

响应面法优化改性碳化稻壳对铅的吸附

张婷婷¹ 陈 宏^{1,3*} 刘 旭¹ 靖 玉¹ 孙思阳¹ 励建荣^{2,3}

(1.渤海大学化学化工学院,锦州 121013;2.渤海大学食品科学与工程学院,锦州 121013;
3.生鲜农产品贮藏加工及质量安全控制技术国家地方联合工程技术研究中心,锦州 121013)

摘 要 采用聚天冬氨酸(PASP)改性碳化稻壳作为新型生物吸附剂对水溶液中铅离子进行吸附,探讨了影响吸附效果的主要因素,并利用 Box-Behnken 响应面法对吸附条件进行了优化。单因素实验结果表明,溶液 pH、脱除时间、吸附剂投加量对铅的吸附产生较大影响。响应面分析法对吸附条件的优化结果表明,当 pH=3.5、脱除时间为 40min、吸附剂投加量为 0.06g 时,PASP 改性碳化稻壳对铅的吸附效果最好,理论脱除率可达到 99.45%,与实测脱除率仅偏差 3.73%。研究表明,PASP 改性碳化稻壳能显著提高吸附铅的能力和效率。

关键词 铅,改性稻壳,聚天冬氨酸,响应面法

Process optimization of lead adsorption onto modified rice husk using response surface methodology

Zhang Tingting¹ Chen Hong^{1,3} Liu Xu¹ Jing Yu¹ Sun Siyang¹ Li Jianrong^{2,3}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013;
2.College of Food Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013;
3.National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013)

Abstract Rice husk modified by polyaspartic acid (PASP) was used for the removal of lead in aqueous solution. The main factor affecting the removal of lead was discussed and the optimize conditions was investigated using response surface methodology. The experiment results of single factor showed that the solution pH, removal time, and rice husk dosage had great influence on the lead adsorption on rice husk modified by PASP. The experimental results of response surface methodology showed that the maximum percent removal achieved was predicted to be 99.45% under the optimal conditions of 3.5 for pH, 0.06g for rice husk dosage, and 40min for removal time. The deviation between predicated removal rate and measured removal rate was only 3.73%. PASP modified rice husk can significantly improve the efficiency and ability of lead adsorbing, and it can be used for the removal of lead from aqueous solution.

Key words lead, modified rice husk, polyaspartic acid, response surface methodology

铅是工业废水排放和生活饮用水严格控制的有害物质。环境中的铅主要来源于铅矿冶炼、蓄电池、石油加工等行业,进入水体的铅不能降解,会在生物体内长期积累,破坏生物体的正常代谢活动,对环境和人体健康产生危害。生物物质含有大量的纤维、蛋白质,以及一些活性官能团如羟基、羧基等,这些官能团赋予生物物质材料良好的吸附功能,可用于重金

属的吸附脱除^[1-2]。稻壳是稻谷在加工过程中产生的固体废弃物,其用于吸附重金属研究已有报道^[3-6],但因吸附能力比较弱^[7],有必要通过改性来提高其吸附能力。

聚天冬氨酸(PASP)以其优越的生物可降解性、生态相容性被誉为“绿色”高分子材料,与重金属具有强的络合能力^[8-11]。本研究以 PASP 改性碳化

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划(2012BAD29B06);辽宁省科技厅攻关项目(2015103020);泰山学者蓝色产业领军人才团队支撑计划项目[鲁政办字(2015)19号]

作者简介:张婷婷(1994-),女,硕士研究生,主要从事重金属吸附与脱除研究。

联系人:陈宏(1964-),女,博士,教授,主要从事重金属形态分析与脱除研究。

稻壳为吸附剂,考察其对溶液中铅离子的吸附效果,并采用响应面法优化该材料对铅离子的吸附条件,以为今后改性稻壳在处理含铅废水的实际应用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳化稻壳,广州市生升农业有限公司;聚天冬氨酸(40%),石家庄德赛化工有限公司;铅标准溶液($1000\mu\text{g}/\text{mL}$),国家标准物质;其余试剂均为分析纯。

火焰-石墨炉一体机原子吸收分光光度计(WYS2200型),安徽皖仪科技股份有限公司;场发射扫描电镜(SEM,S-4800型),日本日立公司;电子天平(MS105DU型),瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 改性碳化稻壳的制备及表征

准确称取 2g 干燥碳化稻壳(110°C 干燥 2h),浸于 20mL 0.05mol/L PASP 溶液中,搅拌 30min;静置 24h 后,用去离子水冲洗数次;然后放置在烘箱内 60°C 下烘干 24h,取出放到真空蒸发皿中备用。使用 S-4800 型场发射扫描电镜观察稻壳改性前后的表面形貌。

