

中药通草渣对水中亚甲基蓝吸附效能与机理的研究

高雅, 梁栋, 常欢, 何佩霖, 刘新

(成都医学院公共卫生学院, 四川成都 610500)

[摘要] 选择中药通草残渣作为生物吸附剂, 对水中亚甲基蓝染料(MB)进行吸附, 探究其吸附效能和吸附机理。采用响应面法中 Box-Behnken Design, 考察吸附剂投加量、pH、MB 溶液初始质量浓度和吸附时间对通草残渣去除 MB 的影响, 并对实验参数进行优化。在最优参数组合条件下, 通过实验验证其预测值和实验值符合度一致。吸附等温线与动力学模型拟合结果显示: 通草残渣对水中亚甲基蓝的吸附过程符合 Langmuir 模型($R^2=0.997$)和准二级动力学模型($R^2=0.9998$), 其吸附量为 115.72 mg/g, 表明该吸附过程以均匀的单层吸附为主, 对亚甲基蓝的吸附速率受膜扩散和颗粒内扩散共同控制。同时, 该吸附过程存在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的交换情况, 对 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的影响不明显。表征结果显示, 通草残渣吸附水溶液中的亚甲基蓝后, 出现比表面积增大、孔径加深、孔径缩小、电荷强度变小、红外基团变化不大的特点, 提示通草残渣对水中亚甲基蓝是以静电吸附作用为主的单层吸附类型。

[关键词] 通草; 中药渣; 生物吸附; 亚甲基蓝; 响应面法

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0121-09

Study on adsorption efficiency and mechanism of methylene blue in water by Chinese medicine ricepaperplant pith residue

GAO Ya, LIANG Dong, CHANG Huan, HE Peilin, LIU Xin

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

Abstract: The Chinese medicine ricepaperplant pith residue was selected as a biosorbent for the adsorption of methylene blue (MB) in water to investigate its adsorption efficacy and mechanism. The Box-Behnken Design of response surface methodology was used to investigate the effects of adsorbent dosing, pH, initial mass concentration of MB solution and adsorption time on the removal of MB, and the experimental parameters were optimized. The agreement between the predicted and experimental values was verified experimentally under the conditions of optimal parameter combinations. The adsorption isotherm and kinetic model fitting results showed that the adsorption process of MB from water by ricepaperplant pith residue was consistent with the Langmuir model ($R^2=0.997$) and pseudo-second kinetic model ($R^2=0.9998$), and the adsorption amount was 115.72 mg/g, indicating that the adsorption process was dominated by homogeneous monolayer adsorption. The adsorption rate of MB was controlled by both membrane diffusion and intra particle diffusion. Meanwhile, the adsorption process had the exchange of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} , and the effect on Cl^- and SO_4^{2-} was not obvious. The characterization results showed that the adsorption of MB in solution by ricepaperplant pith residue showed an increase in specific surface area, deepening of pore volume, reduction in pore size, smaller charge intensity and little change in infrared groups, suggesting that the adsorption of MB in water by ricepaperplant pith residue is a monolayer adsorption with mainly electrostatic adsorption effect.

Key words: ricepaperplant pith; Chinese medicine residue; bioadsorption; methylene blue; response surface methodology

随着印染废水排放量的增加, 引起的水污染问题愈发严重。目前, 废水中的染料常采用吸附法、离

子交换法、膜过滤法、化学沉淀法等进行净化处理^[1-2]。生物吸附法因操作简便、效率高、适应范围

[基金项目] 四川省科技厅资助项目(2018SZ0306)

广等优点,成为废水中目标污染物无害化处理的研究热点^[1-2]。生物吸附剂包括微生物和农林废弃物两大类^[3]。中药渣是中药材有效成分提取后剩下的含碳废料,其结构具有类似农林废弃物生物吸附剂的特征^[4]。2021年我国中药产量为472.29万t,同时产生了大量废弃中药残渣^[5]。然而,除少数中药残渣被用于制备肥料、栽培食用菌及再次提取有效成分外,大量中药残渣被随意丢弃,其极易腐烂变质、滋生蚊虫,对人类生活环境造成困扰^[6]。有研究表明,多数中药残渣具有丰富的孔隙、较大的比表面积并含有多种官能团,可通过静电吸附、离子交换和络合作用等清除水中的污染物^[7]。已有研究者选择白芷、甘草、金银花、葛根、连翘、紫花地丁等中药残渣制备生物吸附剂,并成功用于水中重金属、染料和抗生素等污染物的去除,表现出较佳的去除效果^[8-11]。通草为五加科植物通脱木的干燥茎髓,是中医方剂中常用的药材之一^[12]。预实验结果显示,通草残渣表面平整,有较大的比表面积与多种有机基团,是良好的生物吸附材料来源。目前,尚未见通草中药残渣作为生物吸附剂处理水中污染物的报道。

笔者选用通草煎煮残渣作为生物吸附剂,在单因素实验的基础上,采用响应面法中Box-Behnken Design(BBD)实验,考察通草残渣对水中亚甲基蓝(MB)的吸附作用,并进行条件优化。采用吸附等温线和吸附动力学方程评估通草残渣对MB的吸附行为,结合SEM、EDS、FTIR、BET与Zeta电位表征结果推断其吸附机理,以期通草残渣的资源化利用提供一定理论支撑和借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

