

文章编号: 1000-5013(2008)01-0022-04

褐藻对电镀废水中 Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 生物吸附-解吸作用

王 宪, 何 园, 郑盛华

(厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究电镀废水中金属离子 Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 在褐藻(*Laminaria japonica*) 上的生物吸附-解吸动力学. 研究表明, Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 在藻粉上的生物吸附可以分为2个阶段. 第1阶段为物理吸附, 在10 min内快速达到平衡, 其吸附过程可很好地用准二级动力学方程来描述. 准二级速率常数(k_2)分别为0.110 6, 0.381 8, 0.458 9, 2.691 2 $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$, 平衡时吸附量(q_e)分别为2.52, 0.54, 2.46, 8.62 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 在藻粉上的生物解吸过程与吸附的过程相似, 也可以很好地用准二级动力学方程来描述, 其动力学参数(k_2)分别为10.650 8, 4.926 4, 0.655 6, 0.031 2 $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$, 吸附量(q_e)分别为0.20, 0.07, 0.84, 29.41 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. *Laminaria japonica* 可用于处理电镀废水和废水中重金属的回收.

关键词: 褐藻; 生物吸附-解吸; 动力学; 电镀废水; Au^{2+} ; Ag^+ ; Cu^{2+} ; Ni^{2+}

中图分类号: X 781.1; S 968.42; O 647.31

文献标识码: A

在电镀对环境造成污染而引起各级政府高度重视的同时, 学者们也发现, 电镀废水不再是过去一钱不值的污水, 而是一种可再生利用的资源. 国内外对高浓度电镀废水处理方法研究甚多, 工艺各异, 主要有沉淀法、离子树脂交换法、电解法、活性炭吸附法、反渗透法、电渗析法等^[1-5]. 近20年来, 国内外学者的研究发现, 利用生物吸附剂处理重金属废水具有吸附剂来源广泛、效率高、选择性强、吸附容量大、不会造成二次污染, 并能有效地处理含低浓度重金属离子废水等优点^[6]. 李福德等^[7]用厌氧技术从电镀铬淤泥中分离出SRiv高效菌株, 将其应用于含 Cr^{6+} 电镀废水的处理中, 结果表明 Cr^{6+} 的净化率高达99.6%, 取得了良好的效果. 因此, 用生物法处理电镀废水, 不但实现了水的循环使用, 其解吸性能也为废水中各种重金属(如金、银、铜、镍、铬、钨、铈、钼等)的回收提供了一种新的途径. 本文研究了电镀废水中 Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 在褐藻(*Laminaria japonica*)上的生物吸附-解吸平衡过程, 分析其生物吸附-解吸动力学, 并与相关文献报道的结果进行比较.

1 实验方法

1.1 材料和仪器

(1) 材料. 所有试剂都是分析纯试剂, 购自中国国药集团(上海)化学试剂有限公司, 所用的水为双蒸水. (2) 仪器. VARIO袖珍型pH/Cond测定仪(德国WTW公司), Agilent 7500型ICP-MS仪(美国Agilent公司), Anke TDL-5型离心机(上海安亭科学仪器厂). (3) 吸附剂和吸附质. 褐藻(*Laminaria japonica*), 呈细粉末状, 山东青岛明月海藻公司. 预处理方法: 藻粉用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液浸泡, 缓慢振荡24 h, 用双蒸水冲洗5次, 于 60°C 下烘干24 h, 过80~100目筛, 干燥器中保存备用. Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 废水溶液, 取自福建新文行灯饰有限公司的电镀废水并稀释得到.

1.2 吸附动力学实验

将0.5 g藻粉与200 mL质量浓度分别为54.15, 10.07, 50.03, 33.56 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Au^{2+} , Ag^+ ,

收稿日期: 2007-11-26

作者简介: 王 宪(1954-), 男, 教授, 主要从事海洋有机化学的研究. E-mail: wangxian@xmu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目(D0610020); 福建省重大前期专项基金资助项目(2005HZ1014)

Cu²⁺, Ni²⁺ 溶液混合置于 500 mL 烧杯中, 在室温下, pH 值为 6.0 的条件下曝气混合. 每间隔一定时间取样, 在离心机(4 000 r · min⁻¹) 上离心 10 min 后取上清液, 用 ICP-MS 法测定 Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 质量浓度.

