

文章编号:1671-6833(2017)03-0025-05

改性荷叶对 1,4-苯二酚吸附性能的研究

韩秀丽^{1,2}, 宋阿娟¹, 白净^{1,2}, 方书起^{1,2}

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 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:以天然荷叶为原料,三乙烯四胺为改性剂,对荷叶进行改性处理,并用吸附法处理 1,4-苯二酚废水.采用响应面分析方法对荷叶改性工艺进行优化,得到最佳工艺条件为:反应温度 81.8 ℃,反应时间 3.8 h,料液比为 3:1.考察吸附时间、吸附剂用量及 pH 等因素对吸附过程的影响,并从热力学方面探讨了其吸附机理.结果表明:吸附过程符合 Langmuir 和 Temkin 等温吸附模型,313 K 时改性荷叶对 1,4-苯二酚的最大吸附量为 1.384 mmol · g⁻¹,且吸附过程是自发的吸热过程.

关键词:荷叶;三乙烯四胺;响应面分析;1,4-苯二酚;热力学

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.06.009

0 引言

1,4-苯二酚又称氢醌,是一类常见的酚类污染物,因可生化性差、毒性大且难降解等特点,急需寻求一种原料来源广泛、高效和廉价的方法处理酚类废水.目前处理工艺主要有催化氧化膜反应法^[1]、电化学技术、酶降解法^[2]和萃取法等.这些方法在应用时受到了很大程度的限制,如催化氧化法需要研发高效催化剂和面临催化剂回收的问题;而萃取法中的萃取剂很容易在废水中残留,且能耗高,增加了处理过程的费用;酶降解法很难处理高浓度的废水,且对废水有一定的选择性.而吸附法是一种操作简单、适用于处理各种废水的方法,因而被广泛应用.目前,处理 1,4-苯二酚废水的吸附材料主要有活性炭^[3]、环糊精-壳聚糖改性氧化石墨烯^[4]以及 Fe₃O₄ 改性沸石^[5]等,但其成本较高,并且制备过程复杂,在很大程度上阻碍其广泛的应用.所以,寻求一种原料廉价且制备方法简单的吸附剂更有意义.荷叶作为一种农业废弃物来源广泛且价格低廉,但原材料对 1,4-苯二酚的吸附量较小,因此对其改性制备成一种高效的吸附剂,用于处理 1,4-苯二酚废水.笔者采用响应面分析方法^[6-8]优化改性荷叶的工艺,用于处理难降解的 1,4-苯二酚废水.改性荷叶不仅将

农业废弃物得到了充分的利用,也为处理酚类废水提供了一种新方法,同时也为其他农业废弃物的合理利用开辟了新路径,并对减少环境污染具有重大意义.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

荷叶产自河南郑州.1,4-苯二酚储备液 10.0 mmol · L⁻¹,由分析纯 1,4-苯二酚配制而成,使用时稀释成相应的浓度.

1.2 改性荷叶的制备方法

收集的荷叶用蒸馏水清洗,在 60 ℃ 的恒温干燥箱中烘 5 h.然后用小型粉碎机将烘干的荷叶进行粉碎,过筛,取粒度 0.42 ~ 0.84 mm 的荷叶储存备用.

称取一定量的荷叶放入烧瓶中,将荷叶、水和三乙烯四胺按照一定的比例混合.利用恒温水浴锅加热并持续搅拌反应一定时间,过滤,然后用蒸馏水反复冲洗荷叶至中性,最后置于温度为 60 ℃ 的恒温干燥箱中进行烘干,得到三乙烯四胺改性的荷叶.

1.3 吸附试验方法

向 50 mL 锥形瓶中加入 10 mL 一定浓度的 1,4-苯二酚溶液,再加入一定质量的改性荷叶,置

收稿日期:2016-06-30;修订日期:2016-08-08

基金项目:车用生物燃料技术国家重点实验室开放基金资助项目(2013007);河南省教育厅科学技术研究重点资助项目(14A530005)

作者简介: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的研究,E-mail:xlhan@zzu.edu.cn.