亚甲基蓝(纯度 $\geq 98.5\%$)、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、氯化钠、盐酸,均为分析纯,成都科龙化工试剂厂;氯、氟、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根、磷酸根、钾、钠、钙、镁的离子标准溶液(1 000 mg/L),国家有色金属及电子材料分析测试中心;实验用水为高纯水(电阻率 $18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

pHS-320型酸度计,成都世纪方舟科技有限公司;KS 260 basic圆周振荡摇床、A11 basic高速粉碎机,德国IKA公司;BSA124S电子天平,赛多利斯科学仪器北京有限公司;DHG-916A电热恒温干燥箱,上海龙跃仪器设备有限公司;药典筛,绍兴市上虞区

宇鼎标准筛具厂;ZEN 3690纳米粒度仪,英国马尔文仪器有限公司;IC 6000离子色谱仪,安徽皖仪科技股份有限公司;ZEEnit 700P原子吸收光谱仪,德国耶拿分析仪器股份公司;WGH-30双光束红外分光光度计,天津港东科技发展股份有限公司;REGULUS8100扫描电镜,日本日立公司;3FELX全功能型多用吸附仪,美国麦克公司。

1.2 吸附剂的制备

通草购自成都市五块石中药材批发市场,依照《医疗机构中药煎药室管理规范》模拟中药通草熬制,随后用纯净水洗净,于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干残留水分。待煎煮后的通草完全干燥,用高速粉碎机进行粉碎,过不同目数药典筛,得到实验用通草残渣颗粒($0.125\sim 2.000\text{ mm}$),置于密封罐中储存备用,标记为JZ吸附剂。同时对未经煎煮的通草进行干燥、粉碎和过筛,得到相应颗粒,标识为TR吸附剂。

1.3 实验方法

1.3.1 BBD实验设计水平及流程

以MB最大去除率为目标,基于JZ吸附剂的单因素(投加量、pH、MB溶液初始质量浓度、吸附时间)实验结果,确立JZ吸附剂去除水中MB的BBD实验取值范围与水平,设计如表1所示。

表1 响应面设计因素与水平

Table 1 Factors and levels of response surface design			
因素	水平		
	-1	0	1
JZ吸附剂投加量(A)/(g·L ⁻¹)	1	3	5
MB初始质量浓度(B)/(mg·L ⁻¹)	100	300	500
pH(C)	2	6	10
吸附时间(D)/min	5	122.5	240

通过4因素3水平的实验考察JZ吸附剂投加量、MB初始质量浓度、溶液pH和吸附时间对MB吸附效果的影响,并得出最佳条件组合。实验过程中按照BBD设计方案实施:准确称取一定数量的JZ吸附剂(粒径为 0.185 mm),分别投入30 mL不同pH与初始质量浓度的MB溶液中,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、350 r/min转速下震荡一段时间,取出稀释,用紫外分光光度法测定吸光度,依据标准曲线方程计算得出相应质量浓度,计算去除率和吸附量。

1.3.2 吸附等温线

取JZ吸附剂(投加量 1.0 g/L)分别加入30 mL不同质量浓度的MB溶液(pH=6)中,室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下置于摇床在350 r/min转速下震荡120 min,取出,测定

MB 含量。采用 Langmuir^[13]、Langmuir 分离因子^[14]、Freundlich^[15]和 Temkin^[16]方程对实验数据进行拟合。

1.3.3 吸附动力学

取 JZ 吸附剂(投加量 1.0 g/L)分别加入 30 mL 不同质量浓度的 MB 溶液(pH=6)中,室温(25 ℃)下置于摇床在 350 r/min 转速下震荡,在 0、5、15、30、45、60、90、120、240、360 min 时刻依次取出,测定溶液中的 MB 浓度。用准一级动力学^[17]、准二级动力学^[18]和颗粒内扩散方程^[19]对实验数据进行拟合。

1.3.4 离子检测

参照 SL 86—1994《水中无机阴离子的测定(离子色谱法)》和 GB/T 9723—2007《化学试剂火焰原子吸收光谱法通则》,对溶液中的 Cl^- 、 F^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进行测定,评估 JZ 吸附剂吸附 MB 时离子的变化情况。

1.3.5 表征方法

依照前期工作的检测条件^[20],用扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、红外(FIRT)、 N_2 吸附-脱附(BET)和 Zeta 电位对 JZ 吸附剂、TR 吸附剂的结构进行表征。

2 结果与分析

2.1 响应面法 BBD 实验

2.1.1 BBD 设计因素及结果

根据单因素实验结果,筛选出影响 MB 去除率的 4 个因素,即:JZ 吸附剂投加量(A)、MB 初始质量浓度(B)、溶液 pH(C)和吸附时间(D),通过 Design-Experts 8.06 中 BBD 随机生成的实验设计对因素进行考察与条件优化,其 29 个实验组合及结果见表 2。

2.1.2 BBD 模型的建立与评估

由表 2 可见,JZ 吸附剂对 MB 去除率最高的为第 8 组,为 91.04%,最低为第 13 组,仅为 3.65%。以 A、B、C、D 因素为自变量(X),MB 去除率为因变量(Y),建立多元回归模型,如式(1)所示。同时依据模型方差检验结果,在保证 $\alpha=0.05$ 检验水准,该模型 F 值($P<0.000\ 1$)与模型失拟项 F 值($P>0.05$)的条件下对方程进行简化,增强适用性,如式(2)所示。

$$Y = 73.58 + 16.58A - 15.87B + 28.17C + 2.66D + 6.84AB + 2.05AC - 2.90AD - 6.83BC + 3.50BD + 4.99CD - 9.92A^2 - 1.48B^2 - 23.32C^2 - 3.67D^2 \quad (1)$$

$$Y = 73.58 + 16.58A - 15.87B + 28.17C + 2.66D - 9.92A^2 - 1.48B^2 - 23.04C^2 - 3.39D^2 \quad (2)$$

