

# 生物吸附剂 Bio-matrix 去除废水中重金属的研究

陈灿<sup>1</sup>, 卢欢亮<sup>1\*</sup>, 李智辉<sup>2</sup> (1. 广东省环境科学研究院, 广东广州 510045; 2. 广东宝迈森环保科技有限公司, 广东东莞 523850)

**摘要** [目的] 研究生物吸附剂 Bio-matrix 对常规重金属  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的吸附性能。[方法] 考察不同温度、吸附剂投加量、吸附时间、pH 对吸附量的影响, 并分析了 Bio-matrix 对  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附情况。[结果] Bio-matrix 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果优于  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ , 温度对吸附量影响较小, 3 h 可达到吸附平衡, 单位吸附量随 pH 的升高先增大后减小, 在 pH 4 左右时对重金属的单位吸附量最大, Bio-matrix 对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线与 Freundlich 方程有较好的拟合性, 饱和吸附量为 19.3 mg/g。[结论] 该研究为 Bio-matrix 作为生物吸附剂去除废水中重金属提供了可行途径。

**关键词** Bio-matrix 吸附剂; 重金属; 等温吸附; 吸附容量

中图分类号 S181 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)14-052-03

## Heavy Metal Removal by Bio-matrix Biosorbent

CHEN Can<sup>1</sup>, LU Huan-liang<sup>1\*</sup>, LI Zhi-hui<sup>2</sup> (1. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou, Guangdong 510045; 2. Guangdong Baomaisen Environmental Science and Technology Co., Ltd., Dongwan, Guangdong 523850)

**Abstract** [Objective] To research the adsorption performance of biosorbent Bio-matrix on conventional heavy metal  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ . [Method] Effects of pH, temperature, biosorbent dosage and adsorption time on adsorbing capacity were researched, isothermal adsorption of Bio-matrix to  $\text{Cu}^{2+}$  was analyzed. [Result] Bio-matrix had better adsorption effects to  $\text{Cu}^{2+}$  than  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ . Unit adsorption capacity firstly enhanced and then decreased with pH, and reached the maximum at pH 4. The adsorption isotherm of  $\text{Cu}^{2+}$  had better fitting with the Freundlich equation, and the saturated adsorption capacity was 19.3 mg/g. [Conclusion] This research provides feasible way for the heavy metal removal by Bio-matrix biosorbent.

**Key words** Bio-matrix biosorbent; Heavy metal; Isothermal adsorption; Adsorption capacity

随着社会进步和工业的发展, 重金属废水的排放量越来越大。鉴于其对环境的持久污染以及对人体和其他生物的危害, 对重金属废水污染进行有效治理成为环境污染治理工作的热点。吸附法因具有来源广泛、选择性高、操作简单等优点, 成为重金属废水的一种有效处理方法而被广泛应用<sup>[1]</sup>。新兴的生物吸附剂越来越受到人们关注, 生物吸附是利用生物体及其衍生物来吸附重金属的过程。Yao 等<sup>[2]</sup>研究了栗子壳对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果, 结果发现, Langmuir 最大吸附量为 12.53 mg/g, 钱翌等<sup>[3]</sup>以花生壳为生物吸附剂进行了去除废水中重金属的研究。笔者介绍了一种新型生物吸附剂 Bio-matrix, 并对其吸附重金属过程的影响因素进行研究, 以期 Bio-matrix 作为生物吸附剂去除废水中重金属提供了可行途径。

## 1 材料与方法

**1.1 试验材料** Bio-matrix 吸附剂由广东宝迈森环保科技有限公司提供, 宏观上是一种黑色粉末状固体(图 1), 它能吸附泄露于水体或陆地上的污染物, 将其迅速包裹, 进而达到稳定化的目的。

**1.2 试验废水** 试验废水采用分析纯硫酸铜、氯化镍、氯化铬和纯水配制而成。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 吸附性能的影响因素。

#### 1.3.1.1 温度对吸附性能的影响。称取 1 g 吸附剂产品于 6



图 1 Bio-Matrix 吸附剂

Fig. 1 Bio-matrix biosorbent

只同批次 250 mL 锥形瓶中, 向瓶中加入 200 mL 初始浓度均为 50 mg/L 的混合  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  溶液, 分别置于 15、25、35、40、45、50 °C 恒温振荡, 4 h 后检测剩余重金属浓度, 按下式计算单位吸附量。

