

含锌重金属废水藻类吸附处理技术

邱廷省,尹艳芬,蔡鲁晟

(江西理工大学资源与环境工程学院,江西 赣州 341000)

摘要 :以小球藻为吸附剂,研究藻类吸附剂对重金属废水中 Zn^{2+} 的吸附过程,分析吸附时间、温度、pH 值、 Zn^{2+} 起始浓度以及预处理过程等因素对小球藻吸附 Zn^{2+} 性能的影响。结果表明:预处理能提高小球藻的吸附性能,其吸附过程符合 Langmuir 吸附特征,对废水的 pH 值适应范围广。对于 $\rho(\text{Zn}^{2+}) = 100 \text{ mg/L}$ 的重金属废水经小球藻一次处理,去除率达到 98%。小球藻吸附处理废水中 Zn^{2+} 的较佳工艺条件为 pH 值 6.5、温度 25℃、吸附时间 60 min、小球藻用量 2 g/L。

关键词 :小球藻;含锌废水;吸附处理

中图分类号:X703.1 文献标识码:B 文章编号:1004-693X(2009)05-0070-04

Technology of chlorella adsorption treatment in wastewater containing zinc

QIU Ting-sheng, YIN Yan-fen, CAI Lu-sheng

(Faculty of Resource and Environment, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract : Using chlorella as the adsorbent, the sorption process of Zn^{2+} by chlorella in wastewater containing heavy metals was studied. The effects of various factors in Zn^{2+} adsorption, such as adsorption time, temperature, pH value, initial Zn^{2+} concentration, and pretreatment, were analyzed. The results showed that the pretreatment of chlorella raised adsorption capacity, the adsorption process obeyed the Langmuir relation, and the adsorption capacity was suitable for wastewater with a wide range of pH values. The rate of removal of Zn^{2+} reached 98% when the Zn^{2+} initial concentration was under 100 mg/L. The optimal conditions for Zn^{2+} adsorption by chlorella were a wastewater pH value of 6.5, a temperature of 25℃, an adsorption time of 60 minutes, and a dosage of chlorella of 2 g/L.

Key words : chlorella; wastewater containing zinc; adsorption treatment

含锌重金属废水主要来源于电镀、冶金、矿业以及化工生产过程。目前主要处理方法有:中和沉淀法、铁氧体法、絮凝沉淀法、离子交换处理法、膜分离技术等。这些方法总的来说可分为两类:①使重金属转变成不溶化合物,该类方法应用较广,但重金属回收过程较复杂,运行费用较高。②废水中的重金属在不改变其形态的条件下进行浓缩分离,该类方法易于回收重金属,但技术要求较高,得到的浓缩产物大部分难回收,需要再进行无害化处理^[1]。藻类吸附剂具有较高的吸附性能,可以很好地吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子^[2]。利用藻类吸附回收废水中 Zn^{2+} 的方法能克服传统处理方法的缺点,有着重要的应用价值,是一种很有经济价值及发展前途的处理方法。其基本原理是金属阳离子与藻细胞功能基之间的表面络合作用,而藻细胞中藻酸盐所含的羟

基、氨基、羧基等在吸附中起重要作用。本文以小球藻为吸附剂,考察了预处理、吸附时间、pH 值等因素对小球藻吸附废水中 Zn^{2+} 的影响过程,研究结果将为藻类吸附剂吸附处理矿山及冶金工业含锌重金属废水的工业应用提供依据。

1 材料、仪器设备及研究方法

1.1 仪器设备及试验材料

试验中藻类吸附剂小球藻取自某农科院,并将其研磨到 30~50 目的颗粒储存备用。试验中使用的主要试剂为稀盐酸、稀硫酸、稀氨水等,均为分析纯。主要仪器设备有 2102C 型紫外可见分光光度计、pHS-3C 型精密酸度计、TG-328B 型光电读数分析天平、800-80 型离心沉淀机、HJ-6 多头磁力搅拌器及其他常用仪器。含锌重金属废水取自某冶炼厂,废

水中 $\rho(\text{Zn}^{2+}) = 102 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 32 \text{ mg/L}$ 。

