

文章编号:1674-2869(2018)06-0614-05

三种淡水藻对 Pb^{2+} 的吸附研究

祝亚平,周旋*,朱密,何军良,宋翰林

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:以绿毛藻、螺旋藻、小球藻等三种淡水藻为吸附剂,通过改变吸附时间(0.5 h~6.0 h)、初始 pH(3.0~11.0)、吸附剂用量(0.05 g~0.30 g)以及 Na^+ 质量浓度(0 mg/L~120 mg/L),考察其对溶液中 Pb^{2+} (50 mg/L) 的吸附效果,并利用吸附等温线拟合对其吸附动力学模型进行了初步探究。结果表明,随着吸附时间的增加,吸附会达到平衡,而后出现解吸的现象;在偏酸性的条件下这三种藻类对 Pb^{2+} 的吸附效果较好;当吸附达到平衡后再增加吸附剂的用量会降低单位质量吸附剂的吸附能力; Na^+ 浓度对吸附效果也有极大的影响。吸附等温线表明这三种藻类吸附剂的吸附均符合 Langmuir 模型,依据该模型得到其对 Pb^{2+} 的饱和吸附量分别为 27.50 mg/g、21.00 mg/g 和 25.85 mg/g。这三种藻类对 Pb^{2+} 均有较好的吸附效果,且廉价易得,在处理重金属污染上将有一定的应用前景。

关键词:淡水藻;吸附;铅离子

中图分类号:TQ914.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.06.006

Adsorption of Pb^{2+} by Three Kinds of Freshwater Algae

ZHU Yaping, ZHOU Xuan*, ZHU Mi, HE Junliang, SONG Hanlin

School of Chemical & Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The adsorption behaviors of three kinds of freshwater algae such as green algae, spirulina and chlorella for Pb^{2+} (50 mg/L) in solution were investigated by changing the adsorption time (0.5 h~6.0 h), initial pH (3.0~11.0), adsorbent dosage (0.05 g~0.3 g) and ionic strength (0 mg/L~120 mg/L). And the adsorption kinetics model was preliminary investigated by fitting the adsorption isotherm. The results show that the adsorption reaches the equilibrium with the increase of adsorption time, and then desorption occurs. The adsorption effect of these three species of algae on Pb^{2+} is better under slightly acidic conditions. The increase of adsorbent amount reduces the adsorption capacity of the unit mass adsorbent when the adsorption reaches the equilibrium. It is also found that the concentration of Na^+ greatly influences the adsorption of Pb^{2+} . And the adsorption isotherms indicate that adsorption behaviors of these three algae are consistent with the Langmuir model, where the maximum adsorption capacity of three kinds of algae for Pb^{2+} is 27.50 mg/g, 21.00 mg/g and 25.85 mg/g respectively. These algae have high adsorption capacity for Pb^{2+} , and are cheap and available, so they are expected to be applied in treating heavy metal pollution.

Keywords: fresh algae; adsorption; lead ion

重金属污染已引起广泛的关注,其污染治理是近年来研究的热点。目前,一般采用化学沉淀法、离子交换法、电解法、凝聚法、膜分离技术和氧

化还原法处理水中重金属,但这些方法投资大、运行成本高、操作管理不便、存在二次污染等^[1]。而生物吸附法可以克服以上弊端,在重金属污染治

收稿日期:2018-01-18

基金项目:武汉工程大学第九届研究生创新基金(CX2017107);武汉工程大学第十期大学生校长基金(2015061)

作者简介:祝亚平,硕士研究生。E-mail:1452975940@qq.com

*通讯作者:周旋,博士,副教授,硕士研究生导师。E-mail:1264904911@qq.com

引文格式:祝亚平,周旋,朱密,等. 三种淡水藻对 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(6):614-618.

