

皂化改性莴笋叶渣对 Zn²⁺ 吸附作用研究

陈 莉, 司 慧, 杨 焕, 陈 林, 靳 峰, 孙 松

(运城学院 生命科学系, 山西 运城 044000)

摘要:以皂化处理的莴笋叶渣为试材,通过二次回归正交旋转组合设计实验,对 Zn²⁺溶液初始浓度、莴笋叶渣加入量、Zn²⁺溶液 pH、温度、时间 5 个因素进行优化,研究了莴笋叶渣对 Zn²⁺吸附率的最优工艺。结果表明:在 Zn²⁺溶液浓度 60 mg/L、莴笋叶渣加入量 0.5 g、Zn²⁺溶液 pH 8、温度 40℃、时间 1 h 时,预测吸附率 Y_{Max} 为 76.14%;此吸附条件下,验证得到最佳吸附率 75.95%,与预测值相符;与活性炭、纤维素吸附效果比较,莴笋叶渣效果最优;Freundlich 吸附等温式和二级动力学方程能更好描述莴笋叶渣对 Zn²⁺的吸附热力学情况;SEM 观测和 FTIR 分析可知,莴笋叶渣表面疏松多孔,且-C≡C 等基团对 Zn²⁺吸附起到了很好效果。

关键词:莴笋叶渣;Zn²⁺;二次回归正交旋转组合设计;扫描电镜;傅立叶红外光谱

中图分类号:S 644.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2014)12-0001-06

含有重金属离子的废水来源广泛^[1-2],而重金属离子进入环境后的毒害是积累性的^[3],积累过多后,它会危害人们的肝脏,损害血液循环系统,侵害神经系统^[4-5]。锌在人体内含量过高,将会抑制吞噬细胞的活性和杀菌力,降低人体免疫力,使抵抗力减弱,对疾病易感性增加,从而引起锌中毒,损伤胃肠等内脏,抑制中枢神经,引起麻痹^[6]。

传统处理重金属锌废水的方法^[7]有:稀释法、换水法;化学混凝、吸附法;离子还原、交换法;电修复法;生物修复法。通常这些方法存在运行成本高、操作繁琐、易造成二次污染等缺点^[8-9]。

而生物吸附剂近期引起了学者的关注,如冯宁川等^[10]利用改性橘子皮吸附重金属离子;周晖等^[11]利用柚子皮吸附 Cu²⁺、Zn²⁺;丁剑等^[12]利用 FeCl₃ 溶液改性处理的茭白叶吸附重金属离子。

该研究针对莴笋叶含有丰富的膳食纤维的特点,利用莴笋叶渣作为生物吸附剂解决重金属离子污染问题,通过静置吸附试验,采用二次正交旋转组合系统设计,初步研究了莴笋叶渣对锌离子溶液的吸附特性与吸附机理,以期为利用农业残余产品来保护环境做出贡献,为绿色产业发展作出努力。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料莴笋残叶,捡于运城市盐湖区菜市场。

第一作者简介:陈莉(1980-),女,山西运城人,硕士,讲师,研究方向为生态环境。E-mail:clsshine@163.com。

基金项目:山西省教育厅科技创新资助项目(2013154);运城学院院级产学研资助项目(CY-2013004)。

收稿日期:2014-03-07

供试试剂:硫酸锌、氢氧化钠、盐酸均为 AR 级;蒸馏水自制;活性炭市售。

主要仪器:原子吸收分光光度仪 TAS-900(北京普析通用仪器有限责任公司);傅立叶红外光谱仪 TENSOR 27(德国布鲁克公司);扫描电子显微镜 S-4800(日本日立公司);PHS-3C 笔式酸度计;FA1104 电子天平;SG280A 分样筛。

1.2 工艺流程

1.2.1 莴笋叶渣吸附剂制备 莴笋残叶洗净→烘干至恒重→称量 50 g→浸泡入无水乙醇与氢氧化钠溶液 16~20 h→水洗至中性→离心过滤→干燥→研磨→过 40 目筛。

