

张艺, 彭蕾, 李丽, 等. 响应面法优化油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子的处理条件[J]. 净水技术, 2023, 42(9): 132–141.

ZHANG Y, PENG L, LI L, et al. Optimized treatment conditions of adsorbing column of rapeseed pods for copper ions adsorption in aqueous solution by RSM[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(9): 132–141.

响应面法优化油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子的处理条件

张 艺, 彭 蕾, 李 丽, 张治华, 刘 新*

(成都医学院公共卫生学院, 四川成都 610500)

摘 要 选择油菜籽荚作为吸附柱填料, 并将该吸附柱用于水溶液中铜离子处理。在单因素试验基础上, 采用响应面法(RSM)中 Box-Behnken design 试验对影响吸附柱处理水溶液中铜离子的条件, 即铜离子溶液 pH、铜离子初始浓度、填料加入量(柱高)进行考察和优化。此外, 使用扫描电镜、能谱分析、红外扫描、表面电荷测定等方法对吸附铜离子前后填料进行表征。结果表明, 油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子呈现出较好的处理能力, 影响吸附柱对水溶液中铜离子处理效能的条件排序为: 铜离子溶液 pH > 填料加入量(柱高) > 铜离子初始浓度。在最优处理条件下, 即溶液 pH 值为 5.0、铜离子质量浓度为 100 mg/L, 使用 1.25 g (柱高为 11.1 cm) 填料的吸附柱对铜离子溶液处理量至少可达 400 mL。表征结果显示: 使用该吸附柱对铜离子溶液处理过程中, 其填料表面发生了钾、钙元素消失, 铜元素新增, 以及 -OH、-C=O、酰胺 I、酰胺 II 基团偏移与电荷改变的现象。说明离子交换、基团络合和静电吸引行为在油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子处理时起主要作用。

关键词 油菜籽荚 穿透曲线 铜离子 动态吸附 吸附柱 响应面法(RSM)

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)09-0132-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.09.016

Optimized Treatment Conditions of Adsorbing Column of Rapeseed Pods for Copper Ions Adsorption in Aqueous Solution by RSM

ZHANG Yi, PENG Lei, LI Li, ZHANG Zhihua, LIU Xin*

(School of Public Health, Chengdu Medical College, Chengdu 610500, China)

Abstract Rapeseed pod was chosen as a part of filler for the adsorbing column, and the adsorbing column was performed to remove copper ions from aqueous solution in this study. Box-Behnken design of response surface methodology (RSM) was carried out to investigate the effects of solution pH of copper, initial copper concentrations and dosage of rapeseed pod (height of the adsorption column), on adsorption of copper ions using an adsorbing column loaded filler of rapeseed pods. Moreover, the characteristics of the filler before and after adsorption of copper ions were measured by the SEM, EDS, FTIR, and Zeta charges. Results presented that rapeseed pod packing adsorption column showed a good ability to treat copper ions in aqueous solution, and effects of the factors were solution pH > dosage of rapeseed pods (height of the adsorption column) > initial copper concentrations. Under the optimum treatment condition of adsorption copper ions, at least 400 mL solutions of copper ions could be treated by the 1.25 g filler (height of the adsorption column was 11.1 cm) of an adsorbing column at solution pH value of 5.0, and the initial copper concentration of 100 mg/L. During adsorption of Cu ions, results were occurred including disappearing of K and Ca, appearing of Cu, shifting of functional groups (such as -OH, -C=O, amid I, and amid II), and changing of Zeta charges, before and after treating solutions of copper ions on filler surface of rapeseed pods, which indicated that effects of ion exchange, functional group complexation, and electrostatic attraction were considered playing the keys on adsorption of copper ions in this study.

[收稿日期] 2022-11-06

[基金项目] 四川省科技厅资助项目(2018SZ0306); 国家级大学生创新创业训练计划(S202013705030)

[作者简介] 张艺(1996—), 女, 研究方向为卫生检验与检疫, E-mail: 602664718@qq.com。

[通信作者] 刘新, 男, 教授级实验师, 研究方向为水质净化处理, E-mail: liuxin834@163.com。

Keywords rapeseed pod breakthrough curve copper ion dynamic adsorption adsorbing column response surface methodology (RSM)

随着世界各国工业化进程的发展,大量工业废水排入水环境中,使得环境污染问题越发严重,已成为全世界关注的焦点^[1-2]。《2020 年中国生态环境统计年报》显示,2020 年重金属排放量为 73.1 t,造纸、蓄电、电镀、冶炼等行业所排废水中均含有铅、铜、镉、锌、铬等多种重金属元素^[2-4]。重金属因其在环境中不可降解的特性,且微量的金属元素会随着生物富集作用在食物链中不断积累,对环境生态与生物体带来不同程度的威胁和伤害^[5-7]。尽管铜是人体生理活动实现的必需微量元素,但当人体血铜质量浓度超过正常范围(0.64~1.28 mg/L)时,就会引发血压升高、肾损伤、流产等疾病^[1-2]。因此,采用适宜的技术对工业所排废水中污染物进行处理尤为重要和迫切。

油菜籽荚为成熟油菜脱粒后的废弃荚壳,因其表面粗糙,带有大量的负电荷与多种基团的特性,对废水中铅、镉、铬等多种污染物表现出较好的吸附潜力,其研究成果集中于对废水中目标污染物静态吸附效能的探讨^[8-13]。然而,静态吸附研究中存在忽视连续处理废水的实际需求、无法准确评估废水处理体积的短板^[8-13]。为此,学者们^[14-17]将生物材料作为填料装入吸附柱中,在废水连续通过吸附柱状态下,探究填料对目标污染物吸附效能与机理。研究显示,废弃物中柑橘皮、百香果壳、甘蔗渣、椰子壳和植物混合物均可以作为吸附柱填料,用来连续处理铜离子溶液,其最大吸附量分别为 98.10^[18]、36.60^[18]、22.20^[18]、53.50 mg/g^[19]和 63.37 mg/g^[14]。吸附柱对水溶液中目标污染物的吸附效能常受到溶液 pH、目标污染物初始浓度、吸附柱填料高度、吸附柱内径尺寸与测试溶液流量等条件的影响^[20]。因此,为了提高吸附柱对废水连续处理时的最佳处理效率,亟需对影响吸附柱使用效率的条件进行评估,并对其吸附条件参数进行优化,以增加吸附柱对目标污染物的处理效能。但是,有关油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中目标污染物动态吸附处理,尤其是处理条件优化方面的研究鲜有报道。

