

基于响应面法的改性玉米芯吸附水中 Zn^{2+} 的工艺条件优化及机理研究

姜春红¹, 赵 研², 王 鹏³

(1.沈阳市环境监测中心站, 辽宁 沈阳 110169; 2.东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;
3.辽宁省城市污水处理管理中心, 辽宁 沈阳 110161)

摘要: 运用玉米芯作为生物吸附剂去除水溶液中 Zn^{2+} 。以单因素控制变量法考察了玉米芯用量、吸附时间、改性盐浓度和摇床转速对吸附性能的影响, 并运用响应面法对吸附条件进行优化, 通过吸附等温线、吸附动力学和热力学研究来探讨吸附机理。结果表明, 当 Zn^{2+} 初始浓度为50 mg/L、改性盐浓度为0.26%、玉米芯用量为20 g/L、转速为203 r/min, 于30℃的恒温振荡器中振荡吸附反应35 min后, 吸附率可达80.40%。玉米芯对水溶液中 Zn^{2+} 的吸附是一个自发的吸附过程, 其吸附行为符合二级反应速率方程和Langmuir吸附等温式, 具有一定的应用前景。

关键词: 玉米芯; 锌离子; 吸附; 响应面; 吸附动力学

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2017.02.014

Study of the Mechanism Analysis and Process Condition Optimization of Adsorption of Zn^{2+} onto the Modified Corncob Based on the RSM

Jiang Chunhong¹, Zhao Yan², Wang Peng³

(1.Shenyang Environment Monitoring Center, Shenyang 110169, China;

2.College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3.Liaoning Provincial Urban Wastewater Treatment Management Center, Shenyang 110161, China)

Abstract: In this study, corncob was used as biosorbent for removal of Zn^{2+} from wastewater. Single factor variable control method was used to investigate the influences of corncob quantity, adsorption time, mass concentration of modified NaCl and shanking speed on the adsorption performance. Moreover, response surface methodology was adopted to optimize the adsorption conditions and adsorption mechanism was discussed on the basis of the adsorption isotherms, adsorption kinetics and thermodynamics analysis. The results indicated that when the initial concentration of Zn^{2+} was 50 mg/L, mass concentration of modified NaCl was 0.26%, corncob quantity was 20 g/L, shanking speed was 203 rpm, adsorption time was 35 min and adsorption temperature was 30℃, the adsorption rate of Zn^{2+} reached to 80.40%. The adsorption process was a spontaneous process and the adsorption behavior analysis indicated that the process followed Pseudo-second-order model and Langmuir isotherm, with a good application prospect.

Keywords: Corncob; Zinc Ion; Adsorption; Response Surface; Adsorption Kinetic

CLC number: X703

随着城市工业化的迅速发展, 人为制造含重金属污水未经处理直接排放到环境, 废水进入河流或湖泊使水体重金属含量明显升高, 导致水体污染、危害人体健康^[1]。锌污染是指锌及化合物所引起的环境污染。主要污染源有锌矿开采、冶炼加工、机械制造以及镀锌、仪器仪表、有机物

合成和造纸等工业的排放。汽车轮胎磨损以及煤燃烧产生的粉尘、烟尘中均含有锌及化合物, 工业废水中锌常以锌的羟基络合物存在, 锌入量过多可致中毒, 如食入锌过多可引起急性锌中毒, 有呕吐、腹泻等胃肠道症状; 工厂锌雾吸入可有低热及感冒样症状; 慢性锌中毒可有贫血等症

收稿日期: 2016-12-01

作者简介: 姜春红(1973-), 女, 高级工程师。研究方向: 环境监测与评价。

状；动物实验可致肝、肾功能及免疫力受损。目前处理含重金属废水的常用方法主要有混凝沉淀、离子交换、活性炭吸附法等^[2]由于上述处理方法普遍存在二次污染、成本高等问题，因此亟待开发研制高效、低成本、环境友好型的重金属处理技术。近年来有学者利用山竹果皮^[3]、短麻纤维^[4]、茶叶渣^[5]、锯末^[6]、水藻球^[7]、豆渣纤维^[8]、杉木树皮^[9]等进行印染废水、重金属废水吸附实验，均取得较好效果。以上研究及成果表明利用生物吸附剂对水体中重金属离子进行净化具有一定研究意义和可行性。关于以玉米芯为原料制备生物吸附剂的研究至今鲜有报道，文章以玉米芯为生物吸附剂，以Zn²⁺为例研究生物吸附对水中重金属的吸附影响因素和吸附规律，为废弃玉米芯的开发和应用提供理论依据，具有一定的创新性，同时吸附少量Zn²⁺后的玉米芯可进行碳化处理，以解决二次污染问题。