1.2.2 纤维素的提取过程 取材→切碎→水蒸煮→榨汁→过滤→漂洗→过滤→氢氧化钠处理→漂洗→过滤→过氧化氢处理→漂洗→过滤→烘干→粉碎→过 40 目筛。

1.3 试验方法

1.3.1 Zn²⁺ 标准曲线的绘制 根据《污水综合排放标准》(GB8978-1996)规定,Zn²⁺ 的最高允许排放浓度为 5.0 mg/L。准确配置浓度为 1 g/L 的 Zn²⁺ 溶液。浓度梯度设为 40、60、80、100、120 mg/L,用原子吸收分光光度计进行 3 次平行测定,测得标准曲线方程 $y=0.0146x+0.0190, R^2=0.9997$,表明该标准液在 30~140 mg/L 内呈现较好线性关系。

1.3.2 二次回归正交旋转组合设计 依据已有单因素试验结果^[13-14],获得影响莴笋叶渣吸附率的 5 个关键因素:Zn²⁺ 初始浓度(A)、加入量(B)、pH(C)、温度(D)、时间(E)。采用二次回归正交旋转实验组合设计对 5 个单因素进行优化分析。选择 5 个因素的上下限度,分别为

浓度(40、60、80、100、120 mg/L)、加入量(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g)、pH(4、5、6、7、8)、温度(40、50、60、70、80℃)、时间(1、2、3、4、5 h)。根据5因子二次回归正交旋转组合设计表^[15],依次向36个试管中分别加入所需的溶液15 mL静置吸附。吸附完成后,过滤,用原子吸收分光光度仪测量吸光度。根据锌离子的标准曲线计算锌离子浓度,根据公式^[16]计算出相应的吸附量和吸附率。吸附量 $q=(C_0-C_1) \times V/W$;吸附率 $=(C_0-C_1) \times 100\% / C_0$;其中: C_0 为吸附前重金属离子的初始浓度(mg/L); C_1 为吸附后重金属离子的平衡浓度(mg/L);V为重金属离子溶液体积(L);W为加入莴笋叶渣量(g)。

1.3.3 与活性炭吸附效果比较 分别配置15 mL不同浓度(40、60、80、100、120 mg/L)的锌离子标准溶液各3份,每份再分别加入0.1 g活性炭、莴笋渣、纤维素,在pH为自然状态,60℃下静置3 h。取滤液,利用原子分光光度仪测出锌离子的吸光度,计算其吸附率,对它们的吸附能力作对比。

1.3.4 吸附等温线 对于溶液中重金属离子的吸附机理,关于吸附速率随溶液浓度变化的规律,最常用的模型为Langmuir(朗格缪尔)和Freundlich(佛兰德里希)等温式^[17-18]。Langmuir等温式可表示为: $\frac{C}{q} = \frac{C}{q_m} + \frac{1}{q_m b}$;其中,C为平衡浓度(mg/L);q为吸附量(mg/g); q_m 为饱和吸附量;b为吸附平衡常数。Freundlich等温式可表示为: $q=K \cdot C^n$;对公式两边取对数即可变成线性形式: $\ln q_e = \ln k + (1/n) \ln C_e$;式中: C_e 为平衡浓度(mg/L); q_e 为平衡吸附量(mg/g);k为Freundlich常数;1/n为吸附指数(n总是大于1)。分别配制3组不同浓度(40、60、80、100、120 mg/L)的锌离子标准溶液100 mL,pH为6,加入0.1 g莴笋渣,分别取15 mL,在20、40、60℃下静置1 h。取滤液测量锌离子的吸光度,计算吸附量,对其进行等温曲线拟合。

1.3.5 吸附动力曲线 吸附动力学主要是研究吸附快慢和吸附机理,描述吸附剂对吸附质的吸附速率,该速率决定了到达吸附平衡的时间,是间歇试验选择最佳操作条件所必需的。一般情况下,吸附动力学可用拟一级速率方程^[19],拟二级速率方程来进行拟合:拟一级速率方程: $1/q_t = 1/q_e + k_1/(q_e t)$;拟二级速率方程: $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$;式中, q_t 表示t时刻的吸附量; q_e 表示平衡吸附量; k_1 表示拟一级速率常数; k_2 表示拟二级速率常数。