表 2 BBD 考察因素与结果

Table 2 Factors and results of Box-Behnken design

序号	变量编码水平				去除率/%
	A	B	C	D	
1	0	-1	0	-1	82.35
2	1	0	-1	0	28.31
3	0	1	0	-1	56.04
4	1	-1	0	0	89.71
5	0	0	1	1	84.04
6	1	1	0	0	58.24
7	-1	0	0	1	39.07
8	0	-1	1	0	91.04
9	1	0	0	1	80.00
10	-1	-1	0	0	79.41
11	0	0	0	0	76.28
12	0	0	-1	1	10.50
13	-1	0	-1	0	3.65
14	0	0	0	0	75.81
15	0	-1	0	1	82.35
16	1	0	0	-1	78.60
17	0	0	0	0	75.35
18	-1	1	0	0	20.60
19	0	1	0	1	70.05
20	-1	0	0	-1	26.05
21	0	-1	-1	0	29.17
22	1	0	1	0	89.67
23	0	0	-1	-1	18.72
24	-1	0	1	0	56.81
25	0	0	0	0	74.42
26	0	0	1	-1	72.30
27	0	1	1	0	46.61
28	0	1	-1	0	12.06
29	0	0	0	0	66.05

式中:Y——MB 去除率,%;

A——JZ 吸附剂投加量,g/L;

B——MB 初始质量浓度,mg/L;

C——溶液 pH;

D——吸附时间,min。

模型检验结果如表 3 所示。

表 3 中,该模型的 F 值为 18.29,在 $\alpha=0.05$ 检验水准上差异具有统计学意义($P<0.000\ 1$);模型失拟项 F 值为 5.71,在 $\alpha=0.05$ 检验水准上差异不具有统计学意义($P>0.05$);回归方程模型中 A、B、C、 A^2 、 C^2 在 $\alpha=0.05$ 检验水准上差异均具有统计学意义($P<0.000\ 1$),交互项 AB、AC、AD、BC、BD、CD 在 $\alpha=0.05$ 检验水准上差异都不具有统计学意义($P>0.05$);模型回归决定系数 $R^2=0.948\ 2$,调整后 $R^2_{\text{adj}}=0.896\ 3$,表明 89.63% 的实验目标响应值变化可用该模型进行解释。上述结果说明模型构建成功,模型与实际情况拟合较好,可用来分析 JZ 吸附剂去除溶液中 MB 时因素的影响作用^[20-21]。

表3 回归方差分析

Table 3 Analysis of variance of response surface quadratic model

来源	平方和	自由度	均方差	F	P
模型	20 341.61	1	1 452.97	18.29	<0.000 1
A	3 298.09	1	3 298.09	41.51	<0.000 1
B	3 021.97	1	3 021.97	38.04	<0.000 1
C	9 523.71	1	9 523.71	119.87	<0.000 1
D	85.07	1	85.07	1.07	0.318 3
AB	186.87	1	186.87	2.35	0.147 4
AC	16.81	1	16.81	0.21	0.652 6
AD	33.76	1	33.76	0.42	0.525 1
BC	186.60	1	186.6	2.35	0.147 7
BD	49.07	1	49.07	0.62	0.445 0
CD	99.60	1	99.60	1.25	0.281 7
A ²	637.74	1	637.74	8.03	0.013 3
B ²	14.15	1	14.15	0.18	0.679 4
C ²	3 527.67	1	3 527.67	44.40	<0.000 1
D ²	87.45	1	87.45	1.10	0.311 9
残差	1 112.27	14	79.45	—	—
失拟项	1 039.47	10	103.95	5.71	0.053 8
纯误差	72.80	4	18.20	—	—
总计	21 453.88	28	—	—	—

