

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016051703

冀泽华, 冯冲凌, 李刘刚. 粟米糠吸附 Pb^{2+} 的关键因素交互效应及吸附机理研究[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 123-132.

Ji Zehua, FENG Chongling, LI Liugang. Adsorption of Pb^{2+} in aqueous solutions by millet chaff: interactive effects between the key factors and mechanism study[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 123-132.

粟米糠吸附 Pb^{2+} 的关键因素交互效应及吸附机理研究*

冀泽华 冯冲凌** 李刘刚

(中南林业科技大学环境科学与工程研究所, 长沙, 410004)

摘 要 采用响应面法(Box-Behnken design, BBD)考察粟米糠吸附 Pb^{2+} 的不同因素(pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂浓度和吸附时间)对吸附过程的影响及交互效应,并通过等温吸附和表征分析研究吸附过程的热力学特征及其吸附机理.结果表明, pH 值与 Pb^{2+} 初始浓度和吸附剂浓度交互效应显著, Pb^{2+} 初始浓度与吸附时间的交互效应显著.使用等温吸附模型拟合吸附过程发现, Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果较好, 该过程为物理吸附与化学吸附共同作用, 293、298、303、308 K 条件下的粟米糠最大吸附量 q_m 分别为 10.33、10.56、11.10、11.22 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其对 Pb^{2+} 吸附能力随温度上升而提高.对吸附热力学参数 ΔG 、 ΔH 与 ΔS 计算表明该过程为吸热的自发反应, 随反应进行体系混乱度增加. SEM 和 FTIR 分析表明, 粟米糠吸附 Pb^{2+} 前后表面形态发生明显改变, 羟基、羧基、醇羟基等基团在粟米糠吸附 Pb^{2+} 中起主要作用.

关键词 粟米糠, 铅离子, 响应面法, 交互效应, 热力学.

Adsorption of Pb^{2+} in aqueous solutions by millet chaff: interactive effects between the key factors and mechanism study

Ji Zehua FENG Chongling** LI Liugang

(Institute of environmental Engineering Research, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, 410004, China)

Abstract: The Box-Behnken design (BBD) methodology including four factors: pH, initial Pb^{2+} concentration, adsorbent dosage and contact time was employed to study the adsorption process of Pb^{2+} from aqueous solution by millet chaff. The effects of four factors on the adsorption and interactive effects between the factors were evaluated. The results indicated that the interactive effects between pH and initial Pb^{2+} concentration, pH and adsorbent dosage, and initial Pb^{2+} concentration and contact time were significant. The equilibrium adsorption analysis using different isotherm models showed that the processes of Pb^{2+} adsorption on millet chaff were dominated by chemical adsorption though physical adsorption phenomena were also observed. The maximum adsorption capacity q_m of millet chaff were found to be 10.33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 10.56 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 11.10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and 11.22 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at 293 K, 298 K, 303 K and 308 K, respectively, indicated that the adsorption capacity of millet chaff increased with the increase of temperature. Thermodynamic parameters such as ΔG , ΔH and ΔS

2016 年 5 月 17 日收稿(Received: May 17, 2016).

* 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAC09B03), 湖南省科技计划项目(2015SK20023), 湖南省环境科学与工程重点学科建设项目, 中南林业科技大学研究生科技创新基金(CX2015B29)资助.

Supported by the Key Project of the National Twelfth-Five Year Research Program of China(2012BAC09B03), the Key Program of Hunan Provincial Department of Science and Technology (2015SK20023), the Educational Department of Hunan Province (the Key Subject and Lab) and Scientific Innovation Fund for Graduate of Central South University of Forestry and Technology(CX2015B29).

** 通讯联系人, Tel: 13975141652, E-mail: ddukepet@163.com

Corresponding author, Tel: 13975141652, E-mail: ddukepet@163.com

were calculated and showed that the adsorption process was endothermic and spontaneous, while the entropy of the system increased. The SEM and FTIR spectra analysis indicated that surface morphology of millet chaff were significantly different after adsorption procedures, and the functional groups responsible for Pb^{2+} binding were hydroxyl, carboxyl, and alcoholic hydroxyl.

Keywords: millet chaff, Pb^{2+} , response surface methodology, interaction effects, thermodynamic.

随着工业化进程加快,铅被广泛应用于工业生产中,水体铅污染情况的日益严峻,对于含铅废水的处理已经成为铅应用方面的重要课题.水体中的重金属离子可以通过吸附法、化学沉淀法、离子交换法等手段去除,但传统方法普遍存在处理成本高、低浓度下处理效果差等问题^[1-2].近年来生物吸附法因价格低廉、去除效果好、操作简便等优点而被广泛研究^[3-4].其中农林类废弃物如玉米秸秆^[5]、柚皮^[6]、棕榈丝^[7]和荞麦壳^[8]等,均表现出吸附速率快、吸附容量高和适用范围广等特点.我国作为世界上粮食总产量最高的国家,每年产生的农林类废弃物并没有得到充分利用,用其来制备生物质吸附剂对于重金属污染治理和资源再利用等具有重要意义^[9-10].

对吸附剂的研究多集中于不同因素对其吸附性能的影响,然而对于不同因素间的相互影响与交互作用研究,使用经典方法较难得到理想结论.响应面法(response surface methodology, RSM)综合了实验设计与数学建模方法,通过测定局部代表性实验结果,建立连续变量曲面模型,并构建可视化图像,相比传统方法,具有准确率高、直观性强和预测效果好等优势,可以应用于吸附过程中不同因素间相互影响与交互作用研究^[8, 11-12].

