

· 研究简报 ·

粘土存在下固定化海藻对金属离子 吸附应用的研究

蔡真珍, 王 宪*, 郑盛华, 邱海源, 陈丽丹, 黄智伟, 钱爱红

(厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了在粘土存在下固定化海藻粉吸附含铅溶液的过程. 结果表明: 粘土与海藻混合后, 对重金属的吸附量随海藻的含量的增加而增加. 在 pH=5 时, 最佳的比例为粘土比海藻为 1:4. 现场重金属废水处理(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+}) 的平均吸附率大于 70%.

关键词: 粘土; 海藻; 金属离子; 吸附

中图分类号: X 505

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2006)03-0439-03

固定化海藻粉生物吸附技术是环境领域近年来迅速发展起来的处理工业金属离子污染废水的新技术, 有很好的发展前景. 藻类对环境中重金属有强的吸附和富集作用, 并且可在较短时间内达到吸附平衡^[1~4]. 近些年来, 用膨润土、累托石及其它们改性后的产物用来处理工业废水^[5]. 以膨润土或改性膨润土处理含铬废水早有报道. 尽管粘土对重金属的吸附效果远小于海藻粉^[6~8], 对重金属的吸附主要还是以海藻为主, 但粘土对重金属离子也具有一定的吸附能力, 且海藻粉的价格远高于粘土, 因此在实际操作中, 往往按一定比例的粘土与海藻粉混合, 即可节约成本, 又利于对重金属的吸附效果^[9~11]. 所以, 如何从实际出发, 寻找一种最佳粘土和海藻粉的混合比例来处理金属离子废水, 具有特别重要的意义.

本研究以固定化海带藻粉为生物吸附剂, 以含铅金属溶液为吸附对象, 探讨不同粘土与海藻粉比例下, 固定化海藻粉生物吸附剂处理含重金属溶液的效率, 以便使固定化细胞能够应用于实际的废水处理过程.

1 实验材料与方法

1.1 试剂及仪器

(1) 主要仪器设备

原子发射光谱仪(E 984 型, 英国 Hilger 公司); 80 2 型离心机(上海手术器械厂); HY-4 型振荡器(常

州国华电器公司)等.

(2) 试剂

硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、氯化钙(CaCl_2)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、甲醛(HCHO)、甲酸(HCOOH)等, 均为分析纯试剂.

1.2 吸附材料

海带藻粉购自青岛市明月海藻公司, 呈微细粉末状. 马尾藻取自厦门海区. 藻粉用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 浸泡 12 h, 再用去离子水冲洗数遍, 在烘箱中 80°C 下烘干, 研磨, 筛分至各所需粒径, 存于干燥器中备用. 粘土购自福建省龙岩市膨润土厂.

1.3 海藻的交联

用 500 mL 甲醛和 1 000 mL 甲酸处理 25 g 藻粉, 在振荡器上振荡 6 h, 然后进行过滤, 再依次用去离子水、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 、去离子水冲洗, 在 80°C 下干燥 10 h, 最后在 110°C 下干燥 2 h 后备用.

1.4 粘土的预处理

将粘土放入 1 mol/L 盐酸中与之反应 30 min, 反应温度维持在 80°C , 处理后的粘土用大量的蒸馏水洗涤, 并适当用 Na_2CO_3 将溶液调到中性, 过滤脱水后的滤饼在 120°C 条件下干燥以脱除水分. 烘干后的粘土研磨成小于 150 目的细粉备用.

2 结果和讨论

2.1 海藻粉与粘土混合对重金属的吸附研究

分别取马尾藻和海带按 1:8、1:4、1:2、1:1、2:1、4:1, 与粘土混合, 控制海藻粉与粘土总重量为 0.5 g. 加入到 0.2 mmol 的预先调至最佳 pH=5 的各重金属溶液中. 震荡混合 4h, 提取上清液, 放入离心

收稿日期: 2005-03-14

基金项目: 厦门市高新技术专项基金

作者简介: 蔡真珍(1983-), 女, 硕士研究生.