1.2 研究方法

吸附试验在自制的吸附装置中进行,准确称取 0.2 g 小球藻,加入到 $\rho(\text{Zn}^{2+}) = 102 \text{ mg/L}$ 废水溶液中,并置于多磁头搅拌器上搅拌,在不同条件下达到吸附平衡后,取一定量的溶液放入离心机进行离心分离,上清液用分光光度计测定 Zn^{2+} 浓度。实验中溶液的 pH 值用稀硫酸或稀氨水调节。并按式(1)计算吸附量锌离子的吸附质量比 q :

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{m} \tag{1}$$

式中: q 为吸附质量比,mg/g; V 为含 Zn^{2+} 废水溶液的体积,L; m 为小球藻质量,g; ρ_0 、 ρ 分别为吸附前后废水溶液中 Zn^{2+} 质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂种类对 Zn^{2+} 吸附性能的比较

由于吸附机理的多样化和复杂性,吸附剂种类对不同金属的吸附性能差异很大。目前小球藻吸附 Zn^{2+} 的研究较少,选用小球藻、活性炭和啤酒酵母 3 种吸附剂对废水中重金属离子吸附能力进行了比较。结果表明,3 种吸附剂对 Zn^{2+} 均有较好的吸附效果。啤酒酵母的吸附曲线整体变化较为均匀,在 0~50 min 的过程中吸附量随时间的增长都有较大增幅,吸附时间达 60 min 时, Zn^{2+} 去除率达到 60%。而小球藻和活性炭对锌离子去除率在前 20 min 增幅很明显,去除率达到 70%,之后虽有不同程度的增加,但增幅已不大,到 60 min 时,对 Zn^{2+} 的去除率分别达到 80%和 71%。3 种吸附材料对锌的吸附性能强弱顺序为:小球藻强于活性炭,活性炭强于啤酒酵母。另外,小球藻是可以大规模养殖的三大微藻之一,作为吸附剂,原料廉价易得。因此,选用小球藻作为含锌废水的吸附剂可行,并具有现实意义。

2.2 预处理对小球藻吸附性能的影响

在 Zn^{2+} 初始质量浓度为 100 mg/L,小球藻加入量为 5 g/L,温度为 30℃,吸附时间为 30 min 条件下,取一定量的小球藻粉分别在不同浓度的 HCl、NaOH、CaCl₂ 中浸泡 40 min,过滤,用去离子水冲洗至滤液呈中性,再将预处理过的小球藻进行吸附实验。结果表明,3 种预处理方法均能提高小球藻对 Zn^{2+} 的吸附能力。其中以酸处理效果最佳,去除率达 97.1%,这可能是由于 HCl 去除了小球藻细胞表面不利于吸附的杂质,因而暴露出更多有利于吸附的位点。当 HCl 浓度由 0.05 mol/L 增加到 0.1 mol/L 时,小球藻吸附效率增加。这与 Mehta 等^[3]用小球藻吸附 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 所做的实验结果一致。当 HCl 浓度大于 0.2 mol/L 后,吸附效率反而变差,这可能是由

于酸溶液破坏了小球藻细胞壁而导致的。用 CaCl₂ 溶液预处理后,小球藻吸附性能也得到了较大幅度的提高,但没有 HCl 的预处理效果好。后续试验中所用小球藻如没有特殊说明均为经过 HCl 预处理。

2.3 小球藻质量浓度和废水中 Zn^{2+} 浓度对 Zn^{2+} 吸附去除率的影响

吸附剂质量浓度是影响废水中重金属离子吸附效果的重要因素之一,为了提高生物吸附剂的利用率,进行了吸附剂质量浓度对废水中重金属离子吸附的影响研究。 Zn^{2+} 浓度对小球藻吸附废水中 Zn^{2+} 的影响试验条件为 pH=7, $T=30^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ min}$,小球藻质量浓度对废水中锌离子吸附去除的影响关系曲线如图 1 所示。

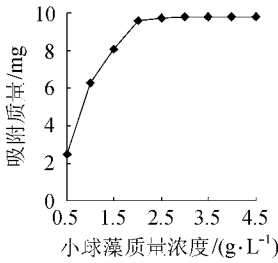


图 1 吸附剂质量浓度对废水中 Zn^{2+} 吸附效果的影响

由图 1 可见,随吸附剂小球藻质量浓度的增大,吸附到藻体上的 Zn^{2+} 也不断增大,小球藻质量浓度达到 2 g/L 后对废水中 Zn^{2+} 的吸附量达最大值。结果表明,当 Zn^{2+} 初始质量浓度为 0~100 mg/L 时,小球藻对废水中的 Zn^{2+} 具有良好的吸附效果,一次处理后的废水就可达标排放; $\rho(\text{Zn}^{2+}) < 400 \text{ mg/L}$ 的含锌废水,一次吸附去除率也可达 67.5%,并且在低浓度时对吸附关系进行 Langmuir 拟合,结果见图 2。由图 2 可见,小球藻对锌的吸附行为与 Langmuir 等温式有较好的相关性。相应的吸附等温式为

