 磺胺二甲嘧啶钠, 吸附

Preparation of activated carbon optimized by RSM from SP and the adsorption behavior for sulfonamide antibiotics

Liu Xiao Wan Yibei Liu Penglei Zhao Lei Zou Weihua

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Activated carbon was prepared from salix psammophila (SP) using phosphoric acid (H_3PO_4) as the activating agent. Response surface methodology (RSM) based on Box-Behnken design (BBD) was used to optimize the prepared conditions of activated carbon. The influence of concentration of H_3PO_4 , activation temperature and activation time on the adsorption property [expressed by the adsorption uptake of sulfamethazine sodium (SMS)] was investigated. The optimum preparation conditions were H_3PO_4 concentration of 68.75%, activation temperature of 577℃ and activation time of 48min. The influence factors of adsorption behavior, such as dosage of adsorbent, adsorption time and initial concentration and the adsorption mechanisms of SMS on SPAC were investigated.

Key words activated carbon based on salix psammophila, phosphoric acid, response surface, sulfamethazine sodium, adsorption

活性炭巨大的比表面积和发达的孔结构使其具有良好的吸附性能, 已成功应用于污水处理, 但高昂的价格限制了其更大范围的应用。沙柳是一种来源广、蓄积量大的可再生资源, 主要由纤维素、半纤维素和木质素等成分组成, 是国内防风固沙的优质沙生灌木。将沙柳制备成活性炭(SPAC)可以取得较好的经济效益, 同时还能解决废弃物的后续处理问题, 达到以废治废的目的。

近年来, 磺胺类抗生素的广泛使用对生态系统和人类健康产生了严重威胁^[1]。用 SPAC 作为吸附剂处理磺胺类废水是最简单有效的方法。响应面设计法(RSM)采用多元二次回归方程拟合因素与响应值之间的关系并求得最佳的工艺条件, 具有实

验精度高、实验次数少和预测性好等优点^[2]。本研究以沙柳为原料, 采用磷酸活化法制备 SPAC。选择磷酸浓度、活化温度和活化时间为自变量, 以 SPAC 对磺胺二甲嘧啶钠(SMS)的吸附量为响应结果, 采用 Box-Behnken Design (BBD) 响应面法对 SPAC 的制备条件进行优化, 并探究吸附剂用量、吸附时间和溶液初始浓度对 SPAC 吸附效果的影响, 为沙柳的综合开发利用奠定基础, 同时也为今后的工业生产提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

沙柳, 内蒙古鄂尔多斯; 磺胺二甲嘧啶钠(分析

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目(162300410016)

作者简介: 刘晓(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质材料、吸附材料和水处理。

联系人: 赵蕾, 女, 副教授; 邹卫华, 女, 副教授。

纯),南海正升华生物技术有限公司;磷酸、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

马弗炉(GW-3型);紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-300型);恒温振荡箱(SHZ-82型)。

1.2 活性炭(SPAC)的制备

将沙柳原材料粉碎、过筛(粒径约为0.9mm)、洗涤、干燥,与不同浓度的磷酸溶液按质量比1:10进行混合,浸泡24h后过滤,放入马弗炉中活化。将活化后的样品用蒸馏水洗涤至中性,60℃干燥10h,冷却后经研磨、过筛(粒径为0.3~0.45mm),最终得到SPAC。

1.3 实验设计

为了提高SPAC对磺胺类抗生素的吸附性能,本实验采用三因素三水平的BBD响应面设计法(表1)对磷酸浓度、活化温度和活化时间进行优化,以SPAC对SMS的吸附量为响应目标,探讨自变量之间的交互作用并得到SPAC的最佳制备条件。

表1 BBD响应面实验设计因素和水平

因素	水平		
	-1	0	1
X_1 H_3PO_4 的浓度/%	25	50	75
X_2 活化温度/℃	400	600	800
X_3 活化时间/min	30	90	150

分别称取不同条件下制得的SPAC 0.01g,放置到10mL初始浓度为100mg/L的SMS溶液中,置于恒温振荡箱在170r/min、35℃条件下振荡24h并过滤。滤液中SMS浓度采用紫外分光光度法在波长为247nm下测定其吸光度。通过式(1)计算SPAC的吸附量^[3]。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 为SMS溶液的初始浓度,mg/L; C_e 为平衡时的浓度,mg/L; V 为SMS溶液的体积,L; M 为所用SPAC的质量,g。