*通讯作者: wangxian@jingxian.xmu.edu.cn

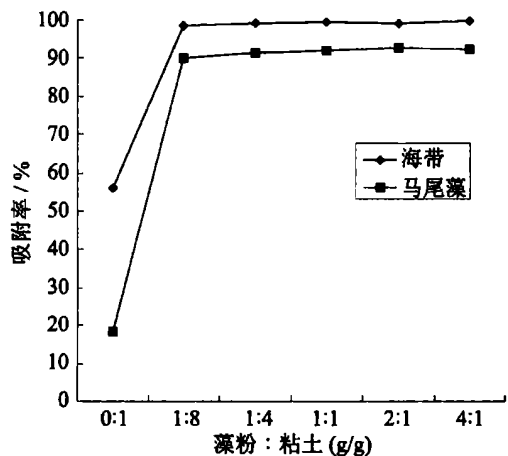


图1 海藻粉与粘土不同混合比例的吸附效果

Fig.1 The adsorption efficiency of mixture of algae and clay with different ratio

表1 海藻粉与粘土混合吸附研究(Pb²⁺)

Tab.1 Experiments of different rates between algae and clay

藻粉 : 粘土 (g/g)	海带 Pb ²⁺ 的吸附率 /%	马尾藻 Pb ²⁺ 的吸附率 /%
0 : 1	56.29	18.3
1 : 8	98.66	90.00
1 : 4	99.17	91.60
1 : 2	99.40	92.26
1 : 1	99.54	92.80
2 : 1	99.48	92.80
4 : 1	99.95	92.62

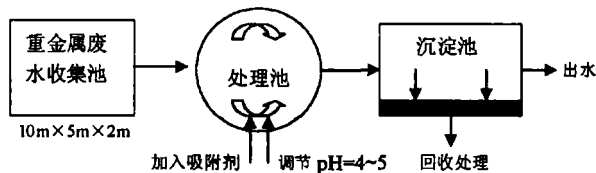


图2 现场重金属废水处理实验示意图

Fig.2 The sketch map of in situ handling of the waste water containing heavy metal ions

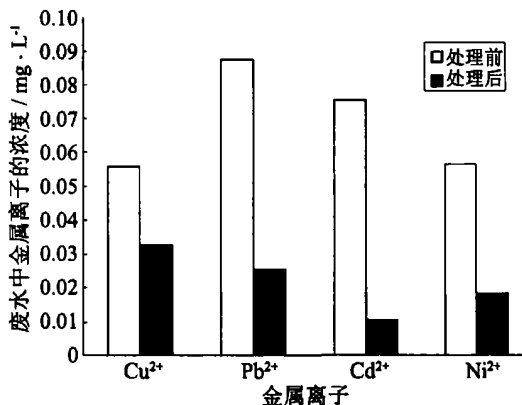


图3 处理前后重金属离子浓度

Fig.3 The concentration of heavy metals fore and aft handling in situ experiments

表2 现场重金属废水处理实验结果

Tab.2 The concentration of heavy metals fore and aft handling and adsorption rate in situ experiments

	浓度/mg · L ⁻¹			
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺
处理前	0.0558	0.0876	0.0756	0.0563
处理后	0.0324	0.0254	0.0105	0.0182
吸附率 (%)	41.9	71.0	86.1	67.7

管,以 4 000 r/min 的转速离心 8 min,用 ICP 测定上清液重金属的剩余浓度.

由于粘土对于重金属的吸附效果远小于海藻^[8,11].所以,对于重金属的吸附主要还是以海藻为主.从实验所得的结果来看(表1,图1),吸附效率随着海带藻粉含量的增加而增大.对于 Pb²⁺ 来说,当粘土与藻粉的比例为 1 : 4 时吸附的效果最好,吸附效率达到 99.95%;对于马尾藻来说,粘土与藻粉的比例为 1 : 4 时的效果最好,吸附效率达到 92.62%.

