

文章编号:1671-6833(2018)06-0064-05

响应面法优化脱硅稻壳基活性炭对恩诺沙星的吸附

张宾朋¹, 韩秀丽^{1,2}, 方书起^{1,2}, 常 春^{1,2}

(1. 郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 生物质炼制技术与装备河南省工程实验室,河南 郑州 450001)

摘 要:以脱硅稻壳残渣(DRH)为原料制备活性炭(AC),并用其处理含抗生素恩诺沙星(ENR)的废水.采用响应面分析方法(RSM)中的中心设计模型(CCD)优化吸附过程中的条件(吸附时间,吸附剂量,ENR 浓度,pH).最终得到吸附恩诺沙星的较优工艺条件是:吸附时间 355.3 min,吸附剂量 0.40 g·L⁻¹,ENR 浓度 350 mg·L⁻¹,pH 7.69,预测的最大吸附量是 429.4 mg·g⁻¹.吸附平衡数据符合 Langmuir 和 Koble-Corrigan 吸附模型,温度为 298 K 时的最大单层吸附量为 444.2 mg·g⁻¹.研究表明,脱硅稻壳基活性炭基于成本低和吸附量大的特点,是处理含恩诺沙星废水的理想材料.

关键词:恩诺沙星;活性炭;响应面法;吸附机理;稻壳

中图分类号:X703.1 文献标志码:A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2017.06.030

0 引言

恩诺沙星是新一代氟喹诺酮类抗生素,作为生长促进剂和预防性药物在家禽养殖领域广泛使用,同时产生大量的含恩诺沙星的废水^[1-2].水环境中的抗生素会导致抗性细菌大量繁殖,危害水生态系统平衡.吸附法操作简便、高效,是处理含抗生素废水的重要方法^[3-5].Genc 等^[6]利用膨润土作为吸附剂处理抗生素废水,成本低,但是吸附效果不好;Fernandez 等^[7]利用离子交换树脂吸附处理抗生素废水,效果很好,但是成本高,且制备过程产生大量废弃物.脱硅稻壳残渣是工业上生产白炭黑后的废弃物,可以用其制备成活性炭来处理有毒的抗生素废水,成本低,效率高.本文利用中心设计模型优化了稻壳基活性炭吸附恩诺沙星的条件,为处理抗生素废水提供了新的方法.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

脱硅稻壳残渣取自郑州凯乐生物能有限公司,盐酸恩诺沙星(C₁₉H₂₃ClFN₃O₃,体积分数≥98%)购于河南省海正生物科技有限公司.

1.2 活性炭的制备

取脱硅稻壳残渣 10 g 放置在管式炉中,990 ℃条件下,水蒸气活化 20 min,产率为 12%.然后研磨,过筛,取粒径 0.150~0.180 mm 的活性炭备用.利用比表面分析仪测得活性炭比表面积为 1 019.9 m²·g⁻¹.

1.3 吸附实验方法

把一定量的活性炭加入到含 20 mL ENR 溶液的锥形瓶,用 0.1 mol·L⁻¹的 HCl 和 NaOH 把溶液的 pH 调整到所需条件.混合物在恒温振荡箱中振荡,直到溶液浓度不再变化,迅速取出溶液进行离心.溶液中 ENR 的含量通过 UV-755B 紫外可见分光光度计(上海莱伯泰科仪器有限公司)在波长 275 nm 处检测其吸光度,再通过标准曲线计算出其浓度.通过下列公式计算其吸附量:

q_t = (C₀ - C_t)V/m, (1)

式中:C₀和 C_t分别是 ENR 溶液的初始浓度和 t 时刻的浓度,mg·L⁻¹;V 是溶液的体积,L;m 是活性炭的质量,g.

2 结果与讨论

2.1 吸附过程变量的优化

2.1.1 中心设计模型的建立

利用 State-Ease 公司开发的 Design Expert

收稿日期:2017-03-12;修订日期:2017-09-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176227);河南省科技攻关项目(162102210002).

通信作者:韩秀丽(1966—),女,河南内黄人,郑州大学教授,博士,主要从事可再生能源和环境污染治理方面研究,
E-mail:xlhan@zzu.edu.cn.

Software 软件对实验进行设计,如表 1 所示.

表 1 实验因素水平和范围

因素	水平				
	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
X_1/min	20	120	220	320	420
$X_2/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$X_3/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	150	200	250	300	350
X_4	1	3.5	6	8.5	11

注:吸附时间为 $X_1(\text{min})$;吸附剂量为 $X_2(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$;溶液浓度为 $X_3(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$;pH 为 X_4 被选作 4 个独立变量,吸附量 $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 作为响应值,每个变量有 5 个水平.