粟米(*Setaria italica*),也称为小米、粱等,是我国黄河中上游的重要粮食作物,其副产物粟米糠作为一种廉价、绿色的天然材料,在环保方面的应用尚未得到充分重视,其在水体重金属吸附领域的研究鲜有报道.本文通过响应面法中的 Box-Behnken Design (BBD) 方法和等温吸附研究粟米糠吸附水溶液中 Pb^{2+} 离子过程,考察不同因素影响下粟米糠的吸附性能与各因素间的交互作用,并结合扫描电镜和红外光谱分析吸附前后粟米糠表征变化,可以为粟米糠吸附处理 Pb^{2+} 离子提供理论依据和基础数据,为重金属吸附剂提供多样化选择.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

粟米糠取自河南省巩义市西村镇堤东村,用去离子水洗涤至无可溶性物质溶出,105 °C 烘干,粉碎过 40—100 目筛(粒径为 0.15—0.38 mm),置于干燥器中备用.

1.2 实验试剂及仪器

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaOH, HCl 均为分析纯.主要仪器为环境扫描电子显微镜(Quanta450,美国 FEI 公司),傅里叶红外光谱分析仪(IRAffinity-1,日本岛津公司),火焰原子吸收分光光度计(AA7002,北京三雄科技公司),电子分析天平(AUW220D,岛津德国股份有限公司),pH 计(PHS-3C,上海佑科仪器仪表有限公司),台式恒温振荡器(THZ-C,太仓市华美生化仪器厂)等.

1.3 实验方法

1.3.1 关键因素交互效应响应面法研究

采用 BBD 法选择 pH 值、 Pb^{2+} 初始浓度、吸附剂浓度和吸附时间 4 个因素,研究粟米糠吸附 Pb^{2+} 的过程.4 因素的 3 水平编码和试验值关系见表 1,具体试验方案见表 2.在 298 K 和转速为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下,按照实验方案振荡吸附,然后过滤(中速滤纸)使用火焰原子吸收分光光度计测定滤液重金属浓度变化,吸附量和去除率按照式(1)和(2)计算:

$$q = (c_0 - c_i) / W \quad (1)$$

$$\eta = (c_0 - c_i) \times 100\% / c_0 \quad (2)$$

式中, q 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_0 为 Pb^{2+} 初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_i 为不同条件下 Pb^{2+} 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), W 为吸附剂浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

1.3.2 热力学研究

在 250 mL 锥形瓶中加入不同初始浓度 (20、60、100、160、180、220 mg·L⁻¹) 的 Pb²⁺ 溶液 50 mL, 吸附剂 0.200 g, 在不同温度下 (293、298、303、313 K) 振荡 (100 r·min⁻¹) 24 h 后, 过滤测定滤液中 Pb²⁺ 浓度。取 250 mg·L⁻¹ 离子浓度条件下数据进行热力学分析。

表 1 BBD 试验设计变量因素及其水平表

Table 1 Range of different factors investigated with Box-Behnken design

编码 Coding	因素 Factor	单位 Unit	各水平编码取值 Coded levels		
			-1	0	1
X ₁	pH		2	4	6
X ₂	Pb ²⁺ 初始浓度	mg·L ⁻¹	65	170	270
X ₃	吸附剂浓度	g·L ⁻¹	2	4	6
X ₄	吸附时间	h	1	1.5	2

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 关键因素交互效应

粟米糠吸附去除水溶液中 Pb²⁺ 的 BBD 试验设计及结果见表 2。对表 2 中数据通过 Design-Expert 8.0.6 软件进行方差分析, 其结果为表 3。Pb²⁺ 去除率与 4 个影响因素的响应面二次多项式为式 (3):

$$\eta = -79.3063 + 31.6676X_1 + 0.1016X_2 + 0.4935X_3 + 16.2286X_4 - 0.0266X_1X_2 + 1.1068X_1X_3 + 0.0860X_1X_4 - 0.0041X_2X_3 - 0.0804X_2X_4 - 2.5036X_3X_4 - 2.5199X_1^2 + 0.0003X_2^2 + 0.3079X_3^2 + 4.0730X_4^2 \quad (3)$$

通过对表 3 数据分析可知, 影响因素 X₁、X₂、X₃、X₁X₂、X₁X₃、X₂X₄ 以及 X₁²、X₂² 的效应显著 (P < 0.05), 则说明 pH 值、Pb²⁺ 初始浓度、吸附剂浓度、pH 值与 Pb²⁺ 初始浓度的交互作用、pH 值与吸附剂浓度的交互作用、Pb²⁺ 初始浓度与吸附时间的交互作用和 pH 值、Pb²⁺ 初始浓度的平方效应显著, 其他因素对去除率的影响效应不显著。软件拟合后其决定系数 R² = 0.9863, 说明方程拟合度较高, 精密度 (Adeq Precision) 表示信号与噪音的比率, 通常应大于 4.0^[11], 本研究精密度为 29.484, 说明模型可以很好反映实验结果。

