

生物膜载体吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附研究

张 敬¹, 姜 斌^{1,2}, 李鑫钢^{1,2}, 孙津生^{1,2}

(1.天津大学化工学院,天津 300072; 2.天津大学精馏技术国家工程研究中心,天津 300072)

摘 要:利用恒温冷冻摇床,测定了生物膜填料吸附剂对废水溶液中 Cu^{2+} 的吸附操作曲线、pH 值、温度和生物膜量的影响,并将实际吸附过程与准一级吸附动力学方程、准二级动力学方程和 Elovich 模型进行拟合。结果表明,准二级动力学方程和 Elovich 模型能与吸附过程达到较好的吻合;溶液 pH 值一般选择在 5~6 范围进行吸附处理;温度考虑在室温 20℃左右下进行;由于单位质量生物膜的吸附量下降,因此欲提高溶液的吸附率不能单纯靠生物膜量(WW)的增加。

关键词:生物膜;废水; Cu^{2+} ; 吸附动力学

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0605-05

Adsorption of Copper (II) on Biofilm Carrier Sorbent

ZHANG Jing¹, JIANG Bin^{1,2}, LI Xin-gang^{1,2}, SUN Jin-sheng^{1,2}

(1. Chemical Engineering Department, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: The novel complex biofilm process was utilized to treat the wastewater containing heavy metal ions and other complicated components seriously harmful to human beings and survival environment nowadays, and the purifying experimental flow was also explicitly introduced. The theoretical mechanism of biofilm treatment process was perplexing, not only including the activation and catalysis of biofilm, but also including the biosorption and chelation of the biofilm and migration of heavy metal ions under the adsorptive power. The organic materials in the wastewaters were consumed as the nutritious source of biofilm that was composed of aerobes and anaerobes. Scanning electron microscope analyses (SEM) on mixed microbial cells showed that small sorts of mixed microbial survived and some adaptable individual microbes increased obviously after acclimation by heavy metals for treated substances. Moreover, their microstructure and morphological characteristics changed greatly. Effect of the operating lines, initial pH, temperature and biofilm sorbent mass on biosorption of copper (II) ions to biofilm was studied and the experimental data was analyzed using three sorption kinetic models, the pseudo-first order, the second order and the Elovich equations, to determine the best equation for the sorption of metal ions onto biofilm. The simulating results indicated that both the pseudo-second order kinetic model and Elovich equations fitted very well to the experimental data ($r^2=0.999\ 4$, $0.997\ 0$, respectively), while Lagergren pseudo-first order model deviated to experimental plots a little ($r^2=0.994\ 1$). The appropriate pH was nearly neutral, from 5 to 6, and the appropriate temperature was about 20℃, nearly room temperature. Since the adsorption quantity per unit decreasing with biofilm mass, high adsorption rate could not be gained by increasing biofilm sorbent mass simply.

Keywords: biofilm; wastewater; heavy metal ions; copper (II); adsorption kinetics

收稿日期: 2004-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(B061101)

作者简介:张 敬(1980—),女,内蒙古赤峰人,天津大学化学工程研究所硕士研究生,主要从事电场下生物膜法处理电镀废水的研究。

联系人:姜 斌 E-mail:jetta_tju@263.net

重金属废水是一类对环境污染和人类危害甚大的工业废水,随着电镀、制革、防腐和染料等工业的发展,含重金属的废水对人体和环境造成的危害越来越严重,有效去除废水中重金属离子成为当前十分迫切的任务^[1,2]。含铜废水对低等生物和农作物毒性较大,其浓度达 0.1~0.2 mg·L⁻¹ 即可使鱼类致死,与锌共存时毒性可以增加,对贝壳类毒性更大,一般水产用水要求铜的浓度在 0.01 mg·L⁻¹ 以下。铜对水体自净作用有较严重的影响,浓度为 0.1 mg·L⁻¹ 时,会使水的生化耗氧过程明显受到抑制。传统的处理含重金属废水的物理化学方法很多,如化学沉淀法、离子交换法、吸附法、凝聚法、膜分离法、氧化还原法和铁氧体法等。它们各有优缺点,特别是当用于 1~100 mg·L⁻¹ 的重金属废水时,往往操作费用和原材料成本相对较高,经济上不合算。本文提出了生物膜新工艺治理重金属废水^[3],利用附着在填料表面上生物膜中混合微生物群体吸附重金属,并研究了此类吸附剂对 Cu²⁺ 的吸附动力学,考察了 pH 值、温度及生物膜量对吸附速率的影响,初始金属离子浓度和生物膜量改变时的操作曲线,为今后工业处理过程中工艺条件的确定提供了一定的依据。