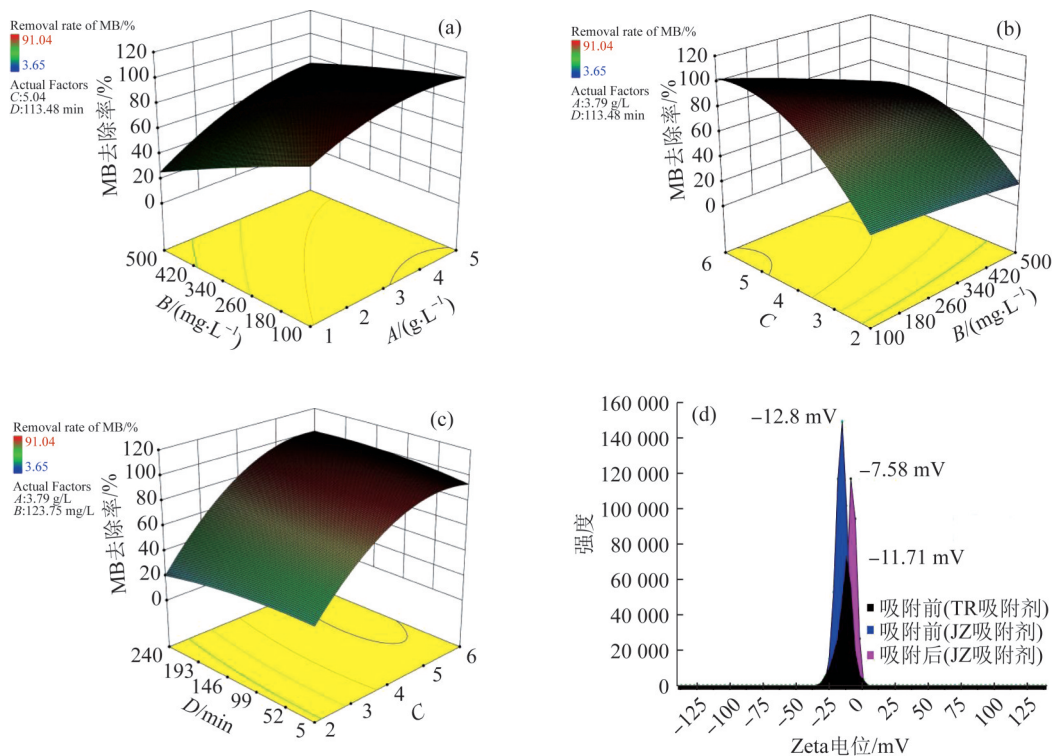
2.1.3 因素影响作用分析

响应面法是由多个考察因素构成的三维空间曲面,曲面的倾斜程度反映因素对目标值响应的影响作用。曲线倾斜角度越大,说明因素对目标观察值影响作用越强^[22]。考察因素对JZ吸附剂

去除MB时的影响作用,如图1(a)~(c)所示。

由图1(a)可见,溶液pH为5.04、吸附时间为113.48 min时,MB去除率随吸附剂投加量的增加而提高,说明吸附剂投加量增大可使其对MB的结合位点增加,有助于MB的有效去除。然而,当吸附剂投加量增至4 mg/L后,MB去除率上升速率变缓。原因是吸附剂过量会因电荷强度作用降低而发生聚集成团,吸附位点不增反降^[23],从而减弱对MB的去除作用。使用JZ吸附剂吸附溶液中的MB时,要综合考虑溶液体积与吸附剂投加量的最适比例。此外,MB去除率随MB初始质量浓度的增加而逐步降低。这是因为MB初始浓度持续增加,JZ吸附剂表面的吸附位点逐渐趋近饱和,无法继续吸附水溶液中的MB分子。JZ吸附剂的表面电荷由吸附前的-12.8 mV改变为吸附后的-7.58 mV〔见图1(d)〕,说明吸附MB后吸附剂的表面电荷减少,对MB的静电吸引作用减小,去除能力降低^[20,24]。

由图1(b)可见,当JZ吸附剂投加量为3.79 g/L、吸附时间为113.48 min时,JZ吸附剂对MB去除率也出现随MB初始质量浓度的增加而降低的类似情况。同样,JZ吸附剂对MB去除能力会随C因素



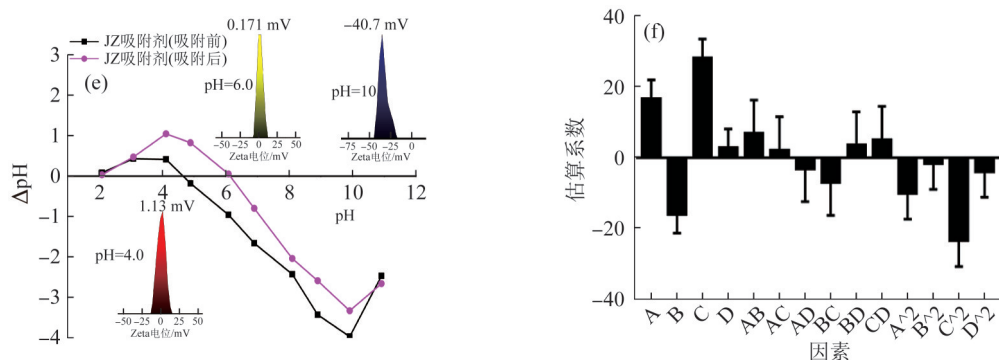


图1 AB(a)、BC(b)、CD(c)交互作用响应面曲线及Zeta电位(d)、pH_{pzc}(e)、方程系数(f)

Fig. 1 RSM 3D curve of interactions about AB(a), BC(b), CD(c), Zeta (d), pH_{pzc} curve and model coefficient estimate (f)

的减小而下降。MB是一种弱碱性染料, pH为5~11范围内, MB被认为是带正电的非质子化阳离子^[25]。MB溶液pH与JZ吸附剂pH_{pzc}关系如图1(e)所示。吸附MB后JZ吸附剂的pH_{pzc}为6.0, 当溶液pH < pH_{pzc}时, JZ吸附剂表面被质子化而带正电荷(1.13 mV), 在静电排斥作用下, 不利于MB的吸附; 反之, 当溶液pH > pH_{pzc}时, 吸附剂表面带负电荷(-40.7 mV), 可提升对MB的去除效能。O. KAZAK等^[26]、Y. LIU等^[27]、侯韦竹等^[28]也发现同样规律, 即吸附剂pH高于零点电荷时的吸附效果比低于零点电荷时的更好。

由图1(c)可知, 当JZ吸附剂投加量为3.79 g/L、MB初始质量浓度为123.75 mg/L时, MB去除率随溶液pH的增大而逐渐提高。而当反应时间延长, 吸附剂对MB的去除作用不明显, 提示JZ吸附剂对MB可

能为单层吸附。

结合方差检验结果和图1(f)可以得出: 在实验设计范围内, 去除MB的影响因素由大到小排序依次为: 溶液pH(C) > JZ吸附剂投加量(A) > 吸附时间(D) > MB初始质量浓度(B)。而AB、AC、AD、BC、BD、CD交互项对去除溶液中MB的影响作用较弱($\alpha=0.05, P>0.05$)。在使用JZ吸附剂处理溶液中的MB时, 应关注溶液的pH范围, 以获得较好的去除效果。

2.1.4 吸附条件优化与模型验证

用Design-Expert 8.0软件, 将MB初始质量浓度(因素B)作为考察重点进行优化。因素B设定低(100 mg/L)、中(300 mg/L)、高(500 mg/L)3个水平, 依据多元回归模型进行拟合, 分别得到3组优化组合, 通过实验验证, 结果如图2所示。

