

## 两种褐藻对废水中铅、铜的吸附机理研究

周洪英<sup>1,2</sup>, 李娜<sup>1</sup>, 王学松<sup>1</sup>, 单爱琴<sup>2</sup>

(1. 淮海工学院 化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要:** 运用批吸附技术研究了海带 *Laminaria japonica* 和裙带菜 *Undaria pinnatifida* 对水溶液中  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  的吸附特性。结果表明: 硝酸钙预处理后, 两种海藻对  $Cu^{2+}$  的吸附容量降低 28% 左右, 对  $Pb^{2+}$  的吸附容量下降 10% 左右。用化学改性方法确定不同官能团对生物吸附的贡献, 结果表明羧基对两种海藻吸附  $Pb^{2+}$  的贡献大于胺基和羟基。共存阴离子影响海藻对  $Cu^{2+}$  的吸附,  $CuCl_2$  的吸附速率和吸附容量大于  $Cu(NO_3)_2$  和  $CuSO_4$ 。

**关键词:** 褐藻; 生物吸附; 重金属; 平衡; 动力学

中图分类号: X 703 文献标识码: A 文章编号: 1673-1689(2012)01-047-08

### Study on the Mechanism of Pb( II ) and Cu( II ) Biosorption by Two Brown Algae

ZHOU Hong-ying<sup>1,2</sup>, LI Na<sup>1</sup>, WANG Xue-song<sup>1</sup>, SHAN Ai-qin<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China; 2. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** The ability to remove lead and copper from aqueous solution by brown algae *Laminaria japonica* and *Undaria pinnatifida* were investigated in this study. Results were drawn as follows: Pretreatment with  $Ca(NO_3)_2$ , the absorption capacity of two algae for Cu( II ) decreased by 28%, for Pb( II ) decreased by 10%. The contribution of functional groups in the biosorption process was confirmed by chemical modification of the groups. The functional group of carboxyl was mainly responsible for the adsorption of two algae investigated here towards  $Pb^{2+}$ . The co-anion affect the absorption capacity. When copper chloride was used, higher  $q_{max}$  and  $k_2$  were observed as compared to the nitrates and the sulfate at the same pH.

**Key words:** brown algae, biosorption, heavy metal, equilibrium, kinetics

铅和铜是水体污染中常见的两种重金属离子。铅能够损害骨髓造血系统、神经系统、肾脏和生殖系统。铜是人体必须的微量元素之一,但是,人体摄入的铜如果超量将会出现贫血、肾脏受损等症状。生物吸附技术是利用生物体或者自然生物通过物理化学方法除去土壤和水体中的重金属。生

物吸附技术比起其他常用技术具有以下优点: 吸附剂价廉易得, 吸附量大, 选择性好, 操作条件范围宽, 金属可回收再利用。与其它生物吸附剂相比, 海藻具有较强的吸附性能, 并且来源丰富。一些大型海藻如褐藻, 它们的吸附容量比其他种类生物体高得多, 甚至比活性炭、天然沸石的吸附容量还高,

收稿日期: 2011-03-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(20977040)。

作者简介: 周洪英(1979-), 女, 江苏连云港人, 工学硕士, 实验师, 主要从事重金属污染的诊断与治理研究。Email: blendyme@163.com

和离子交换树脂相当<sup>[1-3]</sup>。作者采用海带 *Laminaria japonica* 和裙带菜 *Undaria pinnatifida* 这两种黄海边十分常见的大型褐藻作为生物吸附剂, 处理含铅、铜废水, 对吸附机理进行了探讨。

## 1 材料与方法

### 1.1 吸附剂的制备

产自黄海边的新鲜海带和裙带菜, 洗净烘干磨碎过筛, 放入干燥器保存。

### 1.2 实验设备和试剂

主要设备: HZQ-QX 型智能型全温振荡器、TAS-990AFG 型原子吸收分光光度计、PHSJ-5 酸度计。

主要试剂:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、甲醛、甲酸、无水甲醇、盐酸、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 全部试剂均为分析纯级。

### 1.3 实验方法

用 0.05 mol/L 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  对吸附剂进行预处理, 以释放吸附剂上的吸附位点。用无水甲醇和浓盐酸对吸附剂上的羧基进行酯化处理, 用甲醛和甲酸使吸附剂上的羟基和胺基甲基化, 以确定不同官能团对生物吸附的贡献。

### 1.4 数据计算

金属离子吸附容量是指单位质量吸附剂上吸附的目标金属离子的量, 其计算公式为:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