1.3 解吸动力学实验

将吸附金属离子后的藻粉取出, 测定并计算得出海藻上金属离子的吸附量. 用去离子水洗至中性, 60 °C 下烘干, 取一定量海藻于烧杯中, 再加入 0.1 mol · L⁻¹ 的盐酸溶液, 保持固液比为 1.0 g · L⁻¹, 室温下曝气混合. 每间隔一定时间取样, 在离心机(4 000 r · min⁻¹) 上离心 10 min 后取上清液, 用 ICP-MS 法测定 Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 吸附进程

金属离子在生物质上的吸附平衡时间与很多因素有关^[8-13], 但总的来说, 重金属在生物质上的生物吸附平衡所需时间较短^[14]. Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 在藻粉上吸附量随时间的变化, 如图 1 所示. 可以看出, Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 在藻粉上的吸附可以分为 2 个阶段, 第 1 阶段为被动吸附, 进行得非常迅速, 10 min 左右就接近平衡. 随着时间的增加, 有脱附现象发生(*t* 为 25~30 min), 但不十分明显. 这可能是因为, Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 在第 2 阶段的吸附过程中与藻粉表面的某些基团或官能团进行一些复杂的结合, 从而导致 Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 进一步在细胞内部积累.

2.2 吸附动力学

在生物吸附动力学研究中, 人们通常用一级和二级动力学方程对试验数据进行模拟, 来分析金属离子浓度随吸附时间的变化关系^[12-13, 15-16]. 准二级动力学方程的线形表达式为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1)$$

式(1)中, *q_t*, *q_e* 分别为 *t* 时刻及平衡时的吸附量; *k₂* 为准二级速率常数.

利用上述方程对试验数据进行模拟, 对 *t/q_t* 与 *t* 作图, 可得到准二级动力学方程, 如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 试验结果可以很好地用准二级动力学方程进行模拟, 具体数据如表 1 所示.

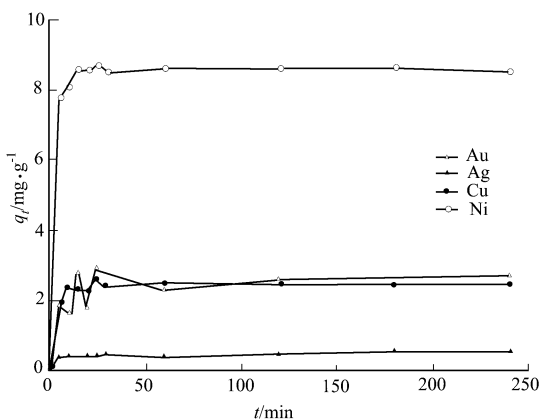


图 1 金属离子吸附量随时间的变化

Fig. 1 The relationship between biosorption capacities for metal ions and times

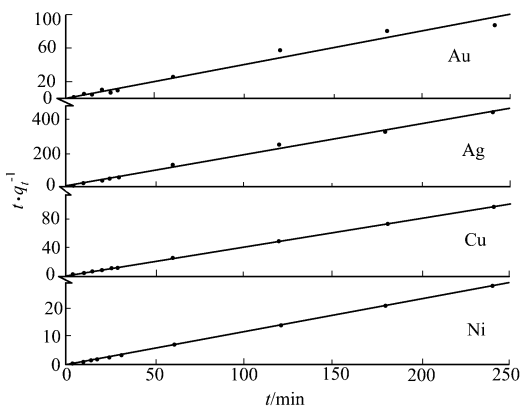


图 2 褐藻吸附金属离子的准二级动力学方程

Fig. 2 Plots of pseudo-second order model of biosorption by *Laminaria japonica*

表 1 褐藻吸附金属离子的准二级动力学方程常数

Tab. 1 Parameters of pseudo-second order model of biosorption by *Laminaria japonica*

金属离子	<i>q_e</i> / mg · g ⁻¹	<i>k₂</i> / g · (mg · min) ⁻¹	<i>R</i> ²	金属离子	<i>q_e</i> / mg · g ⁻¹	<i>k₂</i> / g · (mg · min) ⁻¹	<i>R</i> ²
Au ²⁺	2.52	0.110 6	0.977	Cu ²⁺	2.46	0.458 9	0.999
Ag ⁺	0.54	0.381 8	0.995	Ni ²⁺	8.62	2.691 2	0.999