2.1.2 模型分析

响应面实验设计及其对应条件下的实验响应值如表 2 所示.

表 2 实验设计及其对应的吸附量

Tab.2 Experimental design and adsorption capacity at different conditions					
编号	X_1/min	$X_2/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$X_3/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	X_4	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	120.0	0.50	200.00	3.50	318.5
2	320.0	0.50	200.00	3.50	345.7
3	120.0	0.70	200.00	3.50	260.2
4	320.0	0.70	200.00	3.50	278.5
5	120.0	0.50	300.00	3.50	352.0
6	320.0	0.50	300.00	3.50	381.8
7	120.0	0.70	300.00	3.50	334.7
8	320.0	0.70	300.00	3.50	355.5
9	120.0	0.50	200.00	8.50	296.0
10	320.0	0.50	200.00	8.50	337.5
11	120.0	0.70	200.00	8.50	231.3
12	320.0	0.70	200.00	8.50	268.1
13	120.0	0.50	300.00	8.50	357.3
14	320.0	0.50	300.00	8.50	397.6
15	120.0	0.70	300.00	8.50	332.2
16	320.0	0.70	300.00	8.50	348.4
17	20.0	0.60	250.00	6.00	270.7
18	420.0	0.60	250.00	6.00	366.6
19	220.0	0.40	250.00	6.00	391.1
20	220.0	0.80	250.00	6.00	292.9
21	220.0	0.60	150.00	6.00	250.0
22	220.0	0.60	350.00	6.00	424.7
23	220.0	0.60	250.00	1.00	309.8
24	220.0	0.60	250.00	11.00	303.2
25	220.0	0.60	250.00	6.00	348.5
26	220.0	0.60	250.00	6.00	361.0
27	220.0	0.60	250.00	6.00	349.0
28	220.0	0.60	250.00	6.00	346.5
29	220.0	0.60	250.00	6.00	350.0
30	220.0	0.60	250.00	6.00	355.0

恩诺沙星吸附的最终回归函数以编码形式表示如下:

$$Y = 351.68 + 17.61X_1 - 23.91X_2 + 36.38X_3 - 2.99X_4 - 2.92X_1X_2 - 1.05X_1X_3 + 2.43X_1X_4 + 8.86X_2X_3 - 2.45X_2X_4 + 5.09X_3X_4 - 8.49X_1^2 - 2.66X_2^2 - 3.82X_3^2 - 11.53X_4^2. \tag{2}$$

决定系数 R^2 常常用来判断模型与实验的拟合度. R^2 为 0.977,表明模型适合该吸附实验;校正相关系数为 0.955,表明 95.5% 的实验结果都可以用该模型解释.由回归函数可以得出吸附过程的较优工艺条件为:吸附时间 355.3 min,吸附剂量 0.40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,ENR 浓度 350 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 值为 7.69,预测得到的最大吸附量是 429.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.为了验证预测结果的精确性,在该较优条件下进行了 3 组平行实验,最终得到的吸附量平均值为 434.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.结果表明,该模型可以准确地用于 ENR 吸附实验的预测.

ENR 吸附实验的方差分析如表 3 所示, P 值和 F 值作为判断参数显著性的指标, P 值小于 0.05 时,表明参数对吸附量的影响显著.该模型 P 值小于 0.000 1,表示模型的拟合结果非常显著,而失拟项“Lack of Fit”的 P 值为 0.056 3 > 0.05,表示失拟项不显著.从显著性方面分析,4 个吸附过程的变量中,吸附时间、吸附剂量和初始浓度对吸附量的影响很大,而 pH 值对吸附量的影响相对较小;从交互作用来说,吸附剂量和初始浓度的交互作用最明显.

2.1.3 3D 图形分析

各变量的三维响应面曲线图如图 1 所示,从图中可以看出吸附过程变量对吸附量的影响以及变量之间的交互作用.图 1(a)、(b)、(c)可以看出,恩诺沙星的吸附量随着时间先增加,然后有少量的减少,这种现象可能是由于随着吸附达到平衡,又发生了解吸作用.从图 1(a)、(d)、(e)可以看出,随着吸附剂量的增加吸附量逐渐减小.从图 1(b)、(d)、(f)看出,溶液初始浓度的增加有利于吸附过程的发生.从图 1(c)、(e)、(f)可以看出,溶液 pH 值对吸附量的影响,随 pH 值增加,吸附量先增加后减小.