金属离子去除率是指吸附前后目标金属离子质量浓度差与初始质量浓度的比值, 其计算公式为:

$$\text{RE}(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

其中,  $C_0$  为金属溶液的初始质量浓度 (mg/L);  $C$  为吸附后金属溶液的质量浓度 (mg/L)。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 预处理对吸附的影响

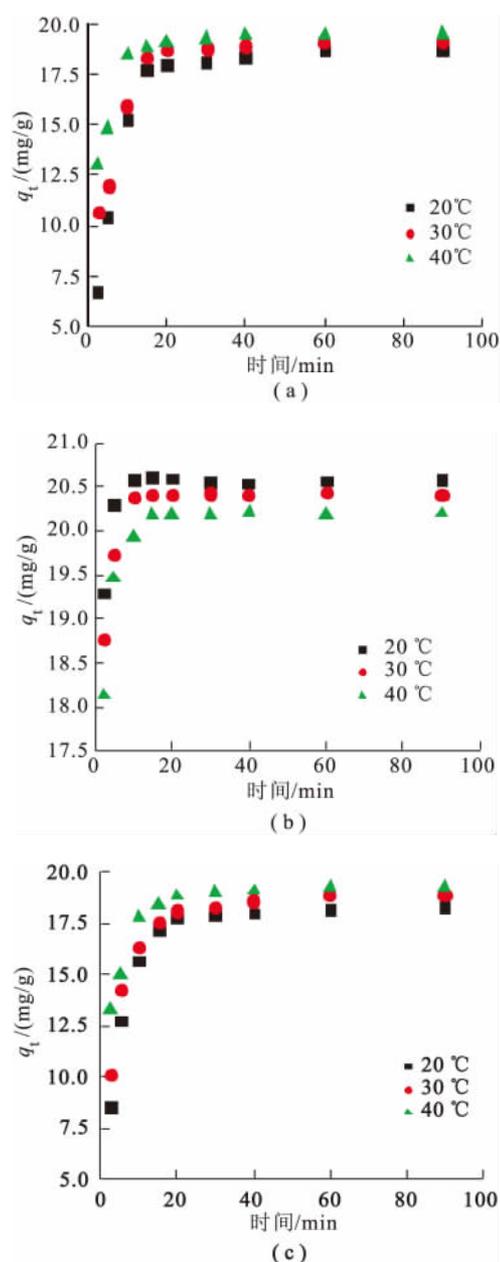
**2.1.1 动力学** 预处理后两种海藻吸附剂吸附  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  动力学数据见图 1。由图可见, 实验温度下, 两种吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量均随时间呈现上升趋势, 吸附速度是先快后慢, 接触 15 min

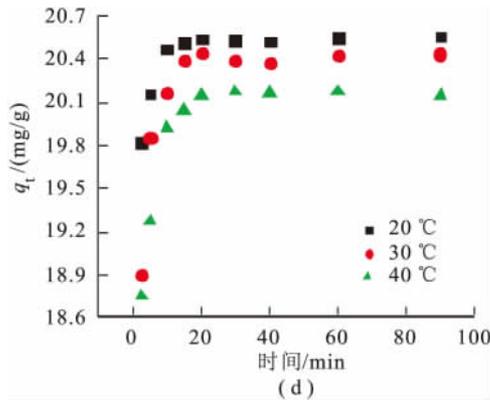
时, 去除效率均达到 90% 左右, 此后至 30~40 min 达到吸附平衡。60 min 的振摇时间足够完成吸附。温度上升, 海藻对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附速率逐渐上升, 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附速率逐渐下降。

准二级动力学方程 (Ho) 常用于描述生物吸附过程的动力学数据, 其线性形式为

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

其中,  $q_e$ 、 $q_t$  分别为吸附平衡时以及吸附时间  $t$  时被吸附金属离子量;  $k_2$  速率常数。用准二级动力学模型对实验数据进行拟合分析, 结果见图 2。

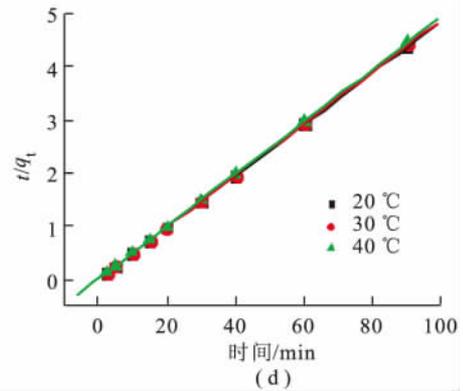




(a)海带-Cu<sup>2+</sup> (b)海带-Pb<sup>2+</sup> (c)裙带菜-Cu<sup>2+</sup> (d)裙带菜-Pb<sup>2+</sup>