响应面法(RSM)是数学和经验性统计技术结合的试验优化工具,通过对考察因素与目标值之间的关系进行定量拟合,实现非线性回归方程构建,常

用以分析考察因素对目标值的影响作用,且能方便地考察因素之间的交互作用和程度^[11-12]。故本研究拟选择废弃油菜籽荚作为吸附柱填料来源,以固定床柱方式探究影响水溶液中铜离子的处理条件及其作用。凭借 RSM 优势,对影响吸附柱处理水溶液中铜离子条件,即溶液 pH、填料加入量、铜离子初始溶液浓度进行考察和分析。同时,优化得到油菜籽荚填料吸附柱处理铜离子的最优条件组合,以满足实际操作的需求,为废弃油菜籽荚新的利用途径提供参考。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铜[$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,成都市科隆化学用品有限公司]; HNO_3 、 HCl 、 NaOH 均为分析纯(成都市科隆化学用品有限公司);铜离子标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

仪器:自制吸附柱,高硼硅玻璃材质,空心管状,内径为 10 mm、长为 300 mm,距离底部出液口 30 mm 处内嵌 1 个多孔玻板作为固液分离多孔隔板,下部连接 1 个四氟乙烯龙头排放处理溶液;电子天平[BSA1245S,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];纯水仪(UPH-II-10T,四川优普超纯科技有限公司);蠕动泵(BT-100BD,上海嘉鹏科技有限公司);酸度计(方舟 pH-320 m,成都世纪方舟科技有限公司);石墨炉-火焰原子吸收光谱仪(ZEEmit700P,德国耶拿分析仪器公司);鼓风干燥箱(DHG-9053A,上海恒科有限公司);高速粉碎机(A11 basic,德国 IKA 集团);双光束红外分光光度计(WGH-30,天津港东科技发展股份有限公司);扫描电镜(SEM,REGULUS8100,日本日立公司);纳米粒度仪(ZEN 3690,英国马尔文仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附柱填料制备

填料来源于成都市新都区油菜种植区(北纬 30°49'33.91",东经 104°12'6.80")。将废弃油菜籽荚壳通过干燥、粉碎、过筛,得到不同粒径(<0.185、0.185~0.255、0.255~0.355、0.355~0.850 mm)的填料颗粒,分别储存于玻璃瓶中备用。试验前通过手工方式将填料填充于自制吸附柱中,并通过纯水

浸润,以确保填充均匀。

1.2.2 测试储备液配制

称取 3.802 g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中,加入纯水使其溶解,定容至 1 000 mL,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的铜离子储备液,试验中按照测试要求对铜离子储备液进行稀释。

1.2.3 标准曲线的绘制

用 3% 稀 HNO_3 对铜离子标准溶液进行梯度稀释至 0.25、0.50、1.00、2.00、3.00 mg/L。使用火焰原子吸收光谱仪测定稀释标准溶液各自的吸光度值后,采用最小二乘法拟合并得到其标准曲线方程,即 $Y=0.165\,0x+0.000\,191\,6$, r 值为 0.999 9,线性范围为 0.25~3.00 mg/L,用来对溶液中铜离子溶液浓度进行定量估计。

1.2.4 试验平台搭建与运行

依据图 1,用壁厚为 1.6 mm 的聚四氟乙烯软管按照铜离子溶液、恒流蠕动泵、玻璃吸附柱顺序依次连接并运行。在保证吸附柱不漏液、不返流及铜离子溶液与填料颗粒充分接触的条件下,测试液以 3.33 mL/min 的流量从吸附柱前段进液,蠕动泵不断泵液加压使得铜离子溶液穿透柱中的填料,随即完成对水溶液中铜离子的吸附,试验时长为 180 min。之后,用火焰原子吸收光谱法对过柱前后铜离子溶液吸光度进行定量检测,按照式(1)和式(2)分别计算吸附柱对水溶液中铜离子的去除率与溶液处理量。

$$p_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$V_t = d \times t \quad (2)$$

其中: p_t ——溶液中铜离子的去除率;

C_0 ——铜离子初始质量浓度,mg/L;

C_t ——经吸附柱处理后铜离子质量浓度,mg/L;

V_t ——铜离子溶液处理量,mL;

d ——单位时间铜离子溶液流量,mL/min,即 3.33 mL/min;

t ——吸附柱对铜离子溶液处理平衡时间,min。

1.2.5 Box-Behnken Design (BBD) 确定优化因素及构建回归方程

基于前期的单因素试验结果,优选出溶液 pH、

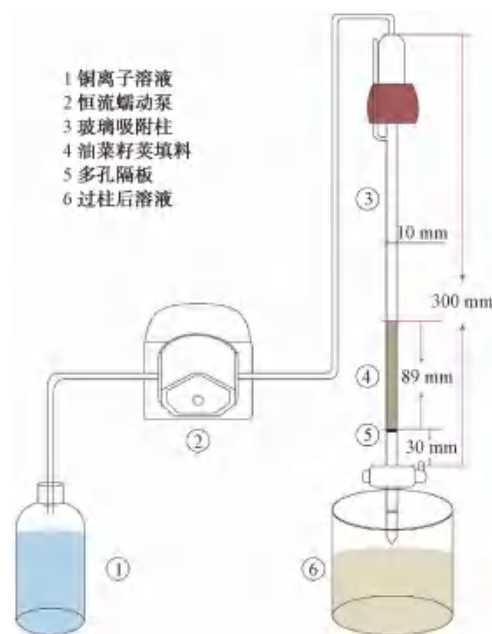


图 1 油菜籽荚填料吸附柱处理铜离子溶液测试平台
Fig. 1 Test Platform for Copper Ions Solution Treated by Adsorbing Column with Filler of Rapeseed Pods

填料加入量(填料高度)、铜离子初始溶液浓度 3 个考察条件因素及其水平作为回归方程的自变量(x),铜离子处理量作为因变量(Y),考察因素与水平设计如表 1 所示。按照式(3)建立影响油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子处理条件的回归模型,探究 3 个条件因素对铜离子处理的影响作用。