1 材料和方法

1.1 材料

试验过程中使用的生物膜材料是由在天津市纪庄子污水处理厂取回的活性污泥经长期曝气培养 1 个月左右(培养基组成见表 1,微生物驯化过程不加 Cu²⁺),并用含 Cu²⁺ 废水驯化 3 个月,待生物膜在 Y250 型聚丙烯波纹板填料上长好后(≥150 μm),即可进行吸附试验。从空白填料载体与生物膜形成后不同放大倍数的扫描电镜图像对比发现,在 Y250 型聚丙烯填料表面上形成了一层起伏不定的生物膜,生物膜中充满了各种各样的空隙、通道和空洞,而且在填料载体的不同位置生物膜的厚度以及生物膜和载体的紧密程度也有很大差异,见图 1、2。所有这些都将增进重金属离子的传递,有助于生物膜对重金属离子的吸附。

1.2 试验方法

吸附动力学曲线的测试在 HQL150B 型恒温冷冻摇床内进行,试验配备一批容量为 500 mL 的烧杯。将 150 mL 含 Cu²⁺ 废水溶液(Cu(NO₃)₂·9H₂O 溶液)置入烧杯,Cu²⁺ 初始质量浓度为 40 mg·L⁻¹,控制恒温冷冻摇床转速为 110 r·min⁻¹,吸附温度 20 ℃,

表 1 培养及驯化物质组成

Table 1 The components of culturing and domestication

C ₆ H ₁₂ O ₆ /mg·L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ /mg·L ⁻¹	FeSO ₄ ·7H ₂ O /mg·L ⁻¹	MgSO ₄ ·7H ₂ O /mg·L ⁻¹	KH ₂ PO ₄ /mg·L ⁻¹	Cu ²⁺ /mg·L ⁻¹
1 000	500	25	10	30	15

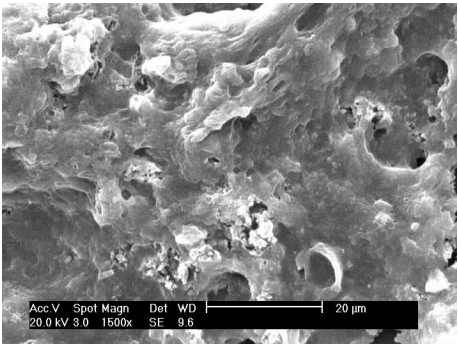


图 1 聚丙烯填料空白扫描电镜(1500 倍)

Figure 1 The SEM of blank polypropylene padding (×1500)

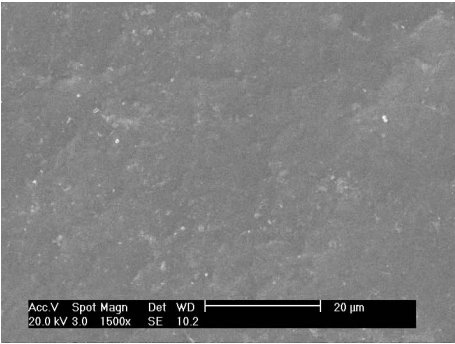


图 2 生物膜扫描电镜 (1500 倍)

Figure 2 The SEM of biofilm (×1500)

pH 值为 5.0,生物膜湿重为 8 g,吸附时间为 1 h 的条件下开始吸附试验。进行吸附等温试验时,Cu²⁺ 溶液质量浓度 C₀ 分别取 10、20、30、40、50 和 60 mg·L⁻¹。