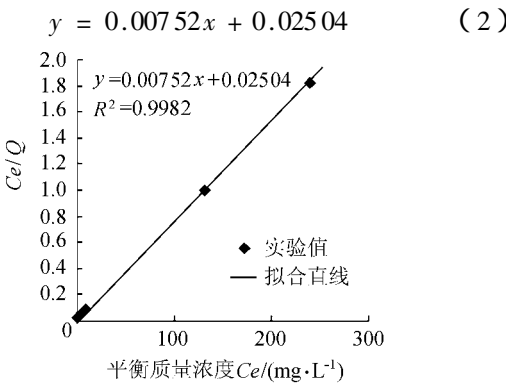


图 2 Langmuir 拟合直线与实验值

2.4 废水 pH 值及吸附时间对小球藻吸附 Zn^{2+} 的影响关系

图 3 为废水 pH 值对小球藻吸附 Zn^{2+} 的影响关系曲线,由图 3 可见,pH 值在 3~6 的范围内,小球藻对 Zn^{2+} 吸附量上升很快,可能是由于 pH 值的升

高使得藻酸盐的吸附位点电性增强,因而对 Zn^{2+} 的吸附性能提高。在 pH 值为 6 时,吸附量达到最大值。而 pH 值大于 7 以后,由于金属离子在水中被各种阴离子包围,形成带负电基团,不易和负电位吸附点结合,使得吸附效果变差。当 pH 值大于 10 后,锌离子容易形成氢氧化物而不利于被吸附。研究发现,经生物吸附剂吸附后,溶液的 pH 值较吸附前有所升高,但前后 pH 值之差不超过 0.3。这一事实说明 H^+ 确实参与了吸附位点的竞争,一些络合基团与 H^+ 结合,导致重金属离子的吸附效率下降。pH 值不仅影响细胞表面金属吸附基团的带电性,也影响金属的水化性,从而影响金属离子的吸附。随着 pH 值的升高,当 pH 值超过微生物表面的等电点时,络合基团暴露出更多的带负电荷的位点,表现出与带正电荷的重金属离子的亲和性增强。同时,微生物内的大多数酶活性增加,对重金属的载体协助运输等作用机制开始起重要作用,直接表现为微生物对重金属离子的吸附效率的升高。

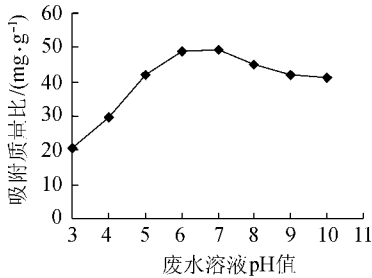


图 3 pH 值对小球藻吸附 Zn^{2+} 的影响曲线

取 $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 的 Zn^{2+} 废水溶液,调节 pH 值为 6,温度为 30°C ,吸附剂的加入量为 2 g/L ,进行不同吸附反应时间的试验,其结果如图 4 所示。结果表明,小球藻对锌离子的去除率随吸附时间的延长而增加。吸附过程中,吸附开始 10 min 内,吸附速度很快,之后的过程吸附速度变慢,特别是从 60 min 以后, Zn^{2+} 浓度几乎不再变化。

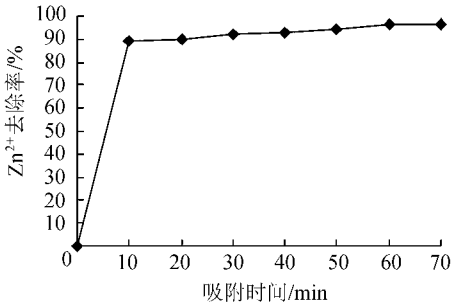


图 4 吸附时间对小球藻吸附 Zn^{2+} 的影响曲线

2.5 温度对小球藻吸附 Zn^{2+} 的影响

在废水 pH 值为 6,吸附时间为 30 min,小球藻质量浓度为 2 g/L 时,进行了温度对小球藻吸附废水中 Zn^{2+} 的影响试验。结果表明,随着温度的升高,小球藻对 Zn^{2+} 的吸附量有所增加,这主要是与吸附的热