1.3.6 解吸附试验 将达到吸附平衡的优化莴笋叶渣与溶液离心分离,向吸附剂中加入25 mL 0.1 mol/L HCl,恒温水浴2 h,过滤,并每隔20 min摇混1次。吸附剂用蒸馏水洗至中性,烘干。再生后的吸附剂被反复使用,每次吸附后测量吸光度,计算浓度和吸附率。

2 结果与分析

2.1 一次方差分析

利用DPS数据处理系统采用二次回归组合试验统计方法拟合,得出浓度(X_1)、加入量(X_2)、pH(X_3)、温度(X_4)、时间(X_5)对吸附率(Y)的数学模型回归方程: $Y = 45.07720 + 2.26170X_1 + 2.08333X_2 + 2.44435X_3 + 0.18788X_4 + 1.03002X_5 - 2.95314X_1^2 + 1.92343X_2^2 + 0.15046X_3^2 - 1.63036X_4^2 - 2.41866X_1X_2 - 3.18350X_1X_3 - 1.11444X_1X_4 - 2.67837X_1X_5 + 1.27997X_2X_3 + 0.63213X_2X_4 - 3.42038X_2X_5 + 2.34446X_3X_4 + 1.48259X_3X_5 - 0.72917X_4X_5$ 。

由第一方差分析可知, X_1^2 在1%水平上极显著, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_2^2 、 X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_1X_5 、 X_2X_5 在5%水平上较显著。其它项有的在不同程度上也有一定的显著性。

为检验回归方程的有效性,对回归方程进行失拟性检验。通过方差分析,可求出 $F_1 = MS_{失拟}/MS_{误差} = 4.638 < F_{0.01(6,9)} = 5.8$,说明未知因素对试验结果影响很小,可忽略,即失拟不显著,即回归方程对试验点拟合较好; $F_2 = MS_{回归}/MS_{剩余} = 3.5 > F_{0.01(20,15)} = 3.37$,显著水平,证明模型的预测值和实际吻合,即试验所选择5个因素对莴笋叶渣吸附重金属锌效果有显著影响。由此可知,所得二次回归方程模型合适。

2.2 二次方差分析

对回归系数进行显著性检验,在 $\alpha=0.10$ 水平上可剔除不显著项,将剩余项再次进行方差分析,见表1。构成简化回归方程($\alpha=0.10$): $Y = 45.07720 + 2.26170X_1 + 2.08333X_2 + 2.44435X_3 - 2.95314X_1^2 + 1.92343X_2^2 - 2.41866X_1X_2 - 3.18350X_1X_3 - 2.67837X_1X_5 - 3.42038X_2X_5$ 。

表1 二次方差分析

Table 1 Quadratic differential analysis

变异来源 Source of variance	平方和 SS	自由度 df	均方 MS	比值 F
X_1	122.7669	1	122.7669	4.7218**
X_2	104.1667	1	104.1667	4.0064**
X_3	143.3961	1	143.3961	5.5152*
X_1^2	279.0725	1	279.0725	10.7336**
X_2^2	118.3871	1	118.3871	4.5534**
X_1X_2	93.599	1	93.599	3.6000*
X_1X_3	162.1552	1	162.1552	6.2387**
X_1X_5	114.7784	1	114.7784	4.4146**
X_2X_5	187.1836	1	187.1836	7.1994
回归 Orthogonal	1 325.506	9	147.2784	$F_2=3.5$
剩余 Residual	740.465	26	28.4794	
总和 Sum	2 065.971	35		

注: * 表示显著($P<0.05$), ** 表示极显著($P<0.01$)。

Note: * mean significant difference($P<0.05$), ** mean highly significant difference($P<0.01$)。

2.3 优化分析与验证

采用 DPS 软件对试验数据进行分析,得出当 Y 值为 Max 时,5 个因素的水平取在点(-1,2,2,-2,-2),即浓度 60 mg/L,加入量 0.5 g,pH 8,温度 40°C,时间 1 h。此时,预测的吸附率 Y_{Max} 为 76.14%。在此吸附条件下,通过验证试验得出最佳吸附率为 75.95%,实际值/模型最佳值 = 0.997,接近于 1,说明此模型是可靠的^[19]。

