

响应面法优化羧甲基壳聚糖-膨润土复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附

黄春桃¹, 吕文英², 卢集富¹, 刘国光²

(1. 广东工业大学华立学院, 广州 511300; 2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 用羧甲基壳聚糖-膨润土复合吸附剂吸附处理模拟含铜废水, 在 pH 为 6, 吸附 30 min 达到吸附平衡, 吸附容量为 $114.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过三因素三水平中心组合试验设计及响应面分析法, 对各因素的影响作用进行了分析, 结果表明各因素对吸附容量影响的重要性依次为初始浓度 > pH 值 > 吸附时间。研究优化了复合吸附剂对铜离子吸附工艺参数, 得出吸附最优条件: pH 值为 6.00, 初始浓度为 $33.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 25.00 min。在此条件下吸附容量为 $111.81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与理论值较吻合。

关键词: 羧甲基壳聚糖-膨润土; 吸附; 铜离子; 响应面法

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2014)03-0479-06

Optimizing adsorption of Cu(II) using carboxymethyl chitosan-bentonite compound adsorbent by response surface methodological approach

HUNANG Chuntao¹, LYU Wenying², LU Jifu¹, LIU Guoguang²

(1. Huali College, Guangdong University of Technology, Guangzhou 511300;

2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract: The treatment performances and impact factors of simulated wastewater containing copper using carboxymethyl chitosan-bentonite composite adsorbent were introduced. The results showed that the adsorption equilibrium could reach $114.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ after 30 min at pH 6. The significant factors for the adsorption capacity was determined by the three-factors and three-levels center combination test design and response surface analysis, and among the factors, initial concentration played the most important role, then pH value and adsorption time in turn. By the optimization of adsorption process parameters, the optimum experimental condition is initial concentration of $33.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH value of 4, adsorption time for 25.00 min, and adsorption capacity is $111.81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which is consistent with the theoretical value.

Key words: carboxymethyl chitosan-bentonite; adsorption; copper ion; response surface methodological

铜是一种具有一定生物毒性的重金属元素, 含铜废水的大量排放, 会对环境生态系统和人体健康造成一定的危害。化工、电镀、染料、制革厂、油漆等行业常会排放一些含铜废水, 目前有关废水中重金属的处理方法, 主要有电解法、氧化还原法、沉淀法、离子交换法、膜分离法、吸附法等^[1-2]。其中吸附法具有操作简单、成本低、处理效果好等优点, 适用于低浓度重金属废水处理。

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分, 含少量伊利石、高岭石等粘土矿物的复合物, 具有良好的吸附性能及较高的阳离子交换容量^[3]。但由于膨

润土表面具有硅氧结构, 表面极强的亲水性及插层间部分阳离子的水解, 故未经处理改性的膨润土吸附去除废水中金属离子的性能较差^[4]。壳聚糖分子含有大量的氨基和羟基, 能有效地去除废水中的金属离子或富集重金属离子^[5-7], 但壳聚糖的价格较贵, 用单一的壳聚糖吸附处理金属废水成本偏高。因此结合膨润土和壳聚糖的性能与特点, 制备出一种新型的以天然膨润土作为基体负载壳聚糖的复合吸附材料, 用于处理铜、铅、镍等重金属废水, 目前此方法已经引起很多研究者重视^[8-12]。

本实验采用羧甲基壳聚糖插层膨润土复合吸附

剂吸附处理铜金属离子溶液,并通过三因素三水平中心组合试验设计及响应面分析法,优化了复合吸附剂对铜离子吸附工艺参数,得出吸附最优条件。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 原子吸收分光光度计 (HITACHI Z-2000 型);水浴恒温振荡器 (常州翔天实验仪器厂 SHZ-88);电子天平 (梅特勒-托利多仪器有限公司 AL104);离心机 (上海安亭科学仪器厂 Anke-TGL-16C);真空干燥箱 (广州市康恒仪器有限公司 DZF6050);pH 计 (上海精科 雷磁 PHS-3C)。

1.1.2 原料 膨润土;羧甲基壳聚糖 (脱乙酰度大于 90%);十六烷基三甲基溴化铵 (分析纯);乙醇 (95%);硝酸铜,氢氧化钠,氢氧化铵,硫酸 (分析纯);硝酸 (优级纯)。