表 2 BBD 试验设计与结果

Table 2 Box-Behnken design and response values

序号 No.	因素编码值 Coded value				去除率 Removal rate/%	预测值 Predicted value/%	序号 No.	因素编码值 Coded value				去除率 Removal rate/%	预测值 Predicted value/%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄				X ₁	X ₂	X ₃	X ₄		
1	-1	0	-1	0	4.01	1.33	16	0	-1	0	1	51.77	50.43
2	0	-1	-1	0	36.09	37.15	17	0	0	-1	-1	24.74	26.05
3	1	0	0	1	49.04	51.39	18	1	0	0	-1	48.36	46.11
4	1	1	0	0	41.80	40.45	19	0	0	0	0	35.30	34.71
5	0	0	0	0	31.17	34.71	20	0	-1	1	0	56.20	50.59
6	-1	1	0	0	3.50	5.41	21	0	1	-1	0	29.27	29.24
7	-1	0	1	0	2.44	4.20	22	0	1	0	1	33.65	32.35
8	0	0	-1	1	35.43	36.16	23	0	0	0	0	33.31	34.71
9	0	0	1	-1	43.99	42.78	24	-1	0	0	1	3.66	5.02
10	1	0	-1	0	39.07	38.68	25	0	1	1	0	41.18	39.24
11	0	-1	0	-1	34.22	36.88	26	1	-1	0	0	63.63	61.23
12	-1	-1	0	0	3.01	3.88	27	0	0	0	0	36.75	34.71
13	0	1	0	-1	32.99	35.70	28	0	0	0	0	37.03	34.71
14	1	0	1	0	55.21	59.25	29	0	0	1	1	44.67	42.88
15	-1	0	0	-1	3.32	0.09							

通过表 2 中的预测值也可看出,模型预测值与实际测定值相当接近,也反映出模型对于实验的较高的拟合程度.通过式(3)得到在试验范围内,粟米糠对水溶液中 Pb^{2+} 的最优吸附条件为:pH 值为 6.0, Pb^{2+} 初始浓度 $65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附剂浓度 $6.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附时间为 2.0 h.进一步进行最佳条件下的吸附实验,测定吸附去除率为 79.60%,与预测值 78.96%非常接近,表明拟合方程可以较好的预测吸附过程.同时根据表 3 所示,选择交互效应较为显著的 X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_2X_4 进行深入分析.

表 3 Pb^{2+} 去除率的方差分析结果
Table 3 ANOVA of Pb^{2+} removal efficiency

参数 Terms	平方和 Sum of squares	自由度 Degrees of freedom	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value
模型(model)	8361.81	14	597.27	71.83	< 0.0001
X_1	4457.24	1	4457.24	536.07	< 0.0001
X_2	69.10	1	69.10	8.31	0.0120
X_3	303.99	1	303.99	36.56	< 0.0001
X_4	17.45	1	17.45	2.10	0.1695
X_1X_2	124.48	1	124.48	14.97	0.0017
X_1X_3	78.39	1	78.39	9.43	0.0083
X_1X_4	0.03	1	0.03	0.00	0.9533
X_2X_3	2.97	1	2.97	0.36	0.5595
X_2X_4	71.33	1	71.33	8.58	0.0110
X_3X_4	25.07	1	25.07	3.02	0.1044
X_1^2	659.00	1	659.00	79.26	< 0.0001
X_2^2	62.65	1	62.65	7.54	0.0158
X_3^2	9.84	1	9.84	1.18	0.2950
X_4^2	6.73	1	6.73	0.81	0.3837
残差 Residual error	116.40	14	8.31		
净误差 Pure error	92.06	10	9.21	1.51	0.3671
总离差 Sum of Squares of Deviations	24.34	4	6.09		
总和 Total	8478.22	28			

注:决定系数 $R^2=0.9863$,校正后决定系数 $R_{\text{Adj}}^2=0.9725$.

Coefficient of determination (R^2) = 0.9863, Adjust coefficient of determination (R_{Adj}^2) = 0.9725.

2.1.1 pH 对吸附的影响

图 1 是 X_3 (吸附剂浓度)和 X_4 (吸附时间)编码值为 0, X_1 (pH 值)和 X_2 (Pb^{2+} 初始浓度)在编码值范围内(-1, 1)对去除率的影响.由图 1 可知,当 pH 值在 3.00 以下时,去除率处在较低水平, Pb^{2+} 初始浓度变化对去除率影响不大;当 pH 值大于 4.00 时,去除率明显升高, Pb^{2+} 初始浓度的影响逐渐显现,在 pH 值接近 6.00 时 Pb^{2+} 去除率达到最大值,此时 Pb^{2+} 初始浓度的影响效果才得到明显表现,结合式(3)中 X_2 前系数和表 3 显著性差别可知,pH 值对于 Pb^{2+} 的吸附去除率影响明显大于其他因子的影响.一般认为^[12-13], pH 值下降从两方面影响金属离子吸附效果:①吸附剂表面质子化,抑制正电荷金属离子的吸附;②大量存在的 H_3O^+ 与金属离子竞争吸附位点,减少金属离子的吸附.通过图 1 可知,随 pH 值降低, Pb^{2+} 去除率出现明显下降,表明 H^+ 的质子化作用和竞争吸附位点作用明显,抑制了其他因素对去除率的影响.在研究 pH 对 Pb^{2+} 的吸附影响时,当 $\text{pH}>6$,去除率的上升只能归因于 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀而非吸附作用^[14],当 $\text{pH}=6.00$ 时,粟米糠对 Pb^{2+} 的吸附效果达到最高,在对其的研究中,不宜再提升其 pH 值.