1 材料与方法

1.1 实验材料

ZnCl标液：称量2.097g ZnCl（AR，购于国药集团）颗粒，加少量水溶解后转移至1 000 mL容量瓶中，稀释至刻度即为1 000 mg/L Zn²⁺标液，使用前称取相应标液稀释，可得所需Zn²⁺浓度溶液。

NaCl标液：称量20.41 g NaCl（AR，购于国药集团）颗粒，加少量水溶解后转移至1 000 mL容量瓶中，稀释至刻度即为质量浓度为2%的NaCl标液，使用前称取相应标液稀释，可得所需质量浓度盐溶液。

玉米芯颗粒：玉米梗（产自辽宁，抚顺）常温下用高速万能粉碎机进行粉碎，通过分子筛筛分后，选取420 μm颗粒，用去离子水清洗10 min后，在60 ℃干燥箱中烘干24 h备用。

1.2 主要仪器

P70D20TJ-D3型机械调控微波炉（格兰仕），SHZ-82A型恒温振荡器（常州国华），GZX-9070MBE型数显鼓风干燥箱（上海博迅），

4300DV型电感耦合等离子发射光谱仪（ICP-AES，美国利曼），FW80型高速万能粉碎机（上海新诺），TGL-20B型台式离心机（上海安亭）。

1.3 实验方法

1.3.1 生物吸附剂的制备 用粉碎机将玉米芯磨碎后经分子筛筛选，以280 W微波、辐照5 min对其进行改性，在恒温干燥箱内烘干至恒重，装袋备用。

1.3.2 吸附实验 称取一定量的玉米芯生物吸附剂，加入已知体积、已知质量浓度的Zn²⁺溶液，25 ℃下恒温吸附一定时间，过滤分离取上层清液，利用电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）测定其中残留Zn²⁺的含量，根据吸附前后Zn²⁺浓度的变化计算吸附率和吸附量。计算公式如下。

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{c_0 - c_1}{W} \times V \quad (2)$$

其中： η 为吸附率，%； Q 为吸附量，mg/g； c_0 为吸附前Zn²⁺的初始质量浓度，mg/L； c_1 为吸附后Zn²⁺的质量浓度，mg/L； V 为溶液体积，L； W 为吸附剂质量，g。

2 结果与讨论

2.1 响应面法优化玉米芯吸附Zn²⁺实验条件

2.1.1 Box-Behnken试验设计及结果 基于前期单因素优化实验结果，选取对Zn²⁺去除率影响较大的吸附时间、玉米芯投加量、改性盐浓度及摇床转速4个参数为因素变量，利用Box-Behnken试验设计，以Zn²⁺吸附率（ Y ）为响应值，进行数据分析^[10]。Box-Behnken设计实验因素水平及编码见表1。Box-Behnken实验设计与响应面实验结果见表2。

表1 Box-Behnken设计实验因素水平及编码

因素	代码	编码	编码	编码
吸附时间/min	A	20	30	40
玉米芯用量/g · L ⁻¹	B	15	20	25
改性盐浓度/%	C	0.1	0.3	0.5
摇床转速/r · min ⁻¹	D	140	180	220

表2 Box-Behnken实验设计与响应面实验结果

实验编号	A	B	C	D	锌吸附率/%
1	40	20	0.5	180	74.07
2	30	20	0.3	180	81.03
3	40	15	0.3	180	77.53
4	30	25	0.3	220	78.57
5	40	20	0.3	140	73.67
6	40	20	0.1	180	77.37
7	30	20	0.1	140	71.03
8	30	15	0.3	220	79.03
9	30	25	0.5	180	72.17
10	40	25	0.3	180	78.23
11	30	20	0.3	180	80.43
12	30	15	0.1	180	76.47
13	30	15	0.5	180	73.27
14	30	15	0.3	140	72.37
15	30	20	0.3	180	81.13
16	20	20	0.3	140	71.67
17	20	20	0.1	180	75.37
18	30	20	0.5	140	70.23
19	40	20	0.3	220	82.23
20	30	25	0.3	140	73.17
21	30	25	0.1	180	77.73
22	30	20	0.1	220	77.10
23	30	20	0.3	180	80.37
24	20	25	0.3	180	76.02
25	20	20	0.3	220	75.13
26	20	20	0.5	180	72.20
27	20	15	0.3	180	73.57
28	30	20	0.3	180	77.23
29	30	20	0.5	220	75.27