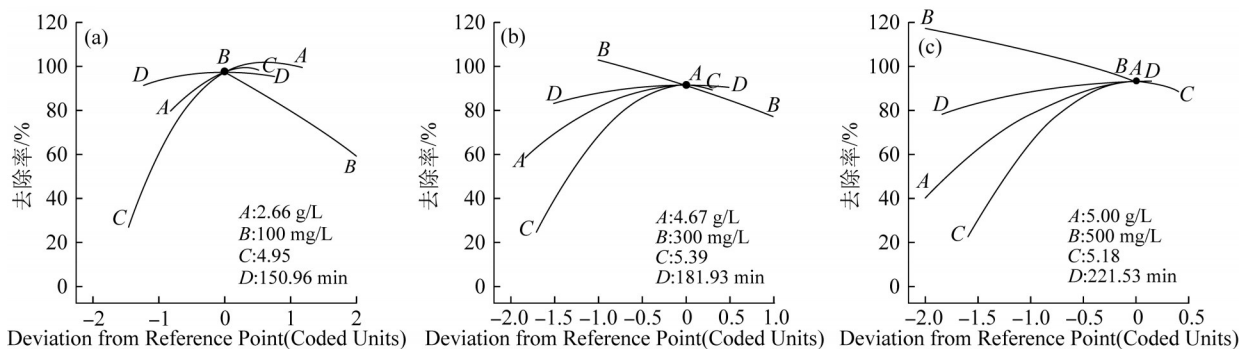


图2 不同MB初始质量浓度下的最佳条件组合及各因素对MB去除效果的影响

Fig. 2 The optimal combination of conditions under different initial MB mass concentrations and the effects of factors on MB removal

由图2中曲线的倾斜程度可知, 各因素对MB去除的影响由大到小依次为C > A > D > B。随着因素B

的增大, 其他因素也发生增大或延长的动态调整, 使MB去除率最高。通过3组平行实验对模型预测结

果进行验证, 吸附率分别为 94.84%、86.92%、80.54%, 与回归模型得到的预测值(91.65%、87.32%、78.50%)接近, 说明预测值与实验值拟合度较好^[20,29]。

2.2 吸附等温线与动力学方程

2.2.1 吸附等温线

用Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附方程对 JZ 吸附剂吸附溶液中 MB 的行为进行拟合, 如表 4 所示。

表 4 等温吸附方程拟合参数

Table 4 Fitting parameters of isothermal adsorption equation

项目	Langmuir				Freundlich			Temkin			
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_L	R^2_{adj}	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2_{adj}	$B/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$A/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2_{adj}
数值	115.72	0.017 5	0.054~0.363	0.995	39.969 1	6.67	0.981	14.888 6	1.883 7	0.558	0.985

表4 显示, Langmuir 等温吸附方程调整后的 R^2 ($R^2_{\text{adj}}=0.995$) 均大于 Freundlich ($R^2_{\text{adj}}=0.981$) 和 Temkin 方程 ($R^2_{\text{adj}}=0.985$), 且 Langmuir 方程拟合得到的 $q_{\max}$ (115.72 mg/g) 与实际最大吸附量 (110.58 mg/g) 近似, 表明 Langmuir 方程可更好地描述该吸附过程, 即 JZ 吸附剂对溶液中 MB 的吸附以均匀的单层吸附为主。Langmuir 方程的分离因子 R_L 为 0.054~

0.363, 处于 0~1, 说明吸附剂对 MB 属于有利吸附^[29]。Freundlich 方程的 n 为 6.67, 远大于 1, 也说明该吸附为优惠吸附^[29]。

2.2.2 吸附等温线

用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散方程评价 JZ 吸附剂对溶液中 MB 的吸附过程, 如表 5 所示。

表 5 动力学方程拟合参数

Table 5 Kinetic equation fitting parameters

质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$K_d/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
100	65.99	0.224 7	0.984	68.77	0.005 9	0.999	2.376 4	37.815	0.364
300	108.17	0.311 2	0.997	110.81	0.006 6	0.998	3.389 1	67.548	0.256
500	97.72	0.419 8	0.983	99.84	0.010 5	0.992	3.265 3	60.307	0.306
700	121.82	0.356 1	0.947	126.28	0.005 0	0.973	4.535 9	70.827	0.393
900	96.78	0.305 1	0.937	100.90	0.005 0	0.967	3.788 3	54.247	0.439

由表 5 可见, 不同 MB 质量浓度下, 准二级动力学要比准一级动力学和颗粒内扩散方程的拟合程度更好, 吸附过程更符合准二级动力学, 即 JZ 吸附剂对溶液中 MB 的吸附速率受化学吸附机理的控制^[30]。此外, 颗粒内扩散方程的 C 值越大, 表明吸附剂对 MB 的吸附不只受颗粒内扩散速率的单独控制^[30]。 K_d 均 $>2.376 4$, C 值 >37.815 , 说明 MB 的边界层效应较大, 更易渗透到通草残渣内部, 且膜扩散和颗粒内扩散共同控制其吸附过程。

考察了吸附前后 MB 溶液中离子的变化情况, 如图 3 所示。

由图 3 可见, 吸附前, MB 溶液含有一定数量的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 Na^+ 。投加吸附剂后, 溶液中的 Cl^- 与 SO_4^{2-} 浓度较吸附前略微增加, Cl^- 从 22.93 mg/L 升至 24.84 mg/L, SO_4^{2-} 从 197.71 mg/L 增至 201.16 mg/L, 吸附过程未造成额外的阴离子污染。但对比吸附前后