1.3 单因素吸附实验

移取 $1\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Pb^{2+} 溶液 10mL 于 50mL 生物试管中,调节 pH,加入一定量的改性稻壳,在一定温度下震荡一段时间;取出生物试管,摇匀后抽滤,分别测定改性稻壳加入前后溶液中 Pb^{2+} 的浓度;逐一考察 pH(3、3.5、4、4.5、5、5.5)、吸附时间(15、25、35、45、55、65min)、改性稻壳投加量(0.02、0.04、0.06、0.08、0.10g)和温度(25、30、35、40、 45°C)对改性稻壳脱除铅的影响;使用石墨炉原子吸收光谱法测定脱除前后水溶液中铅的浓度。铅的脱除率按公式(1)进行计算。

$$Y = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, Y 为酶解液中铅的脱除率,%; C_0 和 C 分别为铅脱除前后水溶液中 Pb^{2+} 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.4 响应面法优化吸附条件

基于单因素实验结果,以脱除率为响应值, A (pH)、 B (吸附剂投加量,g)、 C (吸附时间,min)为考察因素,利用 Box-Behnken Design(BBD)进行响应面实验设计,实验因素与水平设计见表 1。

表 1 响应面分析因素及水平设计

因素	pH (A)	投加量/g (B)	脱除时间/min (C)
-1	3.0	0.04	25
0	3.5	0.06	35
1	4.0	0.08	45

2 结果与讨论

2.1 改性稻壳的 SEM 观察

图 1 为稻壳改性前后的 SEM 图。由图可以看出,未改性的稻壳表面粗糙,孔隙不均匀,表面杂质较多[图 1(a)];经 PASP 改性后的稻壳表面较为平滑,孔隙数目变多,大小相对均匀[图 1(b)]。

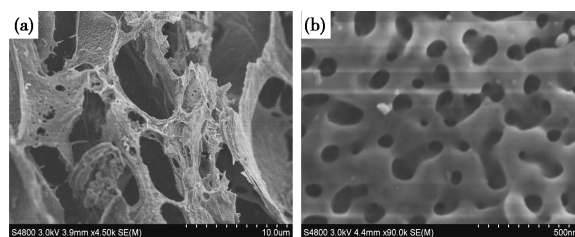


图 1 稻壳改性前后的 SEM 图

[(a)改性前;(b)改性后]

2.2 各因素对铅脱除的影响分析

图 2 为 pH 对铅脱除影响的实验结果。由图可以看出,在 $\text{pH} = 3.0 \sim 3.5$ 区间,铅的脱除率从 54.82% 上升到 87.21%;在 $\text{pH} = 3.5 \sim 4.0$ 区间,铅的脱除率基本保持不变; $\text{pH} = 4.5 \sim 5.5$ 区间,铅的脱除率降到 67.33% 以下。可见, $\text{pH} = 3.5 \sim 4.0$ 区间,铅的脱除率最高。

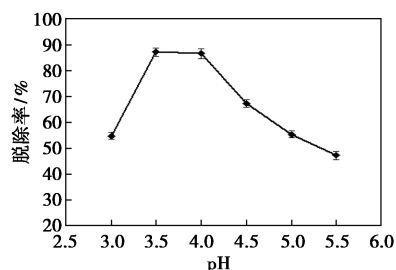


图 2 pH 对铅脱除率的影响曲线

图 3 为脱除时间对铅脱除影响的实验结果。由图可以看出,在 15~35min 时间区间,铅的脱除率从 65.26% 逐步上升到 86.19%;超过 35min 后,铅的脱除率基本保持不变。

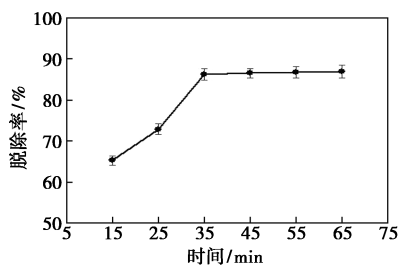


图 3 脱除时间对铅脱除率的影响曲线

图 4 为稻壳投加量对铅脱除影响的实验结果。由图可以看出,当改性稻壳的投加量从 0.02g 增加到 0.06g 时,溶液中铅的脱除率从 67.25% 明显的增加到 89.58%;再继续增加其投加量,其去除率基本达到平衡。而未改性稻壳对铅的脱除率随投加量的增加始终在 51.28%~54.95% 的范围内波动,进一步证实了 PASP 改性稻壳显著提高了对 Pb^{2+} 的吸附能力。