2.4 单因子效应分析

在其它因子为零水平下,吸附率随浓度的增大、温度的增加、时间的增长先增加后减小,最大吸附率分别为 45.458%、43.348%、43.642%;随 pH 的增加呈直线上升,最大吸附率为 48.642%。随加入量的增加先下降后上升,最大吸附率为 60.648%。

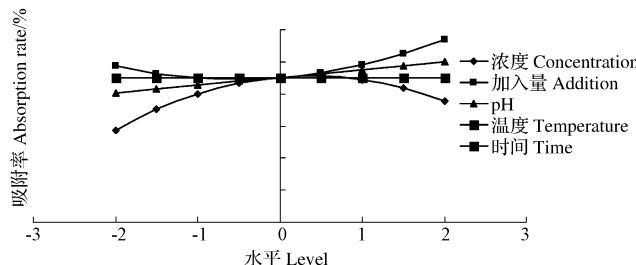


图 1 单因子效应

Fig. 1 The effect of single factor

2.5 二因子互作效应

由二次方差分析可知,浓度与 pH 对吸附率的影响、浓度与时间对吸附率的影响均达到了极显著水平。

由图 2 浓度与 pH 对吸附率的影响(其它因子为零水平)可以看出,随着浓度和 pH 的增加,莴笋叶渣对锌离子的吸附率先增大后减小,在浓度为 80 mg/L,pH 6 时,最大吸附率为 45.45%。

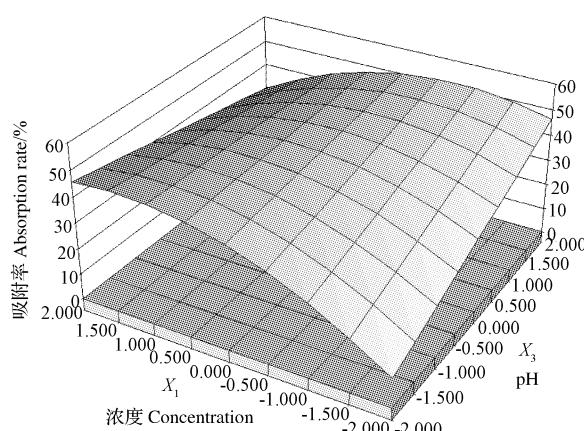


图 2 浓度与 pH 对莴笋叶吸附率的影响

Fig. 2 Effect of concentration and pH on the absorption rate of leaf lettuce

由图 3 浓度与时间对吸附率的影响(其它因子为零水平)可以看出,随着浓度和时间的增加,莴笋叶渣对锌离子的吸附率先增大后减小,在浓度为 80 mg/L,浸泡时间为 3 h 时,最大吸附率为 45.79%。

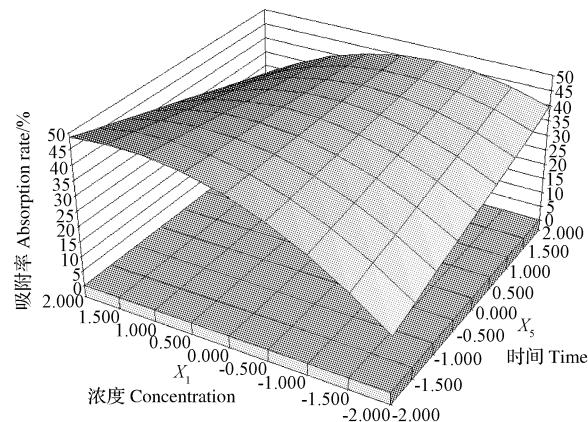


图 3 浓度与时间对莴笋叶吸附率的影响

Fig. 3 Effect of concentration and time on the absorption rate of leaf lettuce

2.6 吸附动力曲线

以吸附度(mg/g)为指标对吸附时间 $t(\text{h})$ 作吸附动力学曲线图。由图 4 可知,莴笋叶渣对 Zn^{2+} 的吸附量随着吸附时间的延长,吸附量呈上升趋势。说明莴笋叶渣对 Zn^{2+} 有较强的结合力。

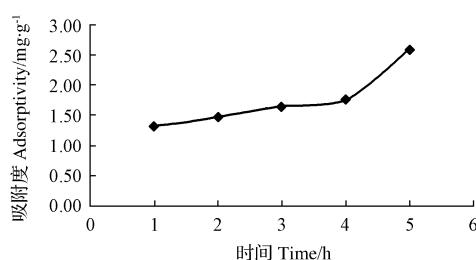


图 4 Zn^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig. 4 Absorptions kinetics plot of Zn^{2+}