溶液中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 可发现 JZ 吸附剂会吸收 MB 溶液中的一部分 Na^+ , 同时会释放一定数量的 K^+ 和 Ca^{2+} 。表明 JZ 吸附剂吸附 MB 时存在离子交换行为, 与文献[20]类似。

2.3 吸附剂表征情况

对吸附 MB 前后的 JZ 吸附剂进行表征, 包括扫描电镜、能谱扫描、比表面积、孔容与孔径、红外光谱, 结果如图 4 所示。

由图 4(a、c) 可见, JZ 吸附剂表面平整, 未发现明显孔隙结构, 含有 C、O、Ca 等元素。吸附 MB 后, 吸附剂的表面结构形态与元素构成变化不大。由图 4(f) 可见, JZ 吸附剂与 TR 吸附剂所含基团相同, 峰形与波数变化不明显, 表明煎煮操作未对通草的主要基团造成改变, 其仍含有 $-\text{OH}$ ($3\ 378\ \text{cm}^{-1}$)、 $-\text{CH}_3$ ($2\ 903\ \text{cm}^{-1}$)、 $-\text{C}=\text{O}$ ($1\ 737\ \text{cm}^{-1}$)、 $-\text{CONH}_2$ ($1\ 637\ \text{cm}^{-1}$)、 $-\text{C}=\text{O}$ ($1\ 425\ \text{cm}^{-1}$)、 NH_2 与 CN

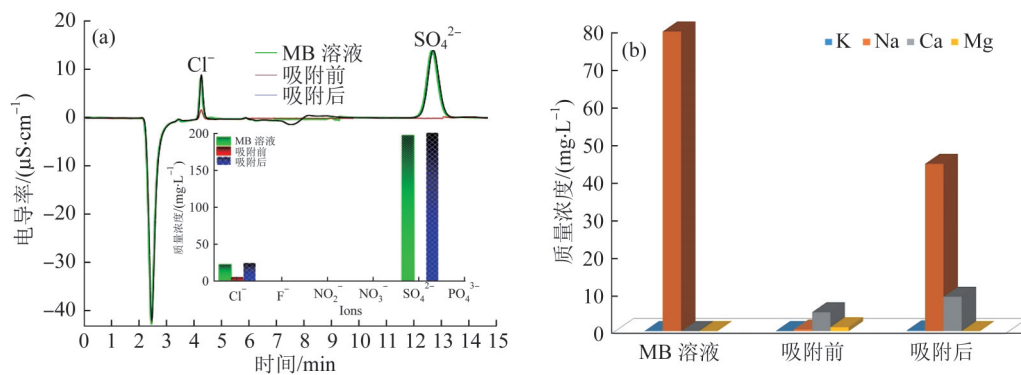
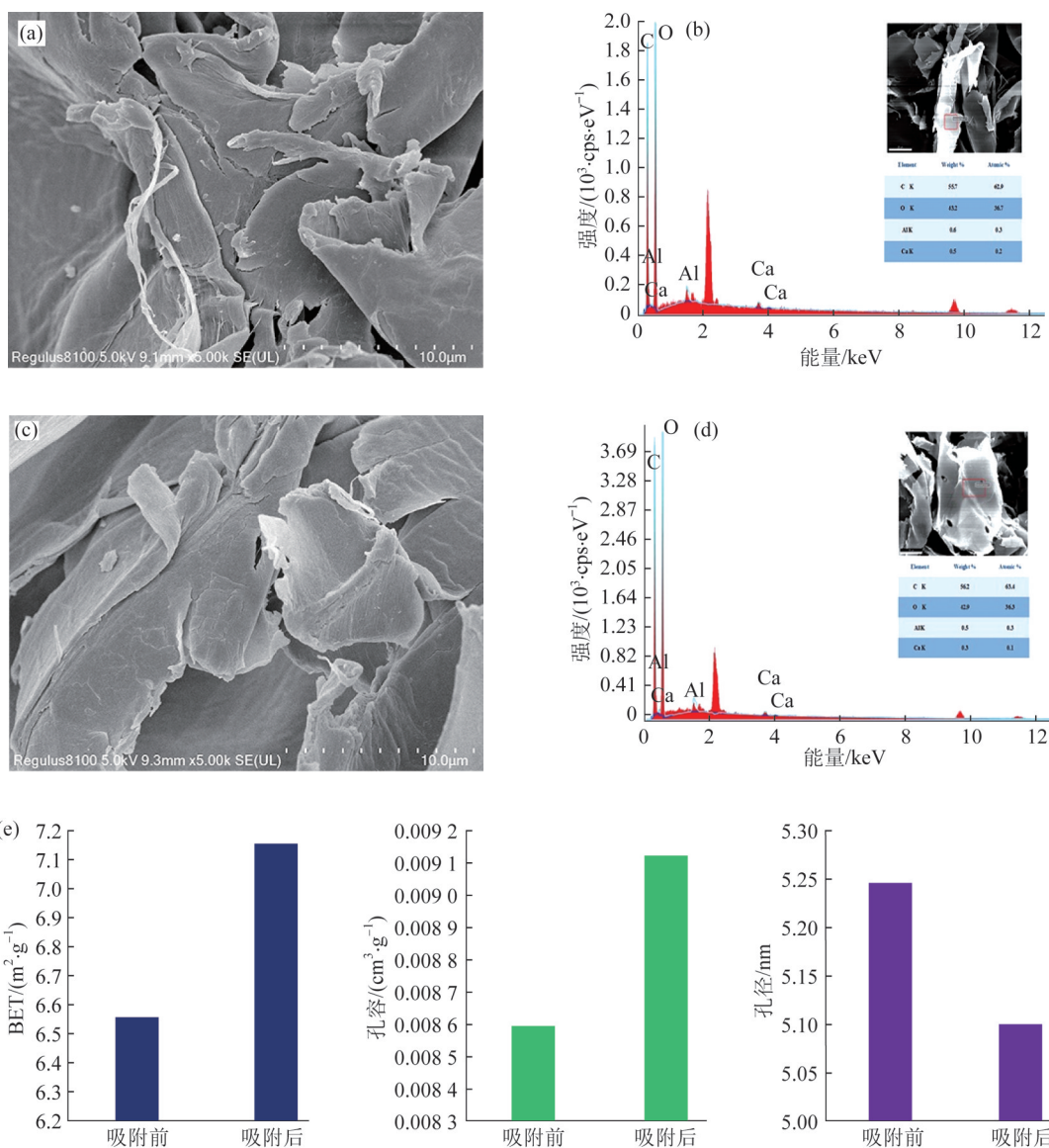