表 1 BBD 考察因素及水平

Tab. 1 Experimental Factors and Levels of BBD

考察条件因素	水平		
	-1	0	1
x_1 (A): 溶液 pH 值	2.0	3.5	5.0
x_2 (B): 填料加入量/ g(填料高度/cm)	0.25(2.35)	0.75(6.7)	1.25(11.1)
x_3 (C): 铜离子溶液初始 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	100	200	300

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_{ij} + \varepsilon \quad (3)$$

其中: Y ——铜离子处理量响应值;

β_0 ——常数;

i, j ——考察条件因素变量;

β_i ——考察条件因素一次项系数;

β_{jj} ——考察条件因素二次项系数;

β_{ij} ——考察条件因素交互项系数;

X_i, X_j ——考察条件因素独立变量;

ε ——随机误差。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 填料颗粒大小

称取不同粒径填料各 0.50 g, 分别填充于不同吸附柱中。在溶液 pH 值为 5、室温、铜离子初始质量浓度为 100 mg/L、流量为 3.33 mL/min 和运行时间为 180 min 条件下, 以 $C_t/C_0=0.05$ 为吸附柱穿透曲线穿透点^[15-16], 考察填料颗粒大小对铜离子溶液穿透曲线的影响。如图 2(a) 所示, 0.185~0.255、0.255~0.355、0.355~0.850 mm 的填料的穿透时间分别为 20、15、0 min。在本次试验设计范围内, 填料粒径越小则所需穿透点时间越长, 即对铜离子溶液的处理量也越多。但粒径 <0.185 mm 的填料颗粒会堵塞吸附柱内的隔板, 无法完成测试, 故弃用。因此, 选择填料颗粒为 0.255~0.355 mm 为后续试验的固定因素。

2.1.2 填料加入量(填料高度)

在溶液 pH、温度、铜离子初始浓度、流量与前述条件一致下, 称取 0.25 g (2.4 cm)、0.50 g (4.7 cm)、0.75 g (6.7 cm)、1.00 g (8.9 cm) 的 0.255~0.355 mm 填料, 分别填充不同吸附柱, 考察填料加入量(填料高度)对铜离子溶液穿透曲线影响作用。图 2(b) 表明, 0.25 g (2.4 cm)、0.50 g (4.7 cm)、0.75 g (6.7 cm)、1.00 g (8.9 cm) 填料的穿透时间分别为 10、30、60、70 min。表明随着填料加入量(填料高度)的逐渐增加, 其达到穿透时间也相应延长, 意味着对铜离子溶液的处理量也随之增加。由此, 选择填料加入量(填料高度)为 1.00 g (8.9 cm) 作为后续试验的固定因素。

2.1.3 溶液 pH

在温度、铜离子初始浓度、填料颗粒大小、流量与上述条件一致下, 将铜离子溶液 pH 值分别调节成 2、3、4、5, 填料加入量为 1.00 g (填料高度为 8.9 cm), 考察溶液 pH 对铜离子溶液穿透曲线影响作用。图 2(c) 表明, 吸附柱穿透时间分别为 15、50、

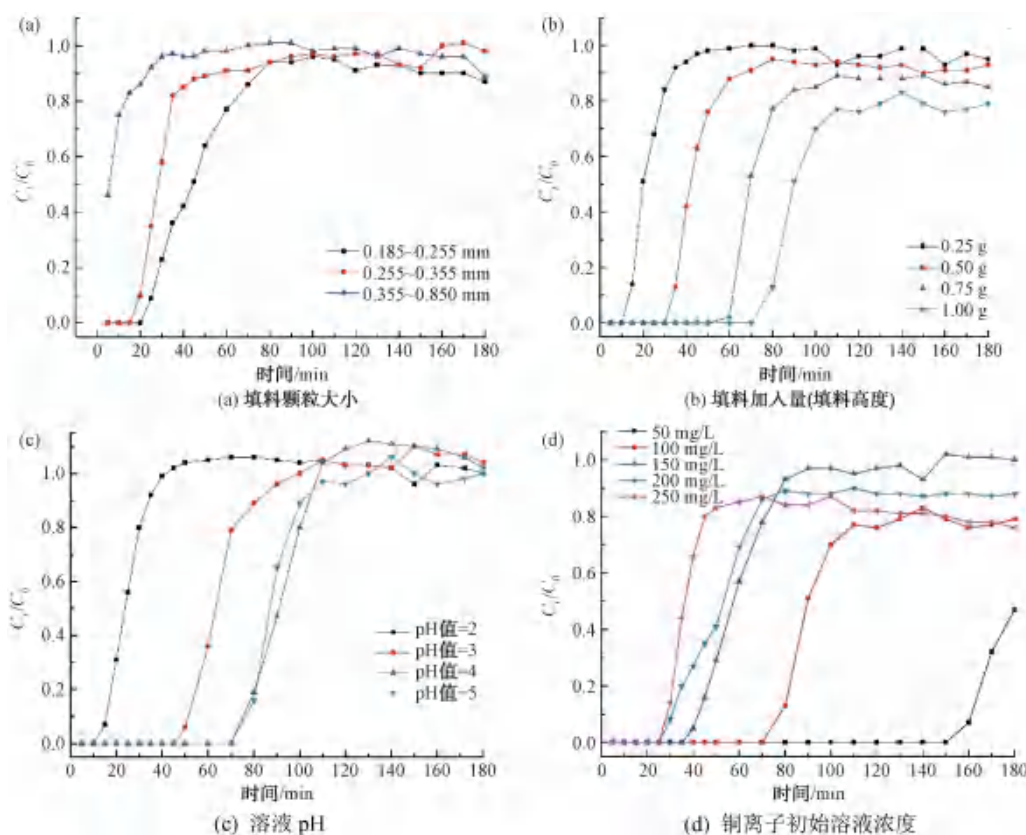


图 2 不同因素对油菜填料吸附柱穿透曲线的影响

Fig. 2 Effects of Different Factors on Breakthrough Curves by Adsorbing Column Loaded Filler of Rapeseed Pods