图1 预处理吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的动力学数据

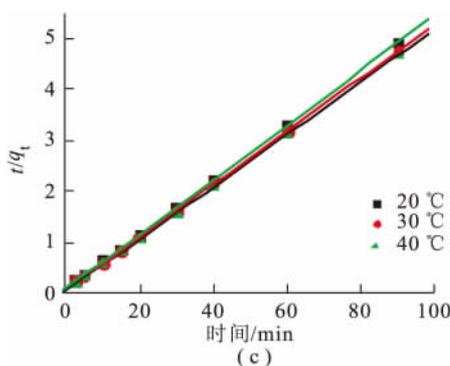
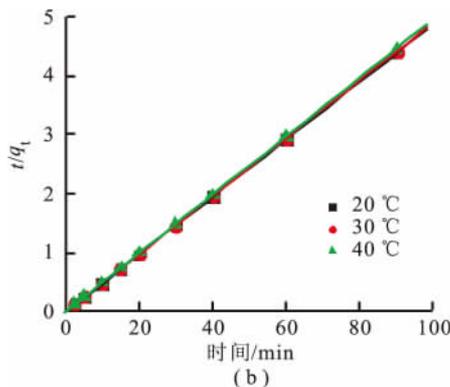
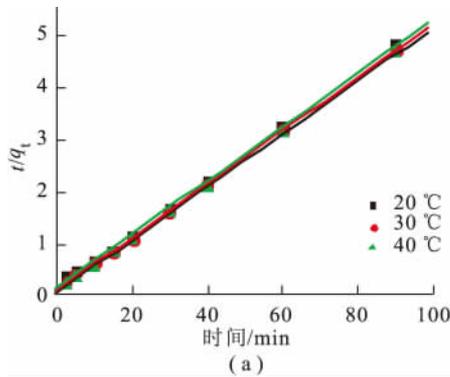
Fig.1 Kinetic data of two biosorbents after pretreatment



(a)海带-Cu<sup>2+</sup> (b)海带-Pb<sup>2+</sup> (c)裙带菜-Cu<sup>2+</sup> (d)裙带菜-Pb<sup>2+</sup>

图2 预处理吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的准二级动力学模型

Fig.2 Pseudo-second order models of two biosorbents after pretreatment



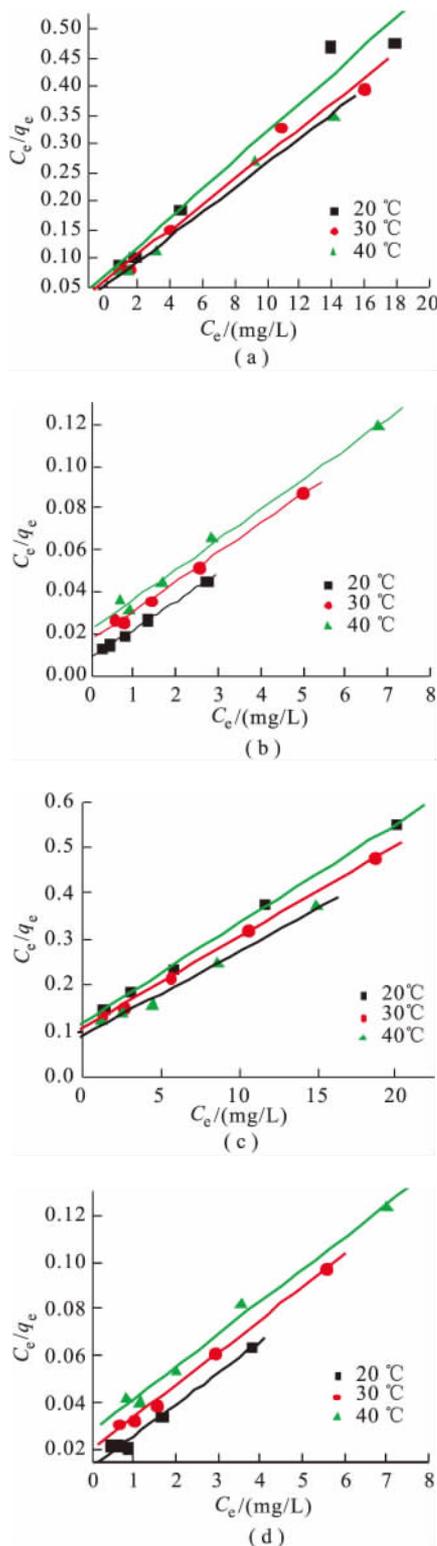
根据图2直线的斜率和截距可求得各温度下准二级动力学常数。根据拟合数据,全部实验条件下的相关性系数  $R$  值都在 0.999 以上,这说明准二级方程能够很好地拟合实验数据,可推测吸附的速率控制步骤为化学吸附<sup>[4]</sup>。