根据BBD响应面分析,得到SPAC的最佳制备条件并进行验证性实验。

1.4 SPAC对SMS的吸附影响因素

以SPAC为吸附剂,考察了吸附剂用量 m 、吸附时间 t 和溶液初始浓度 C_0 对SPAC吸附SMS的影响。分别取不同质量的SPAC(0.005~0.04g)放入20mL初始浓度为200mg/L的SMS溶液中。在35℃、170r/min的条件下振荡24h,计算SPAC的吸附量 q_e 和对SMS的去除率 R [式(2)],考察吸附

剂投加量对吸附SMS效果的影响。

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

分别投加0.01g SPAC至锥形瓶中,加入20mL 200mg/L SMS溶液,其余条件同上。分别在不同时间 t 取出样品并测定溶液中SMS的浓度,考察吸附时间对SPAC吸附效果的影响。

分别配制初始浓度为20~400mg/L的SMS溶液,吸附剂的投加量为0.5g/L,振荡时间为8h,其余条件同上。研究SMS初始浓度对SPAC吸附的影响。

2 结果与讨论

2.1 BBD响应面模型的建立与分析

表2列出了BBD响应面的实验设计及结果。将所得的实验结果进行多项拟合,得到以SPAC的吸附量(Y)为目标函数的二次回归方程[式(3)]。该回归模型的拟合系数 R^2 为0.9929,说明模型的预测值与实测值吻合度较高。

$$Y = -45.04 + 1.233X_1 + 0.3317X_2 - 0.011X_3 + 1.205 \times 10^{-3}X_1X_2 + 7.25 \times 10^{-4}X_1X_3 - 1.063 \times 10^{-5}X_2X_3 - 0.014X_1^2 - 3.583 \times 10^{-4}X_2^2 - 3.333 \times 10^{-4}X_3^2 \quad (3)$$

表2 BBD响应面实验设计及结果

序号	X_1	X_2	X_3	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$
1	25	400	90	60.35
2	75	400	90	80.55
3	25	800	90	32.95
4	75	800	90	77.25
5	25	600	30	65.83
6	75	600	30	90.63
7	25	600	150	59.01
8	75	600	150	88.16
9	50	400	30	80.94
10	50	800	30	65.34
11	50	400	150	75.93
12	50	800	150	59.82
13	50	600	90	87.57
14	50	600	90	88.17
15	50	600	90	84.18
16	50	600	90	84.70
17	50	600	90	85.58

模型的方差分析(ANOVA)见表3。方差分析

结果显示,模型的 F 值为 109.08, $P < 0.0001$,表明该模型是显著的,用该回归模型来预测制备 SPAC 的最佳条件是可行的。当模型的 P 值小于 0.05 时,说明参数对吸附量的影响显著^[4]。所以从表 3 中可以看出,这 3 个变量对制备 SPAC 的影响都是显著的且顺序为:磷酸浓度>活化温度>活化时间;从交互作用来看,磷酸浓度和活化温度的交互作用影响最为明显。模型的失拟值为 0.3351,表明失拟性不显著,说明该模型拟合度较好,能很好地反映实验结果^[5]。

表 3 BBD 响应面二次模型的方差分析

方差来源	平方和	均方值	F 值	P 值	
模型	3727.21	414.13	109.08	<0.0001	显著
X_1	1753.80	1753.80	461.92	<0.0001	
X_2	486.88	486.88	128.24	<0.0001	
X_3	49.10	49.10	12.93	0.0088	
X_1X_2	145.20	145.20	1.25	0.0005	
X_1X_3	4.73	4.73	0.017	0.3012	
X_2X_3	0.065	0.065	0.0064	0.8996	
X_1^2	335.96	335.96	88.49	<0.0001	
X_2^2	864.93	864.93	227.81	<0.0001	
X_3^2	6.06	6.06	1.60	0.2468	
残差	26.58	3.80			
失拟性	14.23	4.74	1.54	0.3351	不显著
纯误差	12.34	3.09			