于恒温水浴振荡箱中至吸附平衡,溶液离心后,用紫外分光光度计在最大吸收波长 289 nm 下测上清液的吸光度,根据标准曲线求出平衡时溶液中的 1,4-苯二酚浓度,计算其吸附量。

2 结果与讨论

2.1 改性荷叶工艺参数的优化

2.1.1 响应面模型的建立

根据响应面实验设计,制定了三因素三水平的 15 个实验组合:反应温度 X_1 ,℃;反应时间 X_2 ,h;料液比 X_3 代表的是三乙烯四胺的体积和荷叶质量的比值, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以 1,4-苯二酚的吸附量 q_e 为响应值,吸附量单位为 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,其试验结果见表 1。

表 1 响应面实验设计和结果

Tab.1 Experiment design matrix and results for preparation of modified lotus leaf				
编号	X_1	X_2	X_3	q_e
1	-1(75)	-1(3)	0(3:1)	0.635
2	1(95)	-1(3)	0(3:1)	0.382
3	-1(75)	1(5)	0(3:1)	0.466
4	1(95)	1(5)	0(3:1)	0.553
5	-1(75)	0(4)	-1(2:1)	0.469
6	1(75)	0(4)	-1(2:1)	0.371
7	-1(75)	0(4)	1(4:1)	0.481
8	1(95)	0(4)	1(4:1)	0.432
9	0(85)	-1(3)	-1(2:1)	0.479
10	0(85)	1(5)	-1(2:1)	0.444
11	0(85)	-1(3)	1(2:1)	0.411
12	0(85)	1(5)	1(4:1)	0.496
13	0(85)	0(4)	0(3:1)	0.647
14	0(85)	0(4)	0(3:1)	0.645
15	0(85)	0(4)	0(3:1)	0.637

2.1.2 模型理论分析

利用 Design Expert 8.0 软件进行回归拟合,可得到各影响因素与 1,4-苯二酚吸附量之间的关系回归方程如式(1)所示:

$$q_e = 0.64 - 0.039X_1 + 0.0065X_2 + 0.00712X_3 + 0.0085X_1X_2 + 0.012X_1X_3 + 0.03X_2X_3 - 0.077X_1^2 - 0.057X_2^2 - 0.13X_3^2.$$
 (1)

对方程(1)求偏导,用内插法计算出最优的改性工艺条件为:反应温度为 81.8℃,反应时间为 3.8 h,料液比为 3:1。在优化出的最佳条件下制备改性荷叶,其对 1,4-苯二酚的平均吸附量为 0.649 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,因此,该模型具有较强的可靠性。

模型的方差分析如表 2 所示。其中, F 值是方差分析中的一个指标,用来判断各变量的显著性; P 值是拒绝零假设的概率水平。当 $P < 0.05$,有差异; $P < 0.01$,差异显著; $P < 0.001$,差异极显著。

该模型 P 为 0.000 2,方程模型拟合效果显著;失拟项 P 为 0.060 2,失拟项不显著。从显著性上分析所考察因素对吸附量的影响可知,影响吸附量的因素大小次序为: $X_1 > X_3 > X_2$ 。交互项中, X_1X_2 的交互作用对改性荷叶吸附性能的影响最为明显。

回归模型的可信度也可用多重相关系数 R^2 检验拟合程度。模型的相关系数 R^2 为 0.989 5,这表明模型与试验结果具有较好的相关性;变异系数为 3.30,表明实验操作具有较高的可靠性;用于预测试验结果的信噪比为 19.514,表明该模型可靠。

表 2 回归模型的方差分析

Tab.2 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	0.130 0	9	0.014 0	52.40	0.000 2	显著
X_1	0.012 0	1	0.012 0	44.39	0.001 1	
X_2	0.003 8	1	0.003 8	1.23	0.318 7	
X_3	0.000 4	1	0.000 4	1.47	0.279 2	
X_1X_2	0.029 0	1	0.029 0	104.77	0.000 2	
X_1X_3	0.000 6	1	0.000 6	2.18	0.209 2	
X_2X_3	0.003 6	1	0.003 6	13.05	0.015 3	
失拟项	0.001 4	3	0.000 3	15.75	0.060 2	不显著
残差	0.001 3	5	0.000 4	—	—	
总离差	0.1300	14	—	—	—	

2.1.3 响应面曲线图分析

各因素之间交互影响的立体图和等高图如图 1~3 所示.从图中可以看出,反应温度和反应时间对荷叶改性工艺有交互影响且极为显著,反应时间和料液比有交互作用且显著.过高的反应温度不利于三乙烯四胺上的氨基和荷叶上的羧基反应,导致吸附活性位点减少,吸附量降低.同时,随着料液比的增大,吸附量先增大后减小,主要是因为荷叶表面是一种多孔呈蜂窝状的结构,三乙烯四胺具有强碱性,过多的三乙烯四胺将会破坏这些孔结构,造成吸附量的降低.

