

小球藻吸附重金属离子的试验研究^{*}

吴海锁¹ 张洪玲² 张爱茜^{1*} 王连生¹ 王连军¹

(1 南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京, 210093;

2 南京理工大学化工学院, 南京, 210094)

摘 要 分析了影响小球藻吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 三种重金属离子的主要因素, 并对不同金属离子之间的吸附抑制开展了初步试验研究. 结果显示, 小球藻吸附重金属离子的速度快, 吸附容量大, 适宜的 pH 值在 3.0—5.0 之间, 其吸附等温线与 Freundlich 方程拟合良好. 另外, 小球藻对 Cd^{2+} 的吸附性能明显高于其它离子. 由于电子云分布和轨道杂化等结构因素, 三种金属离子在小球藻上的吸附选择顺序为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

关键词 小球藻, 生物吸附, 重金属.

近十年来, 生物(细菌、真菌、藻类等)吸附剂用于含重金属废水的处理已成为环境工程领域的一大研究热点. 生物吸附法的原料来源丰富, 品种多, 成本低, 不仅吸附设备简单、易操作, 而且具有速度快、吸附量大等特点, 尤其在处理低于 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的重金属水溶液时特别有效.

本文从应用研究的角度出发, 采用小球藻作为生物吸附剂, 分别研究了其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附, 并对影响生物吸附的主要因素进行了探讨, 以期得到对实践具有指导意义的数据.

1 实验部分

1.1 实验材料

蛋白核小球藻购自江苏省农业科学研究院. 蛋白核小球藻经离心收集、喷雾干燥, 80 目过筛, 呈深绿色微细粉末.

将 1g (分析纯) 金属粉末溶于少量 1+1 的 HNO_3 中, 待完全溶解后用蒸馏水稀释至 $1\text{L}^{[1]}$. 将该溶液再次稀释以配制不同浓度的金属离子溶液. 其它试剂的纯度皆为分析纯以上.

1.2 吸附实验

所有重金属溶液的浓度均在 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ — $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 测量 pH 值并将其调到所需范围. 分别称取一定量(干重)的小球藻置于 50ml 三角烧瓶中, 然后加入一定浓度和体积的重金属溶液, 在室温下以 $200\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡一定时间. 再以 $4000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5min,

2003 年 5 月 21 日收稿.

* 江苏省自然科学基金 (BK2001084) 资助项目. ** 通讯联系人.

上清液经 0.45 μ m 滤膜过滤, 取滤液分析重金属离子浓度, 以原子吸收分光光度法测定 (3510 原子吸收分光光度计, 安捷伦).

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对小球藻吸附 Cu²⁺ 的影响

吸附液 pH 值是影响吸附的一个重要因素. 众多研究表明: 只有在适宜的 pH 范围内, 吸附才是行之有效的^[2]. 在吸附过程中, 若溶液 pH 值控制过低, 则溶液中大量存在的 H⁺ 与金属离子竞争细胞壁上有限的结合位置, 使得吸附量减少; 若溶液 pH 值控制过高, 达到重金属离子的 K_{sp} 值后, 也使得金属离子在细胞壁上的吸附量减少, 难以达到吸附去除的目的.

对每一个吸附体系都有一个最适宜的 pH 值. 如图 1 所示, 在初始浓度、小球藻投加量、温度等其它条件相同的情况下, 溶液 pH 值对小球藻吸附 Cu²⁺ 有较大的影响. 由于 pH>5.0, 金属离子有部分与 OH⁻ 形成难溶盐而沉淀, 因此, 碱性环境下金属离子的去除率基本保持在同等水平.

本实验重点研究生物体对金属离子的吸附作用, 所以小球藻吸附实验的最佳 pH 值选在 3.0—5.0 之间. 在此范围内 pH 值的变化对吸附作用的影响很小, 可以忽略不计. 工业废水一般 pH 值较低, 呈弱酸性, 有利于小球藻对金属离子的吸附. 为了后续实验的结果具有可比性, 将溶液 pH 值全部控制在 4.0 左右. 相关实验证明, 此 pH 值也是吸附其它重金属离子的最佳 pH 值^[3].

2.2 小球藻投加量的选择

实验结果 (图 2) 显示, 随着生物投加量的增加, Cu²⁺ 的去除率提高, 但是单位质量生物体的吸附量却下降. 当生物投加量达到一定量以后, 再继续增加生物量对吸附去除率没有明显作用. 去除率与吸附量的曲线交点在 0.3g 附近, 经过综合考虑, 我们确定最终投加量为 0.25g·25ml⁻¹. 在此投加量下, 可以保证小球藻具有较高的对重金属离子的吸附量和去除率.