2.2 响应面分析

磷酸浓度、活化温度和活化时间对 SPAC 吸附量的影响见图 1。由图可知,随着磷酸浓度的增加,SPAC 的吸附量逐步提高。当磷酸浓度达到 70% 时,SPAC 的吸附量达到最大,随后基本保持稳定。这是因为磷酸对原料中纤维素的溶胀作用与活化剂浓度有关,随着磷酸浓度的增大,溶胀作用也增强,这就使得活化效果增加。但若磷酸浓度过高,容易造成孔的堵塞或对原料的过量刻蚀,从而导致活性炭的吸附性能不再增加^[6]。在 SPAC 的整个制备过程中,磷酸活化剂起到了水解、脱水、芳构化、交联及成孔等 5 种作用;同时,磷酸渗透分散到原料内部,经历了快速扩散、水解、再扩散的过程^[7]。

由图还可知,SPAC 的吸附量随着活化温度的升高而增大,在 600℃ 时候达到最大值,随后又缓慢降低。这是因为随着活化温度的升高,活化反应程度加深,有相对较多的孔产生,使得 SPAC 的孔隙

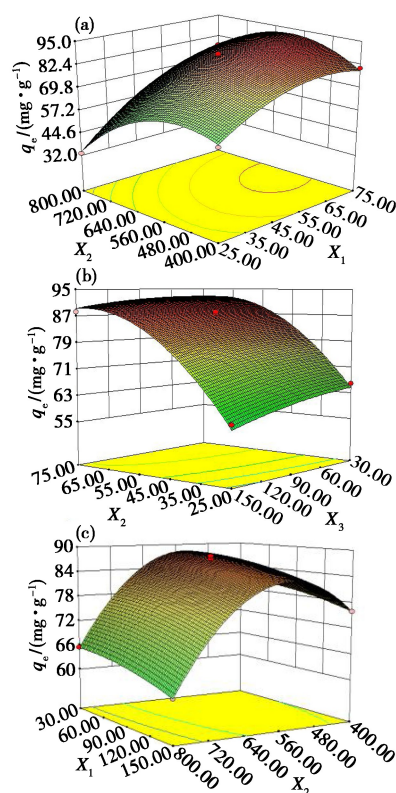


图 1 磷酸浓度、活化温度和活化时间对 SPAC 吸附量的影响

[(a) 磷酸浓度与活化温度;(b) 磷酸浓度与活化时间;
(c) 活化温度与活化时间]

更加发达,增加了其比表面积,从而导致 SPAC 的吸附量增加。但是温度过高,会灼蚀部分孔隙,造成 SPAC 炭孔烧结,进而导致 SPAC 的吸附量减小^[8]。

另外,活化时间对 SPAC 吸附量的影响较小。在活化初期,碳表面不断形成孔洞,比表面积增大,SPAC 的吸附量逐渐增加;当活化时间达到 60min 时,SPAC 的吸附量达到最大。但随着活化时间的进一步增加,碳的骨架开始塌陷,前期生成的部分孔会受到破坏,导致 SPAC 上原有孔隙的损失,从而降低了其对 SMS 的吸附量^[9]。

利用 Design Expert 8.0 软件对响应变量进行优化,得到了 SPAC 的最优制备工艺条件。其优化结果为:磷酸浓度为 68.75%,活化温度为 577℃,活化时间为 48min。预测最优条件下制得的 SPAC 对 SMS 的吸附量为 92.87mg/g。为了验证模型预测的可信度,按照上述实验条件进行验证实验,5 次平行实验中 SPAC 对 SMS 的吸附量分别为:94.86mg/g、93.47mg/g、92.64mg/g、94.32mg/g 和 95.08mg/g。结果表明,该模型可以准确地用于优化 SPAC 的制备条件。