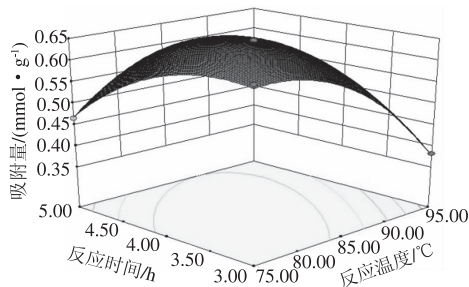


图 1 反应温度与反应时间的交互影响立体图

Fig.1 Interactive influence diagram of temperature and time

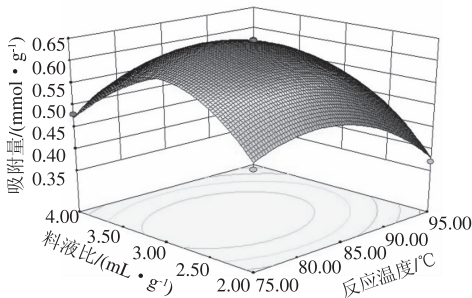


图 2 反应温度和料液比的交互影响立体图

Fig.2 Interactive influence diagram of temperature and ratio of material

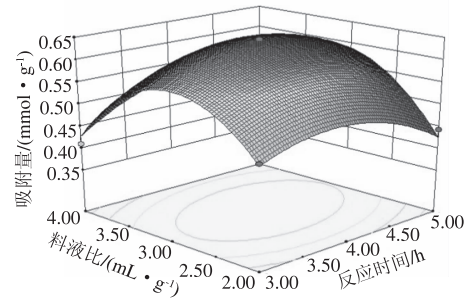


图 3 反应时间和料液比的交互影响立体图

Fig.3 Interactive influence diagram of time and ratio of material

2.2 静态吸附试验的结果与分析

2.2.1 吸附时间对吸附的影响

吸附时间对吸附的影响结果如图 4 所示.可以看出,反应前 120 min 内为快速吸附阶段,改性荷叶表面大量的活性位点与 1,4-苯二酚有效的接触,吸附速率加快;120~300 min 为慢速吸附,随着大量的活性位点被占据和溶液中 1,4-苯二酚浓度的降低,吸附速率逐渐降低;360 min 以后基本达到吸附平衡过程.因此,吸附平衡时间为 360 min.

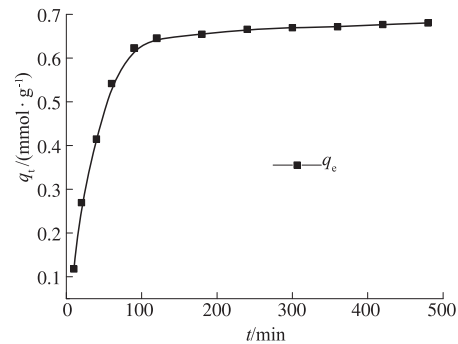


图 4 吸附时间对吸附的影响

Fig.4 The effect of contact time on adsorption

2.2.2 吸附剂用量对吸附的影响

取 10 mL 1.0 mmol·L⁻¹ 的 1,4-苯二酚溶液置于一系列 50 mL 锥形瓶中,加入一定量的改性荷叶,置于 298 K 恒温振荡器中振荡至吸附平衡, P 为去除率,结果见图 5.可以看出,当吸附剂质量浓度从 0.25 g·L⁻¹ 增加到 4 g·L⁻¹ 时,1,4-苯二酚的去除率从 18.68% 上升至 71.12%,而吸附量却从 0.748 mmol·g⁻¹ 下降至 0.024 mmol·g⁻¹.去除率的提升是因为改性荷叶质量浓度的增大,为吸附过程提供了更多的活性位点,而吸附剂用量的增大,导致吸附剂之间的竞争增强,从而导致单位质量吸附剂的吸附量减小.综合考虑去除率和吸附量,吸附剂用量定为 1 g·L⁻¹.