2.3 解吸进程

图 3 为解吸平衡曲线, 可看出用 0.1 mol · L⁻¹ 的 HCl 溶液解吸吸附了重金属的藻粉, 效果明显, 能

十分迅速地把重金属解吸下来. 5 min 后, 除了 Au^{2+} 外, Ni^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} 的解吸率 (δ) 变化幅度只有 10% ~ 20% 之间. Au^{2+} 到 15 min 后已经接近解吸平衡, 虽然 Ni^{2+} 和 Ag^+ 在解吸过程中有些波动, 但所有离子在 30 min 后都接近解吸平衡. 从图 3 还可以看出, Ni^{2+} 的解吸率达到 90% 以上, Au^{2+} 也达到 90% 左右, Cu^{2+} 达到 50% 以上, Ag^+ 达到 35% 左右. 生物吸附剂长时间浸泡于酸中, 对细胞壁的结构会产生影响, 因此在 HCl 解吸藻粉过程中, 最佳的解吸时间为 30 min

2.4 解吸动力学

由于生物吸附是可逆的吸附-解吸的动态平衡过程, 对于非活性生物体解吸重金属离子的解吸模型也同样可以用准二级动力学方程来描述. 根据方程 (1) 对试验数据进行模拟, 并做 t/q_t 与 t 曲线, 可得准二级动力学方程, 如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 试验结果也可以很好地用准二级动力学方程进行模拟, 说明生物解吸是吸附的反过程. 具体数据如表 2 所示.

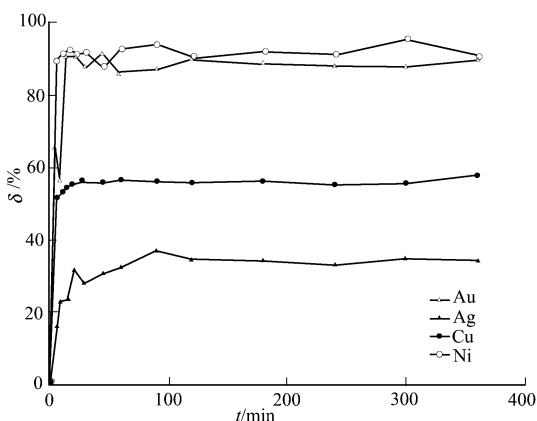


图 3 金属离子解吸率随时间的变化关系

Fig. 3 The relationship between desorption rates for metal ions and times

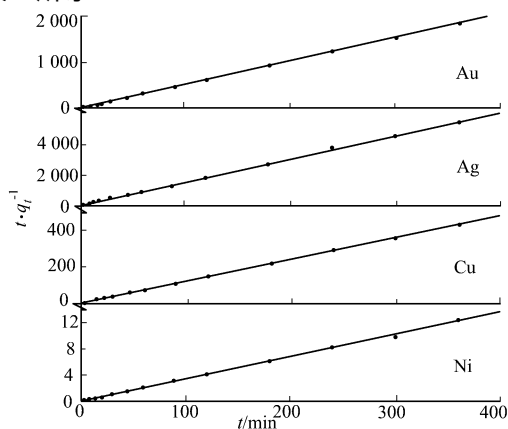


图 4 褐藻解吸金属离子的准二级动力学方程

Fig. 4 Plots of pseudo-second order model of desorption by *Laminaria japonica*

表 2 褐藻解吸金属离子的准二级动力学方程常数

Tab. 2 Parameters of pseudo-second order model of desorption by *Laminaria japonica*

金属离子	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2 / \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	R^2	金属离子	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2 / \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	R^2
Au^{2+}	0.20	10.650 8	0.999	Cu^{2+}	0.84	0.655 6	0.999
Ag^+	0.07	4.926 4	0.998	Ni^{2+}	29.41	0.0312	0.999

3 结束语

实验表明, Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 在 *Laminaria japonica* 上第 1 阶段的吸附进行得很快, 10 min 即达平衡; 随着时间的推移, 他们的吸附量均略微增加. Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 在 *Laminaria japonica* 上的吸附, 可以用准二级动力学方程很好地描述. 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液解吸吸附了重金属的 *Laminaria japonica*, 效果明显, 能十分迅速的把 Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 解吸下来, 其解吸过程与吸附过程相似. 同样地, 解吸过程也可以用准二级动力学方程很好地描述. 以 *Laminaria japonica* 为生物吸附介质的生物吸附方法, 可用于处理高浓度的含 Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} 的电镀废水和回收废水中的贵重金属.