理方面有着广阔的发展前景^[2]。且寻找廉价、效率高的生物吸附材料是目前研究的重点。大量研究表明,藻类是良好的重金属吸附材料,对于含量较少或用传统方法不易清除的金属有着很好的效果^[3-4]。而且我国水体富营养化严重,对水藻进行废物利用有着极高的经济效益和应用前景。

藻类的吸附能力来自其细胞壁及一些胞外产物中富含的多糖、蛋白质和糖醛酸等聚复合体所提供的大量能够与金属离子结合的官能团(如羧基、羟基、氨基等)^[5-6]。Murphy等^[7]比较了大型红、绿、褐藻对铜离子的吸附作用,得出大型褐藻对铜离子的吸附效果最好,最大吸附量能够达到0.35 mmol/g。活体藻类和死体藻类在吸附性能上的差异也很大。在多数情况下,死藻由于细胞壁的破碎使得更多的细胞表面官能团被暴露,其吸附效率往往高于活藻^[8]。骆巧琦等^[9]研究了藻粉和活藻对Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺这三种重金属的吸附效果,发现藻粉对重金属离子的吸附量明显大于活藻。Mohamed等^[10]通过对比活体蓝藻和死亡蓝藻对Cd²⁺、Mn²⁺的吸附效果,发现死藻比活藻的吸附量更高。因此,本文以死藻作为吸附剂研究其对重金属的吸附特性。

在众多重金属中,铅以毒性大、污染面广而备受关注,环境中极低浓度的铅都会威胁到人体健康^[11]。因此。本实验以3种不同藻类(绿毛藻、螺旋藻、小球藻)为吸附剂,考察了3种不同条件下对水中Pb²⁺的吸附效果,为淡水藻类修复重金属污染和藻类的综合利用提供参考依据。

2 实验部分

2.1 化学试剂与材料

2.1.1 主要化学试剂 浓盐酸(分析纯,山东鲁光化工厂);浓硝酸(分析纯,山东鲁光化工厂);氢氧化钠(分析纯,山东鑫山工贸有限公司);高氯酸(分析纯,天津运盛化学试剂有限公司);硝酸铅粉末(山东鲁光化工厂)。

2.1.2 实验器材 202-AB-3电热干燥箱(河北航信仪器制造有限公司);SHA-C恒温水浴振荡器(永乐仪器设备厂);TJ-EHP1000电热板(长沙基隆仪器仪表有限公司);Z-2310火焰原子吸收仪(青岛瑞奇实验设备有限公司)。

2.1.3 吸附材料 本研究采用的吸附材料为绿毛藻、螺旋藻以及小球藻。绿毛藻采集自自然水体,螺旋藻藻粉购自丽江永程生物科技开发有限公司,小球藻本实验室培养。

在盛有10 L水体的透明塑料箱(容积为15 L)中培养小球藻,在水体中投加100 mL BG11培养基,将pH调至中性,水温为(20±0.5)℃,光照时间为12 h/d,每天不定时搅水保证供氧充足。BG11培养基的主要组成成分如表1所示。

表1 BG11培养基主要组成成分 ^[12]		
Tab. 1	Major components of BG11 medium	mg/L
成分	质量浓度	
(NH ₄) ₂ SO ₄	250	
NaNO ₃	750	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	25	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	75	
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	75	
KH ₂ PO ₄	175	
NaCl	25	
Na ₂ EDTA	750	
FeCl ₃ ·6H ₂ O	97.0	
MgCl ₂ ·4H ₂ O	41.0	
ZnCl ₂ ·6H ₂ O	5.0	
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2.0	
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	4.0	

2.2 实验方法

2.2.1 藻类的预处理 本实验采用物理化学过程对藻类进行预处理。首先在60℃的电热干燥箱中将藻类烘干并研磨过孔径0.180 mm的筛子得到藻粉,然后将藻粉在0.1 mol/L的盐酸溶液中浸泡3 h,以去除Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺等离子,浸泡后用蒸馏水洗涤至中性后抽滤,最后在干燥箱中烘干备用。

2.2.2 单因素条件实验

1) 吸附时间的影响实验:取9个250 mL的反应瓶,各加入100 mg/L的Pb²⁺溶液50 mL和0.2 g藻粉,然后放入25℃的摇床中分别反应0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.0 h、2.5 h、3.0 h、4.0 h、5.0 h、6.0 h后取出并过滤,测定滤液中的Pb²⁺浓度,每个3组平行样,结果取平均值。