1.2 羧甲基壳聚糖-膨润土复合吸附剂的制备

取 5 g 膨润土放置于烧杯中,加入适量的蒸馏水将膨润土调制浓度为 5% 的悬浮液,搅拌 20 min,使膨润土悬浮液充分均匀,将其 pH 值调整为

5,先后加入 0.668 g 十六烷基三甲基溴化铵和 0.334 g 羧甲基壳聚糖。放置在恒温搅拌器中,温度为 70 °C 下恒温搅拌 2 h,取出冷却至室温,用压力泵减压抽滤至无水滴,用蒸馏水洗涤,再抽滤后所得滤渣在 90 °C 烘箱中烘干,研磨,得到羧甲基壳聚糖-膨润土复合材料^[13]。

1.3 对重金属的吸附实验

取 0.2 g 复合吸附剂于具塞三角瓶中,分别加入 100 mL 初始浓度为 30 mg·L⁻¹ 的模拟含铜离子废水,废水的 pH 用 HNO₃ 或 NaOH 溶液调节,然后在 25 °C 左右恒温振荡一定时间后,取上清液离心 (4000 r·min⁻¹) 10 min,用原子吸收分光光度计测定吸附后金属离子的浓度,根据吸附前、后离子浓度的变化计算出吸附容量。计算式如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式(1)中, q_e 为平衡时吸附量 (mg·g⁻¹); c_0 和 c_e 分别为金属离子的初始和平衡浓度 (mg·L⁻¹); m 为复合吸附剂的质量 (g); V 为溶液的体积 (L)。

表 1 中心组合试验因素水平编码

Table 1 Center combination experimental factors level code

因素水平 Level	pH	吸附时间/min Adsorption time	初始浓度/mg·L ⁻¹ Initial concentration
-1	5	5	25
0	5.5	17.5	30
1	6	30	35

1.4 响应面法中心组合试验设计

根据前面单因素实验,选取了三因素三水平进行响应面法中心组合试验,实验因素水平编码如下表 1,结果采用 Design Expert8.05 软件进行响应面回归过程数据分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 吸附时间对吸附容量的影响 将复合吸附剂加入到 100 mL 初始浓度为 30 mg·L⁻¹ 铜离子溶液中,调节 pH 为 6.0,振荡不同时间后,分别测得复合吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附容量随吸附时间 t 变化的情况见图 1。

从图 1 可看出,复合吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附大约在 30 min 达到平衡,因此吸附时间控制在 30 min 即可,吸附平衡时复合吸附剂对 Cu²⁺ 吸附容量是 114.54 mg·g⁻¹。

2.1.2 pH 值对吸附含量的影响 通过计算,浓度为

30 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺ 溶液在 pH 值为 6.04 时,开始出现氢氧化物沉淀。为了考察 pH 值变化对复合吸附剂吸附性能的影响,且避免沉淀影响到吸附过程,pH 值的取值范围设为 2 至 6。在 25 °C,对应不同 pH 值下,吸附 30 min,复合吸附剂吸附 Cu²⁺ 的吸附容量曲线如图 2。