用拟一级速率方程、拟二级速率方程对图 4 的数据进行拟合,发现与拟一级速率方程拟合,有多个数据点偏离直线,方程为 $y=0.3378-0.2803, R^2=0.6676$;与拟二级速率方程拟合数据点近似成一线性直线,方程为 $y=0.5200x-0.1000, R^2=0.9971$ 。在 2 种动力学方程拟合结果中,拟二级速率方程拟合的相关系数高于拟一级速率方程的相关系数,说明该试验结果更适合使用拟二级速率方程。根据拟二级速率方程的特点,实际中采用静态操作,应控制好吸附时间。

2.7 吸附等温线

图 5 为吸附量 $q(\text{mg/g})$ 对平衡浓度 $c(\text{mg/L})$ 作吸附等温曲线图。用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对图 5 的数据进行拟合。与 Langmuir 吸附等温方程

拟合数据点呈良好的线性关系,方程为 $y=0.022x+0.36,R^2=0.9938$;与Freundlich吸附等温方程拟合数据点也呈现良好的线性关系,方程为 $y=1.0721x-1.4772,R^2=0.9947$ 。可知,Langmuir方程和Freundlich方程拟合的相关系数都接近1,Freundlich方程拟合的相关系数更接近1,说明莴笋叶渣对 Zn^{2+} 的吸附规律能很好的符合Freundlich方程所描述的规律。

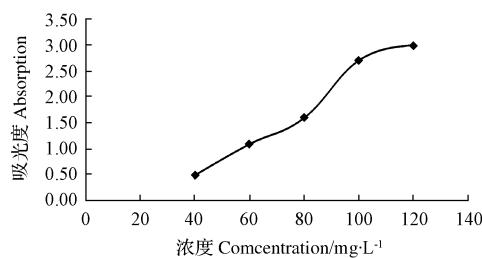


图5 Zn^{2+} 的吸附等温线

Fig. 5 Absorptions isotherms of Zn^{2+}

2.8 与活性炭及纤维素的吸附效果比较

由图6莴笋叶渣与活性碳、莴笋叶纤维素的吸附效果对比($F_{\text{材料}}=84.811, P=0.0001 < P=0.01, F_{\text{时间}}=236.312, P=0.0001 < P=0.01$)可知,不同的吸附时间、材料对甲醛吸附效果的影响均差异显著,莴笋渣吸附效果显著优于莴笋叶纤维素、活性炭。

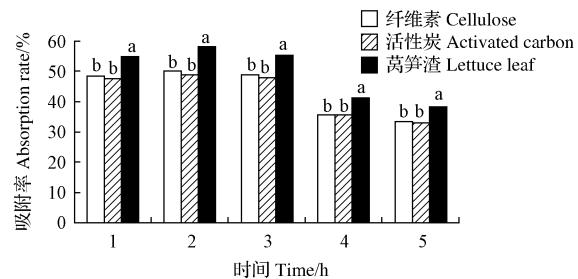


图6 莴笋叶渣与活性炭及纤维素吸附效果比较

Fig. 6 Comparision of absorption effect of activated carbon, cellulose and lettuce leaf