70、70 min。说明当 pH 值逐渐增大到 5 左右时,吸附柱的穿透时间最长,且与 pH 值为 4 时穿透时间近似。故选择溶液 pH 值为 5 作为后续试验的固定因素。

2.1.4 铜离子初始浓度

在溶液 pH、温度、填料颗粒大小、填料加入量、流量与上述条件一致下,考察溶液 pH 值为 5 时,铜离子初始质量浓度为 50、100、150、200、250 mg/L 时对吸附柱穿透曲线的影响作用。由图 2(d)可知,穿透时间随着铜离子初始浓度的增加而降低,分别为 160、70、40、25、25 min。表明铜离子溶液浓度越高则所需穿透时间越短,对铜离子溶液的处理量就会减少。

2.2 BBD 试验与方程建立

2.2.1 BBD 试验

在单因素试验的基础上,按照 BBD 试验所纳入因素与水平,对溶液 pH(x_1)、填料加入量/填料高度(x_2)、铜离子溶液初始浓度(x_3)3 个考察条件因素进行随机排列组合,共 17 次试验,BBD 试验组合与结果如表 2 所示。

表 2 Box-Behnken 试验组合与结果

Tab. 2 Design and Response Results of Box-Behnken

序号	考察因素			目标值	
	x_1 (A)	x_2 (B)	x_3 (C)	时间/min	处理量/mL
1	1	0	1	40	133.20
2	0	0	0	65	216.45
3	0	-1	1	30	99.90
4	0	-1	-1	45	149.85
5	1	-1	0	25	83.25
6	1	0	-1	80	266.40
7	0	0	0	55	183.15
8	0	0	0	60	199.80
9	0	0	0	65	216.45
10	0	1	-1	100	333.00
11	-1	-1	0	20	66.60
12	-1	0	1	20	66.60
13	1	1	0	95	316.35
14	0	0	0	50	166.50
15	-1	0	-1	30	99.90
16	-1	1	0	25	83.25
17	0	1	1	60	199.80

注:目标值中时间为吸附柱对测试溶液吸附平衡时间(穿透终点时间),处理量为达到平衡时间时测试溶液流量与平衡时间的乘积,即为吸附柱对铜离子溶液的处理量。

2.2.2 多元回归模型建立与评估

根据表 2 所示的结果,采用 Design-Experts 8.06 对试验数据按照式(3)进行回归模型建立,结果如式(4)。

$$Y = 196.47 + 60.36x_1 + 66.60x_2 - 43.71x_3 + 54.11x_1x_2 - 24.98x_1x_3 - 20.81x_2x_3 - 56.61x_1^2 - 2.50x_2^2 - 1.67x_3^2 \quad (4)$$

其中: Y ——铜离子溶液处理量, mL;

x_1 ——溶液 pH 的一次项;

x_2 ——填料加入量(填料高度)的一次项;

x_3 ——铜离子初始浓度的一次项;

x_1^2 、 x_2^2 、 x_3^2 ——3 个考察因素二次项;

x_1x_2 、 x_1x_3 、 x_2x_3 ——考察因素交互项。

方差结果显示:回归模型 F 值为 40.68,在检验水准 $\alpha = 0.05$ 水平上判断具有统计学意义,即 $P < 0.05$;而方程失拟项 F 值为 0.15,不具有统计学意义($P < 0.05$);模型决定系数 $R^2 = 0.9812$,调整后 $R_{adj}^2 = 0.9571$,预测 $R_{pred}^2 = 0.9438$ 。结果表明,该模型构建成功,且预测值与试验值关系紧密[图 3(a)],可以用来评估考察条件因素影响吸附柱处理铜离子效能的作用及程度^[9-13]。模型中考察条件因素一次项(x_1 、 x_2 、 x_3)、交互项(x_1x_2 、 x_1x_3 、 x_2x_3)、二次项(x_1^2)对吸附柱处理水溶液中铜离子的影响作用具有统计学意义($P < 0.05$),故这些考察条件因素为重点关注和分析的对象^[9-13]。此外,由图 3(b)模型回归系数强度可知,影响吸附柱处理水溶液中铜离子效能高低的条件因素排序为:溶液 pH(x_1) > 填料加入量/填料高度(x_2) > 铜离子初始浓度(x_3)。

2.2.3 考察条件因素对铜离子溶液处理量的影响作用与优化

由图 4(a)可知,铜离子溶液处理量随着溶液 pH(x_1)增大而出现增加的趋势,其原因与吸附柱填料质子化程度有关。当溶液中 pH 值小于 4 时,填料表面基团会因过多的 H^+ 而发生质子化(pH 越小,吸附剂表面质子化作用越强),致使填料在静电斥力作用下减少对溶液中铜离子的吸附^[11]。反之,随着溶液 pH 的不断增大,填料表面发生质子化作用逐渐减弱,由于静电吸引作用的增强而促进填料对水溶液中铜离子更好地吸附处理^[11]。另外,如图 4(a)所示,铜离子溶液处理量也会随着填料加入量

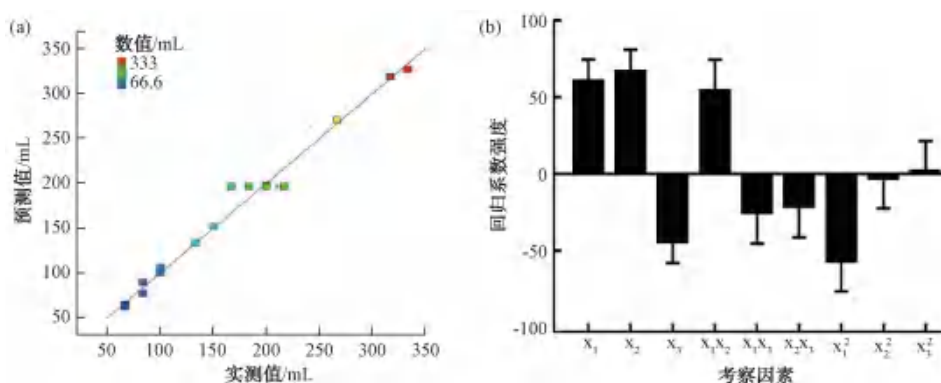


图3 (a) 回归模型预测值与实际值拟合关系与(b) 考察因素对回归系数影响

Fig.3 (a) Relationship between Predicted and Actual Values, and (b) Effects of Investigation Factors on Coefficient Estimate of the Model