2.1.2 吸附剂浓度对吸附的影响

图 2 是 X_2 (Pb^{2+} 初始浓度)和 X_4 (吸附时间)编码值为 0, X_1 (pH 值)和 X_3 (吸附剂浓度)在编码值范围内(-1, 1)对去除率的影响.通过表 3 方差分析可知, X_1 和 X_3 交互效应显著.通过图 2 可知,当 pH 值在 2.00-4.00 范围内,随吸附剂浓度升高,去除率提升较少,等去除率曲线随吸附剂浓度变化基本保持不变.而随 pH 值逐渐增大, Pb^{2+} 去除效果随吸附剂浓度升高的变化更加明显,由此分析,当吸附剂浓度提

升时,增加了体系的总吸附位点和总吸附面积,提升了体系吸附能力^[15-17],但在 pH 较低情况下,大量存在的 H^+ 干扰金属离子的吸附,占据吸附位点,导致吸附去除率随吸附剂浓度提升变化不明显,说明 pH 值对去除率影响更为显著,低 pH 条件下对吸附剂的吸附性能抑制作用明显,当 pH 升高后 H^+ 干扰作用下降,吸附剂才能正常表现对 Pb^{2+} 离子的吸附效果。

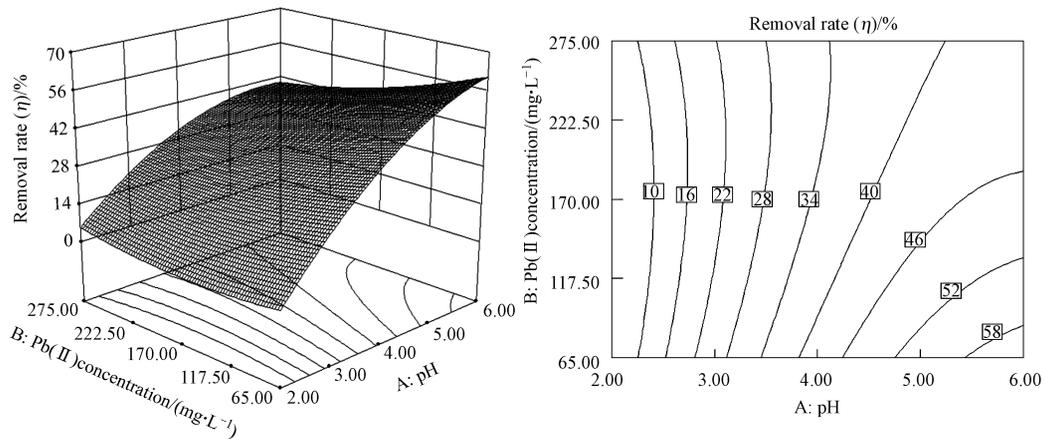


图 1 pH 值和 Pb^{2+} 初始浓度对 Pb^{2+} 去除率影响的响应曲面图和等去除率曲线图

Fig.1 Response surface and contour plot for the effect of effect of pH and initial metal concentration on Pb^{2+} removal

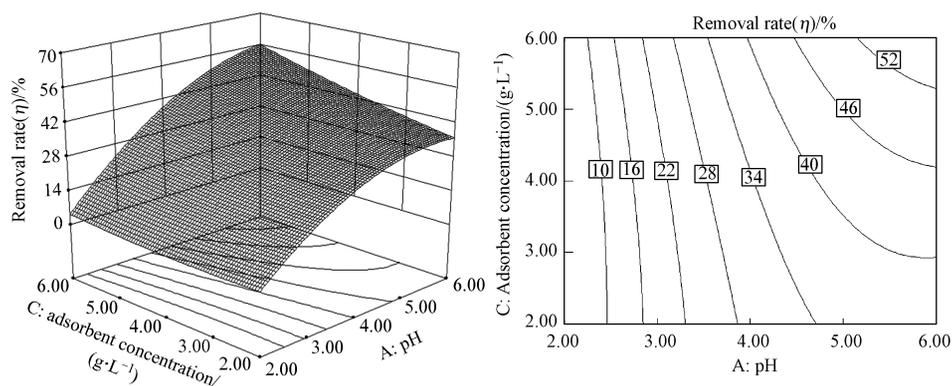


图 2 吸附剂浓度和 pH 值对 Pb^{2+} 去除率影响的响应曲面图和等去除率曲线图

Fig.2 Response surface and contour plot for the effect of adsorbent dosage and pH on Pb^{2+} removal

2.1.3 Pb^{2+} 初始浓度对吸附的影响

图 3 是 X_1 (pH 值) 和 X_3 (吸附剂浓度) 编码值为 0, X_2 (Pb^{2+} 初始浓度) 和 X_4 (吸附时间) 在编码值范围内 (-1, 1) 对去除率的影响。结合图 1、3 可知,不同时间点下或者 pH 下,随着离子浓度升高,去除率均呈现下降趋势,溶液中的离子浓度是影响吸附剂吸附的重要因素,离子初始浓度越大,则离子克服固液之间传质阻力的能力越强,越容易被吸附^[18-19],但随着离子浓度上升,吸附剂逐渐饱和,并且其表面的 Pb^{2+} 会和溶液中的 Pb^{2+} 产生斥力,从而无法进一步吸附,因此随离子浓度增大去除率却呈现下降趋势。Modher 等^[15] 的研究发现,当吸附剂表面的吸附位点被大量占据后,剩余离子只能处在水合离子状态,去除率无法进一步提升,与本研究结果相一致。