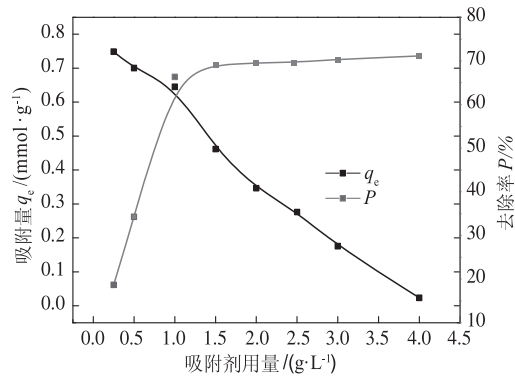


图 5 吸附剂用量对吸附的影响

Fig.5 The effect of adsorbent dosages on adsorption

2.2.3 pH 值对吸附的影响

1,4-苯二酚初始浓度为 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂用量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节溶液的 pH 在 $1.83\sim10.05$, 考察 pH 对吸附的影响, 结果见图 6. 在酸性溶液里吸附量较大, 主要是因为当溶液的 pH 小于 6 时, 改性荷叶表面 $-\text{NH}_2$ 与溶液中 H^+ 结合, 形成了带正电荷的基团, 与 1,4-苯二酚之间形成很强的静电引力作用; 当 pH 大于 7 时, 溶液中含有大量的 OH^- , 与 1,4-苯二酚产生竞争作用, 吸附量显著下降. 1,4-苯二酚溶液的初始 pH 为 5.52, 因此试验过程中不再调节溶液的 pH 值.

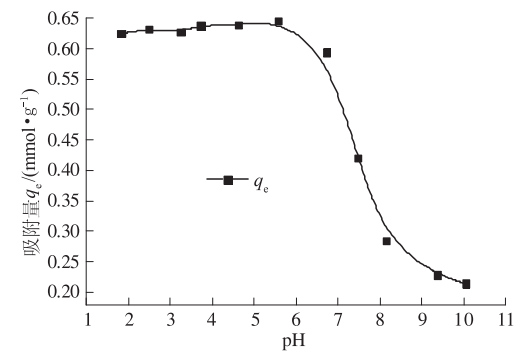


图 6 溶液 pH 值对吸附的影响
Fig.6 The effect of pH on adsorption

2.2.4 吸附等温线模型

在初始浓度为 $0.4\sim1.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 1,4-苯二酚溶液中, 加入吸附剂用量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的改性荷叶, 振荡至吸附平衡, 考察温度和浓度对吸附的影响. 选用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温线模型来描述改性荷叶对 1,4-苯二酚的吸附行为^[9].

Langmuir 模型方程表达式:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \tag{2}$$

式中: q_e 为理论平衡吸附量; q_m 为单位吸附剂单分子层的饱和吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为模型吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$; C_e 是吸附质的平衡浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Freundlich 模型方程表达式:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \tag{3}$$

式中: K_F 和 n 为模型常数, K_F 的单位为 $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n}$.

Temkin 模型方程表达式:

$$q_e = A_T + B_T \ln C_e, \tag{4}$$

式中: A_T 和 B_T 均为模型常数.

按照公式(2)、(3)和(4)对实验数据进行非线性拟合, 分析结果如表 4 和图 7 所示. 从非线性

拟合回归的相关系数和模型参数分析, Langmuir 模型拟合得出的 R^2 均大于 0.98, 且 q_m 和 K_L 随着温度升高而增大, 因此 Langmuir 可以较好地描述其吸附过程. Freundlich 模型拟合的相关系数 R^2 均为 0.93, 不能很好地表达其吸附行为. Temkin 模型的拟合参数 A_T 和 B_T 随着温度的升高逐渐增大, 且 R^2 均大于 0.98, 说明 Temkin 模型也可以很好地描述此吸附过程.

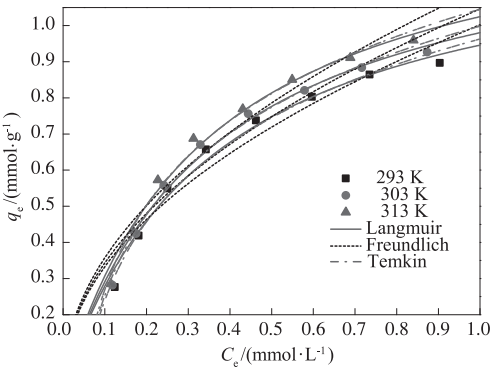


图 7 等温方程的非线性拟合曲线
Fig.7 Non-linear fitted curve with Isotherm model

表 4 改性荷叶对 1,4-苯二酚吸附等温线参数
Tab.4 Isotherm parameters for the adsorption of hydroquinone onto modified lotus leaf