图3 溶液中阴离子(a)与阳离子(b)的变化情况

Fig. 3 The change of anion (a) and cation (b) in solution



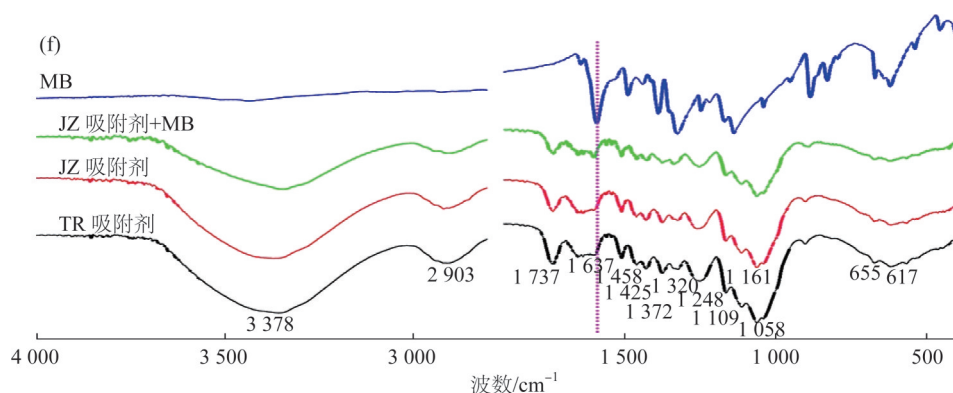


图4 扫描电镜(a,c)、能谱(b,d)、比表面积(e)、孔容(e)、孔径(e)与红外(f)表征

Fig. 4 Characterization of SEM (a,c), EDS (b,d), BET (e), pore volume (e), size of pore (e), and FTIR (f)

($1\,321\text{ cm}^{-1}$)、 —COOH ($1\,248\text{ cm}^{-1}$)、 —C—O—C— ($1\,161\sim 1\,058\text{ cm}^{-1}$)等基团。与吸附MB后的JZ吸附剂进行对比,其特征峰的波峰和强度变化依旧不明显,仅在 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 处出现与亚甲基蓝类似的峰,可能为 $\text{C}=\text{C}$ 基团。说明吸附MB时,吸附剂的基团不发挥主要作用。由图4(e)可见,吸附MB后,吸附剂的表面积和孔容增大,孔隙缩小,表明MB被吸附到吸附剂表面并可能出现堆积现象,再次证明JZ吸附剂对溶液中MB的吸附主要为单层吸附。

3 结论

(1) 通过响应曲面法的Box-Behnken Design设计,建立JZ吸附剂投加量(A)、MB初始质量浓度(B)、溶液pH(C)和吸附时间(D)4个因素的非线性回归模型,得出影响MB去除率的因素排序为 $C>A>B>D$ 。以MB初始质量浓度(100、300、500 mg/L)为重点考察因素,得到3组最优吸附条件,模型预测值与实际值吻合,模型可用。JZ吸附剂对溶液中MB的去除率分别达94.84% (100 mg/L)、86.92% (300 mg/L)、80.54% (500 mg/L)。

(2) Langmuir模型可更好地拟合等温吸附实验数据($R^2=0.997$),表明通草残渣对MB的吸附以均匀的单层吸附为主,最大吸附量为115.72 mg/g。准二级动力学能更好地解释JZ吸附剂对溶液中MB的吸附过程($R^2=0.999\,8$)。吸附过程存在离子交换行为,且吸附速率受膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

(3) JZ吸附剂经煎煮后仍具备生物吸附剂的特征,表面结构得以保持,微量元素丰富,基团种类多,带有大量负电荷。吸附MB后,JZ吸附剂电位改变,

溶液中出现一定数量的 K^+ 和 Ca^{2+} , Cl^- 与 SO_4^{2-} 浓度变化不明显。JZ吸附剂对MB以静电吸附作用为主,伴有 K^+ 和 Ca^{2+} 的离子交换现象。