一般认为^[12-14],pH 值对重金属离子的吸附效果影响最为显著。本研究中 Pb^{2+} 浓度的摩尔浓度范围约为 $0.3\text{--}1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H^+ 离子摩尔浓度与之相近的 pH 值范围在 3.0—4.0 之间,根据图 1 中等去除率曲线图显示,在此 pH 值范围内,等去除率曲线的偏移方向发生改变,理论上存在一条随 H^+ 和 Pb^{2+} 离子摩尔浓度变化而呈直线的等去除率线,表明在相同摩尔浓度变化下, Pb^{2+} 离子和 H^+ 离子浓度对吸附效果的影响是相似的。

2.1.4 吸附时间对吸附的影响

由图 3 可知,当 Pb^{2+} 离子浓度处于较低水平时,随吸附时间增加去除率呈明显上升趋势,由图 3 等

去除率曲线图可知,65 mg·L⁻¹条件下去除率由约 37% 升至 49%,而当离子浓度升高后,去除率随吸附时间的变化并不明显,吸附时间 1.0 h 到 2.0 h 之间去除率基本无变化.这是由于当离子浓度较低时,固液之间传质驱动力较小,金属离子难以吸附,反应需要进行较长时间,而当离子浓度升高后,离子克服固液之间传质阻力的能力增强,从而缩短了到达吸附平衡的时间,吸附在较短时间内达到平衡,这与杨静等^[20]的研究相一致.研究表明,生物质材料一般具有较大的比表面积和孔隙度,其上发生的吸附过程普遍会在 240 min 内达到平衡^[21],通过图 3 可知,粟米糠对 Pb²⁺ 离子的吸附在 60—120 min 阶段变化并不明显,表明吸附反应在此时间内已经趋于平衡,粟米糠可以快速有效的吸附 Pb²⁺ 离子.

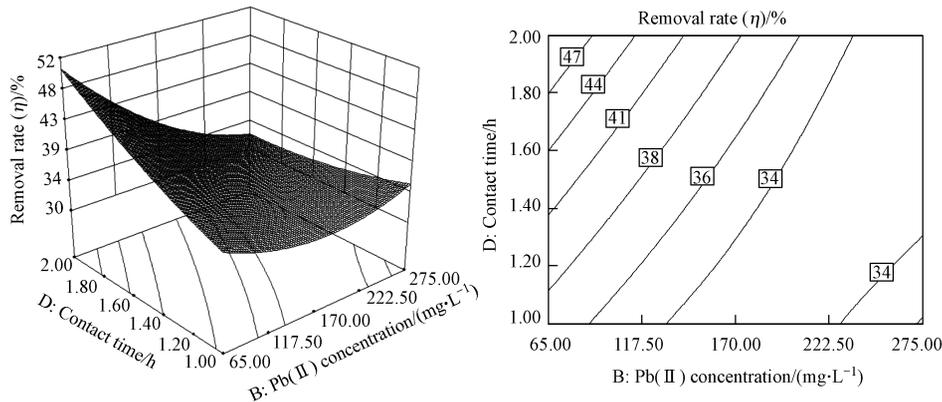


图 3 Pb²⁺ 初始浓度与吸附时间对 Pb²⁺ 去除率影响的响应曲面图和等去除率曲线图

Fig.3 Response surface and contour plot for the effect of time and initial metal concentration on Pb²⁺ removal

2.2 吸附热力学研究

2.2.1 等温吸附研究

等温吸附研究是对吸附过程设计的重要依据,可以用来描述吸附剂与吸附质相互之间的平衡关系、亲和力以及吸附剂吸附能力^[22].通过研究不同温度下(293、298、303、308 K)粟米糠吸附 Pb²⁺ 的过程,使用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型对该过程进行分析,其方程分别为式(4)、(5)、(6).

$$c_e/q_e = 1/q_m K_L + c_e/q_m \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln c_e \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta [RT \ln(1 + 1/c_e)]^2 \quad (6)$$

式中, c_e 为平衡吸附浓度(mg·L⁻¹), q_m 为理论饱和吸附密度(mg·g⁻¹), q_e 为平衡吸附密度(mg·g⁻¹), R 为热力学常数,取值为 8.314J·(mol·K)⁻¹, T 为绝对温度(K), K_L 、 K_F 、 n 、 β 均为吸附常数.

不同模型对粟米糠吸附 Pb²⁺ 离子过程拟合参数如表 4 所示.通过比较表 4 中模型 R^2 值可知,Langmuir 模型可以更好地描述粟米糠对 Pb²⁺ 离子的等温吸附过程,在 293、298、303、308 K 条件下的粟米糠理论吸附密度 q_m 分别为 10.33、10.56、11.10、11.22 mg·g⁻¹.随温度的升高吸附剂对 Pb²⁺ 离子吸附能力逐渐增强,这与大量研究结果相互吻合^[22-25],是由于重金属离子的吸附过程本身属于吸热反应,高温有利于吸附反应的进行^[26].