2.2 吸附等温线模型

在固-液吸附系统中,等温线模型是描述吸附现象的重要模型^[8].本实验选取初始浓度为 100~380 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 值为 7 的恩诺沙星溶液,并加入 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性炭,振荡 6 h 至反应达到平衡,考察温度和浓度对吸附过程的影响.选取了

表 3 模型的方差分析

Tab.3 Analysis of variance for selected factorial model for adsorption capacity

方差来源	平方和	自由度	均方值	F 值	P 值	状态
模型	60 160.83	14	4 297.20	44.90	<0.000 1	significant
X_1	7 440.41	1	7 440.41	77.73	<0.000 1	
X_2	13 723.68	1	13 723.68	143.38	<0.000 1	
X_3	31 763.40	1	31 763.40	331.85	<0.000 1	
X_4	213.98	1	213.98	2.24	0.155 6	
X_1X_2	135.96	1	135.96	1.42	0.251 8	
X_1X_3	17.56	1	17.56	0.18	0.674 5	
X_1X_4	94.85	1	94.85	0.99	0.335 3	
X_2X_3	1 255.59	1	1 255.59	13.12	0.002 5	
X_2X_4	96.35	1	96.35	1.01	0.331 6	
X_3X_4	415.14	1	415.14	4.34	0.054 8	
X_1^2	1 974.87	1	1 974.87	20.63	0.000 4	
X_2^2	193.76	1	193.76	2.02	0.175 3	
X_3^2	401.05	1	401.05	4.19	0.058 6	
X_4^2	3 644.73	1	3 644.73	38.08	<0.000 1	
残差	1 435.75	15	95.72	—	—	—
失拟项	1 290.98	10	129.10	4.46	0.056 3	not significant
总离差	61 596.58	29	—	—	—	—