2) pH值的影响实验:取8个250 mL的反应瓶,Pb²⁺溶液和藻粉的添加量同1),溶液的pH分别调至3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、9.0、10.0、11.0放入25℃的摇床中反应2 h,后续同1)。

3) 吸附剂添加量实验:取6个反应瓶,添加Pb²⁺溶液的浓度及体积同1),pH值不调整,改变藻粉用量,即分别加入0.05 g、0.10 g、0.15 g、0.20 g、0.25 g、0.30 g的藻粉进行吸附实验,后续同1)。

4) 钠离子强度的影响实验:在3)实验条件下,

藻粉用量固定为 0.2 g,改变钠离子强度(即分别加入浓度为 1 000 mg/L 的 NaCl 溶液 0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL)进行吸附实验,后续同 1)。

2.2.3 吸附等温线实验 将 1 000 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液逐级稀释成不同浓度的溶液,分别为 0 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L、120 mg/L,分别称取 0.2 g 的绿毛藻、螺旋藻、小球藻三种藻粉于 250 mL 的锥形瓶中,加入上述 Pb^{2+} 溶液 50 mL,放入温度设定为 25 ℃ 的摇床中反应 2 h 后取出并过滤,用火焰原子荧光吸收仪测定滤液中 Pb^{2+} 的浓度,绘制吸附等温线。

2.2.4 样品测定和数据处理方法 溶液中 Pb^{2+} 的浓度采用火焰原子荧光吸收仪测定,三种藻类对 Pb^{2+} 的吸附率计算公式为:

$$I = \frac{e_0 - e_t}{e_0} \times 100\%$$

(1)

式中, e_t 为吸附完成溶液中的 Pb^{2+} 质量浓度(mg/L), e_0 为吸附前溶液中的 Pb^{2+} 质量浓度(mg/L)。

实验数据运用 origin 软件进行处理,采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式在 origin 软件中对吸附热力学数据进行拟合。

3 结果与讨论

3.1 吸附时间对藻类吸附 Pb^{2+} 的影响

从图 1(a)中可以看出,吸附时间为 2 h 时绿毛藻和螺旋藻对 Pb^{2+} 的吸附率达到最大,而小球藻在吸附时间为 1.5 h 时对 Pb^{2+} 的吸附率最大。绿毛藻对 Pb^{2+} 的吸附于 3 h 内基本达到平衡,小球藻对 Pb^{2+} 的吸附于 2 h 内基本达到平衡,螺旋藻对 Pb^{2+} 的吸附在 2 h 后有下降趋势,这说明螺旋藻对 Pb^{2+} 的吸附没有绿毛藻和小球藻的牢固。

3.2 pH 对藻类吸附 Pb^{2+} 的影响

pH 值的条件实验结果如图 1(b)所示,绿毛藻在 pH 为 5 时对 Pb^{2+} 的吸附能力最大,为 96.92%;螺旋藻和小球藻在 pH 为 6 时对 Pb^{2+} 的吸附能力最大,分别为 93.92%和 85.75%。pH 值对重金属吸附的影响是其对吸附质和吸附剂两方面共同作用的结果。当溶液中酸性较高时,藻细胞壁表面的官能团未发生解离, H^+ 与 Pb^{2+} 竞争藻细胞壁上的吸附点位,导致吸附率下降。而当 pH 升高到一定值时,溶液中的 OH^- 增多, Pb^{2+} 与 OH^- 的亲合力增强,影响藻类的吸附作用,从而导致吸附效率下降。

3.3 藻粉用量对藻类吸附 Pb^{2+} 的影响

从图 1(c)可以看出,藻粉用量越大,吸附率越高,但当藻粉用量增加到一定值时,吸附率会趋于

平稳,从经济成本方面来考虑,这时再增加藻粉的用量没有特别大的意义。综合上述因素来看,处理 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液,绿毛藻藻粉的最佳用量为 0.2 g,吸附率为 90.06%,小球藻和螺旋藻的最佳用量均为 0.25 g,其吸附率分别为 88.91%和 83.33%。