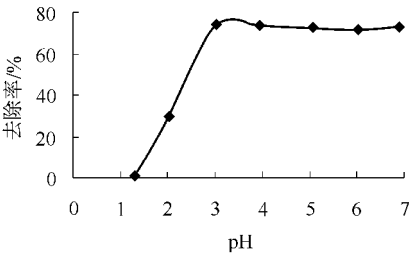


图 1 pH 值对小球藻吸附 Cu 的影响

Fig. 1 Effect of pH on biosorption

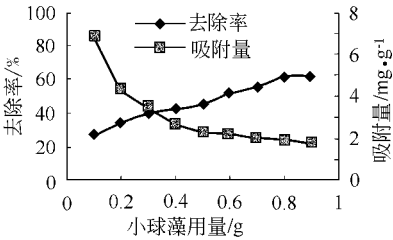


图 2 小球藻投加量对吸附的影响

Fig. 2 Effect of biomass concentration on biosorption

2.3 吸附时间对小球藻吸附重金属离子的影响

吸附时间是影响重金属吸附的另一个因素. 从图 3 可以直观地看出, 小球藻的吸附

量随时间的增加而增加,但并不呈线性关系.对于 Cu^{2+} 的吸附,在 5min 内每克小球藻大约吸附了 2.448mg,4h 吸附量达到 3.188mg,为 48h 吸附量 (3.347mg) 的 95%.对于 Cd^{2+} 的吸附,5min 的吸附量达到 48h 吸附量的 81%,而小球藻对 Zn^{2+} 的吸附在 5min 时就达到 48h 吸附量的 98%.这表明小球藻吸附重金属离子的过程为快速表面吸附过程,2h 内吸附即达平衡,这与 Brady 和 Tobin^[4] 在非活性根霉吸附 Cd^{2+} 的实验中,发现吸附量在前 5min 内就达到了饱和值的 95%,3h 后就达到吸附平衡的结果一致.

小球藻吸附 Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 为非均相的固液反应,反应主要在固液界面 (包括内表面) 进行,且在反应过程中参与吸附重金属的小球藻数量不变,故吸附的反应速率主要受参与反应的金属离子初始浓度控制.假设吸附反应速率应符合一级反应动力学方程,以小球藻吸附 Cu^{2+} 为例,依据一级反应模型计算得到的吸附反应速率常数 K 值为 0.0018min^{-1} ,且 R^2 为 0.9682,说明一级反应模型可以很好地模拟试验数据,见图 4.

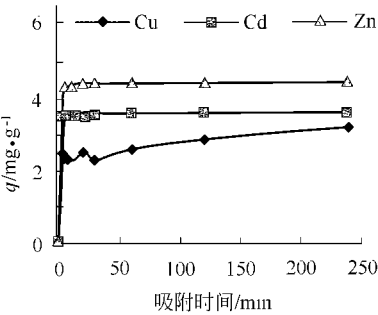


图 3 时间对小球藻吸附金属离子的影响

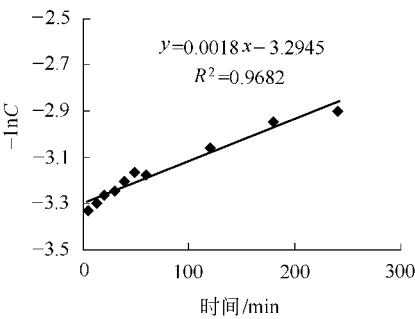


图 4 $-\ln C$ 与 t 的相关关系

Fig. 3 Effect of equilibrium time on biosorption

Fig. 4 Relationship between $\ln C$ and t

2.4 吸附等温线

分别用不同浓度的单一重金属溶液,在 $\text{pH}=4.0$,小球藻投加量为 $0.25\text{g}\cdot25\text{ml}^{-1}$,常温下吸附 2h,得到其对三种重金属离子的吸附等温曲线 (图 5).本实验中金属离子的浓度在 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ — $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 范围内,用 Freundlich 模型拟合等温线 (图 6),相关系数 R^2 均大于 0.99, R^2 反映了实验数据和方程的吻合性,由于它们都接近于 1.00,因而我们用 Freundlich 方程拟合小球藻的吸附等温曲线是非常成功的.

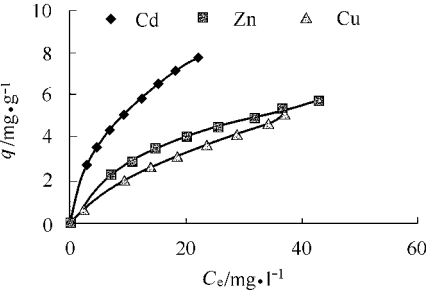


图 5 小球藻的吸附等温曲线

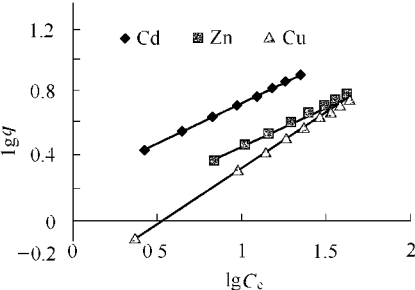


图 6 Freundlich 拟合小球藻的吸附等温线

Fig. 5 Sorption isotherm of *chlorella*

Fig. 6 Relationship between $\lg q$ and $\lg C_e$

对于上面的三个 Freundlich 方程, 分别求出其 K_f (Cu^{2+} 0.43, Cd^{2+} 1.646, Zn^{2+} 0.922) 和 b (Cu^{2+} 0.6792, Cd^{2+} 0.5018, Zn^{2+} 0.4583). 一般 K_f 解释为反映吸附能力大小的指数, K_f 愈大吸附能力愈强, 因而小球藻对金属离子的吸附能力理论上应为: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