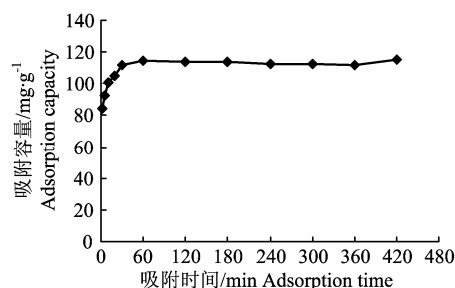


图 1 吸附时间对吸附容量的影响

Figure 1 Effect of adsorption time on adsorption capacity

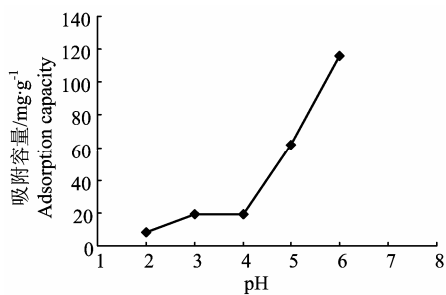


图 2 pH 值对吸附容量的影响

Figure 2 Effect of pH value on adsorption capacity

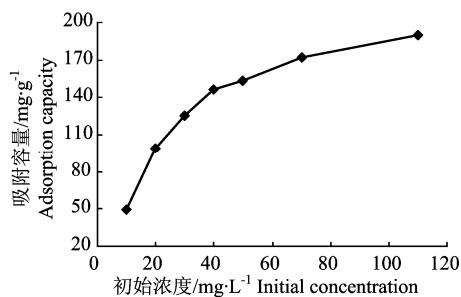


图 3 初始浓度对吸附容量的影响

Figure 3 Effect of initial concentration on adsorption capacity

由图 2 可见, 随着模拟铜离子溶液 pH 值逐渐升高, 复合吸附剂对溶液中 Cu^{2+} 的吸附容量增大。原因是当铜离子溶液为强酸性时, 氢离子和铜离子会相互竞争吸附, 复合吸附剂的吸附位会被大量的氢离子优先占据, 导致复合吸附剂对铜离子的吸附较少^[14]。在溶液 pH 值为 2~4 时, 复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附容量变化较小, 但在溶液 pH 从 4 增加到 6 的过程中, 复合吸附剂的吸附容量急剧增大。pH 为 5 和 6 时, 复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附容量分别为: 61.93 mg/g 和 116.25 mg/g。

2.1.3 初始浓度对吸附容量的影响 分别移取 0.2 g 的复合吸附剂到浓度为 10、20、30、40、50、70、90 和 110 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液中, 调节 pH 为 6, 振荡吸附 30 min, 分别测得复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附容量随初始浓度变化的情况见图 3。

从图 3 可看出, 复合吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附容量随着初始浓度的增加而增加。在 10~40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 Cu^{2+} 的吸附容量急剧增大, 随后吸附容量的增加趋于平缓。且随着初始浓度的增大, 出现氢氧化物沉淀, 所以在响应面实验设计中最大初始浓度选择 35 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 2 试验设计与指标值

Table 2 Experimental design and index

运行序 Code	pH (A)	吸附时间 (B) /min Adsorption time	初始浓度 (C) / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Initial concentration	吸附容量 $Y/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Adsorption capacity
1	0	0	0	104.80
2	0	0	0	104.47
3	1	1	0	106.23
4	-1	1	0	90.31
5	1	0	1	109.56
6	0	-1	1	92.79
7	0	0	0	105.28
8	0	-1	-1	83.54
9	-1	0	-1	84.78
10	1	-1	0	89.12
11	-1	-1	0	85.24
12	-1	0	1	95.74
13	0	1	-1	88.32
14	0	0	0	104.23
15	1	0	-1	93.09
16	0	0	0	105.07
17	0	1	1	108.71

2.2 响应面法中心组合试验分析

2.2.1 中心组合试验结果及方差分析 本实验通过采用 Design Expert8.05 软件寻求复合吸附剂的最佳吸附条件及三因素间的交互作用。对表 2 中的数

据进行响应面回归过程数据分析, 建立相应的响应面回归模型, 得到二次多项式拟合方程:

$$Y=104.60+5.17A+5.36B+7.06C+3.01AB+1.24AC+2.79BC-4.78A^2-7.09B^2-4.17C^2 \quad (2)$$

经整理, 该拟合的二次回归模型及各项方差分析结果如下表 3 所示, 模型 P 值 <0.0001 , 说明模型显著, 失拟项 $P=0.1781$, 大于 0.1, 说明拟合不足不显著, 因此表示回归效果较好。模型相应的相关系数 $R^2=0.9883$, 以及修正相关系数 $Adj R^2=0.9959$, 表明方程拟合较好。一般来说, 模型的信噪比 (Adeq-Precision) 即信号与噪音的比率大于 4 就是较好的模型, 而此模型的信噪比为 56.405, 这说明该方程的可信度很高, 进一步说明本模型能较好的预测复合吸附剂的吸附容量^[15-16]。