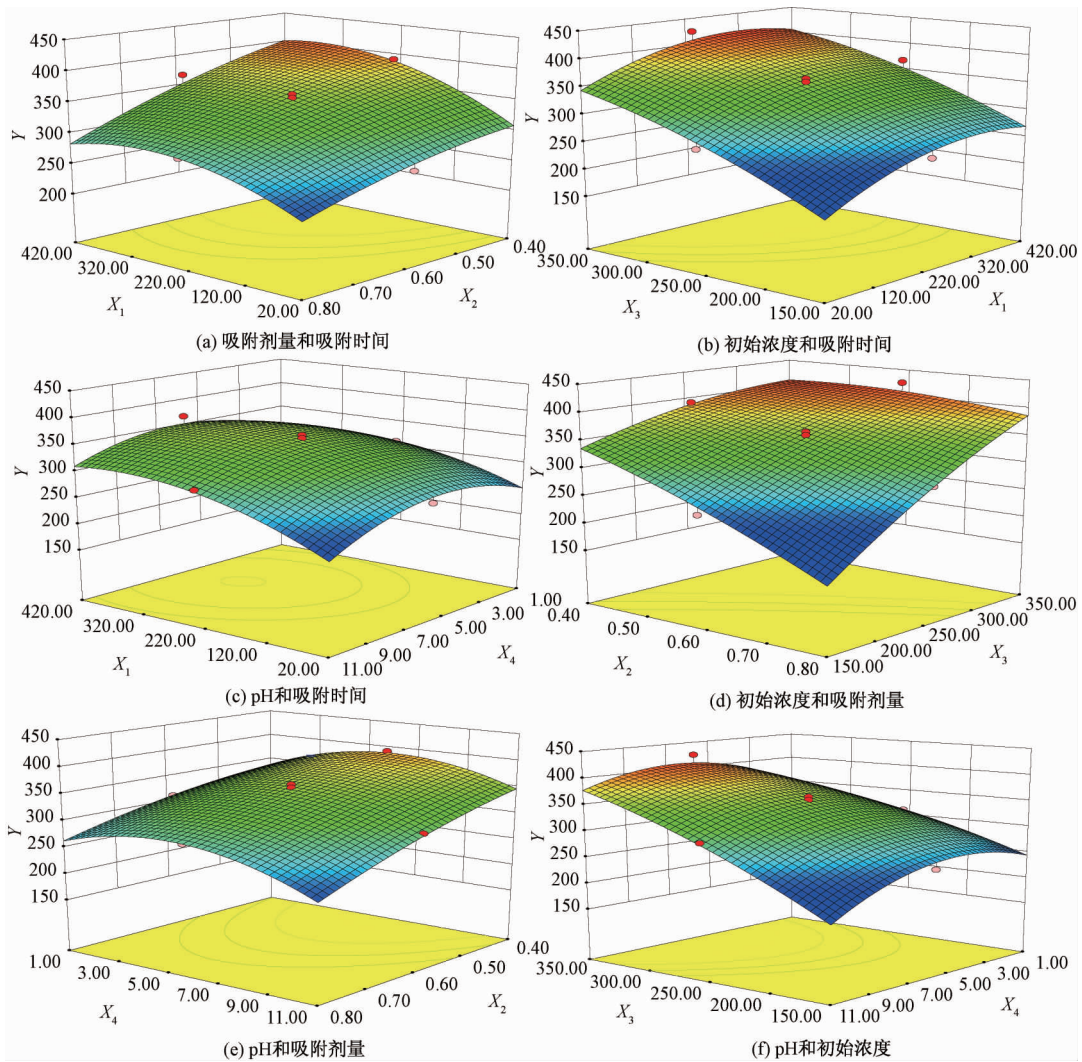


图 1 吸附变量的交互作用立体图

Fig.1 3D Surface model graphs of adsorption capacity versus

3 种等温线模型:Langmuir(式 3)、Freundlich(式 4)和 Koble-Corrigan(K-C)(式 5)模型,研究恩诺沙星的吸附过程.上述 3 种模型在不同温度条件下的非线性拟合曲线如图 2 所示.

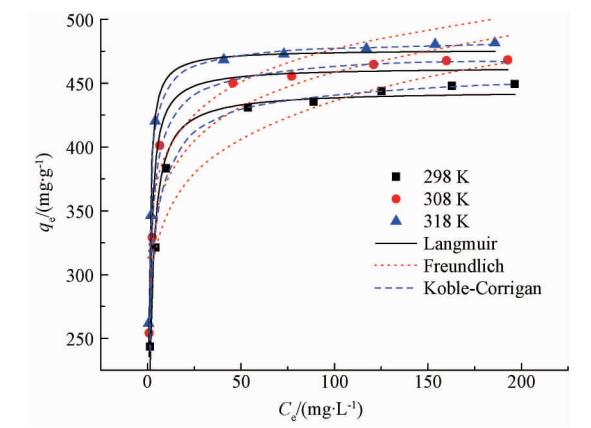


图 2 平衡吸附等温线模型 (Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan)

Fig. 2 Equilibrium adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan)

Langmuir:
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}; \tag{3}$$

Freundlich:
$$q_e = K_F C_e^{1/n}; \tag{4}$$

K-C:
$$q_e = \frac{A C_e^M}{1 + B C_e^M}, \tag{5}$$

式中: C_e 是吸附平衡时溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 是平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 是最大的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 是与吸附能量有关的 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 是描述系统相对吸附量的 Freundlich 常数; A 、 B 和 M 是 K-C 模型常数.

在 298、308 和 318 K 3 个温度条件下,用非线性回归分析法得到不同模型下的拟和参数分析如表 4 所示,Langmuir 模型中,相关系数 R^2 均大于 0.97,而且 q_m 和 K_L 随着温度增加而增大,呈现一定的规律,因此该模型可以很好地描述恩诺沙星吸附;K-C 模型中,相关系数 R^2 值最大,且 A 、 B 和 M 模型常数随温度增加有规律的变化,因此,该模型也能很好地描述恩诺沙星吸附.由于 Freundlich 模型的相关系数较低,所以不能用来

描述该吸附过程.

2.3 不同 pH 条件下的吸附机理

由于恩诺沙星的电离常数 $pK_{a1} = 6.1$, $pK_{a2} = 7.7$,所以在其水溶液中,恩诺沙星有 3 种离子形态存在.当溶液 pH 值小于 pK_{a1} 时,溶液中恩诺沙星主要以阳离子的形式 ENR^+ 存在,这主要是由于恩诺沙星分子上的哌嗪基得到一个质子之后整个离子带正电荷.此时,恩诺沙星与活性炭之间主要靠 ENR^+ 上的仲胺基和活性炭表面羟基官能团的阳离子交换连接在一起.溶液 pH 值大于 pK_{a2} 时,恩诺沙星分子上的羧基官能团失去一个质子,从而使恩诺沙星在溶液中大部分以阴离子形式 ENR^- 存在.此时,恩诺沙星与活性炭之间主要靠 ENR^- 上去质子化的羧基官能团和活性炭表面的羟基或羧基之间的氢键连接在一起.除此之外,表面络合等也对吸附有一定的作用.当溶液 pH 值在 pK_{a1} 和 pK_{a2} 之间时,由于上述两种情况均存在,最终恩诺沙星离子显示电中性 ENR^0 .此时,吸附的机理与恩诺沙星在阳离子形式时的机理相同.