由表2可知,当A、B、C、D都为中间值时,玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附率比其它条件下的都高,所

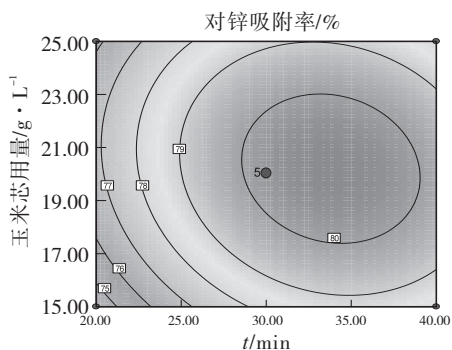


图1 吸附时间及玉米芯用量对吸附率交互影响的曲面图和等高线

由图1可知,当其他因素一定,吸附时间确定时,随玉米芯用量的增加吸附率呈先增高

以初步估计最佳吸附条件就在此附近。

2.1.2 二次响应面回归模型的建立 对29个实验样点响应值进行回归分析,并建立关于吸附率的二次响应回归模型为:

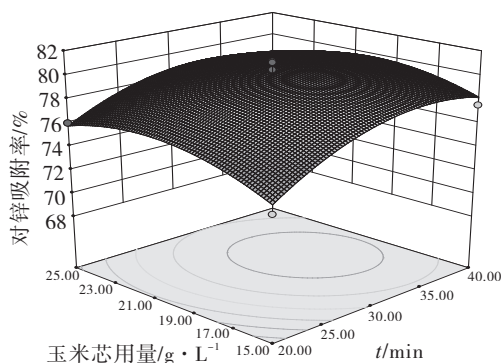
$$Y=a_0+a_1A+a_2B+a_3C+a_4D+a_{12}AB+a_{13}AC+a_{14}AD+a_{23}BC+a_{24}BD+a_{34}CD+a_{11}A^2+a_{22}B^2+a_{33}C^2+a_{44}D^2 \quad (3)$$

由式3针对回归模型的方差分析, P 值 ($\text{Prob}>F$) <0.0001 ,说明模型显著性极高,适宜用于该参数优化研究;同时自变量一次项中对吸附效果的影响程度大小顺序为:摇床转速>改性盐浓度=吸附时间>玉米芯用量,二次项中吸附时间与摇床转速的交互影响程度最大,吸附时间与改性盐浓度的交互影响程度最小且 A^2, B^2, C^2, D^2 呈显著水平;失拟项用来表示所用模型与实验拟合的程度,即二者差异的程度,拟合不足显著性检测 P 值为 $0.7209 > 0.05$,说明模型失拟不显著,拟合可靠。

根据以上结果可得回归模型为:

$$Y=-50.98019+1.04969A+3.51757B+66.02808C+0.69135D-0.00878500A \times B-0.016625A \times C+0.00256250A \times D-0.59150B \times C-0.00158250B \times D-0.032281C \times D-0.019651A^2-0.068269B^2-92.22146C^2-0.00182124D^2$$

2.1.3 基于响应面优化的实验结果与讨论 以锌吸附率为响应指标值,对选取的吸附时间、玉米芯用量、改性盐浓度及摇床转速4个因素进行响应面分析,其响应面图结果见图1~3。