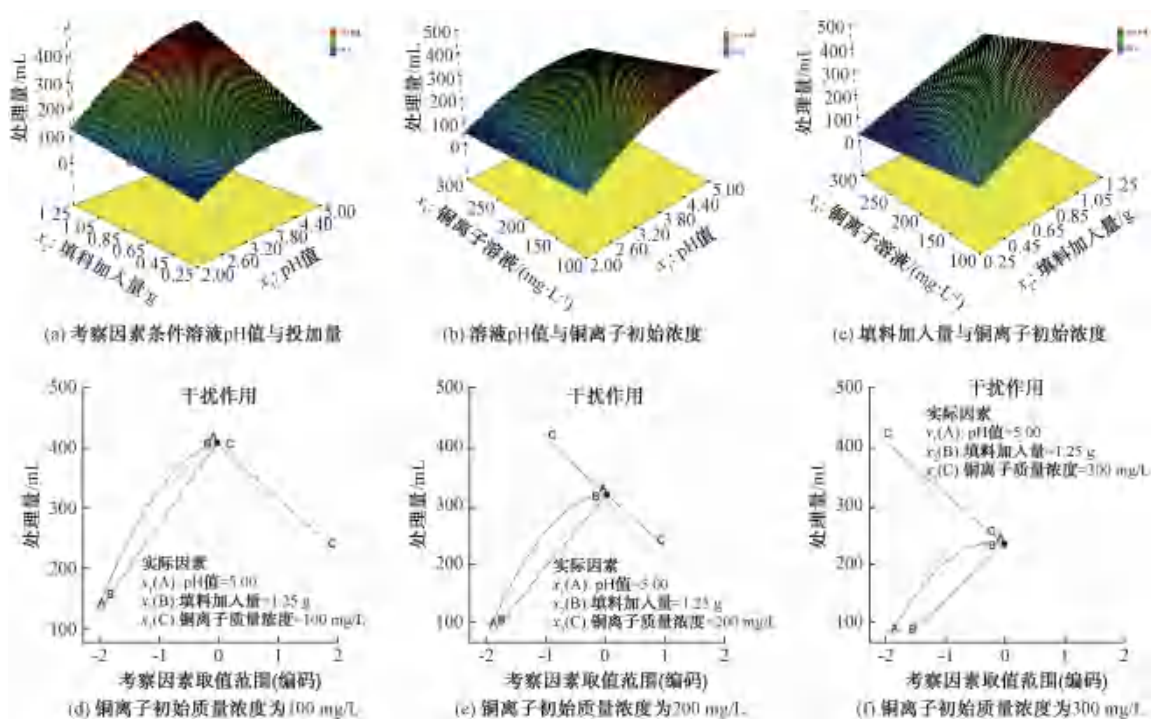


图4 不同因素对铜离子溶液处理影响与不同铜离子初始浓度条件下最优条件组合

Fig.4 Effect of Different Factors on Treatment of Copper Ion Solution, and Optimized Treatment Conditions of Different Copper Ion Concentrations

(x_2)的持续增加而增多。不断增加的填料颗粒为水溶液中铜离子提供充足的吸附位点,从而高效地实现对水溶液中铜离子的吸附去除^[11,13]。此外,当溶液 pH 值(x_1)固定在 2.0 时,吸附柱对铜离子溶液的处理量最高值只能达到 133 mL。当填料加入量(x_2)固定在 0.25 g 时,吸附柱对铜离子溶液的处理量最高值仅为 141 mL。随即,将两个考察条件因素均提高到试验设计范围的最高值时($x_1 = 5.0$ 、 $x_2 = 1.25$ g),吸附柱对铜离子溶液的处理量大幅提高至

400 mL 左右。这说明, pH(x_1)与填料加入量(x_2)之间对铜离子溶液处理量(Y)存在较强的协同作用($F = 39.17$, $P < 0.05$)。

图 4(b)和图 4(c)表明,铜离子溶液处理量随着不断增加的铜离子浓度(x_3)而出现下降的趋势。这是因为当填料加入量为一定值时,所能用来提供处理水溶液中铜离子的吸附位点数目数量有限。当溶液中铜离子初始浓度不断升高后,吸附柱对铜离子的处理效能会随着填料吸附位点的逐渐饱和而发

生降低^[11,13,15,17]。反之,由于填料加入量(x_2)的持续增加会为水溶液中铜离子的吸附提供更多的结合位点,使得对铜离子溶液的处理量逐渐提升,最终达到本次 BBD 试验考察条件因素范围的最高点,即 400 mL,如图 4(c)所示。

通过 Design-Expert 8.06 考察因素优化功能,以铜离子质量浓度为 100、200、300 mg/L 作为优化目标,得到 3 组吸附柱对水溶液中铜离子处理的条件组合[图 4(d)~图 4(f)]。在此条件下,吸附柱对铜离子溶液处理量的模型预测值分别为 406、318、230 mL。通过试验证实,吸附柱对铜离子溶液

的处理量分别为 402、297、216 mL,与模型预测处理量相吻合,拟合度高达 95%,表明 RSM 所得吸附柱对铜离子溶液处理条件组合准确、可靠。

2.3 吸附铜离子前后填料特征变化

采用 SEM、能谱(EDS)、红外(FTIR)和 Zeta 电位方法,探讨油菜籽荚填料吸附柱处理铜离子前后,其填料的形貌、元素、基团及电位变化情况。图 5(a)、图 5(b)表明,处理铜离子前后的填料表面结构未发生明显变化,依旧为粗糙的条状形态。由图 5(c)、图 5(d)可知,吸附柱填料对水溶液中铜离子处理后,铜元素出现在填料上的同时,填料上的钾与