由实验的结果同时可以看出,粘土与海藻混合后,对重金属的吸附量随海藻的含量的增加而增加.在 pH = 5 时,最佳的比例为粘土比海藻为 1 : 4.

2.2 现场重金属废水处理实验

(1) 实验装置

现场重金属废水处理实验的示意图见图2.实验中应根据重金属废水中离子的浓度加入足够的藻粉吸附剂,并根据废水的酸性调节 pH,控制流速,使废水中重金属离子能充分被吸附.

(2) 实验结果

由表2及图3可见,在现场重金属废水处理实验中,4种重金属离子的吸附率尽管有所差异,但平均吸附率大于70%.也就是说废水中重金属离子平均可减少为2/3左右.4种重金属离子的吸附率的差异可能与特定条件下4种重金属离子存在形式、优先吸附等因素有关.

3 小结

(1) 粘土与海藻混合后,对重金属的吸附量随海藻的含量的增加而增加.在 pH = 5 时,最佳的比例为粘土比海藻为 1 : 4.

(2) 现场重金属废水处理(Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、

Ni^{2+}) 的平均吸附率大于 70%。

参考文献:

- [1] Qiming Y U, Jose T. Matheickal, Pinghe Y. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass [J]. Wat. Res. , 1999, 33(6) : 1534 - 1537.
- [2] 尹平河, 赵玲. 海藻生物吸附废水中铅、铜和镉的研究 [J]. 海洋环境科学, 2000, 19(3) : 11 - 15.
- [3] Auderson D M. Turning back the harmful red tide[J]. Nature, 1999, 388: 513 - 514.
- [4] 尹平河, 赵玲, 李坤平, 等. 缓释铜离子法去除海洋原甲藻赤潮生物的研究[J]. 环境科学, 2000, 21(5) : 12 - 16.
- [5] 孙家寿, 刘羽. 交联粘土矿物吸附特性研究(VII) 铝锆交联膨润土对废水中铬的吸附[J]. 武汉化工学院学报, 2000, 22(2) : 33 - 35.
- [6] Deming Dong, Yu Li, Xiuyi Hua. Investigation of Fe, Mn oxides and organic material in surface coatings and Pb, Cd adsorption to surface coatings developed in different natural waters[J]. Microchemical Journal, 2001, 70(1) : 25 - 33
- [7] Wilson A R, Lion L M, Nelson Y M, et al. The effects pH and surface composition on Pb adsorption to natural freshwater biofilms[J]. Environ. Sci. Technol., 2001 (35) : 3182 - 3189.
- [8] 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 等. 重金属的生物吸附研究进展[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(3) : 30 - 32.
- [9] Gupta V K, Shrivastava A K, Neeraj J. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species[J]. Wat. Res. , 2001, 35(17) : 4079 - 4085.
- [10] Yin P H, Yu Q m, Jin B, et al. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass of cultured from starch waste water[J]. Water Research, 1999, 25(8) : 1960 - 1963.
- [11] Chen Lidan, Wang Xian, Xu Lurong, et al. Thermodynamic analysis of heavy metals biosorption by two macroalgae[J]. Marine Science Bulletin, 2004, 6(1) : 47 - 52.

Study on the Adsorption of Metal Ions by Immobilized Marine Algae with the Existence of Clay

CAI Zhen zhen, WANG Xian^{*}, ZHENG Sheng hua,

QIU Hai yuan, CHEN Li dan, HUANG Zhi wei, QIAN Ai hong

(College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The process of adsorption of metal ions by immobilized marine algae with the existence of clay was investigated. It can be noted from the results that, after mixing with clay, the adsorption rate increases rapidly with increasing amount of the marine algae. When pH=5 the best ratio of quantity between the clay and the marine algae is 1 : 4 for Pb^{2+} . The result of *in situ* handling of the waste water containing heavy metals shows that the average adsorption rates of heavy metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Ni^{2+} are all over 70%.

Key words: clay; marine algae; metal ions; adsorption