表 4 不同温度下模型的拟合参数

Table 4 Fitting parameters for the adsorption isotherms at different temperatures

T/K	Langmuir			Freundlich			D-R		
	q_m	K_L	R^2	K_f	n	R^2	q_m	β	R^2
293	10.33	0.1282	0.9968	3.4774	4.6533	0.9449	9.19	3.00×10 ⁻⁶	0.8376
298	10.56	0.1191	0.9884	3.0762	4.0683	0.9123	9.36	4.00×10 ⁻⁶	0.8084
303	11.10	0.0748	0.9942	3.4586	4.6642	0.9904	9.12	2.00×10 ⁻⁶	0.7635
308	11.22	0.1326	0.9929	4.8038	6.1425	0.9272	9.95	7.00×10 ⁻⁷	0.8982

Langmuir 模型假设吸附剂表面存在大量吸附活性中心,当其被全部占满时,吸附密度达到饱和值,

吸附质在吸附剂表面呈单分子层分布,常用于描述化学吸附过程^[27],而 Freundlich 模型假设吸附剂表面能是不均匀分布的,基于多层吸附理论建立的等温吸附模型,多用于描述物理吸附过程^[21,24,28],不同温度下 Langmuir 和 Freundlich 模型对等温吸附数据拟合 R^2 值分别为 0.9884—0.9968 和 0.9123—0.9904,两个模型均展现出较好的相关性,说明在粟米糠吸附 Pb^{2+} 离子的过程中既有物理吸附又有化学吸附,Langmuir 模型对数据的拟合结果更好,表明该吸附过程主要为单分子层的化学吸附^[29].D-R 模型的 R^2 值仅为 0.7635—0.8982,在 3 种模型中拟合效果最差,是由于其主要用于描述微孔填充吸附,通过扫描电镜分析结果可知粟米糠表面没有明显的微孔结构,从而导致 D-R 模型不能很好描述粟米糠对 Pb^{2+} 离子的吸附过程.

2.2.2 吸附热力学参数

粟米糠吸附 Pb^{2+} 离子过程热力学参数 ΔG 、 ΔH 、 ΔS 及固液分配系数 K_d 如表 5 所示,通过式(7)、(8)、(9)计算得到:

$$K_d = (c_0 - c_e) / (c_e \times W) \quad (7)$$

$$\ln K_d = -\Delta H / RT + \Delta S / R \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中, K_d 为固液分配系数, R 为气体摩尔常数,取值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为绝对温度(K), ΔG 为吸附反应 Gibbs 自由能变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH 为反应焓变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS 为反应熵变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).通过上述公式,在 R 、 T 、 W 等值已知条件下,计算的线性方程的参数值得该体系的 ΔH 、 ΔS 值,进而得到不同 T 下的 ΔG 值.

由表 5 可知,在不同温度下吸附反应 Gibbs 自由能变 ΔG 始终小于 0,表明粟米糠吸附 Pb^{2+} 离子过程是自发进行的.反应焓变始终大于 0,表明该吸附反应为吸热反应,升温将有利于吸附量提升,在前文等温吸附研究中已得到证明.吸附反应熵变 $\Delta S > 0$,表明该反应过程混乱度增加,Wu 等^[18] 的研究表明,吸附反应发生后,系统的组分增多,混乱度增大,则必然导致系统熵变大于 0.

表 5 不同温度下粟米糠吸附 Pb^{2+} 的热力学参数

Table 5 Fitting parameters for the adsorption isotherms of Pb^{2+} on Millet chaff at different temperature

T/K	K_d	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
293	64.750	-18.579		
298	65.868	-18.896		
303	69.692	-19.214	8.478	0.063
308	76.782	-19.531		

2.3 扫描电镜分析

通过环境扫描电子显微镜对吸附前后的粟米糠样品进行分析.由图 4 粟米糠吸附 Pb^{2+} 前后 SEM 图像可知,吸附前粟米糠表面存在不规则的褶皱,较为粗糙,孔隙结构不发达,该结构可能是导致 D-R 方程无法较好描述吸附过程的原因.吸附后粟米糠表面变得光滑,棱角更为模糊,这种变化可能是材料吸附了金属离子之后表面官能团与之发生化学反应所致^[30],与 Langmuir 模型拟合数据结果相一致,进一步说明粟米糠吸附 Pb^{2+} 离子主要依赖于单分子层化学吸附.

2.4 傅里叶红外谱图分析

通过傅里叶红外光谱分析仪对吸附前后的粟米糠样品进行分析.图 5 是粟米糠吸附 Pb^{2+} 前后的 FTIR 图像.吸附前粟米糠中的 3421.7 cm^{-1} 处为羟基—OH 伸缩振动吸收峰, 2902.9 cm^{-1} 处为饱和的— CH_2 基团的伸缩振动吸收峰, 1633.7 cm^{-1} 处为羧基中—C=O 伸缩振动吸收峰, 1051.2 cm^{-1} 处为醇羟基中的 C—O 键伸缩振动吸收峰^[8],在吸附后, 3421.7 、 2902.9 、 1633.7 、 1051.2 cm^{-1} 处的吸收峰强度发生改变,并分别偏移至 3415.9 、 2897.1 、 1635.6 、 1039.6 cm^{-1} ,由此判断羟基、羧基、醇羟基等基团在粟米糠吸附 Pb^{2+} 中起主要作用^[26],存在于溶液体系中的 Pb^{2+} 离子与吸附剂基团的 H^+ 离子发生置换反应: $\text{Pb}^{2+} + \text{R}-2\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\text{Pb} + 2\text{H}^+$,置换过程中,释放出 H^+ 离子,因此,溶液 pH 是影响吸附的关键因子,同时该离子置换过程导致了图 4 中粟米糠表面形态的改变.