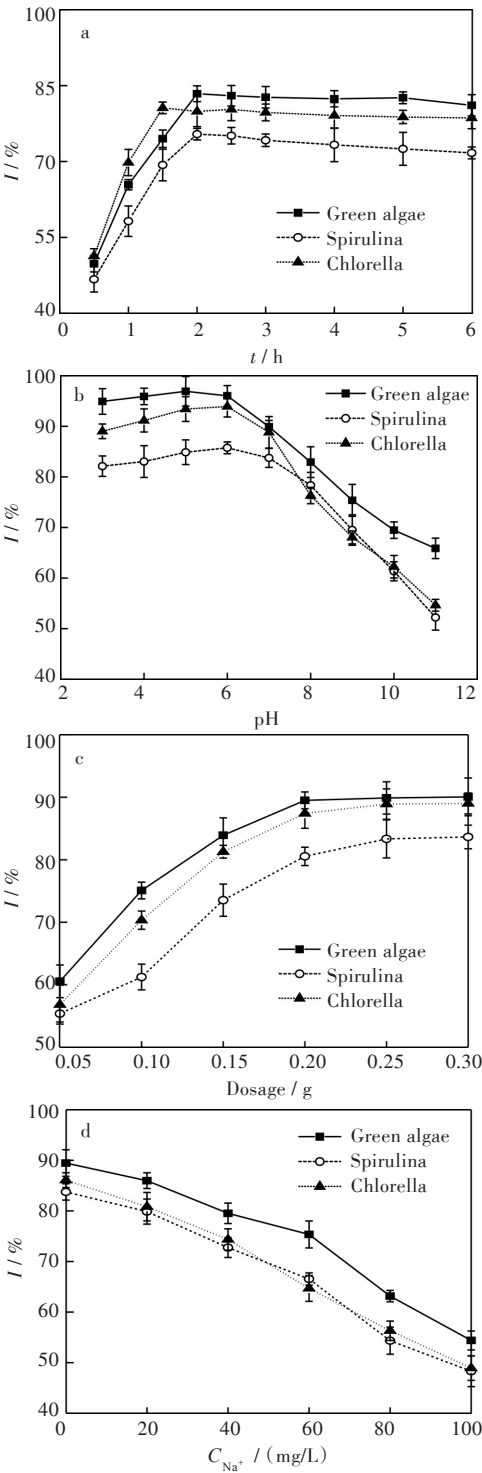


图 1 藻类在不同条件下对 Pb^{2+} 的吸附效率曲线: (a) 吸附时间, (b) pH, (c) 吸附剂用量, (d) Na^+ 浓度
Fig.1 Adsorption efficiency curves of algae on Pb^{2+} under different conditions: (a) adsorption time, (b) pH, (c) adsorbent dosage, (d) mass concentration of Na^+

3.4 离子强度对藻类吸附 Pb²⁺的影响

在藻类吸附重金属的过程中,离子强度会从两个方面影响吸附效果,一是同重金属离子竞争藻细胞壁上的吸附位点,二是影响藻细胞和重金属离子之间的静电力作用^[13]。从图 1(d)可以看出,随着 Na⁺浓度的升高,绿毛藻、螺旋藻和小球藻这三种藻类对 Pb²⁺的吸附率呈明显的下降趋势。在吸附过程中,藻细胞和金属离子组成的悬浮液可看成胶体溶液,带负电的藻细胞是胶核,而带正电荷的金属离子在其外围形成了带正电的扩散双电层,当溶液中 Na⁺的浓度升高时,双电层被压缩, Pb²⁺与藻细胞间的静电作用被削弱。并且,随着 Na⁺浓度的继续增加, Na⁺不仅会削弱 Pb²⁺与藻细胞之间的静电力,还会与 Pb²⁺竞争藻细胞壁上的吸附位点,从而导致吸附效率下降。