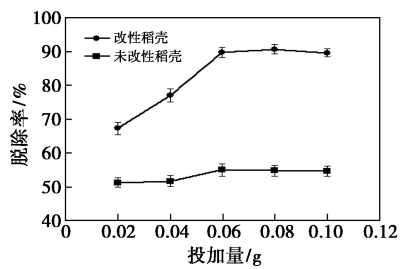


图 4 稻壳投加量对铅脱除率的影响曲线

图 5 为温度对铅脱除影响的实验结果。由图可以看出,当温度从 25℃ 逐渐提升到 45℃ 时,铅的脱除率保持在 88(±1.5)%,变化不明显,说明温度不是影响铅吸附的主要因素,故不将其列入响应面实验考察因素。

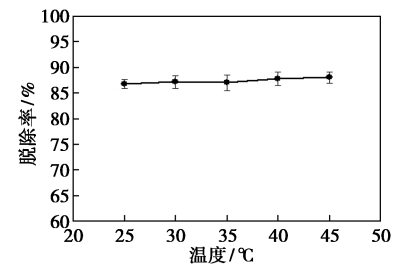


图 5 温度对铅脱除率的影响曲线

2.3 响应面优化实验结果与分析

2.3.1 响应面实验结果

根据 BBD 数据模型,以脱除率为响应值, A (pH)、B(稻壳投加量, g)、C(吸附时间, min) 为考察因素,据软件 Design-Expert.V8.0.6 设计响应面实验,实验方案及结果见表 2。

表 2 响应面设计方案和实验结果

实验序号	A(pH)	B(投加量)/g	C(脱除时间)/min	Y(脱除率)/%
1	3.5(0)	0.06(0)	35(0)	97.56
2	3.0(-1)	0.06(0)	45(1)	98.39
3	3.5(0)	0.06(0)	35(0)	97.27
4	3.0(-1)	0.06(0)	25(-1)	92.81
5	3.0(-1)	0.04(-1)	35(0)	92.01
6	3.5(0)	0.06(0)	35(0)	97.76
7	3.0(-1)	0.08(1)	35(0)	91.12
8	3.5(0)	0.08(1)	45(1)	98.74
9	4.0(1)	0.06(0)	25(-1)	88.15
10	3.5(0)	0.04(-1)	45(1)	93.18
11	4.0(1)	0.08(1)	35(0)	94.85
12	4.0(1)	0.04(-1)	35(0)	82.12
13	3.5(0)	0.04(-1)	25(-1)	85.42
14	4.0(1)	0.06(0)	45(1)	96.02
15	3.5(0)	0.08(1)	25(-1)	93.18
16	3.5(0)	0.06(0)	35(0)	97.48
17	3.5(0)	0.06(0)	35(0)	97.12

2.3.2 模型的建立及其显著性检验

利用 Design-Expert.V8.0.6 软件,用标准多项回归方法对表 2 进行拟合,得到铅的脱除率(Y)对 pH(A)、稻壳投加量(B)、脱除时间(C)的二次多项回归方程,见公式(2)。

$$Y = 97.44 - 1.65A + 3.15B + 3.35C + 3.40AB + 0.57AC - 0.55BC - 3.10A^2 - 4.31B^2 - 0.50C^2 \quad (2)$$

对该模型进行系数显著性检验以及方差分析,实验结果见表 3。此方程拟合系数为 0.9983,矫正拟合系数为 0.9962,预测拟合系数为 0.9829,表明方程的可信度及拟合度良好,可以用该模型预测铅的脱除率。模型的 F 值为 461.36, P 值为 0.0001,模型显著;而失拟项的 $P > 0.05$,说明失拟项对该模型的影响不显著。

表 3 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	367.89	9	15.71	461.36	0.0001
A(pH)	21.75	1	21.75	245.45	0.0001
B(投加量/g)	79.13	1	79.13	893.09	<0.0001
C(时间/min)	89.58	1	89.58	1011.00	0.0001
AB	46.38	1	46.38	523.43	0.0001

续表

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
AC	1.31	1	1.31	14.80	0.0063
BC	1.21	1	1.21	13.66	0.0077
A ²	40.47	1	40.47	456.76	0.0001
B ²	78.32	1	78.32	883.91	0.0001
C ²	1.03	1	1.03	11.66	0.0112
残差	0.62	7	0.089		
失拟项	0.37	3	0.12	1.98	0.2594
纯误差	0.25	4	0.062		
总和	368.51	16			