根据比较,经过  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  处理后,两种海藻吸附剂对两种实验金属离子的吸附速率比未处理前有所下降,但吸附容量反而略有上升<sup>[5]</sup>。这可能是因为这可能是残留在海藻表面的  $\text{Ca}^{2+}$  与溶液中的金属离子都是二价金属离子,与吸附质中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的离子交换速度较慢,因此而降低了海藻的吸附速率,而平衡吸附容量略有增加是可能因为用  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  预处理后海藻表面的离子交换能力增强。

**2.1.2 吸附平衡** Langmuir 模型是使用最多的描述固体吸附剂吸附重金属的等温线模型<sup>[6]</sup>。Langmuir 模型假定吸附位点数量是有限的,均匀地分布于吸附剂表面,吸附为单分子层吸附,其线性形式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (4)$$

其中:  $C_e$  为吸附平衡时溶液质量浓度 (mg/L);  $q_{\text{max}}$  为最大吸附容量 (mg/g);  $q_e$  为平衡吸附容量 (mg/g);  $b$  为 Langmuir 常数,与吸附能有关。图3为预处理后两种海藻吸附剂吸附  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的 Langmuir 等温线。



(a) 海带-Cu<sup>2+</sup> (b) 海带-Pb<sup>2+</sup> (c) 裙带菜-Cu<sup>2+</sup> (d) 裙带菜-Pb<sup>2+</sup>

图3 预处理吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的 Langmuir 等温线  
Fig.3 Langmuir isotherms of two biosorbents after pretreatment

由图 3 可见,海藻对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附是随着温度的升高而增大的,而对 Pb<sup>2+</sup> 的的吸附是随着温度的升高而降低的。这个趋势与处理前海藻对 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的吸附现象相同。根据计算,图 3 中所有等温线的 R 值都在 0.984 以上,说明 Langmuir 模型能够被用来描述两种海藻吸附 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>。温度升高,海带和裙带菜对 Cu<sup>2+</sup> 的最大吸附容量 q<sub>m</sub> 分别由 40.128 和 46.275 mg/g 增大到 46.642 和 54.340 mg/g;对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附容量 q<sub>m</sub> 分别由 75.815 和 75.529 下降到 69.541 和 72.359 mg/g。

对比处理前后的数据<sup>[5]</sup>,预处理后两种海藻对 Cu<sup>2+</sup> 的最大吸附量降低了约 28%,对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量降低了约 10%。这可能是由于占据在吸附位点上的大量 Ca<sup>2+</sup> 与海藻酸盐结构上的“蛋-盒”模型的吸附位点结合力较强,会与 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 竞争吸附位点。Ca<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的离子半径接近,所以对 Cu<sup>2+</sup> 的影响更大。

通过 b 能够计算出不同温度下的热力学参数 ΔG<sup>0</sup>、ΔH<sup>0</sup>、ΔS<sup>0</sup>:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K' \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

其中:R 为气体常数;T 为热力学温度,单位为 K;K' 为 1000 × b × 相对原子质量。

根据计算,吸附过程的吉布斯自由能 ΔG<sup>0</sup> 均为负值,说明吸附过程是一个自发过程。两种海藻吸附 Cu<sup>2+</sup> 的 ΔH<sup>0</sup> > 0(6.833 和 5.699 kJ/mol),说明吸附过程为吸热过程,在实验温度范围内,升温有利于吸附的进行;吸附 Pb<sup>2+</sup> 的 ΔH<sup>0</sup> < 0(-13.595 和 -12.455 kJ/mol),说明吸附过程为放热过程,在实验温度范围内,升温不利于吸附的进行。ΔS<sup>0</sup> 为正值,表明吸附过程中系统的混乱度升高。