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

式中,  $q$  为吸附剂产品单位吸附量 (mg/g);  $C_0$  是重金属起始浓度 (mg/L);  $C_e$  是吸附后剩余浓度 (mg/L);  $V$  是浓度体积 (L);  $M$  是吸附剂产品用量 (g)。

**1.3.1.2 吸附剂投加量对吸附性能的影响。** 在室温 (23 ± 2) °C 下, 分别称取 0.2、0.5、0.8、1.0、1.2、1.5 g 吸附剂产品于 250 mL 锥形瓶中, 向瓶中加入 200 mL 初始浓度均为 50 mg/L 的混合  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  溶液, 振荡 4 h 后检测剩重金属浓度。

**1.3.1.3 吸附时间对吸附性能的影响。** 在室温 (23 ± 2) °C

**基金项目** 环保公益性行业科研专项 (201509037); 广东省科技计划项目 (2015B020215009); 广州市科技计划项目 (201508030028)。

**作者简介** 陈灿 (1990 - ), 女, 湖北仙桃人, 工程师, 硕士, 从事环境工程材料制备与应用研究。\* 通讯作者, 教授级高工, 博士, 从事环境工程新技术研发及其推广应用研究。

**收稿日期** 2016-04-25

下,称取 0.8 g 吸附剂产品于 250 mL 锥形瓶中,向瓶中加入 200 mL 初始浓度为 50 mg/L 的重金属溶液,在振荡器上以 200 r/min 振荡,分别于 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 h 取样,检测剩余重金属浓度。

**1.3.1.4 pH 对吸附性能的影响。**称取 0.8 g 吸附剂产品于 6 只同批次 250 mL 锥形瓶中,向瓶中加入 200 mL 初始浓度均为 50 mg/L 的混合  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  溶液,分别调节 pH 为 1.2、1.6、2.1、3.2、4.3、4.9、6.2,室温振荡反应 3 h 后计算吸附量。

**1.3.2 等温吸附试验。**分别称取吸附剂产品 0.8 g 于 250 mL 锥形瓶中,向每个锥形瓶中加入一定浓度的  $\text{CuSO}_4$  溶液,使溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为 20~60 mg/L,在  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  下振荡 3 h 后取样检测。

**1.4 测定方法** 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测重金属浓度。

## 2 结果与分析

**2.1 温度对吸附性能的影响** 由图 2 可知,随着温度的增加,重金属吸附量略有变化,但增减幅度不大。 $\text{Cu}^{2+}$  在  $15^\circ\text{C}$  时吸附量最低为 7.5 mg/g,在  $40^\circ\text{C}$  时最高为 8.1 mg/g。因此,在实际废水处理中,不需要对废水进行加热或冷却,减少运行成本,后续试验均在室温下进行。

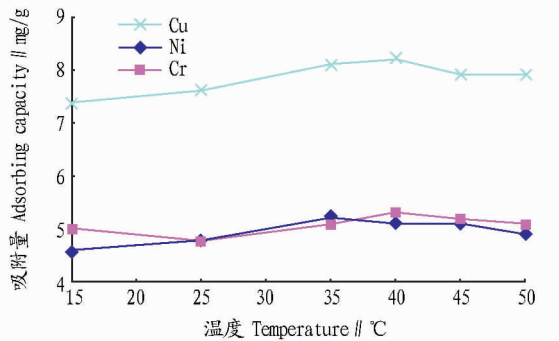


图 2 温度对重金属离子吸附量的影响

Fig. 2 Effects of temperature on the adsorbing capacity of heavy metal ion

**2.2 吸附剂投加量对吸附性能的影响** 由图 3 可知,吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果最佳, $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的去除效果相差不多。对于相同浓度的溶液,在投加量为 0.8 g 时,单位质量产品对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的吸附量分别为 8.6、3.8、3.6 mg/g,随着吸附剂用量的增加,重金属去除率增大,但吸附剂之间会形成竞争吸附,导致单位吸附量降低,表面活性位点不能充分利用<sup>[4]</sup>。因此,对于 200 mL 初始浓度为 50 mg/L 重金属溶液而言,结合去除效果和吸附容量,选择吸附剂用量为 0.8 g。

**2.3 吸附时间对吸附性能的影响** 由图 4 可知,前 1.5 h 是吸附剂产品吸附重金属离子的主要阶段,吸附速率较快,随着时间的推移,吸附速率逐渐减慢,振荡吸附 3.0 h 后重金属浓度基本不再降低,达到吸附平衡,吸附速率也趋于平缓。这是由于在吸附初始阶段,溶液浓度梯度较高,产品表面的吸附空位点数目最多,吸附速率最快。随着时间的推移,其