注: $P < 0.001$ 为极显著, $P < 0.05$ 为显著。

2.3.3 条件优化及模型验证

经 Design-Expert.V8.0.6 软件分析上述方程, 可得到改性碳化稻壳对铅吸附优化方案: $\text{pH} = 3.5$, 投加量为 0.06g , 时间为 40min , 理论脱除率可以达到 99.45% 。为检验响应面的可靠性, 采用上述最优条件进行铅吸附脱除的验证实验, 5 次平行验证实验测得铅的脱除率分别为 95.71% 、 96.15% 、 94.92% 、 95.25% 、 96.58% , 平均值为 95.72% , 与理论值相差 3.73% , 模型与实际情况基本吻合, 说明采用响应面优化法得到的脱除条件准确可靠, 具有实用价值。

2.4 PASP 改性碳化稻壳的饱和吸附容量研究

实验测得 PASP 改性稻壳对铅的饱和吸附量为 106.09mg/g , 高于改性玉米芯(37mg/g)^[12]、改性花生壳(104.75mg/g)^[13]、改性杉木树皮(81.18mg/g)^[14]和改性板栗内皮(52.91mg/g)^[15]对铅的饱和吸附容量。

3 结论

由于 PASP 与铅具有较强的结合能力, PASP 改性碳化稻壳可显著地提高吸附 Pb^{2+} 的效率和能力。响应面法确定最佳脱除条件为 $\text{pH} = 3.5$, 改性稻壳投加量为 0.06g , 吸附时间为 40min 。在以上最佳脱除条件下, 铅的理论脱除率可达 99.45% , 与实际脱除率仅相差 3.73% , 模型与实际情况基本吻合。因此, PASP 改性碳化稻壳有望作为一种新型

的生物吸附剂用于含铅废水的处理。

参考文献

- [1] Malik R, Dahiya S, Lata S. An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk; a novel approach to mechanism[J]. Int J Biol Macromol, 2017, 98: 139-149.
- [2] Wang Y, Wang X, Wang X J, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solution to Ni-doped bamboo charcoal[J]. J Ind Eng Chem, 2013(19): 353-359.
- [3] 张蕊, 葛滢. 稻壳基活性炭制备及其对重金属吸附研究[J]. 环境污染与防治, 2011(1): 41-45.
- [4] 厉悦, 李湘洲, 刘敏. 稻壳基活性炭制备及其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能[J]. 江苏农业科学, 2010(6): 461-463.
- [5] 余梅芳, 胡晓斌, 姚健萍, 等. 稻壳制活性炭及其对污水中铬的吸附能力研究[J]. 西北农业学报, 2007(1): 26-29.
- [6] Chuah T G, Jumasiah A, Azni I, et al. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal; an overview[J]. Desalination, 2005, 175(3): 305-316.
- [7] 孙楠, 田伟伟, 张颖, 等. 碳化稻壳吸附严寒地区村镇地下水中 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 的性能分析[J]. 农业工程学报, 2016, 32(13): 197-205.
- [8] Chen H, Guo L W, Cai Y R, et al. Determination of Ni^{2+} in waters with sodium poly (aspartic acid) as a binding phase in diffusive gradients in thin-films technique[J]. Chem Lett, 2013, 42(4): 372-373.
- [9] Liu Y J, Chen H, Bai F L, et al. Application of sodium poly (aspartic acid) as a binding phase in the technique of diffusive gradients in thin films[J]. Chem Lett, 2012, 41(11): 1471-1472.
- [10] Chen H, Guo L W, Zhang M H, et al. Determination of lead in soybean sauces by the diffusive gradients in thin-films technique[J]. Food Chem, 2014, 165: 9-13.
- [11] 陈宏, 张晗, 封丽, 等. 薄膜梯度扩散-石墨炉原子吸收光谱法测定自来水中痕量 $\text{Cd}(\text{II})$ [J]. 食品科学, 2015, 36(4): 185-188.
- [12] 齐敏, 谢雯雯, 赵金朋, 等. 玉米芯改性前后对水中重金属去除的研究[J]. 广东化工, 2015, 42(24): 134-135.
- [13] 林芳芳, 易筱筠, 党志, 等. 改性花生壳对水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7): 1404-1408.
- [14] 苏文鹏, 蒋玲玉, 杨益琴. 过氧化氢氧化改性杉木树皮吸附重金属离子的研究[J]. 江苏造纸, 2015(3): 38-40.
- [15] 杨娜娜. 改性板栗内皮对水溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附与解析研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2015.

收稿日期: 2018-04-17