动力有关^[5]。但增加幅度不大,温度从 25°C 上升到 45°C , Zn^{2+} 的吸附质量比只增加了 1.61 mg/g 。可见虽然升高温度对提高小球藻的吸附量有利,但作用不显著,从便于操作及处理成本考虑,吸附温度应控制在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 为宜。

3 吸附动力分析

吸附动力学试验数据可以用动力学方程如一级吸附速率方程、颗粒内扩散方程、二级吸附速率方程等模型进行拟合^[6]。本研究采用 Lagergren 二级吸附速率方程对小球藻吸附 Zn^{2+} 的动力学试验数据进行拟合^[7]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

式中: k_2 为二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; q_t 为 t 时刻吸附的 Zn^{2+} 的质量比, mg/g ; q_e 是平衡吸附质量比, mg/g 。

为了考虑模型的有效性,使用标准偏差 Δq 检验

$$\Delta q = \sqrt{\frac{\sum [(q_{t \text{ exp}} - q_{t \text{ cal}})^2 / q_{t \text{ exp}}^2]}{n - 1}} \times 100\%$$

式中 $q_{t \text{ exp}}$ 和 $q_{t \text{ cal}}$ 分别表示 t 时间的试验和计算值, n 为试验数据点数,由 Lagergren 方程对小球藻吸附 Zn^{2+} 的动力学试验数据进行拟合而得到的二级吸附速率参数列于表 1。

表 1 Lagergren 二级吸附速率方程系数			
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\Delta q/\%$	R^2
133.16	0.0053	6.76	0.98

生物吸附过程可以分为两步:第 1 步是不依赖于新陈代谢的被动物理吸附,为快速吸附阶段,在此过程中,金属离子可以通过配位、螯和、离子交换、及微沉淀等作用中的一种或几种机制将金属转运至细胞表面。第 2 步是依赖于新陈代谢的主动运输过程,为慢速吸附阶段,在该阶段金属被运送到细胞内。

3 结 论

- a. 3 种吸附剂的吸附性能顺序大小为:小球藻、活性炭、啤酒酵母;对 Zn^{2+} 的去除率依次为 80%、71%、60%。另外,小球藻在淡水、海水中均有分布,更重要的是小球藻是可以大规模养殖的三大微藻之一,作为吸附剂,原料廉价易得。因此,选用小球藻作为含锌废水的吸附剂是可行的,并具有现实意义。
- b. 小球藻经 HCl 预处理后其吸附性能大大增强,吸附去除率高达 97.1%,这可能是由于 HCl 去除了小球藻细胞表面不利于吸附的杂质,因而暴露出更多有利于吸附的位点。
- c. 小球藻吸附 Zn^{2+} 过程的主要影响因素:pH

值对吸附效果十分显著 ,pH 值在 5 ~ 7 时 对 Zn^{2+} 的 吸附去除效果最好。其他因素如反应时间、温度、藻粉加入量等也会不同程度地影响吸附效果。

d. 用 Langmuir 吸附等温方程对小球藻吸附 Zn^{2+} 的行为进行热力学分析表明 ,小球藻对锌的吸附行为与 Langmuir 等温式有较好的相关性。

参考文献：

[1] 潘进芬 ,林荣根 .海洋微藻吸附重金属的机理研究[J]. 海洋科学 ,2000 ,24 (24) 31-34.
[2] MALLICK N. Biotechnological potential of Chlorella vulgaris for accumulation of Cu and Ni from single and binary metal solutions[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology ,

2003 ,19 :695-701 .
[3] MEHTA S K ,TRIPATHI B N ,GAUR J P. Enhanced sorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} by acid-pretreated Chlorella vulgaris from single and binary metal solutions[J]. Journal of Applied Phycology , 2002 ,14 :267-273 .
[4] OMAR H H. Adsorption of zinc ions by *Scenedesmus obliquus* and *S. quadricauda* and its effect on growth and metabolism [J]. Biologia Plantarum ,2002 ,45 (2) 261-266 .
[5] 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 .
[6] 陈春云 ,庄源益 ,刘斐 ,等 . 染料在干污泥上的吸附平衡和动力学[J]. 安全与环境学报 ,2003 ,3 (3) 46-50 .
[7] AKSU Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge : equilibrium and kinetic modeling[J]. Biochem Eng J ,2001 ,7 : 79-84 .
(收稿日期 :2008-12-30 编辑 :高渭文)