经过测定,实验所使用的活性炭等电点在 7.5~8.0.当 pH 值小于 pK_{a1} 时,活性炭表面带正电荷,与 ENR^+ 有较强的静电排斥,严重影响吸附反应的发生;随着溶液 pH 值的增加,恩诺沙星离子的 ENR^+ 形式逐渐变为 ENR^0 形式,静电排斥减弱;当 pH 值增加到大于 pK_{a2} 时,活性炭表面带负电荷,与 ENR^- 又存在较强的静电排斥,吸附反应又受到影响.

3 结论

利用响应面分析方法中的 CCD 模型对脱硅稻壳基活性炭吸附恩诺沙星的吸附过程变量进行优化,得到较优的吸附变量为:吸附时间 355.3 min,吸附剂量 $0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,ENR 浓度 $350.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 7.69,预测的最佳吸附量为 $429.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,实验结果与预测结果误差在 2% 以内.分析了恩诺沙星在不同 pH 条件下的吸附机理.利用吸附等温线模型对吸附过程进行分析,

表 4 恩诺沙星吸附的等温线参数

Tab. 4 Isotherm parameters for ENR adsorption

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			K-C 模型			
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{1/n})^{-1}))$	$1/n$	R^2	A_k	$B_k / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	M	R^2
298	444.2	0.770	0.973	274.1	0.101	0.887	412.5	0.895	0.696	0.996
308	462.5	1.210	0.974	301.4	0.091	0.874	595.9	1.251	0.708	0.995
318	476.2	1.960	0.973	328.9	0.080	0.833	883.7	1.820	0.752	0.989

Langmuir 和 Koble-Corrigan 模型可以很好地描述吸附过程.

参考文献:

[1] 刘博,薛南冬,张石磊,等. 热处理技术去除鸡粪中氟喹诺酮类抗生素及影响因素研究[J]. 环境工程,2015(2):84-87+68.

[2] 朱琳,张远,渠晓东,等. 北京清河水体及水生生物体内抗生素污染特征[J]. 环境科学研究, 2014 (2): 139-146.

[3] 郑佳伦,刘超翔,刘琳,等. 畜禽养殖业主要废弃物处理工艺消除抗生素研究进展[J]. 环境化学, 2017(1):37-47.

[4] ZHOU Qing, LI Zheqin, SHUANG Chendong, et al. Efficient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface area[J]. Chemical

engineering journal, 2012, 210: 350-356.

[5] MEHRJOUEI M, MULLER S, MOLLER D. Energy consumption of three different advanced oxidation methods for water treatment: a cost-effectiveness study[J]. Journal of cleaner production, 2014, 65: 178-183.

[6] GENC N, DOGAN E C, YURTSEVER M. Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution[J]. Water science and technology, 2013, 68: 848-855.

[7] FERNANDEZ A M L, RENDUELES M, DIAZ M. Competitive retention of sulfamethoxazole (SMX) and sulfamethazine (SMZ) from synthetic solutions in a strong anionic ion exchange resin[J]. Solvent extraction and ion exchange, 2014, 32: 763-781.

[8] 韩秀丽,宋阿娟,白净,等. 改性荷叶对 1,4-苯二酚吸附性能的研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(3):25-29.

Response Surface Methodology for Optimization of Enrofloxacin Adsorption by Using Activated Carbon Derived from the Residue of Desilicated Rice Husk

ZHANG Binpeng¹, HAN Xiuli^{1,2}, FANG Shuqi^{1,2}, CHANG Chun^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Engineering Laboratory of Henan Province for Biorefinery Technology and Equipment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Activated carbon (AC) prepared from residue of desilicated rice husk (DRH) was investigated for the removal of antibiotic enrofloxacin (ENR) from aqueous solution. The operating variables including contact time, adsorbent dosage, ENR concentration and solution pH were optimized using central composite design (CCD) under response surface methodology (RSM) approach. The better conditions for ENR adsorption were found out to be 355.3 min contact time, 0.40 g·L⁻¹ adsorbent dosage, 350.0 mg·L⁻¹ ENR concentration, pH 7.69 with predicted adsorption uptake of 429.4 mg·g⁻¹. The experimental equilibrium data agreed well with the Langmuir adsorption model and Koble-Corrigan adsorption model. The maximum monolayer adsorption capacity of AC was found to be 444.2 mg·g⁻¹ at 298K. This study indicated that AC based on DRH was a promising candidate because of the lower cost and larger adsorption capacity for the removal of ENR from aqueous solution.

Key words: enrofloxacin; active carbon; response surface methodology; adsorption mechanism; rice husk