从回归方程各项方差检验可看出, 方程的一次项、二次项和交互项的影响均达极显著水平。三因素对吸附容量影响的重要性依次为初始浓度 > pH 值 > 吸附时间。

2.2.2 响应曲面分析 对回归方程进行降维分析, 固定其中一个因素为 0 水平, 另外两个因素的交互作用效应方程为:

$$Y_{AB}=104.60+5.17A+5.36B+3.01AB-4.78A^2-7.09B^2 \quad (3)$$

$$Y_{AC}=104.60+5.17A+7.06C+1.24AC-4.78A^2-4.17C^2 \quad (4)$$

$$Y_{BC}=104.60+5.36B+7.06C+2.79BC-7.09B^2-4.17C^2 \quad (5)$$

根据交互效应方程, 绘出 Y_{AB} 、 Y_{AC} 、 Y_{BC} 三维交互效应响应曲面和等高线图, 如图 4~图 6 所示。响应曲面较陡峭时, 相应的等高线较紧密; 响应曲面较平缓时, 相应的等高线较疏松。当响应曲面呈现较陡峭时表示相应因素条件的改变对响应值吸附容量的影响比较大, 而响应曲面较平缓时响应值对相应因素条件的改变较不敏感。

表 3 模型的 ANOVA 分析
Table 3 ANOVA analysis of the model

来源名称 Source name	平方和 SS	自由度 DF	均方 SD	F	P
模型 Model	1339.19	9	148.80	430.84	<0.0001
A-pH	213.93	1	213.93	619.43	<0.0001
B-吸附时间 Adsorption time	229.84	1	229.84	665.48	0.0003
C-初始浓度 Initial concentration	399.17	1	399.17	1155.78	<0.0001
AB	36.24	1	36.24	104.93	<0.0001
AC	6.13	1	6.13	17.74	0.0040
BC	31.02	1	31.02	89.83	<0.0001
A2	96.29	11	96.29	278.81	<0.0001
B2	221.94	1	221.94	613.65	<0.0001
C2	73.12	1	73.12	211.71	<0.0001
误差 Error	2.42	7	0.35		
拟合不足 Lack of fitting	1.62	3	0.54	2.71	0.1781
纯误差 Pure error	0.79	4	0.20		
总误差 Total error	1341.61	16			

注: $R^2=0.9982$, $Adj R^2=0.9959$, $Adeq-Precision=56.405$ 。

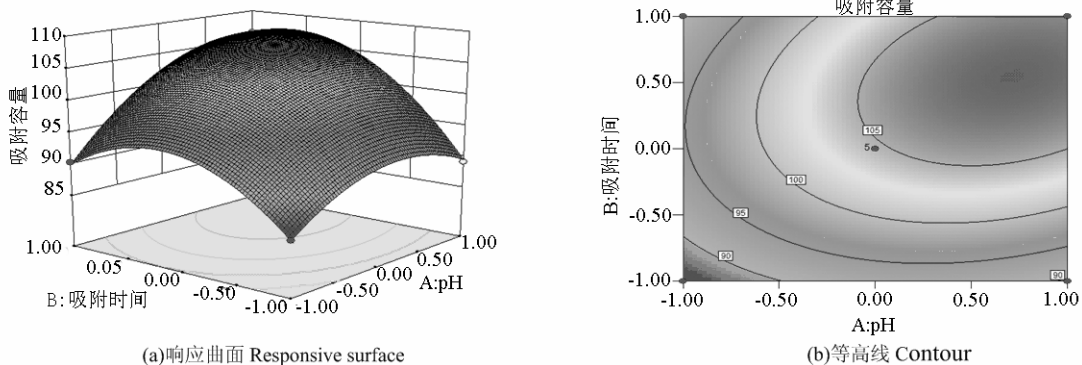


图 4 pH 值和吸附时间及其交互作用对 Cu^{2+} 吸附容量影响的响应曲面和等高线

Figure 4 Responsive surfaces and contour showing the effects of pH value, adsorption time and the interaction to Cu^{2+} on adsorption capacity