3.5 吸附等温线

吸附等温线是指在一定温度下溶质分子在两相界面上进行的吸附过程达到平衡时它们在两相中浓度之间的关系曲线^[14-15]。绿毛藻、螺旋藻和小球藻的吸附等温线如图 2(a)所示。

根据吸附等温线的形状,可以推断这三种藻类对 Pb²⁺的吸附属于单层吸附,金属离子与吸附位点一对一结合,相连位点间的吸附互不干扰。用 Langmuir 模型(公式 2)和 Freundlich 模型(公式 3)进行拟合,结果如图 2(b)和图 2(c)所示,拟合参数如表 2 所示。

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

式中, q_e 为吸附剂的实验平衡吸附量,mg/g; C_e 为平衡时溶液浓度,mg/L; q_m 为吸附剂饱和吸附量,mg/g; K_l 为吸附平衡常数。

$$\log q_e = \frac{\log C_e}{n} + \log K_f \tag{3}$$

式中, K_f 为吸附系数; n 是常数; q_e 为吸附剂的实验平衡吸附量,mg/g; C_e 为平衡时溶液质量浓度,mg/L。

从表 2 可以看出,Langmuir 模型和 Freundlich 模型都具有较好的相关性,但前者的相关性更好,因此用 Langmuir 模型能更好地描述这三种藻类吸附 Pb²⁺的动力学行为。根据 Langmuir 吸附等温式可以得到绿毛藻、螺旋藻、小球藻对 Pb²⁺的最大吸附量分别为 27.50 mg/g、21.00 mg/g 和 25.85 mg/g,由此可以得出这三种藻类对 Pb²⁺的最大吸附量由大到小为:绿毛藻 > 小球藻 > 螺旋藻。

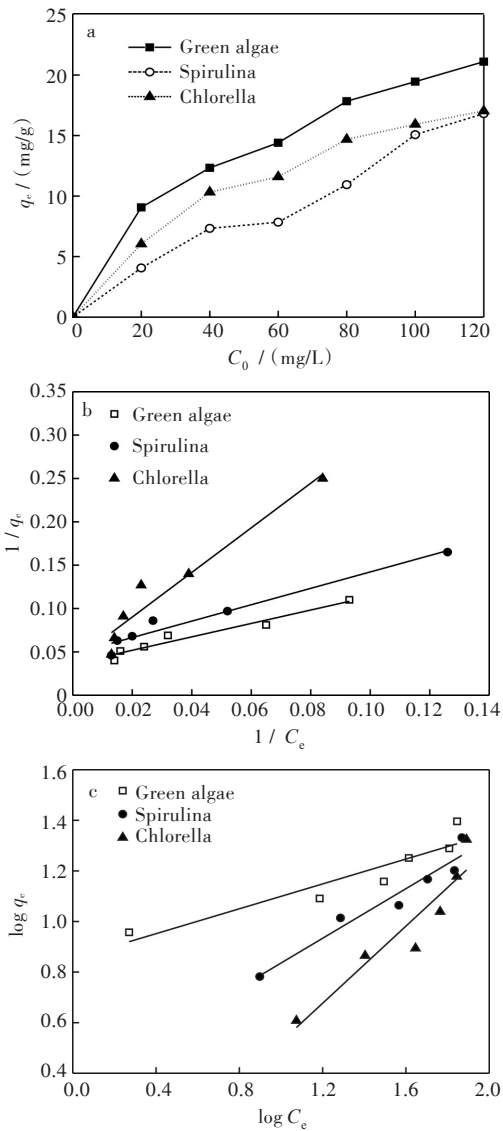


图2 吸附等温线及拟合曲线:(a)吸附等温线, (b)Langmuir模型, (c)Freundlich模型

Fig. 2 Adsorption isotherms and fitting curves: (a) adsorption isotherms, (b) Langmuir model, (c) Freundlich model