1.3 分析方法

吸附完毕,采集的试样经 G3/40mL 耐酸滤过漏斗过滤以除去试验过程中脱落的微生物,再经高速离心机对滤液进行离心,后采用 HITACHI180-80 型原子吸收分光光度计测定试样中 Cu²⁺ 质量浓度。通过分析给定时间吸附液中残留重金属离子的浓度,可计算出对应时间的吸附量(q, mg·g⁻¹):

$$q = \frac{(\text{初始物质量浓度} - \text{残留物质量浓度}) \times \text{吸附液体积}}{\text{吸附剂质量}}$$

(1)

2 试验结果与讨论

2.1 吸附动力学

2.1.1 准一级动力学模型

Lagergren(1898)提出广泛适用于液固系统吸附的准一级动力学方程可由 Ritchie(1997)积分方程转化而来^[4]:

$$\frac{d\theta}{dt}=k_n(1-\theta)^n \quad (2)$$

积分(1)式,由边界条件 $t=t_0, \theta=\theta_0; t=t, \theta=\theta$ 得到

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{(1-\theta)^n} = k_n \int_{t_0}^t dt$$

当 $n=1$ 时,

$$\ln(1-\theta) = \ln(1-\theta_0) - k_1(t-t_0)$$

$$q_t = q_e [1 - \beta_1 \exp(-k_1(t-t_0))] \quad (3)$$

式中: $\theta = q_t/q_e, \beta_1 = (1-\theta_0)$ 。当生物膜载体表面无任何被吸附的金属离子杂质时可近似认为 $\theta_0=0$, 如果在吸附过程进行前载体表面便已存在一些预先吸附上的金属离子杂质时 $\theta_0 \neq 0$ 。因此,本文在生物膜载体吸附 Cu^{2+} 过程中拟定 $\theta_0=0, \beta_1=1$, 即得到 Lagergren 准一级动力学方程:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

图3中虚线绘出了不同 Cu^{2+} 初始浓度下吸附过程的动态吸附量与时间的关系,实线为拟合的 Lagergren 准一级模型方程。由此可见准一级模型与 Cu^{2+} 的吸附可以达到较好的拟合效果,尤其在吸附较长时间后理论曲线与试验数据吻合更好。

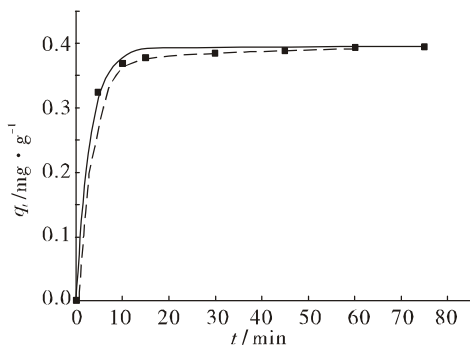


图3 吸附时间 t 与吸附量 q_t 关系曲线

Figure 3 The relationships of biosorption quantity and adsorption time

2.1.2 准二级动力学模型方程

准二级动力学方程是基于固相表面的吸附能力,模型假设为一个金属离子被吸附在两个固相表面吸附位上:



因此,化学吸附动力学速率方程可以表示为:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (6)$$

式中 k_2 是二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),代

入边界条件 $t=0, q=0; t=t, q=q_{eq}$, 积分式(6)得到

$$\frac{1}{q_{eq} - q} = \frac{1}{q_{eq}} + k_2 t \quad (7)$$

整理式(7)得到吸附速率的直线形式:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (8)$$

由图4可见,相关系数可以达到 0.999 4,理论曲线几乎经过所有试验数据点,说明试验数据与模型预测接近,因此生物膜吸附 Cu^{2+} 过程可认为遵循准二级动力学方程。