## 2.2 官能团改性

用无水甲醇和浓盐酸对吸附剂上的羧基进行酯化处理,用甲醛和甲酸使吸附剂上的羟基和胺基甲基化,以确定不同官能团对生物吸附的贡献<sup>[7]</sup>。

**2.2.1 胺基和羟基** 用甲醛和甲酸使吸附剂上的羟基和胺基甲基化。用经过甲基化处理后的吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup> 的 Langmuir 等温线见图 4。

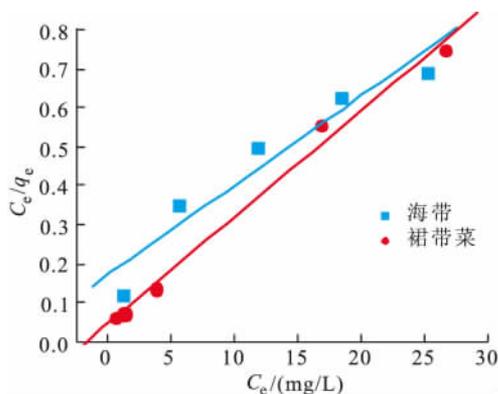


图4 甲基化吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup> 的 Langmuir 等温线  
Fig.4 Langmuir isotherms for Pb<sup>2+</sup> after methylation

根据计算,图4中两条等温线的  $R$  值分别为 0.962 38 和 0.995 49,甲基化后,海带对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附容量由 70.922 mg/g 下降到 43.422 mg/g,下降 30%;裙带菜的最大吸附容量由 64.433 mg/g 下降到 36.245 mg/g,降低 44%。

图5为甲基化改性前后两种海藻吸附剂的红外谱图。

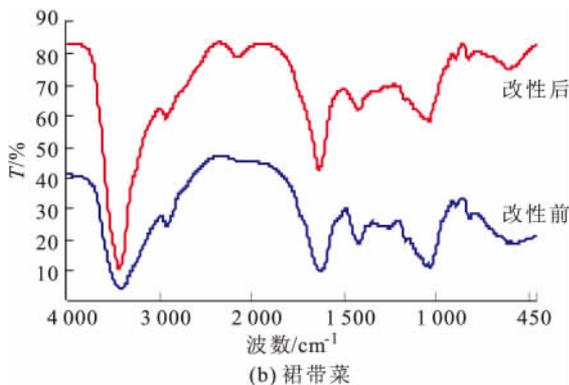
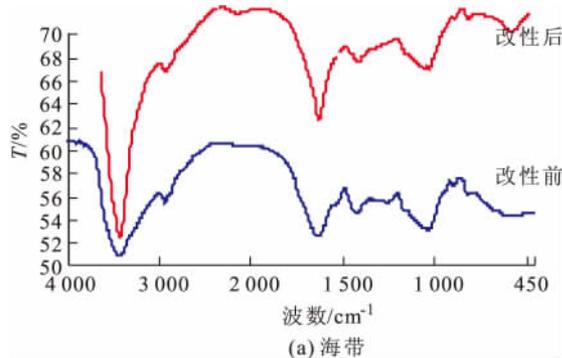


图5 甲基化改性前后的两种海藻吸附剂的红外谱图  
Fig.5 FTIR of two biosorbents before and after methylation

改性前,3 400 cm<sup>-1</sup>附近的吸收是羧基上的 O—H 的伸缩振动,羟基上 O—H 的伸缩振动和胺基上 N—H 的伸缩振动产生的,其中 N—H 的伸缩振动有可能被 O—H 因氢键作用产生的缔合峰覆盖。改性后,该位置的吸收峰明显变窄,说明此处产生主要吸收峰的 O—H 官能团浓度降低,从而测得的游离态的 O—H 的伸缩振动峰的峰形较尖锐。

2.2.2 羧基 浓 HCl 做催化剂,甲醇与羧基酯化反应以掩蔽羧基官能团,用改性后的海藻吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup> 的 Langmuir 等温线见图6。