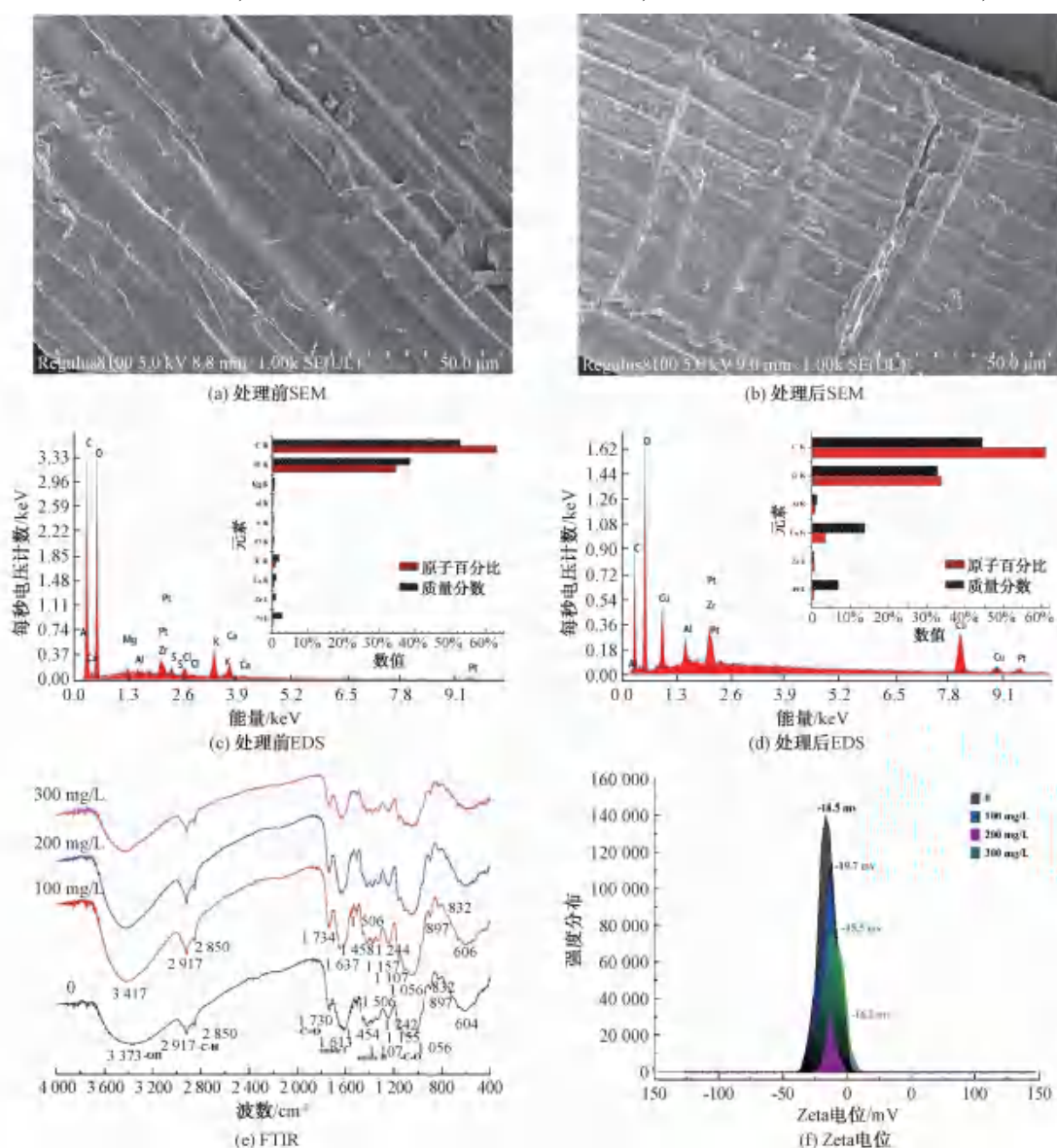


图 5 油菜籽荚填料对处理铜离子溶液前后特征的变化

Fig. 5 Changes of Characterizes of Rapeseed Pods before and after Adsorption of Copper Ion Solution

钙元素也发生了丢失,说明油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子处理时存在离子交换的现象。文献^[11,14]也表明,采用天然生物材料作为生物吸附剂时,吸附剂中大量的钾、钙元素常与目标污染物以离子交换方式而实现对其吸附。

此外,FTIR 光谱图 5(e) 显示,该吸附柱对不同质量浓度铜离子溶液处理后,其填料的基团特征峰形态改变不明显,均含有-OH ($3\,373\text{ cm}^{-1}$)、-C-H ($2\,917\text{ cm}^{-1}$ 或 $1\,424\sim1\,427\text{ cm}^{-1}$)、-C=O ($1\,730\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,613\text{ cm}^{-1}$)、酰胺 I 和酰胺 II ($1\,609\sim1\,600$ 、 $1\,567\sim1\,564$ 、 $1\,550\sim1\,547\text{ cm}^{-1}$) 和 -C-O ($1\,242$ 、 $1\,155$ 、 $1\,107\sim1\,056\text{ cm}^{-1}$) 特征峰^[15,17]。其中,仅有-OH (从 $3\,373\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $3\,347\text{ cm}^{-1}$)、-C=O ($1\,730\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $1\,734\text{ cm}^{-1}$, $1\,613\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $1\,637\text{ cm}^{-1}$)、酰胺 I 和酰胺 II 特征峰波数发生了轻微偏移。表明油菜籽荚填料的-OH、-C=O、酰胺 I 和酰胺 II 以配位络合和共价相互作用形式参与水溶液中铜离子的吸附。然而,在本次吸附柱试验中未发现油菜籽荚在 $1\,388\text{ cm}^{-1}$ 波数处出现新的特征峰-CH₃,这与在静态吸附条件下油菜籽荚中-CH₃ 参与对铜离子结合所得结果不同^[11,17]。原因为:相比吸附柱动态吸附而言,在静态吸附条件下油菜籽荚与溶液中的铜离子接触时间更长,其吸附位点与目标污染物接触面更充分,更易引发油菜籽荚-OH、-C=O、酰胺 I 和酰胺 II 基团特征峰发生较大幅度的改变,甚至出现新的特征峰。

另外,通过图 5(f) 发现,尽管填料 Zeta 电位强度随着溶液中铜离子浓度增大而出现变小的趋势,但是其电荷强度变化幅度较小,仅从 -18.5 mV 增大到 -16.2 mV 。说明油菜籽荚填料吸附柱对水溶