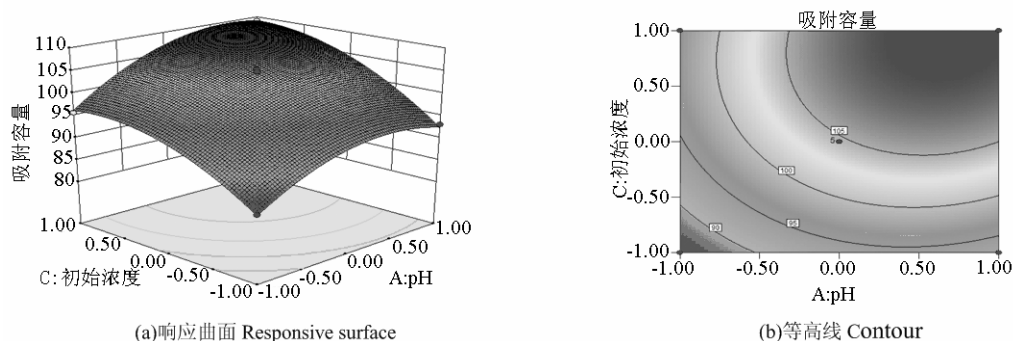


图 5 pH 值和初始浓度及其交互作用对 Cu^{2+} 吸附容量影响的响应曲面和等高线

Figure 5 Responsive surfaces and contour showing the effects of pH value, initial concentration and the interaction to Cu^{2+} on adsorption capacity

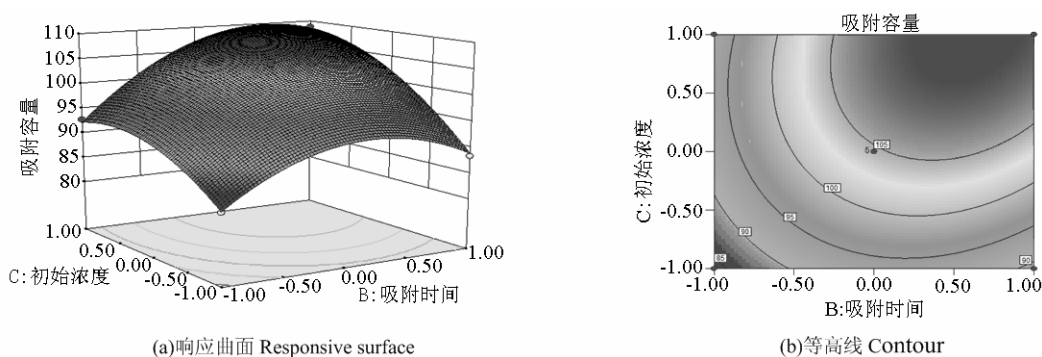


图 6 初始浓度和吸附时间及其交互作用对吸附容量影响的响应曲面和等高线

Figure 6 Responsive surfaces and contour showing the effects of initial concentration, adsorption time and the interaction to Cu^{2+} on adsorption capacity

等高线形状可以反映考察因素交互作用的强弱, 若为圆形则表示其交互效应不显著, 椭圆形则表示显著^[17]。从图 4、5 和 6 的响应曲面和等高线, 可以看出 pH 值和吸附时间的交互作用、吸附时间和初始浓度的交互作用等高线呈椭圆形, 而 pH 值和吸附时间的交互作用等高线则是偏向于圆形, 因此 pH 值和吸附时间的交互作用、吸附时间和初始浓度的交互作用对吸附容量影响较显著, pH 值和吸附时间的交互作用对吸附容量影响较不显著。

由图 4 知, 当 pH 值处于编码范围值(-1, 0.58), 吸附时间的编码范围值(-1, 0.12)时, 两者存在显著增效作用。当 pH 在编码值为 0.58, 吸附时间在编码值为 0.12 时, 两者协同作用达到最佳。由图 5 知, 当 pH 值处于编码范围值(-1, 0.66), 初始浓度的编码范围值(-1, 0.94)时, 两者存在显著增效作用。当 pH 在编码值为 0.66, 初始浓度在编码值为 0.94 时, 两者协同作用达到最佳。由图 6 知, 当吸附时间处于编码范围值(-1, 0.58), 初始浓度的编码范围值(-1, 1)时, 两者存在显著增效作用。当 pH 在编码值为 0.58, 吸附时间在编码值为 1 时, 两者协

同作用达到最佳。

2.3 最佳吸附条件的优化与验证

通过响应曲面模型及拟合方程得到复合吸附剂对 Cu^{2+} 吸附的最佳条件如下: pH 6.00, 初始浓度为 $33.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间 24.57 min, 在此条件下, 吸附容量预测值达到 $112.29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