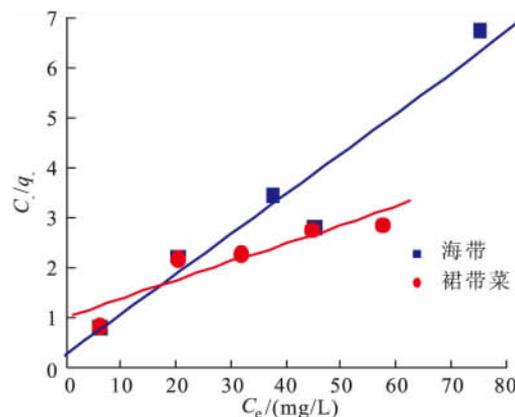
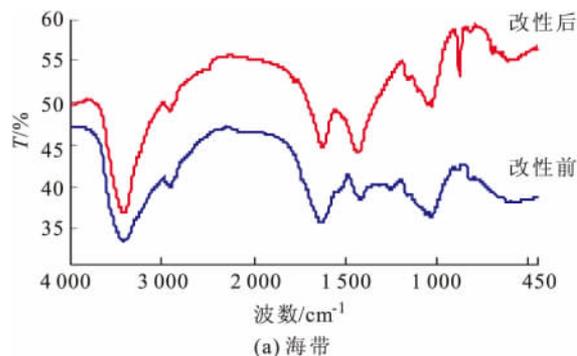


图6 酯化吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup> 的 Langmuir 等温线  
Fig.6 Langmuir isotherms for Pb<sup>2+</sup> after esterification

根据计算,图6中两条等温线的  $R$  值分别为 0.960 79 和 0.912 78,改性后的海带对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附容量由 70.922 mg/g 下降到 12.484 mg/g,下降 82%,裙带菜对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附容量由 64.433 mg/g 下降到 27.397 mg/g,降低了 57%。可见对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附中,羧基发挥的作用大于胺基和羟基。

图7为酯化改性前后两种海藻吸附剂的红外谱图。



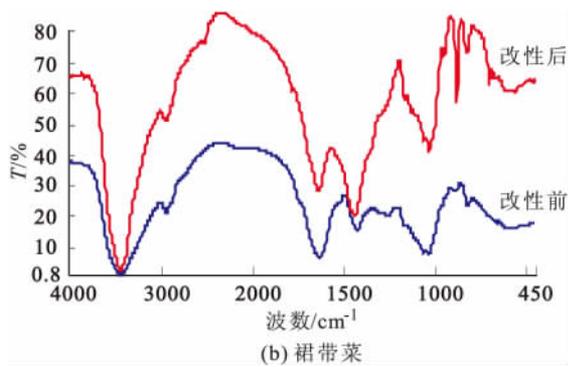


图 7 酯化改性前后的两种海藻吸附剂的红外谱图  
Fig. 7 FTIR of two biosorbents before and after esterification

改性后,  $3400\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰明显变窄,说明此处产生主要吸收峰的 O—H 官能团浓度降低,从而测得的游离态的 O—H 的伸缩振动峰的峰形较尖锐。 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰变强,可能是酯化后 C—O—C 结构的对称伸缩振动和不对称伸缩振动引起的。 $1430\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰变强,可能是因为使用甲醇酯化吸附剂上的羧基而引入的甲基。

### 2.3 阴离子对吸附的影响

**2.3.1 动力学** 阴离子对吸附铜影响的动力学数据如图 8 示。两种海藻对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量均随时间呈现上升趋势,吸附速度呈现“先快后慢”的趋势,阴离子不同,吸附速率与吸附容量不同。用准二级动力学模型对动力学数据进行拟合分析,结果见图 9。

准二级动力学模型拟合所得的模型参数和相关性系数见表 1。

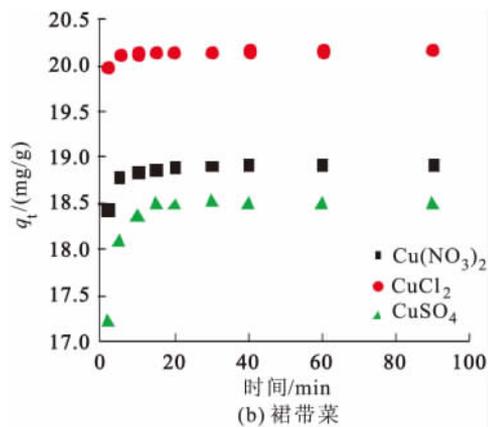
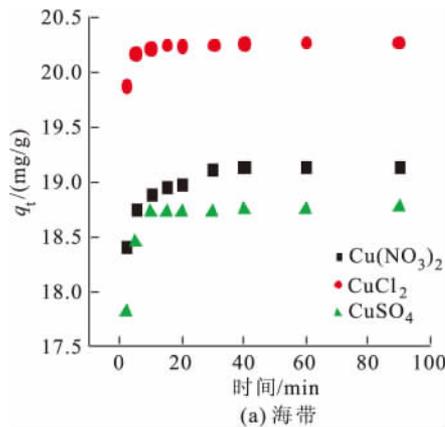