2.3 SPAC 对 SMS 的吸附研究

吸附剂用量、吸附时间和溶液初始浓度对 SPAC 吸附效果的影响见图 2。

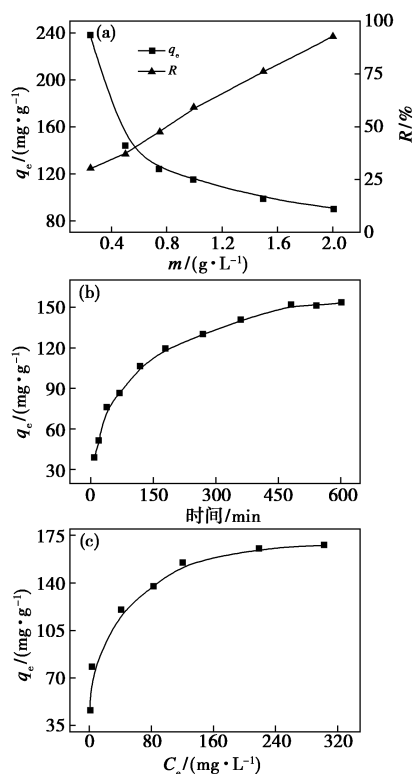


图2 吸附剂用量(a)、吸附时间(b)和溶液初始浓度(c)对 SPAC 吸附 SMS 的影响

由图 2(a)可知,随着 SPAC 用量的增加,其对 SMS 的吸附量下降,但是去除率增加。这是因为当溶液中溶质的浓度一定时,随着 SPAC 含量增加,活性位点也随之增加,但 SMS 分子的总量不变,所以其单位吸附量减小,去除率增加^[10]。

由图 2(b)可知,随着吸附时间的增加,吸附量逐渐增加,当吸附时间到达 480min 时,SPAC 对 SMS 的吸附达到平衡,且平衡吸附量为 150mg/g。这是因为在吸附过程进行初期,SPAC 表面含有较多的空闲结合位点,吸附速率较快,吸附量增加幅度较大;随着吸附时间的进行,SPAC 表面的吸附位点逐渐减少,且溶液中 SMS 浓度逐渐降低,从而导致后续的吸附速率随之下降,吸附量增加缓慢,直至达到平衡状态^[11]。

由图 2(c)可知,SPAC 对 SMS 的吸附量随着平衡浓度的增大而增大。这主要是由于当 SPAC 用量一定时,SMS 的初始浓度增大,溶液本体与 SPAC 表面形成的浓度梯度差增大,导致固液之间的驱动力增大,SMS 与 SPAC 发生有效碰撞的几率增大,从而导致 SPAC 的吸附量增加^[12-13]。

2.4 SPAC 的吸附机理分析

SPAC 对 SMS 的吸附主要与 SPAC 表面的官能团和其孔隙发达程度有关。沙柳经磷酸活化以后,表面会引入大量的酸性基团($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$),增加了 SPAC 表面的极性,这些基团可以与 SMS 中的氨基相互作用,从而提高 SPAC 对于极性分子 SMS 的吸附能力^[14]。同时,SMS 分子的结构中含有苯环和芳香的杂环基团,它们可作为 π 电子受体;SPAC 表面带有离域 π 电子,可作为 π 电子供体,与 SMS 形成 π - π EDA 相互作用^[15]。另外,SPAC 本身具有巨大的比表面积和丰富的孔结构,也增加了 SPAC 对 SMS 的吸附量。

3 结论

BBD 响应面分析方法成功地用于优化沙柳基活性炭的制备条件,得到最佳的工艺参数是:磷酸浓度 68.75%,活化温度 577℃,活化时间 48min。利用最佳工艺参数制备的 SPAC 对 SMS 具有很好的吸附效果。SPAC 吸附 SMS 的平衡时间为 480min 且吸附量随着 SMS 初始浓度的增大而增大。SPAC 与 SMS 表面官能团的相互作用、 π - π EDA 以及 SPAC 发达的孔隙结构都增加了其对 SMS 分子的吸附能力。实验表明,废弃物沙柳可以作为制备活性炭的原料且对磺胺类抗生素具有很好的去除效果。

参考文献

- [1] Chen K L, Liu L C, Chen W R. Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231(1): 1163-1171.
- [2] Zhang B P, Han X L, Gu P J, et al. Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 238: 316-325.
- [3] Hai N T, You S J, Chao H P. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 188: 322-336.
- [4] Sen K, Mondal N K, Chattoraj S, et al. Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on forest soil using the response surface methodology [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76: 22.
- [5] Pirsaeed M, Rezai Z, Mansouri A M, et al. Preparation of the activated carbon from India shrub wood and their application for methylene blue removal: modeling and optimization [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(13): 5888-5902.

(下转第 248 页)