液中铜离子处理时也存在静电吸附作用。此外,油菜籽荚填料处理铜离子溶液后仍然带有较强的负电荷,还可依靠静电吸引作用,将使用后的填料再次投入对水溶液中其他阳离子污染物的吸附处理,以充分发挥油菜籽荚填料的再利用效率。综上,油菜籽荚填料吸附柱对铜离子溶液处理时,离子交换、基团结合与静电吸引作用是吸附柱处理铜离子溶液的主要方式,与 Liu 等^[11]采用静态吸附时通过离子交换、基团结合、静电吸附为主要方式去除水溶液中铜离子类似。

2.4 不足与改进方向

研究^[11]表明,油菜籽荚比表面积为 $8.373\text{ m}^2/\text{g}$, 含有-OH、-C=O、酰胺 I 与酰胺 II 等多种基团,对水溶液中铜离子的最大吸附量为 32.00 mg/g ,其吸附量与部分秸秆类(柠檬酸改性玉米秸秆吸附量为 26.5 mg/g)^[20]、果皮类(柠檬酸改性甘蔗渣为 31.53 mg/g)^[21]、树叶(乙二胺四乙酸二酐改性梧桐树叶为 31.3 mg/g)^[22]、菌类(NaOH 后香菇柄为 8.993 mg/g)^[23]及十二烷基硫酸钠(SDS)改性壳聚糖(吸附量高达 219.22 mg/g)^[24]吸附剂相比,位于天然植物类吸附剂良好水平(表 3)。但是,使用天然植物类吸附剂来处理水中污染物时存在回收困难、易发生霉变、所含成分渗出、消耗水中溶解氧与吸附量欠佳等不足,正是天然植物类吸附剂难以商品化的原因所在。因此,众多学者采用磁化改性、生物质碳化、物理改造、化学改性等手段对天然植物类吸附剂进行改良,实现吸附剂磁化、比表面积增大、孔容提升、特征基团强化、表面电荷性质改变等目标,尝试解决天然植物类吸附剂存在的短板,进一步提升天然植物吸附剂对目标污染物的吸附能力,并拓宽其适用范围,这也是天然生物吸附剂的探究热点^[25]。

表 3 部分生物类吸附剂对水溶液中铜离子吸附量
Tab. 3 Adsorption Capacities of Copper Ions by Some Adsorbents

名称	吸附条件与方程拟合					吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	文献
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	吸附时间/min	pH 值	投加量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	拟合方程		
油菜籽荚	20	120	5.0	3.0	Langmuir	32.00	[11]
柠檬酸改性玉米秸秆	25	30	5.5	1.0	二阶动力学	26.50	[20]
柠檬酸改性甘蔗渣	-	1 440	5.0	10	Langmuir	31.53	[21]
乙二胺四乙酸二酐改性梧桐树叶	-	20	6.0	0.5	Langmuir	31.30	[22]
NaOH 预处理香菇废弃物对铜、 锌吸附性能研究	-	60	6.0	1.0	Langmuir	8.993	[23]
SDS 改性壳聚糖	25	30	5.5	2.0	Langmuir	219.22	[24]

注:“-”表示文献未给出。

研究^[6]发现,天然植物类吸附剂作为吸附柱填料,可根据处理污染物电荷性质采用酸碱试剂进行解吸与再生,以提高吸附柱的利用率和使用寿命。学者们^[6,14]常选择 HCl、HNO₃、H₃PO₄、H₂SO₄、NaOH、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)等试剂,对吸附目标污染物后的天然植物类填料吸附剂或吸附柱填料进行解吸。在上述几种试剂中 HCl 因其解吸效果好,试剂残留风险低的优势被广泛采用。Abdolali 等^[14]选用 0.1 mol/L HCl (10 mL/min)对吸附柱处理铜离子后植物材料混合物填料进行解吸,其解吸率高达 99.93%,并使用 1 mol/L CaCl₂ 对解析后的填料进行再生,完成吸附柱的 3 次循环使用。基于文献^[6,14],采用 0.1 mol/L HCl 对处理 100 mg/L 铜离子后油菜籽荚填料进行解吸,其解吸率为 90.2%,在再生过程中加入少量 0.1 mol/L NaOH 可快速解决过多 HCl 对填料质子化的影响,满足油菜籽荚作为吸附柱填料循环使用的要求。另外,对于吸附目标污染物后填料的处理方向为:①继续将其作为吸附柱填料用于其他目标污染物的吸附处理;②吸附铜、锌、氨氮等具有营养成分污染物后的填料,可将其用作花木培养基质;③填料经过解吸后,可进行缺氧或无氧碳化改性,制备成碳基吸附剂。

在工程应用中常用大型反应器对废水中目标污染物的进行吸附处理,要求油菜秸秆籽荚作为吸附剂时,其径粒不宜过小,否则会出现浪费工力、堵塞管道、无法彻底回收的困境。未粉碎的油菜籽荚长约为 50 mm、宽约为 5 mm、厚度不足 1 mm,亦可考虑不用粉碎直接在大型反应器中应用,以满足实际工程便捷的操作需求,这也是今后采用天然植物类吸附剂投入工程应用时应重点探究的问题,以期早日实现此类吸附剂由实验室研究进入实际工程的应用。

3 结论

(1) RSM 有效便捷地考察油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子处理效能。通过 RSM 中 BBD 试验建立了影响吸附柱处理水溶液中铜离子效能因素的多元回归方程模型。模型结果显示,吸附柱对水溶液中铜离子处理效能的影响条件强度排序为溶液 pH>填料加入量(填料高度)>铜离子初始浓度。本试验所得吸附柱对铜溶液的最佳处理条件为:在溶液流量为 3.33 mL/min、pH 值为 5.0、填料加入量

为 1.25 g 条件下,油菜籽荚填料吸附柱处理 100、200、300 mg/L 铜离子质量浓度溶液时,对铜离子溶液处理量分别可达 402、297、216 mL。

(2) 表征结果表明:吸附柱填料油菜籽荚在吸附铜离子后,其表面结构形态未发生明显改变。但油菜籽荚发生了钾与钙元素减少,铜元素增加的现象,且油菜籽荚的-OH、-C=O、酰胺 I、酰胺 II 基团发生了偏移与电位电荷改变情况。说明油菜籽荚填料吸附柱对铜离子溶液处理过程中存在离子交换、基团结合和静电吸引作用。