2.5 小球藻的吸附选择性实验

取一定量的小球藻置于三角瓶中, 分别单独和同时加入 Cu, Zn 和 Cd 三种金属离子溶液, 进行吸附实验, 实验结果列于图 7. 当单独吸附时, 小球藻对三种金属离子的吸附量按大小排序为 $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. 这与前面的理论吸附顺序一致. 从图 7 还可以看出, 在相同条件下它们的吸附量比较接近. 可能的原因为: Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 这三种金属都是二价金属, 又同属于过渡区, 所以它们对官能团的选择性相似.

在联合吸附时, 小球藻对 Cu^{2+} 的吸附能力最强, 其次是 Cd^{2+} , 而对 Zn^{2+} 的吸附能力最弱, 选择排序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. 与前面的理论吸附顺序相悖, 这恰恰说明了在多种金属离子共存时, 小球藻的吸附具有一定的选择性.

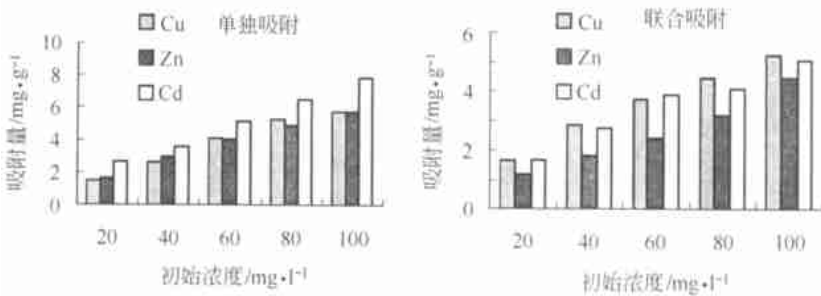


图 7 小球藻对金属离子的单独吸附和联合吸附

Fig. 7 Biosorption of single metal and heavy metal mixture

生物吸附剂对重金属具有一定的选择性, 这与吸附剂构造、功能团及重金属离子在水溶液中的状态、大小、键能等因素有关. 这就要求我们必须同时考虑电子构型和价电子的影响, Cu^{2+} 半径比 Cd^{2+} 半径小, 由于电子云分布不同和轨道杂化的原因, 使得其络和物的稳定性比 Cd^{2+} 要强. 从图 7 可以发现, 其它共存金属离子存在时, 小球藻对金属离子的吸附量会低于其对单独存在时的吸附量, 也就是说不同金属离子之间会有一定的抑制作用. 但在试验条件下并未发现不同金属离子彼此之间有明显的促进作用.

3 小结

(1) 小球藻对于低浓度 ($10\text{--}100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 的 Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 具有很强的吸附能力, 对单个金属离子的吸附能力为 $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

(2) 在实验条件下, 影响小球藻吸附 Zn^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 三种重金属离子的因素中, 体系 pH 值和吸附时间等的影响较为重要. 小球藻对金属的吸附是一个快速的过程, Freundlich 方程成功地描述了小球藻吸附重金属离子的反应. 提高体系中小球藻的浓度,

对金属的吸附率提高, 但单位质量小球藻的吸附量却下降.

(3) 在多种金属离子共存时, 小球藻对金属的吸附具有一定的选择性, 其对 Cu^{2+} 的吸附能力最强, 其次是 Cd^{2+} , 而对 Zn^{2+} 的吸附能力最弱, 选择性排序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 不同金属离子间有一定的抑制作用.

参 考 文 献

- [1] 国家环保局, 《水和废水监测分析方法》编委会, 水和废水监测分析方法, 第三版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- [2] Mahan C A, Holcome J A, *Anal. Chem.*, 1992, **64** (17) :1993—1939
- [3] 吴海锁, 张鸿, 张爱茜等, 活性污泥对重金属离子混合物生物吸附. 环境化学, 2002, **21** (6) :528—532
- [4] 屠娟, 张利, 赵力等, 非活性黑根霉对废水中重金属离子的吸附. 环境化学, 1995, **16** (1) :12—16

BIOSORPTION OF HEAVY METALS BY *CHLORELLA*

WU Hai-suo¹ ZHANG Hong-ling² ZHANG Ai-qian¹
WANG Lian-sheng¹ WANG Lian-jun¹

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093;

2 School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

ABSTRACT

Biosorption of copper, cadmium and zinc was carried out using *chlorella*, and the effects of parameters such as pH and biomass concentration on the sorption were analyzed. The adsorption of heavy metals on chlorella was a fast process with a high adsorption capacity, while the adequate pH range was between 3 and 5. Besides, the sorption process were in accordance with Freundlich isotherm. Moreover, the sorption capacity of the *chlorella* for Cd^{2+} was much higher than other two ions, and the selecting sequence was $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Keywords: *chlorella*, biosorption, heavy metals.