表2 吸附等温线拟合参数表
Tab. 2 Adsorption isotherm fitting parameters

藻类	拟合模型					
	Langmuir模型			Freundlich模型		
	K_l	q_m	R^2	n	K_f	R^2
绿毛藻	0.05	27.50	0.94	4.07	7.14	0.83
螺旋藻	0.05	21.00	0.95	2.04	2.22	0.92
小球藻	0.02	25.85	0.92	1.31	0.58	0.86

4 结 语

通过绿毛藻、螺旋藻、小球藻对 Pb²⁺的吸附研究,我们发现这三种藻类对 Pb²⁺都有一定的吸附作用。绿毛藻和螺旋藻的最佳吸附时间为 2 h,小球藻的为 1.5 h;绿毛藻的最佳吸附 pH 为 5,最佳用量为 0.2 g,螺旋藻和小球藻的最佳吸附 pH 为 6,最佳用量为 0.25 g;吸附效果随离子强度(NaCl 的浓度)升高而降低。这三种藻类对 Pb²⁺的吸附均符合 Langmuir 模型,最大吸附量分别为 27.50 mg/g、21.00 mg/g、25.85 mg/g。研究结果为更好地了解重金属在生态系统中的迁移特性及其对生物体的毒性提供了科学的理论参考,同时为修复重金属污染提供可供选择的生物材料。但引起这三种藻类对 Pb²⁺吸附效果不同的原因,还有待进一步的研究。

参考文献:

[1] 姜晶,李亮,李海鹏,等. 蛋白核小球藻对 Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的生物吸附及其影响因素[J]. 生态学报, 2012,32(7):1995-2003.

[2] 王金扣,马腾腾,肖琳,等. 藻类生物吸附剂应用于处理水中重金属离子研究进展[J]. 江西化工,2014(4): 1-5.

[3] 张阳,耿存珍. 天然藻类吸附重金属的研究[J]. 环境保护科学,2012,38(6):27-32.

[4] 杨孟琪,李红艺,于芳,等. 藻类对重金属生物吸附的研究[J]. 安徽农业科学,2015,43(28):257-259.

[5] CHAN A, SALSALI H, MCBEAN E. Heavy metal removal (Copper and Zinc) in secondary effluent from wastewater treatment plants by microalgae [J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2014 (2) : 150-157.

[6] STEFELOVA J, SLOVAK V, SIQUEIRA G, et al.

Drying and pyrolysis of cellulose nanofibers from wood, bacteria, and algae for char application in oil absorption and dye adsorption [J]. Sustainable Chemistry & Engineering,2017(5):2679-2692.

[7] MURPHY V, HUGHES H, MCLOUGHLIN P. Cu(Ⅱ) binding by dried biomass of red green and brown macroalgae [J]. Water Research, 2007, 41 (4) : 731-740.

[8] 李恺,耿存珍,张阳,等. 活性和非活性海藻吸附重金属的研究[J]. 环境工程,2013,31(1):51-55.

[9] 骆巧琦,陈长平,梁君荣,等. 利用藻类去除电镀废水中重金属的实验研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2006,45(21):277-280.

[10] MOHAMED Z A. Removal of cadmium and manganese by a non-toxic strain of the freshwater cyanobacterium Gloeotheca magna[J]. Water Research,2001,35(18): 4405-4409.

[11] MARTINS B L, CRUZ C V C, LUNA A S, et al. Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead Sargassum sp. Biomass [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006,27(3):310-314.

[12] 李婷. 颤藻生物膜对城市污水脱氮除磷的试验研究 [D]. 武汉:华中科技大学,2013.

[13] SAU E, SAU P, PULZ O, et al. Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products [J]. Acta Biotechnologica,2010,16(2/3):103-119.

[14] SHENG P X, TING Y P, CHEN J P. Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine algae Sargassum sp. in single- and multiple-metal systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007 (46) : 2438-2444.

[15] ZHANG Z, SUN Y, SUN C, et al. Adsorption of arsenite by six submerged plants from Nansi Lake, China[J]. Journal of Chemistry,2014(9):1-7.

本文编辑:张 瑞