参考文献

- [1] SHINDHAL T, RAKHOLIYA P, VARJANI S, et al. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater[J]. Bioengineered, 2021, 12(1): 70-87.
- [2] 孙兰梅, 孙宇明, 李明阳, 等. 各种吸附材料对亚甲基蓝废水处理的研究[J]. 山东化工, 2018, 47(14): 197-198.
SUN Lanmei, SUN Yuming, LI Mingyang, et al. Study on treatment of methylene blue wastewater by various adsorbent materials [J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(14): 197-198.
- [3] 杨倩. 生物吸附法处理水体中重金属离子的研究进展[J]. 云南化工, 2018, 45(7): 76-78.
YANG Qian. Advances in biological adsorption treatment of heavy metal ions in water[J]. Yunnan Chemical Technology, 2018, 45(7): 76-78.
- [4] 葛晓利, 钟永科. 大黄药渣制备超级活性炭[J]. 炭素技术, 2014, 33(2): 35-38.
GE Xiaoli, ZHONG Yongke. Preparation of super activated carbon from rhubarb residue[J]. Carbon Techniques, 2014, 33(2): 35-38.
- [5] 中国食品药品网: 我国中药材产业发展现状[EB/OL]. (2021-09-13) [2022-04-15]. <http://www.cnpharm.com/c/2021-09-13/802915.shtml>.
China food and drug network: China's Chinese herbal medicine industry development status[EB/OL]. (2021-09-13) [2022-04-15] <http://www.cnpharm.com/c/2021-09-13/802915.shtml>.
- [6] 黄卉, 麻馨尹, 石静蕾, 等. 中药渣有机肥对土壤生态及药用植物生长发育的影响[J]. 中药材, 2020, 43(5): 1266-1270.
HUANG Hui, MA Xinyi, SHI Jinglei, et al. Effect of organic fertilizer of Chinese medicine residue on soil ecology and growth and development of medicinal plants[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2020, 43(5): 1266-1270.
- [7] 马春芳. 化学改性甘草废渣吸附剂的制备及其对重金属离子和

- 染料分子吸附性能的研究[D]. 银川:宁夏医科大学, 2015.
- MA Chunfang. Preparation of chemically modified licorice waste adsorbent and its adsorption performance on heavy metal ions and dye molecules[D]. Yinchuan: Ningxia Medical University, 2015.
- [8] SUN Qianzhe, SARATALE R G, SARATALE G D, et al. Pristine and modified radix *Angelicae dahuricae* (Baizhi) residue for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: A comparative study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 265: 36-45.
- [9] YAN T, LE L, HUI Z, et al. Adsorption and recovery of U(VI) from actual acid radioactive wastewater with low uranium concentration using thioacetamide modified activated carbon from liquorice residue[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 317(2): 811-824.
- [10] TAO F, WANG Y, ZHAO Z, et al. Effective removal of Cr(VI) in aqueous solutions using *Caulis Ionicerae* residue fermented by *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 2021, 51(9): 842-851.
- [11] LI Zhen, HAN Qiang, ZONG Zhifan, et al. Exploring on the optimal preparation conditions of activated carbon produced from solid waste produced from sugar industry and Chinese medicine factory[J]. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2020, 2: 65-77.
- [12] 李雨轩, 朱鹤云, 金春梅, 等. 通草的化学成分及药理作用的研究进展[J]. *吉林医药学院学报*, 2021, 42(4): 293-295.
- LI Yuxuan, ZHU Heyun, JIN Chunmei, et al. Progress of research on the chemical composition and pharmacological effects of Tongcao[J]. *Journal of Jilin Medical University*, 2021, 42(4): 293-295.
- [13] LANGMUIR. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [14] DANG V B, DOAN H D, DANG V T, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 211-219.
- [15] FREUNDLICH H M. Over the adsorption in solution[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1906, 57: 385-471.
- [16] TEMKIN M, PYZHEV V. Recent modifications to Langmuir isotherms[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1940, 12: 217-222.
- [17] LANGERGRÉN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance[J]. *Kung Sven Vetén Hand*, 1898, 24(4): 1-39.
- [18] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [19] WEBER W J, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Asce Sanitary Engineering Division Journal*, 1963, 1(2): 1-20.
- [20] HE P, LIU J, REN ZR, et al. Optimization and mechanisms of methylene blue removal by foxtail millet shell from aqueous water and reuse in biosorption of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) for secondary times[J]. *Journal of Phytoremediation*, 2022, 24(4): 350-363.
- [21] BATISTA JÚNIOR R, SILVÉRIO B C, SOARES R R, et al. Response surface methodology applied to spent coffee residue pyrolysis: effect of temperature and heating rate on product yield and product characterization[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021: 1-14.
- [22] 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.
- [23] 田铖. 基于响应面法结构优化设计研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016.
- TIAN Yue. Research on structural optimization design based on response surface method[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.
- [24] DU Z, ZHANG Y, LI Z, et al. Facile one-pot fabrication of nano-Fe₃O₄/carboxyl-functionalized baker's yeast composites and their application in methylene blue dye adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 312-320.
- [25] MALASH G F, EL-KHAIARY M I. Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 348(2): 537-545.
- [26] KAZAK O, EKER Y R, AKIN I, et al. A novel red mud/sucrose based carbon composite: preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2639-2647.
- [27] LIU Y, ZHAO X, LI J, et al. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 46(1/2/3): 115-123.
- [28] 侯韦竹, 丁晶, 赵庆良, 等. 响应面法优化电氧化-絮凝耦合工艺深度处理垃圾渗滤液[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 948-955.
- HOU Weizhu, DING Jing, ZHAO Qingliang, et al. Optimization of electro-oxidation and electro-coagulation combination process for landfill leachate advanced treatment by response surface methodology[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(3): 948-955.
- [29] WANG Jianlong, GUO Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127279-127279.
- [30] LIMA E C, SHER F, GULERIA A, et al. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 104813.
- [作者简介] 高雅(1996—), 硕士研究生. E-mail: 602664718@qq.com. 通讯作者: 刘新, 教授级实验师, 硕士生导师. E-mail: liuxin834@163.com.
- [收稿日期] 2023-03-13(修改稿)