参考文献

- [1] KALAVATHY M H, MIRANDA L R. *Moringa oleifera*—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158 (2): 188–199.
- [2] TARIQ M, FAROOQ U, ATHAR M, et al. Biosorption of Cu (II) from aqueous solution onto immobilized *Ficus religiosa* branch powder in a fixed bed column: Breakthrough curves and mathematical modeling [J]. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(1): 48–55.
- [3] 中华人民共和国环境保护部. 2020 年中国生态环境统计年报[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2022.
Ministry of Environmental Protection of People's Republic of China. *China Environmental Statistics Annual Report (2020)* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2022.
- [4] PENG S H, WANG R, YANG L Z, et al. Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165: 61–69. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.08.084.
- [5] 李梦琳, 温丽丽, 王琮禾, 等. 中国与欧盟金属产量及工业废水中重金属污染物排放区域和行业分布变化研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2017, 53(6): 1053–1067.
LI M L, WEN L L, WANG C H, et al. Variation of metal production, regional and industrial distributions of heavy metals discharge from industrial wastewaters of China and European Union [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, 53(6): 1053–1067.
- [6] VESNA K, TAMARA U, BRANKA P. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 192: 273–287. DOI: 10.1016/j.ces.2018.07.022.
- [7] ANASTOPOULOS I, KYZAS G Z. Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants: A review [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2015, 226: 61. DOI: 10.1007/s11270-015-2345-2.

- [8] 黄雪琴, 罗茜, 李天勇, 等. 油菜秸秆对水溶液中 Pb(II) 吸附条件优化与机理的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9): 2849–2856.
- HUANG X Q, LUO X, LI T Y, et al. Biosorption of lead(II) from aqueous solution by rape straw powders: Optimization and mechanism studies [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9): 2849–2856.
- [9] 李树兰, 刘杰, 曾青青, 等. 响应面法优化油菜秸秆髓芯对水中 Cd²⁺ 的吸附作用[J]. 净水技术, 2016, 35(1): 48–53, 60.
- LI S L, LIU J, ZENG Q Q, et al. Adsorption of Cd²⁺ in aqueous solution with rape straw pith by response surface methodology (RSM) [J]. Water Purification Technology, 2016, 35(1): 48–53, 60.
- [10] 刘新, 冷言冰, 谷仕艳, 等. 油菜秸秆外壳对水溶液中六价铬的吸附作用[J]. 中国环境科学, 2015(6): 1740–1748.
- LIU X, LENG Y B, GU S Y, et al. Adsorption of Cr(VI) in the aqueous solution by rape straw shell powder [J]. China Environmental Science, 2015(6): 1740–1748.
- [11] LIU X, CHEN Z Q, HAN B, et al. Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: Optimization, equilibrium and kinetic studies [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 150: 251–259. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.042.
- [12] LIU X, HAN B, SU C L, et al. Optimization and mechanisms of biosorption process of Zn(II) on rape straw powders in aqueous solution [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(31): 32151–32164.
- [13] FENG Y F, DIONYSIOU D D, WU Y H, et al. Adsorption of dyestuff from aqueous solutions through oxalic acid-modified swede rape straw: Adsorption process and disposal methodology of depleted bioadsorbents[J]. Bioresource Technology, 2013, 138: 191–197. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.146.
- [14] ABDOLALI A, NGO H H, GUO W S, et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column [J]. Bioresource Technology, 2017, 229: 78–87. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.01.016.
- [15] BARQUILHA C E R, COSSICH E S, TAVARES C R G, et al. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 150: 58–64. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.199.
- [16] CALLERY O, HEALY M G, ROGNARD F, et al. Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments [J]. Water Research, 2016, 101: 429–440. DOI: 10.1016/j.watres.2016.05.093.
- [17] YAHAYAY A, DON M M, BHATIA S. Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 189–195.
- [18] CHAO H P, CHANG C C, NIEVA A. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3408–3414.
- [19] ACHEAMPONG M A, PAKSHIRAJAN K, ANNACHHATRE A P, et al. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19(3): 841–848.
- [20] 刘晓东, 李沉, 熊杰, 等. 改性玉米秸秆对铜离子的吸附性能[J]. 大连工业大学学报, 2018, 37(2): 100–104.
- LIU X D, LI Y, XIONG J, et al. Adsorption ability of modified corn straw for Cu²⁺ [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2018, 37(2): 100–104.
- [21] SANTOS V C G, SOUZA J V T M D, TARLEY C, et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 216: 351–359. DOI: 10.1007/s11270-010-0537-3.
- [22] 余军霞, 朱菁, 奉丽媛, 等. 改性梧桐树叶对重金属离子的静态及动态吸附研究[C]. 盐城: “第四届重金属污染防治及风险评价研讨会”暨重金属污染防治专业委员会 2014 年学术年会, 2014.
- YU J X, ZHU J, FENG L Y, et al. Study on static and dynamic adsorption of heavy metal ions by modified sycamore leafs[C]. Yancheng: " The Fourth Symposium on Heavy Metal Pollution Prevention and Risk Assessment " and the 2014 Academic Annual meeting of the Heavy Metal Pollution Prevention and Control Committee, 2014.
- [23] 马培, 张庆甫, 吴佳, 等. NaOH 预处理香菇废弃物对铜、锌吸附性能研究[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(7): 92–95.
- MA P, ZHANG Q F, WU J, et al. Study on adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ by sodium hydroxide pretreatment of lentinus edodes residue [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2018, 44(7): 92–95.
- [24] 田薪成, 刘珊, 冯婷, 等. SDS 改性壳聚糖对 Cu(II) 的吸附研究[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 10–14.
- TIAN X C, LIU S, FENG T, et al. The study of SDS modify chitosan to Cu(II) adsorption[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(1): 10–14.
- [25] 何佩霖, 高雅, 刘新. 磁化改性吸附剂去除废水中污染物的研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(12): 47–54.
- HE P L, GAO Y, LIU X. Research progress on the removal of pollutants in wastewater by magnetized modified adsorbents[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(12): 47–54.