2.9 解吸附试验

该试验进行了3次解吸试验,第1次为直接吸附试验,以0.20 g皂化莴笋叶渣在pH 6,40℃的条件下

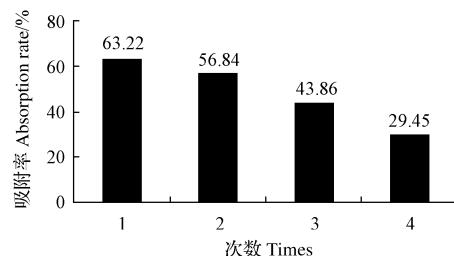


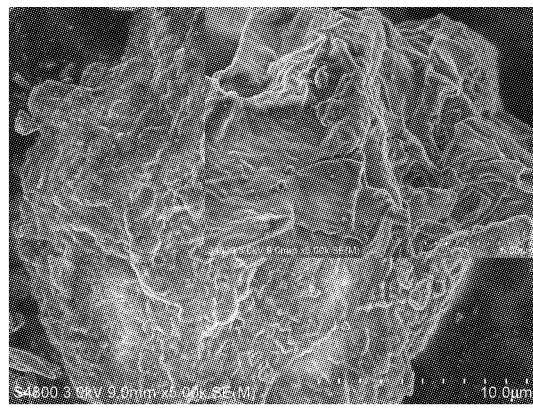
图7 解析附试验

Fig. 7 Histogram of desorption experiment

对60 mg/L,15 mL锌溶液进行2 h的静置吸附;吸附剂置于0.1 mol/L HCl溶液中进行解析试验,并使用所得的样品再次进行吸附,并重复此步骤,结果见图7,前3次吸附率相近,说明样品可重复使用。

2.10 SEM图

图8(C)为活性炭扫描电镜图,与图8(B)莴笋叶皂化处理后电镜图由图相比较,可以看出,皂化处理后的



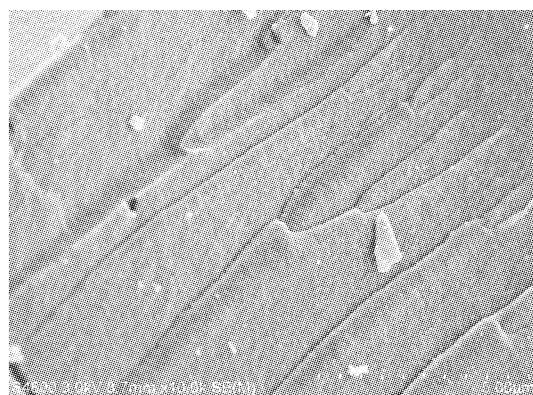
(A) 未处理莴笋叶

(A) Untreated lettuce leaf



(B) 莴笋叶皂化处理后

(B) Saponification lettuce leaf



(C) 活性炭

(C) Activated charcoal

图8 不同材料电镜图对比

Fig. 8 SEM in ages of different material

莴笋渣比活性炭表面粗糙,疏松而多孔这种表面结构有利于吸附过程的进行。图 8(A)未处理莴笋叶电镜图与图 8(B)莴笋叶皂化处理后电镜图相比较,经皂化处理后的莴笋渣表面积更加粗糙,膨胀而疏松多孔,从而使吸附效果更加良好。

2.11 红外光谱分析

从图 9 莴笋叶渣的红外光谱图可以看出,曲线 3 是吸附后的莴笋渣红外光谱,2 为优化处理莴笋渣的红外光谱,1 为未处理莴笋渣的红外光谱。普通莴笋渣的主要成分有果胶、纤维素、半纤维素和木质素等。通过光谱观察在波数为 2 400 左右波形发生变化,波的波峰以及波谷变化表明,优化的莴笋叶渣去除了-C≡C基团,吸附后产生了-C≡C基团,可能是由于吸附锌离子过程中发生化学反应造成。波数为 3 400 左右的波谷说明莴笋叶渣中存在-OH,其峰形增宽说明其可能参与了吸附过程。验证了皂化莴笋渣对 Zn²⁺ 有化学吸附能力。

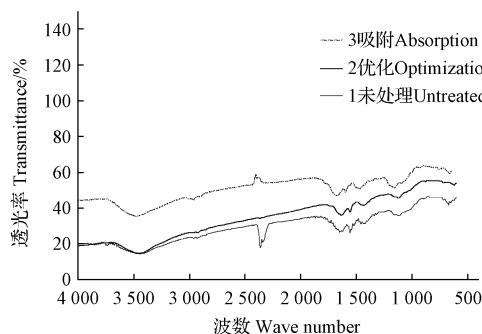


图 9 红外光谱图
Fig. 9 FTIR spectrum

3 讨论与结论

该研究采用二次正交旋转回归组合试验,具有操作简单,工作量少等特点,同时有较好的预测效果。其方法是在设计的诸变量取值范围内,把自变量取值点的所有可能组合代入回归方程,计算出因变量的理论值。当计算机完成模拟后,比较理论因变量的值,即可找到最佳方案。不足之处在于,一是未考虑其它重金属离子互作,因为废水中还存在许多其它重金属离子,会对吸附效果造成一定的影响;二是工业废水流动吸附;三是解析未充分,因为一些客观原因而没有解析彻底,对试验有一定的影响。