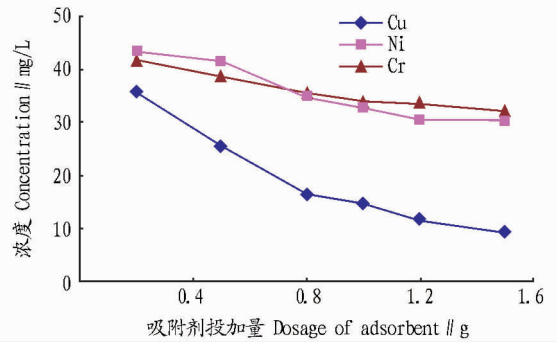


图 3 吸附剂投加量对吸附性能的影响

Fig. 3 Effects of dosage on adsorption property

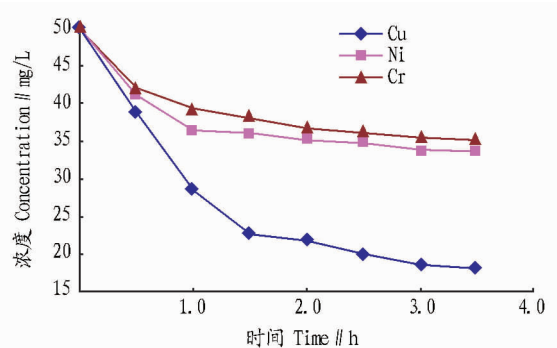


图 4 吸附时间对吸附性能的影响

Fig. 4 Effects of adsorption time on the adsorption property

表面的吸附空位点越来越少,导致吸附速率降低<sup>[5]</sup>。吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果相对最佳,吸附完成后  $\text{Cu}^{2+}$  浓度降至 18.2 mg/L,而  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  浓度分别为 33.7 和 35.2 mg/L。

**2.4 pH 对吸附性能的影响** 由图 5 可知,溶液初始 pH 对 Bio-matrix 吸附量有较大影响,pH < 2.0 时,吸附剂对三者的吸附效果很差,这是因为此时溶液中  $\text{H}^+$  浓度较高,会与重金属离子竞争吸附剂表面的活性位点,降低吸附剂与重金属的结合能力。当 pH 从 1.6 增大到 4.3 的过程中, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  单位吸附量随着 pH 的增大显著增加,分别由 0.9、0.2、0.3 mg/g 增大至 12.4、5.9、8.8 mg/g,而当 pH 继续增加时吸附量反而降低,故选择 pH 4 左右为最佳条件。

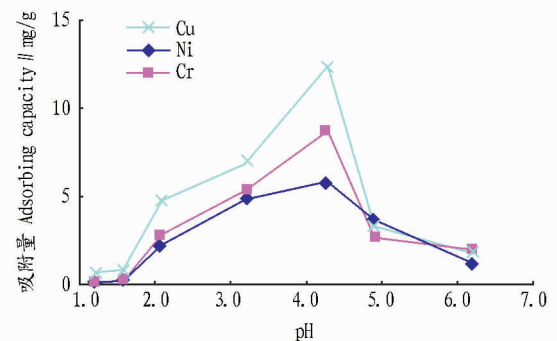


图 5 pH 对重金属离子吸附量的影响

Fig. 5 Effects of pH on adsorbing capacity of heavy metal ion

**2.5 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的等温吸附试验** 通过对不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液进行等温吸附试验,测试吸附平衡后相应  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,所得数据换算成吸附量。初始浓度  $C_0$  分别为 20、30、40、

50、60 mg/L时,  $C_e$  为 2.8、4.7、9.7、17.1、23.8 mg/L,  $q_e$  为 4.3、6.3、7.6、8.2 和 9.0 mg/g。对试验结果采用经典的 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式<sup>[6]</sup>进行线性拟合,并计算相关参数,结果 Langmuir:  $q_m$  19.3 mg/g,  $K_L$  0.049,  $R^2 = 0.988$ ,