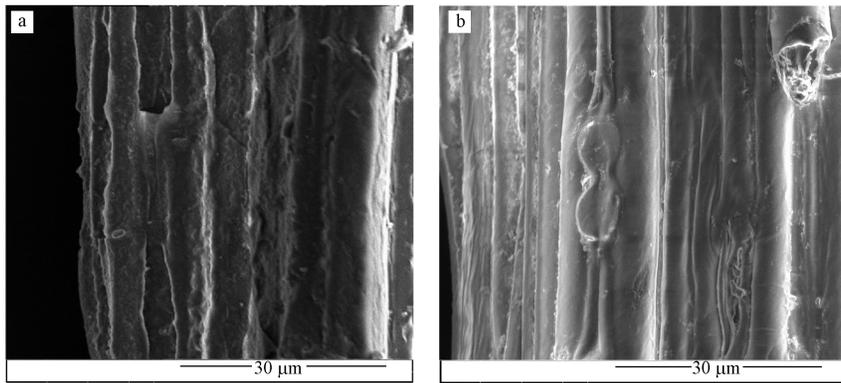


图 4 粟米糠对 Pb^{2+} 吸附前(a)和吸附后(b)SEM 图像

Fig.4 SEM images of Millet chaff before(a) and after(b) Pb^{2+} adsorption

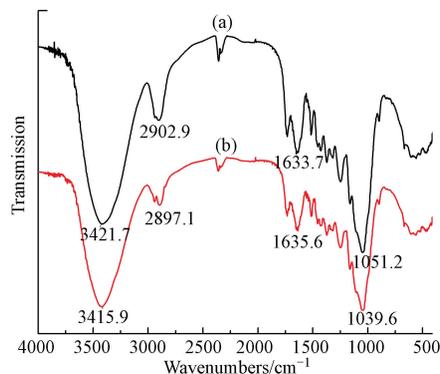


图 5 粟米糠吸附 Pb^{2+} 前后 FTIR 图像
(a.吸附前,b.吸附后)

Fig.5 FTIR Spectra of Millet chaff before (a) and after (b) Pb^{2+} adsorption

3 结论 (Conclusion)

(1) 响应面法研究表明, 粟米糠对溶液中 Pb^{2+} 离子吸附过程中 pH 值影响最为显著, 建立的去除率与 4 种影响因子的响应面二次多项式可以较好的反映试验结果。

(2) 不同影响因子会影响其他因子在吸附过程中的作用, 其中 Pb^{2+} 初始浓度和吸附剂浓度对去除率的作用受 pH 影响较大, 吸附时间对去除率的作用受 Pb^{2+} 初始浓度影响较大。

(3) Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附过程拟合结果较好, 随温度升高对 Pb^{2+} 离子吸附能力增强。吸附热力学参数表明该过程为吸热的自发反应, 随反应进行, 体系的混乱度增加。

(4) SEM 和 FTIR 分析结果表明, 粟米糠吸附 Pb^{2+} 前后表面形态发生改变, 羟基、羧基、醇羟基等基团在粟米糠吸附 Pb^{2+} 中起主要作用。

参考文献 (References)

- [1] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水体中重金属 Ni^{2+} 的吸附特性 [J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1703-1709.
WU Q W, MENG L, ZHANG Z H, et al. Adsorption behaviors of Ni^{2+} onto reed straw biochar in the aquatic solutions [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1703-1709 (in Chinese).
- [2] WEN Y, PING W, WEN L L, et al. The diatomite modified by PAM and applied to adsorb $Pb(II)$ in the simulated wastewater [J]. Advanced Materials Research, 2011, 233-235: 382-389.
- [3] 杨军, 张玉龙, 杨丹, 等. 稻秸对 Pb^{2+} 的吸附特性 [J]. 环境科学研究, 2012, 25(7): 815-819.
YANG J, ZHANG Y L, YANG D, et al. Adsorption characteristics of Pb^{2+} on rice straw [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(7): 815-819 (in Chinese).