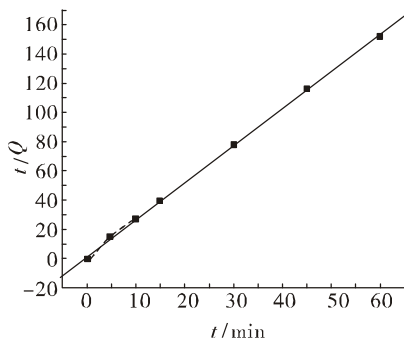


图4 吸附时间 t 与 t/q_t 关系曲线

Figure 4 The relationship of biosorption quantity and adsorption time

2.1.3 Elovich 方程

Elovich(1960年)提出的吸附动力学方程在运用于液相吸附过程中得到了大多数研究学者的认可,Taylor及其合作者成功地将Elovich方程应用于土壤对 Zn^{2+} 的动力学吸附,实验精度达到93%以上。

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-bq} \quad (9)$$

$$\text{取相同的边界条件得到 } q = \frac{1}{b} \ln(1+abt) \quad (10)$$

$$\text{或 } q = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t+t_0) \quad (11)$$

其中 a, b 为方程参数, a 表示在吸附零点处的化学作用吸附速率; b 则与表面覆盖度及化学吸附活化能有关; $t_0 = 1/ab$ 为平均时间常数, min(参见文献取值 5.4 min)^[5-7]。

由图5可见,在吸附初始时刻试验数据点与理论模型有较小偏差,吸附30 min后渐渐达到较好的吻合。

2.2 操作曲线的测定

操作曲线即为确定的吸附条件下在给定的初始 Cu^{2+} 质量浓度下进行试验,且吸附过程未达到平衡

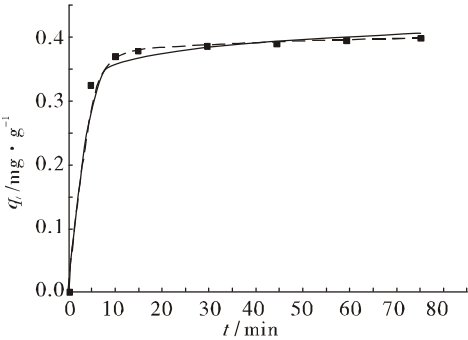


图5 吸附时间 t 与吸附量 q_t 关系曲线
Figure 5 The relationship of biosorption quantity and adsorption time

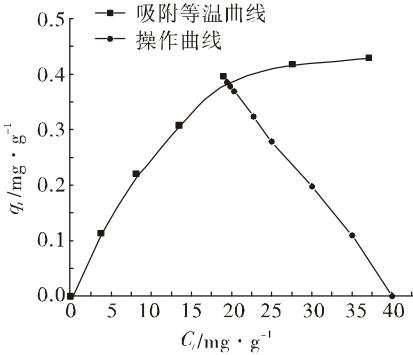


图6 操作曲线与生物膜吸附等温平衡曲线
Figure 6 The operating curve and biofilm isothermal sorption equilibrium curve

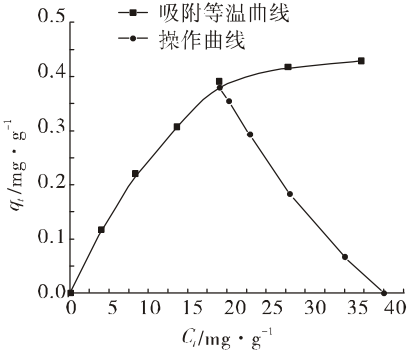


图7 操作曲线与生物膜吸附等温平衡曲线
Figure 7 The operating curve and biofilm isothermal sorption equilibrium curve

前的吸附情况。图6和图7是变化初始金属离子浓度和吸附的生物膜量时作出的操作曲线与吸附等温线(L-F方程)。操作曲线始于点($C_0, 0$),与吸附等温平衡曲线相交于点(C_e, q_e),即吸附过程达到平衡。此曲线相交关系很好的反应了试验中的吸附过程。

2.3 pH对生物膜吸附Cu²⁺的影响

试验条件: 初始 (Cu^{2+})= $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为25

℃, 恒温冷冻摇床转速为 $110\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 吸附时间为1 h, 生物膜湿重为8 g的条件下进行吸附试验。