模型	参数	293 K	303 K	313 K
Langmuir	q_m	1.288	1.330	1.384
	K_L	2.771	2.806	2.855
	R^2	0.983	0.985	0.983
Frundlich	K_F	1.002	1.046	1.103
	$1/n$	0.479	0.484	0.490
	R^2	0.934	0.939	0.939
Temkin	A_T	0.963	0.999	1.045
	B_T	0.314	0.324	0.337
	R^2	0.987	0.989	0.989

热力学参数主要包括 Gibbs 自由能 ΔG 、熵变 ΔS 和焓变 ΔH , 其单位分别是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 和 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 各参数用下列公式计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_L; \tag{5}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{6}$$

式中: R 为气体常数, $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 为温度, K ; K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

ΔG 与温度 T 呈直线关系, 由直线的斜率和截距可得到熵变值和焓变值. 在实验温度范围内 ΔG 均为负值, 熵变值(0.012)和焓变值(1.184)为正值, 说明改性荷叶对 1,4-苯二酚的吸附能够自发进行, 且吸附过程为吸热的熵增过程.

3 结论

利用响应面分析方法优化了三乙烯四胺改性荷叶的工艺,得到最佳工艺条件:反应温度 81.8 °C,反应时间 3.8 h,料液比为 3:1. 改性荷叶吸附 1,4-苯二酚的热力学数据表明:Langmuir 和 Temkin 吸附模型能够很好地描述改性荷叶对 1,4-苯二酚的吸附过程,313 K 下改性荷叶对 1,4-苯二酚的最大吸附量为 $1.384 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;温度的升高有利于改性荷叶对 1,4-苯二酚的吸附,吸附过程属于以化学吸附为主的自发吸热过程.

参考文献:

- [1] WANG Hong, GUAN Qiqi, LI Jianxin, et al. Phenolic wastewater treatment by an electrocatalytic membrane reactor[J]. *Catalysis today*, 2014, 236: 121 – 126.
- [2] CHAGAS PASM B, TORRES J A, SILVA M C, et al. Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing waste water [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2015, 81: 568 – 575.
- [3] 崔节虎, 杜秀红, 郑宾国, 等. 粉末活性炭对模拟对苯二酚废水吸附研究[J]. *光谱实验室*, 2009 (4): 1023 – 1026.
- [4] LI Leilei, FAN Lulu, SUN Min, et al. Adsorbent for hydroquinone removal based on grapheme oxide functionalized with magnetic cyclodextrin- chitosan[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2013, 58: 169 – 175.
- [5] JIANG Xin, CHEN Haiyu, LIU Lingli, et al. Fe_3O_4 embedded ZIF-8 nanocrystals with ultra-high adsorption capacity towards hydroquinone[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 646: 1075 – 1082.
- [6] DANISH M, HASHIM R, IBRAHIM M N M, et al. Response surface methodology approach for methyl orange dye removal using optimized Acacia mangium wood activated carbon [J]. *Wood science and technology*, 2014, 48(5): 1085 – 1105.
- [7] HASHEMIKIA S, HEMMATINEJAD N, AHMADI E, et al. Optimization of tetracycline hydrochloride adsorption on amino modified SBA-15 using response surface methodology[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2015, 443: 105 – 114.
- [8] YANG Qi, ZHONG Yu, ZHONG Hua, et al. A novel pretreatment process of mature landfill leachate with ultrasonic activated persulfate: Optimization using integrated Taguchi method and response surface methodology [J]. *Process safety and environmental protection*, 2015, 98: 268 – 275.
- [9] 韩秀丽, 何玉远, 郭晓峰, 等. 脱硅稻壳基活性炭对靛蓝吸附性能的研究[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2014, 35(3): 1 – 5.

Adsorption Characteristics of Hydroquinone on Modified lotus Leaf

HAN Xiuli^{1,2}, SONG Ajuan¹, BAI Jing^{1,2}, FANG Shuqi^{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 450001, China)

Abstract: The lotus leaf chemically modified by triethylenetetramine was prepared as adsorbent to remove hydroquinone from aqueous solution. Response surface methodology was applied to optimize the experimental conditions. The optimal conditions were reaction temperature of 81.8 °C, reaction time of 3.8 h and ratio of triethylenetetramine and material of 3:1. A series of factors affecting the adsorption process such as the contact time, adsorbent dosage and pH were investigated. The isothermal process of hydroquinone was described very well by the Langmuir and Temkin models, the maximum adsorption capacity onto modified lotus leaf was $1.384 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at the temperature of 313 K. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption process conformed to spontaneous and endothermic process.

Key words: lotus leaf; triethylenetetramine; response surface analysis; hydroquinone; thermodynamics