- [4] KONG Z L, LI X C, TIAN J Y, et al. Comparative study on the adsorption capacity of raw and modified litchi pericarp for removing Cu(II) from solutions[J]. *Environ Manage*, 2014, 134: 109-116.
- [5] 李荣华, 张增强, 孟昭福, 等. 玉米秸秆对 Cr(VI) 的生物吸附及热力学特征研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(7): 1434- 1441.
LI R H, ZHANG Z Q, Meng Z F, et al. Biosorption of Cr(VI) by corn stalk biomass: Thermodynamics and mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(7): 1434- 1441 (in Chinese).
- [6] 沈士德, 徐娟. 柚皮粉对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(8): 1842-1845.
SHEN S, XU J. Research on adsorption of hexavalent chromium in water onto grape fruit husk powder [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(8): 1842-1845 (in Chinese).
- [7] 吕文刚. 改性棕榈丝吸附水中重金属的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
LV W G. Sorption of heavy metals from water by modified palm thread[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [8] 党艳, 罗倩, 李克斌, 等. 荞麦皮生物吸附去除水中罗丹明 B 的吸附条件响应面法及热力学研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(12): 2601-2608.
DANG Y, LUO Q, LI K B, et al. Biosorption of rhodamine-B by buckwheat hull: Response surface methodology and thermodynamics study [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(12): 2601-2608 (in Chinese).
- [9] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(4): 673-701.
WANG J L, CHEN C. Research advances in heavy metal removal by biosorption[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(4): 673-701 (in Chinese).
- [10] 李跃, 谢水波, 林达, 等. 小球藻对 U(VI) 的生物吸附特性[J]. *微生物学通报*, 2008, 35(5): 760-764.
LI Y, XIE S B, LIN D, et al. The character of U(VI) biosorption by chlorella pyrenoidosa [J]. *Microbiology*, 35(5): 760-764 (in Chinese).
- [11] KIRAN B, KAUSHIK A, KAUSHIK C P. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr(VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 126(2-3): 147-153.
- [12] 李璐, 杨朝晖, 孙珮石, 等. 基于响应面优化条件下柚皮对 Pb^{2+} 的吸附[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(7): 1426-1433.
LI L, YANG Z H, SUN P S, et al. Optimization of the biosorption of Pb^{2+} by citron peel using response surface methodology [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(7): 1426-1433 (in Chinese).
- [13] 张静进, 刘云国, 张薇, 等. 海藻酸钠包埋活性炭与细菌的条件优化及其对 Pb^{2+} 的吸附特征研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 2684-2690.
ZHANG J J, LIU Y G, ZHANG W, et al. Optimization immobilizing activated carbon and bacteria by sodium alginate and its character of adsorption of Pb^{2+} [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(11): 2684-2690 (in Chinese).
- [14] 吴沅, 郝瑞霞, 鲁安怀, 等. 塔宾曲霉的生物学特征及其对环境中 Pb^{2+} 的固定作用研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1): 144-151.
WU F, HAO R X, LU A H, et al. Biological characteristics of aspergillus tubingensis and its fixation to Pb^{2+} [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1): 144-151 (in Chinese).
- [15] MODHER A, AISHAH S, POZI M. Characterization of the adsorption of the lead (II) by the nonliving biomass spirogyra neglecta (Hasall) kützing [J]. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 2009, 5(2): 75-83.
- [16] 李进, 冯冲凌, 李科林, 等. 抗铅锌功能菌生长菌株和干菌体吸附 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 性能优化及机理分析[J]. *微生物学通报*. 2015, 42(7): 1224-1233.
LI J, FENG C L, LI K L, et al. Biosorption of Pb(II) and Zn(II) by the growing strain/dry biomass of a resistant fungus: Optimization and mechanism studies [J]. *Microbiology China*, 2015, 42(7): 1224-1233 (in Chinese).
- [17] KRISHNA G B, SUSMIA S G. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium [J]. *Applied Clay Science*, 2008, 41(1/2): 1-9.
- [18] WU X F, HU Y L, ZHAO F, et al. Ion adsorption components in liquid /solid systems [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(6): 1167-1175.
- [19] NEMR A E. Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 132-141.
- [20] 杨静. 板栗内皮对水溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2014.
YANG J. The adsorption of aquatic lead and cadmium by chestnut inner shell [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei Province, 2014 (in Chinese).
- [21] WAN N W S, HANAFIAH M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 3935-3948.
- [22] 杨亮, 郝瑞霞, 吴沅, 等. 耐受铅真菌的筛选及其对 Pb^{2+} 吸附的初步研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(10): 2366-2374.
YANG L, HAO R X, WU F, et al. Isolation of lead-tolerant fungus and the adsorption effect to Pb^{2+} [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(10): 2366-2374 (in Chinese).

- [23] WU X F, ZHAO F, CHEN M L, et al. Factors affecting the adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solution onto vermiculite[J]. *Adsorp. Sci. Technol.*, 2008, 26(3): 145-155.
- [23] 张继义, 李金涛, 鲁华涛, 等. 小麦秸秆生物碳质吸附剂从水中吸附硝基苯的机理[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(3): 333-339.
ZHANG J Y, LI J T, LU H T, et al. Adsorption mechanism of nitrobenzene by biological carbon sorbent prepared from wheat straw in water [J]. *Reserach of Environmental Sciences*, 2012, 25(3): 333-339 (in Chinese).
- [24] 彭婧, 吴晓芙, 李芸, 等. 水洗和酸洗蛭石样本的离子吸附性能比较分析[J]. *中南林业科技大学学报*, 2012, 32(12): 78-82.
PENG J, WU X F, LI Y, et al. Ion adsorption characteristics of water-rinsed and acid-rinsed vermiculite samples[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2012, 32(12): 78-82 (in Chinese).
- [25] 万顺利, 马钊钊, 薛瑶, 等. 氧化锰改性的茶叶渣吸附水体中 $Pb(II)$ [J]. *环境化学*, 2014, 33(12): 2198-2205.
WAN S L, MA Z Z, XUE Y, et al. Study on sorption characteristic of tea waste modified by hydrated manganese oxide toward $Pb(II)$ in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(12): 2198-2205 (in Chinese).
- [26] 冀泽华, 吴晓芙, 李芸, 等. 水溶液重金属离子在蛭石上的动态吸附行为与化学势变[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2109-2117.
JI Z H, WU X F, LI Y, et al. Kinetic adsorption and change in chemical potential of heavy metal ions in aqueous solutions [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(11): 2109-2117 (in Chinese).
- [27] 许振, 李云春, 姜友军, 等. 核桃壳粉对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(12): 4504-4512.
XU Z, LI Y C, JIANG Y J, et al. Adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution by walnut shell powder[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(12): 4504-4512 (in Chinese).
- [28] SITI N M Y, AZLAN K, WIWID P P, et al. Removal of $Cu(II)$, $Pb(II)$ and $Zn(II)$ ions from aqueous solutions using selected agricultural wastes: Adsorption and characterisation studies[J]. *Journal of Environmental Protection*, 2014, 5: 289-300.
- [29] TAHA M E, ZEINHOM H M, WALIED S, et al. Kinetic and equilibrium isotherms studies of adsorption of $Pb(II)$ from water onto natural adsorbent[J]. *Journal of Environmental Protection*, 2014, 5, 1667-1681.
- [30] WANG L, LI F T, ZHOU Q. Contribution of cell-surface components to Cu^{2+} adsorption by *pseudomonas putida* 5-x [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2006, 128: 33-46.