参考文献:

- [1] 白滢, 常青. 高分子重金属絮凝剂处理电镀废水研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(19): 53-55.
- [2] 代秀兰. 微电解技术处理含铬电镀废水研究及其应用[J]. 工业水处理, 2005, 25(1): 69-71.
- [3] GODE F, PEHLIVAN E. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins[J]. Journal of Hazard Mater, 2005, 119(1-3): 175-182.
- [4] HU Jing, CHAN Guo-hua, LOLI M C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles[J]. Water Research, 2005, 39(18): 4528-4536.

- [5] QIN Jian-jun, WAI M N, OO M H. A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 208(1-2): 213-221.
- [6] 青志鹏, 黄瑞敏, 王章霞. 微生物法处理电镀废水的进展[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(3): 21-24.
- [7] 李福德, 谭 红, 安慕晖, 等. 微生物净化电镀铬废水的研究[J]. 应用生态学报, 1993, 4(4): 430-435.
- [8] WONG J P K, WOMG Y S, TAM N F Y. Nickel biosorption by two chlorella species *C. vulgaris* (a commercial species) and *C. miniata* (a local isolate) [J]. Bioresource Technology, 2000, 73: 133-137.
- [9] FENG D, ALDRICH C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima* [J]. Hydrometallurgy, 2004, 73: 1-10.
- [10] KADUKOVÁ J, VIRČKOVÁ E. Comparison of differences between copper accumulation and biosorption [J]. Environment International, 2005, 31: 227-232.
- [11] CHEN Xin-cai, WANG Yuan-peng, LIN Qi, et al. Biosorption of copper (Cu^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1 [J]. Colloids and Surfaces (B): Biointerfaces, 2005, 46: 101-107.
- [12] YAN Guang-yu, VIRARAGHAVAN T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii* [J]. Water Research, 2003, 37: 4486-4496.
- [13] PADMAVATHY V, VASUDEVAN P, DHINGRA S C. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast [J]. Process Biochemistry, 2003, 38: 1389-1395.
- [14] AL-SARAJ M, ABDEL-LATIF M S, EL-NAHAL L, et al. Bioaccumulation of some hazardous metals by sol-gel entrapped microorganisms [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 248: 137-140.
- [15] MIRETZKY P, SARALEGUI A, CIRELLI A F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes [J]. Chemosphere, 2006, 62: 247-254.
- [16] 郜瑞莹, 王建龙. Ni^{2+} 生物吸附动力学及吸附平衡研究 [J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2315-2319.

Biosorption and Desorption of Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} and Ni^{2+} from Electroplating Wastewater by Brown Algae *Laminaria japonica*

WANG Xian, HE Yuan, ZHENG Sheng-hua

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

Abstract: The kinetics on biosorption and desorption of metal ions (Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} and Ni^{2+}) by brown algae *Laminaria japonica* is discussed in this paper. The kinetic experiments showed that the process of equilibrium had two steps, the first step was physical adsorption and reached equilibrium quickly, in less than 10 min. The biosorption kinetics followed the pseudo-second order model. The pseudo-second order rate constant (k_2) was obtained as 0.1106, 0.3818, 0.4589 and 2.6912 $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ for Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} and Ni^{2+} , respectively. The balanced sorption capacity (q_e) was 2.52, 0.54, 2.46 and 8.62 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} and Ni^{2+} , respectively. Desorption experiments was similar with sorption. The pseudo-second order rate constant (k_2) for Au^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} and Ni^{2+} was found to be 10.6508, 4.9264, 0.6556 and 0.0312 $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$, the sorption capacity (q_e) was received as 0.20, 0.07, 0.84 and 29.41 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. *Laminaria japonica* can be used as an efficient biosorbent material for the removal and recovery of heavy metal from electroplating wastewater.

Keywords: *Laminaria japonica*; biosorption-desorption; kinetics; electroplating wastewater; Au^{2+} ; Ag^+ ; Cu^{2+} ; Ni^{2+}

(责任编辑: 黄仲一)