图 8 阴离子对吸附影响的动力学数据  
Fig. 8 Kinetics data for copper nitrate, copper chloride and copper sulphate

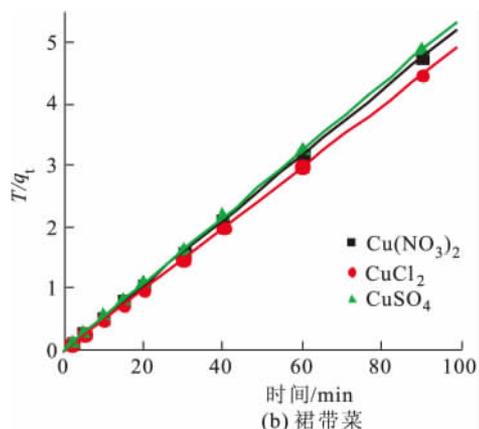
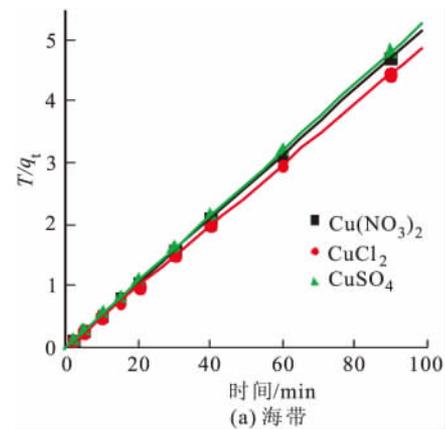


图 9 阴离子对吸附影响的准二级动力学模型  
Fig. 9 Pseudo-second order models for copper nitrate, copper chloride and copper sulphate

表 1 准二级动力学模型相关系数和模型常数( $k_2$ 单位为  $g/(mg \cdot min)$ ,  $q_e$ 单位为  $mg/g$ )

Tab. 1 The coefficients and constants in Quasi-second-order model

吸附质	<i>Laminaria japonica</i>			<i>Undaria pinnatifida</i>		
	$k_2$	$q_e$	$R$	$k_2$	$q_e$	$R$
CuCl <sub>2</sub>	1.209	20.284	1.000	1.876	20.173	1.000
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.731	19.051	1.000	1.059	18.947	1.000
CuSO <sub>4</sub>	0.711	18.779	1.000	0.715	18.512	1.000

由表中,相关性系数  $R$  均为 1,可见吸附过程能很好的遵循准二级动力学模型。两种海藻的动力学速率常数  $k_2$  值均呈现  $CuCl_2 > Cu(NO_3)_2 > CuSO_4$  的趋势,说明共存的阴离子对海藻对的  $Cu^{2+}$  的有一定的影响。这可能是因为不同阴离子和生物细胞壁对同种金属离子的竞争不同,即阴离子与金属阳离子的结合力不同,结合能力强的吸附速率低,结合能力弱的吸附速率高。

**2.3.2 吸附平衡** 将吸附平衡数据用 Langmuir 等温线方程进行拟合,图形和数据见图 10、表 2。

从表 2 可见,两种海藻对  $Cu^{2+}$  的吸附容量也呈现  $CuCl_2 > Cu(NO_3)_2 > CuSO_4$  的趋势。Palmieri 等<sup>[8]</sup>研究 *Sargassum fluitans* 对 La 的吸附,Ahuja 等<sup>[9]</sup>研究 *Oscillatoria angustissima* 对  $Zn^{2+}$  的吸附时,也发现了类似的规律,在相同 pH 值条件下,氯化物或硝酸盐的吸附容量大于硫酸盐,这可能是金属离子与  $Cl^-$  或者  $SO_4^{2-}$  的结合而形成的配位层不同,导致其表现出的净电荷不同。此外,氯离子内配位层的干扰较少,也促进了金属离子与吸附剂上羧基的相互作用。