后降低的趋势,这可能是由于随着玉米芯量的增加,其与溶液中 Zn^{2+} 碰撞、接触机会增加,

更有利于通道对金属离子的吸收,而用量过多时造成玉米芯过度拥挤,使与溶液中 Zn^{2+} 接触的通道数目减少,从而影响吸附效果。当玉米

芯用量确定时,随吸附时间的增加吸附率先增高后趋于平稳的趋势,表明吸附一定时间后已吸附饱和。

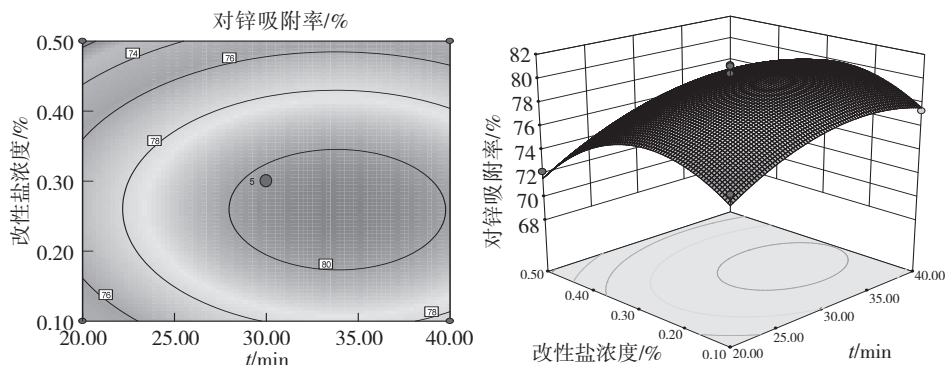


图2 吸附时间及改性盐浓度对吸附率交互影响的曲面图和等高线

由图2可知,当其他因素一定,吸附时间确定时,随着改性盐浓度的增加吸附率先增高后减低的趋势,这可能是由于 Na^+ 半径为0.102 nm, Zn^{2+} 半径为0.074 nm, H^+ 半径小于0.079 nm,根据分析,玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附来源于正离子的交换, Zn^{2+} 半径略小于 Na^+ 半径,而 Zn^{2+} 半径一般大于 H^+ ,故 Na^+ 所能占据的通道体积大于 H^+ 占据的体积,故同等情况下, Na^+ 可交换更多的 Zn^{2+} ,而当 Na^+ 浓度过高时,易造成

玉米芯表面正离子过多及通道的拥堵,从而不利于金属离子的交换,使吸附率降低^[11]。

当其他因素一定,吸附时间确定时,随着摇床转速的增加吸附率先增高后减低的趋势,这可能是由于随着转速增加,玉米芯可充分的与溶液接触,增大碰撞 Zn^{2+} 机率,从而增大吸附率,而当转速过大,玉米芯易附着在锥形瓶颈上,而脱离溶液,从而影响吸收,见图3。

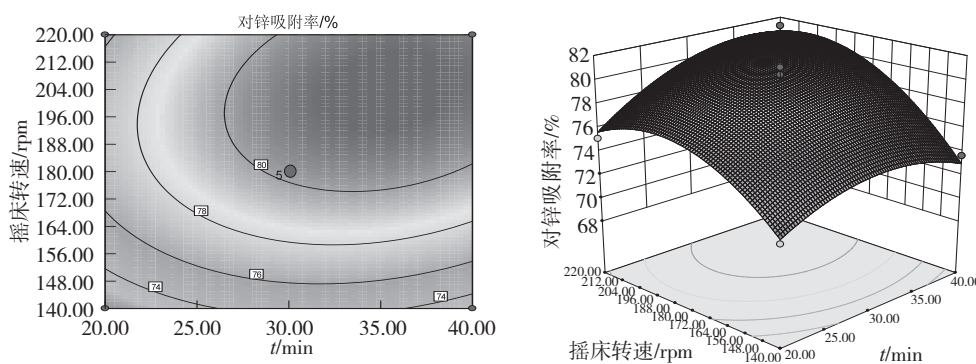


图3 吸附时间及摇床转速对吸附率交互影响的曲面图和等高线

通过Design expert 软件模拟出的曲面图和等高线可以观察出存在最大值点,根据软件RSM预测最优值为81.66%,优化最佳条件为吸附时间为35.41min,玉米芯用量为20.01 g/L,改性盐浓度为0.26%,摇床转速为203.75 r/min。

为验证实验可靠性,在实验室所能达到的精度下,对回归分析结果进行实验验证,结果见表3。

表3 实验结果验证

实验号	吸附率/%	平均吸附率/%
1	80.73	80.40
2	79.40	
3	81.06	

由表3可知,与预测最优值(81.66%)相比,实验所测平均吸附率(80.40%)基本吻合,表明优化结果与拟合回归方程合理,能较准确反映吸附时间、玉米芯用量、改性盐浓度及摇床转速四种

因素对玉米芯吸附 Zn^{2+} 的吸附率影响的情况。

2.2 吸附动力学研究

向50 mL, Zn^{2+} 浓度为30 mg/L 废水中加入1 g吸附剂, 并将锥形瓶置于恒温振荡器中以30 ℃, 200 r/min转速吸附10、20、30、40、50、60、90、120 min。测算吸附率与吸附量, 结果见图4。