根据实际试验操作的需要及验证本实验所得的最佳吸附条件, 把最佳条件修正如下: pH 值为 6.00, 初始浓度为 $33.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 25.00 min。在修正的最优条件下重复试验了 3 次, 求得平均吸附容量为 $111.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 试验值与理论值较接近, 证明了响应面优化法得到的复合吸附剂吸附铜离子的吸附容量试验设计和最佳条件参数可靠, 具有实用价值。

3 结论

羧甲基壳聚糖插层膨润土复合吸附剂吸附处理含铜废水, 在 pH 为 6, 吸附 30 min 达到吸附平衡, 吸附容量为 $114.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

本实验通过建立响应曲面回归模型, 分析表明

模型显著, 拟合不足不显著, 模型回归效果较好。pH 值和吸附时间的交互作用、吸附时间和初始浓度的交互作用对铜离子吸附容量影响较显著, pH 值和吸附时间的交互作用对吸附容量影响较不显著。各因素对吸附容量影响的重要性依次为初始浓度 > pH 值 > 吸附时间。

羧甲基壳聚糖-膨润土复合吸附剂对铜离子的吸附容量的最佳吸附条件为: pH 值为 6.00, 初始浓度为 $33.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 25.00 min。在此条件下重复试验 3 次得出平均吸附容量为 $111.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 试验值与理论值较接近, 证明了响应面优化法得到的复合吸附剂吸附铜离子的吸附容量试验设计可靠, 具有实用价值。

参考文献:

- [1] Tiwari S, Bajpai A. Metal ion extraction by dithiocarbamate function supported on polyacrylamide [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2005, 64(1): 47-54.
- [2] 雷兆武, 孙颖. 含铜废水处理技术现状[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2009, 19(1): 61-62.
- [3] 肖讴, 陈兵, 杨志泉. CTAC 改性膨润土吸附去除水体中高氯酸盐的离子交换性能研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(2): 415-423.
- [4] 季桂娟, 赵勇胜, 姜桂. 膨润土在处理重金属废水中的应用[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006, 52(2): 50-52.
- [5] 张小龙, 张诚, 龙昀光. 重金属污染水体的高效环保处理技术及研究进展[J]. *环境保护科学*, 2010, 36(5): 29-32.
- [6] Yoshinari B, Hiroshi N. Preparation of chitosan derivatives containing methylthiocarbamoyl and phenylthiocarbamoyl groups and their selective adsorption[J]. *Analytical Sciences March*, 2002, 18 (6): 359-361.
- [7] 石慧, 肖利民, 吴新华, 等. 蛭石负载壳聚糖处理含铜废水中 Cu^{2+} 的研究[J]. *非金属矿*, 2012, 35(1): 58-60.
- [8] 杨莹琴, 陈慧娟, 武瑞. 分光光度法研究插层膨润土对有机染料的脱色性能[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(6): 2318-2321.
- [9] Cybelle M F, Chi C K, Kuo J H, et al. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83: 528-536.
- [10] 翟佳赢, 李建熹, 徐景阳, 等. 膨润土负载壳聚糖吸附剂处理染料废水的实验研究[J]. *环境保护科学*, 2009, 35(4): 71-73.
- [11] 邵红, 李佳琳, 程慧, 等. 壳聚糖改性膨润土处理味精废水的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2009, 35(4): 75-77.
- [12] 邵红, 肖宏康, 程慧, 等. 壳聚糖季铵盐改性膨润土的制备及其对印染废水处理[J]. *科技导报*, 2010, 28(16): 92-96.
- [13] 杨莹琴, 陈慧娟. 羧甲基壳聚糖插层膨润土的研制及其对 Cu^{2+} 的吸附[J]. *非金属矿*, 2009, 32(1): 81-83.
- [14] 杨莹琴, 陈慧娟. 壳聚糖插层膨润土的制备及其对 Zn^{2+} 的吸附[J]. *信阳师范学院学报: 自然科学版*, 2007, 20(3): 338-340.
- [15] 李欣, 谭周亮, 周后珍, 等. 响应面法优化复合微生物吸附剂对低浓度 Cr^{3+} 的吸附[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(7): 788-797.
- [16] 郭元亨, 马李一, 郑华, 等. 响应面法优化微波辅助提取胭脂虫红色素工艺[J]. *林产化学与工业*, 2011, 31(4): 87-92.
- [17] 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(23): 147-153.