(上接第 43 页)

4 结 语

- a. 在水平方向 ,两断面水库水体的高锰酸盐指数和总氮浓度无明显差异。
- b. 在垂直方向 ,靠近库岸水体的高锰酸盐指数浓度无明显差异 ,而库中高锰酸盐指数浓度随着水深的加大逐渐变小 ;总氮浓度在两断面均是中层水大于表层水和深层水 ;随着水深的加大 DO 浓度明显降低。
- c. 根据土壤浸出实验结果及计算 ,该水库库区土壤中主要污染物浸出量分别为总氮 48.95 g/m²、总磷 0.50 g/m²、高锰酸盐指数 25.83 g/m²。
- d. 水库库区土壤养分在蓄水初期对水库水质

有一定影响 ,但由于淹没区以林地(非经济林)为主 ,故对水质影响不是很大。随着水库的正常运行 ,水体的不断交换 ,这种影响将会逐渐减弱并达到新的动态平衡。

参考文献：

[1] 张晟 ,刘景红 ,张全宁 . 三峡水库成库初期氮、磷分布特征[J]. 水土保持学报 ,2005 ,19 (4) :123-126 .
[2] 李鱼 ,邓凤君 ,李兴春 ,等 . 青龙山水库土壤养分溶出对水质的影响[J]. 水资源保护 ,2000 (1) :18-20 .
[3] 劳家柱 . 土壤农化分析手册[M]. 北京 :农业出版社 , 1988 :204-213 .
[4] 杨钢 . 三峡库区受淹土壤污染物释放量的试验研究[J]. 水土保持学报 ,2004 ,18 (1) :111-114 .
(收稿日期 :2008-06-26 编辑 :高渭文)

(上接第 53 页)

4 结论与讨论

本论文根据灌区特点与实际情况 ,选用层次分析法和数据包络分析法 ,综合考虑自然、社会、水资源、生态环境等方面因素 ,选取 18 个评价指标 ,分别建立生态需水评价模型 ,模型评价结果显示生物丰度指数、径流系数、植被覆盖指数、干旱指数 4 个指标为影响生态需水的重要指标 ,生态环境因素和水资源因素是影响灌区生态需水的重要因素 ,灌区 2005 年的生态需水状况比 2000 年有所改善 ,与灌区实际情况基本相符 ,说明本文建立的评价模型具有一定的合理性。

在以上评价过程中也存在一些问题 ,由于哈尼梯田灌区的复杂性 ,而人们对灌区认识的局限性 ,对评价指标体系的选取还需完善和更具针对性 ,特别是灌区处于不断的发展变化中 ,对灌区生态需水的评价也应是动态的 ;另外层次分析法虽是定性与定量相结合的评价方法 ,但主要还是一种主观评价方

法 ,评价结果难免带有主观因素 ,数据包络分析法虽是一种客观定量的方法 ,但由于基础数据获取方面的原因 ,及模型计算的简化 ,对评价结果的准确性和可靠性可能会有影响 ,因此对灌区生态需水的评价方法、评价模型、评价内容 ,还需作进一步的深入研究。

参考文献：

[1] 郭亚军 . 综合评价理论与方法[M]. 北京 :科学出版社 , 2002 .
[2] 杜栋 ,庞庆华 . 现代综合评价方法与案例精选[M]. 北京 :清华大学出版社 ,2005 .
[3] 舒卫萍 ,崔远来 . 层次分析法在灌区综合评价中的应用[J]. 中国农村水利水电 ,2005 (6) :109-111 .
[4] 李美娟 ,陈国宏 . 数据包络分析法(DEA)的研究与应用[J]. 中国工程科学 ,2003 ,5 (6) 88-94 .
[5] 彭育威 ,徐小湛 ,吴守宪 . Matlab 在数据包络分析中的应用[J]. 西南民族学院学报 ,2002 ,28 (2) :139-143 .
[6] 王筱明 ,郑新奇 . 数据包络分析在城市土地利用中的应用[J]. 山东师范大学学报 :自然科学版 ,2005 ,20 (1) : 48-51 .
(收稿日期 :2008-11-28 编辑 :高渭文)