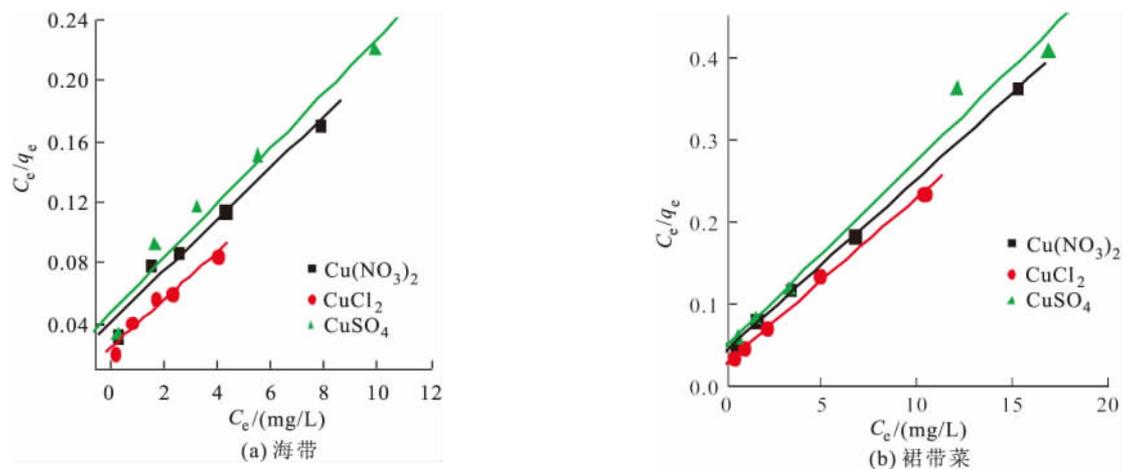


图 10 阴离子对吸附影响的 Langmuir 等温线

Fig. 10 Langmuir isotherms for copper nitrate, copper chloride and copper sulphate

表 2 Langmuir 模型相关系数和模型常数( $b$ 单位为  $dm^3/mg$ ,  $q_e$ 单位为  $mg/g$ )

Tab. 2 The coefficients and constants in Langmuir model

吸附质	<i>Laminaria japonica</i>			<i>Undaria pinnatifida</i>		
	$k_2$	$q_e$	$R$	$k_2$	$q_e$	$R$
CuCl <sub>2</sub>	0.671	62.933	0.978 4	0.714	49.702	0.998 8
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.427	58.480	0.981 6	0.485	47.755	0.999 5
CuSO <sub>4</sub>	0.386	55.218	0.980 0	0.467	44.170	0.989 9

### 3 结语

根据实验研究,结果硝酸钙预处理后,海带 *Laminaria japonica* 和裙带菜 *Undaria pinnatifida* 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附容量降低 28% 左右,对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量降低 10% 左右。甲基化后,海带对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附容量下降 30%; 裙带菜对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附

容量下降 44%。酯化后,海带对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附容量下降 82%,裙带菜对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附容量下降 57%,对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附中,羧基发挥的作用大于胺基和羟基。共存阴离子影响海藻对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附,吸附速率和吸附容量均呈现  $\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{CuSO}_4$  的趋势。

### 参考文献(References):

- [1] Yu Q, Matheickal J T, Yin P, et al. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass[J]. **Water Research**, 1999,33(6):1534-1537.
- [2] Herrero R, Cordero B, Lodeiro P, et al. Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. [J]. **Marine Chemistry**, 2006,99(1-4):106-116.
- [3] Cochrane E L, Lu S, Gibb S W, et al. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2006,137(1):198-206.
- [4] Anmad R. Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium (III) ions from aqueous solutions. [J]. **Water Air and soil pollution**, 2005,16(3):169-183.
- [5] 周洪英,王学松,李娜等. 三种大型海藻对含铅废水的生物吸附研究[J]. 环境工程学报, 2010,4(2):331-336.  
ZHOU Hong-ying, WANG Xue-song, LI Na, et al. A study of Pb(II) biosorption by three marine algae. [J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2010,4(2):331-336. (in Chinese)
- [6] 袁怀波,叶明,叶朋等. 交联羧甲基红薯淀粉吸附废水中  $\text{Pb}^{2+}$  的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2009,28(1):113-116.  
YUAN Hua-bo, YE Ming, YE Peng. Cross-linked carboxymethyl sweet potato starch removal Pb(II) from the aqueous solution[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2009,28(1):113-116. (in Chinese)
- [7] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H. Biosorption of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions by blue-green algae *Spirulina* sp. : kinetics, equilibrium and the mechanism of the process[J]. **Chemosphere**, 2005(59):75-84.
- [8] Palmieri M C, Volesky B, Jr O G. Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system[J]. **Hydrometallurgy**, 2002(67):31-36.
- [9] Ahuja P, Gupta R, Saxena R K.  $\text{Zn}^{2+}$  biosorption by *Oscillatoria angustissima*. [J]. **Process Biochemistry**, 1999(1):34, 77-85.