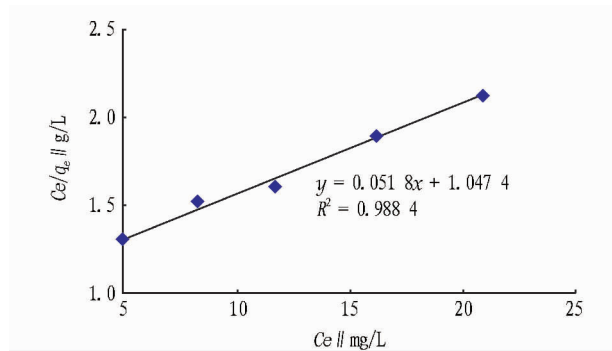


图6 吸附剂对  $Cu^{2+}$  的 Langmuir 吸附等温线

Fig.6 Langmuir adsorption isotherm of biosorbent to copper ion

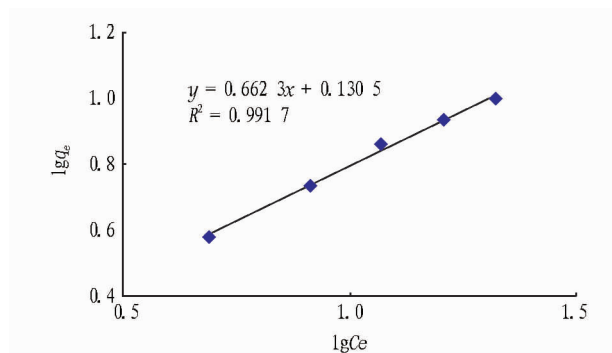


图7 吸附剂对  $Cu^{2+}$  的 Freundlich 吸附等温线

Fig.7 Freundlich adsorption isotherm of biosorbent to copper ion

Freundlich:  $1/n = 0.66$ ,  $K_F = 1.14$ ,  $R^2 = 0.992$ 。吸附等温线见图6、7。

由图6、7可知, Bio-matrix 吸附剂对  $Cu^{2+}$  的吸附等温线与 Freundlich 方程有较好的拟合性, 相关系数  $R^2$  大于 0.99, 而 Langmuir 方程对  $Cu^{2+}$  的吸附等温线的拟合度稍差。由此可以推论吸附剂表面对  $Cu^{2+}$  的吸附不是单层吸附, 可能是不均匀表面的多层吸附模式, 饱和吸附量约为 19.3 mg/g。

### 3 结论

(1) 生物吸附剂 Bio-matrix 处理 200 mL 初始浓度均为 50 mg/L 的  $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  混合重金属废水, 吸附剂最佳用量为 0.8 g, 3 h 可达到吸附平衡, 且 Bio-matrix 对混合废水中  $Cu^{2+}$  的吸附量高于  $Ni^{2+}$  和  $Cr^{3+}$ 。

(2) 废水 pH 对 Bio-matrix 吸附效果影响较大, 在 pH4 左右时对重金属的单位吸附量最大, 温度对吸附基本无影响。

(3) 生物吸附剂 Bio-matrix 对  $Cu^{2+}$  的吸附符合 Freundlich 等温吸附模式, 在室温条件下, 饱和吸附容量为 19.3 mg/g。

### 参考文献

- [1] 崔志新, 任庆凯, 艾胜书, 等. 重金属废水处理及回收的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12F): 375-377.
- [2] YAO Z Y, QI J H, WANG L H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 174(1/2/3): 12-19.
- [3] 钱翌, 刘依, 褚衍洋. 以花生壳为生物吸附剂去除水中重金属的研究进展[J]. 中国农学通报, 2013, 29(35): 293-299.
- [4] SUN Q, YANG L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle[J]. Water Res, 2003, 37(7): 1535-1544.
- [5] 栾兆坤, 汤鸿霄. 尾矿砂颗粒表面特征与吸附作用研究: II. 尾矿砂对重金属的吸附作用[J]. 环境科学, 1993, 12(5): 356-364.
- [6] 罗仙平, 李健昌, 严群, 等. 处理低浓度氨氮废水吸附材料的筛选[J]. 化工学报, 2010, 61(1): 216-221.

(上接第 49 页)

- [18] 王丽丽. 基于 GIS 的庆阳市可利用土地资源评价研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2014.
- [19] 覃发超, 刘丽君, 张斌. 基于 RS 和 GIS 的西藏可利用土地资源评价[J]. 统计与决策, 2009(23): 77-79.
- [20] 王丽丽, 王永刚, 盖艾鸿. GIS 支持下可利用土地资源研究: 以庆阳市

为例[J]. 中国农学通报, 2014(17): 289-293.

- [21] 王永兴, 陈曦. GIS 支撑下的干旱区水资源及其利用的空间分异研究[J]. 干旱区地理, 2003(2): 110-115.
- [22] 吴泉源. 利用 RS 和 GIS 技术分析胶东地区水资源开发潜力[J]. 遥感技术与应用, 2001(3): 205-208.