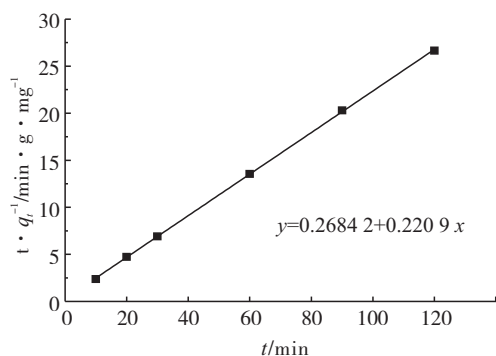
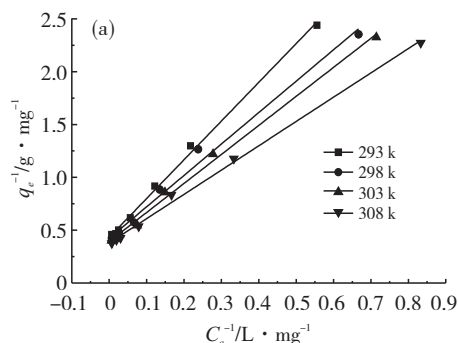


图4 准二级动力学方程拟合吸附过程

常用二级速率方程描述吸附过程的反应动力学, 其假定吸附位点的利用率与剩余的位点数成正比, 线性方程表达式如下:



$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡吸附量, mg/g; q_t 为t时间的吸附量, mg/g; k_2 为二级吸附速率常数, g/mg · min。将实验数据用式(4)拟合, 得到的有关动力学参数见表4。

表4 吸附动力学有关参数

温度/K	$q_{e, \text{理论}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_{e, \text{实验}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
303	1.240	1.205	0.999 62

由表4可知, q_e 理论值与实际值接近, 相关系数达0.999 62, 表明准二级动力学模型可较好描述吸附动力学行为^[12]。

2.3 吸附等温线研究

分别在20、25、30、35 ℃温度条件下向50 mL, Zn^{2+} 浓度为10、20、30、50、80、100、200 mg/L废水中加入1 g吸附剂, 将锥形瓶置于恒温振荡器中以200 r/min转速吸附30 min, 分别测定含锌废水反应前后锌离子的变化, 玉米芯等温吸附曲线见图5。

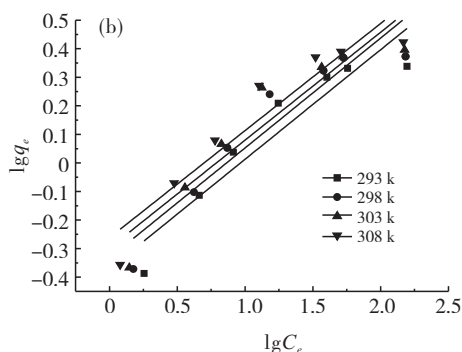


图5 玉米芯等温吸附曲线(a)Langmuir等温吸附曲线及(b)Freundlich等温吸附曲线

由图5可见, 随着 Zn^{2+} 初始浓度的增加, 玉米芯对 Zn^{2+} 的吸附容量也随之增加, 图线趋于平稳。采用Langmuir 及Freundlich 等温式对实验数

据进行拟合^[13]。

将实验数据用Langmuir和Freundlich方程进行拟合, 结果列于表5。

表5 吸附等温线有关参数

温度/K	Langmuir 常数			Freundlich 常数		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$k/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
293	2.310	0.118	0.997 1	0.425	0.384	0.870 8
298	2.362	0.142	0.989 9	0.465	0.385	0.874 2
303	2.548	0.143	0.996 1	0.504	0.378	0.863 3
308	2.640	0.165	0.997 1	0.547	0.375	0.875 5