莴笋渣对 Zn²⁺ 吸附的回归数学模型为: $Y = 45.07720 + 2.26170X_1 + 2.08333X_2 + 2.44435X_3 + 0.18788X_4 + 1.03002X_5 - 2.95314X_1^2 + 1.92343X_2^2 + 0.15046X_3^2 - 1.63036X_4^2 - 2.41866X_1X_2 - 3.18350X_1X_3 - 1.11444X_1X_4 - 2.67837X_1X_5 +$

$1.27997X_2X_3 + 0.63213X_2X_4 - 3.42038X_2X_5 + 2.34446X_3X_4 + 1.48259X_3X_5 - 0.72917X_4X_5$, 通过分析此模型,在该试验范围内能较准确预测莴笋渣对 Zn²⁺ 的吸附率。

皂化改性莴笋渣对 Zn²⁺ 的吸附以单分子吸附为主。Freundlich 吸附等温式能更好的描述莴笋渣对 Zn²⁺ 的吸附热力学情况。吸附动力学可以用二级动力学方程更好的描述。

在 pH 8, 浓度 60 mg/L, 加入量 0.5 g, 温度 40℃, 时间 1 h 时可得最大吸附率为 75.95%。通过 SEM 观察得知, 莴笋叶渣表面粗糙, 膨胀而疏松多孔, 从而吸附效果良好。对红外光谱图的分析可知, 在皂化莴笋渣中-OH 等基团可能参与了 Zn²⁺ 吸附过程。

参考文献

- [1] 贾燕, 汪洋. 重金属废水处理技术的概况及前景展望[J]. 中国西部科技, 2007(4): 10-13.
- [2] 王宏镁, 束文圣. 重金属污染生态学研究现状与展望[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 596-605.
- [3] 周家义. 中国水环境金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 3-5.
- [4] 黄继国, 张永祥, 吕斯濠. 重金属废水处理技术综述[J]. 世界地质, 1999, 18(4): 83-86.
- [5] 贾广宁. 重金属的危害与防治[J]. 有色矿冶, 2004, 20(1): 39-42.
- [6] 向中兰. 补锌过量对人体的危害[J]. 现代医药卫生, 2001, 17(9): 727.
- [7] 况琪军, 夏宜王争, 惠阳. 重金属对藻类的致毒效应[J]. 水生生物学报, 1999, 20(3): 277-283.
- [8] Wang J L, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review[J]. Biotechnology Advancements, 2006, 24: 427-451.
- [9] 陈灿, 王建龙. 酿酒酵母吸附重金属离子的研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2006, 26(1): 69-76.
- [10] 冯宁川, 郭学益, 梁莎, 等. 皂化改性橘子皮生物吸附剂对重金属离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1467-1472.
- [11] 周晖, 韩香云. 柚子皮吸附废水中重金属的研究[J]. 污染防治技术, 2013, 26(2): 11-15.
- [12] 丁剑, 郭萃萍, 黄大成, 等. 农业废弃物茭白叶的改性吸附性能[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(8): 1096-1101.
- [13] Mondal M K. Removal of Pb (II) from aqueous solution by absorption using activated tea waste[J]. Korean J Chem Eng, 2010, 27(1): 144-151.
- [14] 卢丹丹. 以纤维素类生物废弃物-草为基质的新型吸附材料的制备及其对吸附重金属 Pb (II) 和 Cd (II) 的应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2009.
- [15] 唐启义, 冯光明. 实用统计分析及其计算机处理平台[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 77-91.
- [16] 张洪玲, 吴海锁, 王连军. 生物吸附重金属的研究进展[J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 53-56.
- [17] 刘刚, 李清彪. 重金属生物吸附的基础和过程研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(1): 17.
- [18] 相波, 李久义. 吸附等温式在重金属吸附性能研究中的应用[J]. 有色金属, 2007, 59(1): 77-80.
- [19] 苏峰. 海带对镉离子的生物吸附研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.