- 2015(18): 3–10.
- [4]于 童.土壤氧化还原条件的改变对镉吸附解吸的影响[J].科技信息,2010(33): 59.
- [5]徐祥玉,张志毅,王 娟,等.起垄和施肥对冷浸田土壤氧化还原状况的影响[J].中国生态农业学报, 2013(06): 666–673.
- [6]李俊莉,宋华明.土壤理化性质对重金属行为的影响分析[J].环境科学动态,2003(01): 24–26.
- [7]曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J].环境工程学报, 2011(07): 1441–1453.
- [8]李其林,魏朝富,王定勇,等.重金属在土壤载体中的行为和环境响应[J].土壤通报,2008(02): 441–447.
- [9]杨国治.土壤中氧化还原反应与重金属的危害[J].环境科学丛刊, 1983(03):1–8.
- [10]Rinklebe Jörg, Antić-Mladenović Svetlana, Frohne Tina, et al. Nickel in a serpentine-enriched Fluvisol: Redox affected dynamics and binding forms[J]. Geoderma, 2016, 263:203–214.
- [11]Zhao Lu Y L, Schulin Rainer, Weng Liping, et al. Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(14):3407–3418.
- [12]雷娜娜,何晓曼,柯俊峰.化学修复剂修复重金属污染土壤的应用进展[J].安徽农业科学,2015(21): 107–110.
- [13]魏 样,韩零昌,张 扬,等.我国土壤污染现状与防治对策[J].农业技术与装备, 2015(02): 11–15.
- [14]谢 飞,吴俊锋,任晓鸣,等.我国土壤污染现状与防治对策研究[J].生态经济(学术版), 2014(01): 322–324.
- [15]干文芝,胡宗达,任永宽,等.基于文献计量学的国际土壤呼吸研究态势分析[J].西南农业学报, 2013(03): 1105–1111.
- [16]杨 柯,成杭新,刘 飞,等.基于Web of Science数据库的土地复垦与生态重建文献计量学分析[J].中国矿业,2015(05): 65–72.
- (上接第76页)
- 由表5两个模型方程的拟合得到的相关系数 R^2 可以判定:微波-盐改性玉米芯对 Zn^{2+} 吸附与 Langmuir 方程拟合度较好,且其最大吸附量随温度的升高而增大。
- ### 3 结论
- (1) 当玉米芯投加量为 20 g/L、摇床转速 200 r/min、反应 35 min 时吸附效果最好, Zn^{2+} 的去除率可达 80%。
- (2) 吸附动力学及吸附等温模型分析表明,玉米芯吸附剂对水中 Zn^{2+} 的吸附符合二级动力学方程及 Langmuir 吸附等温模型。
- ### 参考文献
- [1]许延娜,牛明雷,张晓云.我国重金属污染来源及污染现状概述[J].资源节约与环保,2013,(2):55.
- [2]李丹琳.化工行业引起的水体及土壤重金属污染及防治措施[J].经营管理者,2013,(22):371.
- [3]Huang Kai, Xiu Yifan, Zhu Hongmin. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by chemically modified mangosteen pericarp[J]. *Desalin Water Treat*, 2014, 52 (37–39):7108–7116.
- [4]Vukcevic Marija, Pejic Biljana, Lausevic Mila, et al. Influence of chemically modified short hemp fiber structure on biosorption process of Zn^{2+} ions from wastewater[J]. *Fiber Polym*, 2014, 15(4):687–697.
- [5]万顺利,徐圣友,张庆瑞,等.废弃茶叶渣净化水体中重金属的研究进展[J]. 2013,39(8):5–9.
- [6]Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1–2):144–152.
- [7]Stravinskene E S, Grigor'ev Yu S. The modifying effect of natural waters on the toxicity of heavy metals for algae *Chlorella vulgaris*[J]. *Water Resources*, 2012, 39(3):330–334.
- [8]涂宗财,胡月明,陈丽莉,等.豆渣膳食纤维吸附重金属的研究[J].食品与机械,2013,29(1):85–87.
- [9]苏文鹏,杨益琴,蒋玲玉,等.杉木树皮吸附重金属离子性能和动力学研究[J].林产化学与工业,2014,34(4):10–15.
- [10]华东理工大学分析化学教研组,四川大学工科化学基础课程教学基地.分析化学(6版)[M].北京:高等教育出版社,2009:440.
- [11]Varsihini Jaya Sre C, Das Devlina, Das Nilanjana. Optimization of parameters for cerium(III) biosorption onto biowaste materials of animal and plant origin using 5-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(8):745–758.
- [12]Liang Kai, Liu Qingquan, Ding Yue. Removal of methyl violet and cationic gold yellow from aqueous with porous magnetic polymer microspheres and its adsorption kinetics[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2014, 22 (9):809–816.
- [13]Qureshi Imdadullah, Memon Shahabuddin, Yilmaz Mustafa. An excellent arsenic (V) sorption behavior of p-tert-butylcalix[8]areneoctamide impregnated resin[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2010, 13(11):1416–1423.