从图8可以看出, pH对生物膜吸附Cu²⁺有很大的影响。Cu²⁺的吸附量与pH呈现抛物线关系, 即存在吸附金属的最佳pH范围, 特别是在pH为6时, 达到最大吸附量, 当偏离最合适的pH范围时, 生物膜对重金属离子的吸附量下降。因为在酸性增大时, 蛋白质中的氨基质子化程度增加, 其与金属的配合能力减弱, 而且体系中大量的H⁺和H₃O⁺会与金属离子竞争吸附位, 所以造成生物膜对Cu²⁺的吸附力下降; 当pH大于最佳范围时, 溶液处于偏碱性条件, 不利于生物膜中混合好氧微生物的生长及代谢,

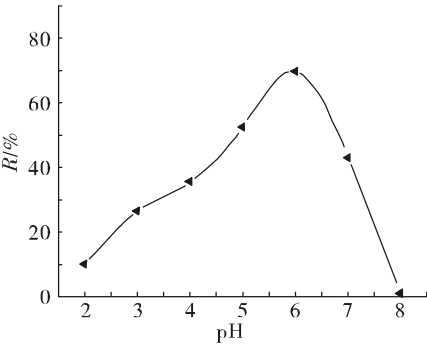


图8 pH对去除率的影响曲线
Figure 8 The influence of pH value on biosorption quantity

使生物吸附活性点受到影响。

2.4 温度

试验条件: 初始(Cu^{2+})= $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=5.5, 恒温冷冻摇床转速为 $110\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 吸附时间为1 h, 生物膜湿重为8 g的条件下进行吸附实验。

从图9可以看出温度对生物膜吸附Cu²⁺有一定影响, 但不是很显著。5℃时, Cu²⁺吸附率为49%, 30℃时为55.7%, 温度升高了25℃, Cu²⁺的吸附率相应提高了5%。为了操作方便, 以及节约能源, 对于重

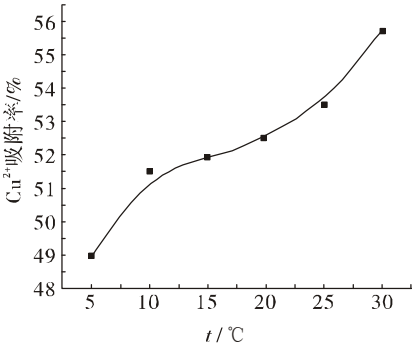


图9 温度对吸附量的影响曲线
Figure 9 The influence of temperature on biosorption quantity

金属离子的吸附处理可以在室温下进行。

2.5 生物膜量

试验条件:初始(Cu^{2+})= $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=5.0$,恒温冷冻摇床转速为 $110\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,吸附时间为 1 h ,生物膜湿重分别为 4 、 5.4 、 6.7 、 8 、 10.8 和 13.45 g 的条件下进行吸附试验,见图10。

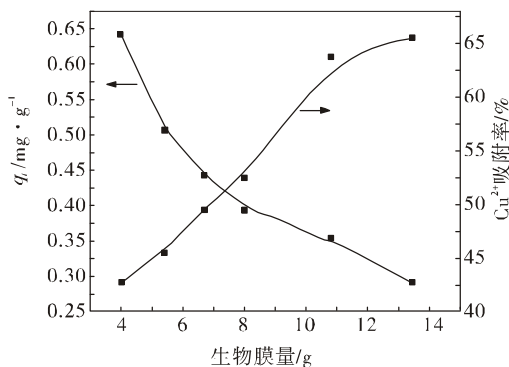


图10 生物膜量对吸附量的影响曲线

Figure 10 The influence of biomass of biofilm on biosorption quantity

从图10可以看出, Cu^{2+} 的吸附率由 42% 增加到 65% ,而单位质量生物膜上的吸附量却下降了 $0.35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。随着生物膜量(WW)的增加,溶液中的吸附率增大;但是单位质量生物膜的吸附量却下降。因此在生物膜吸附重金属离子的过程中,适当增加体系的生物膜量,将在缩短吸附时间,同时也可提高吸附率。

3 结论

测试结果表明,生物膜填料吸附剂对废水溶液中 Cu^{2+} 的去除具有较强的吸附作用,实际吸附过程

与准一级吸附动力学模型偏差较大($r^2=0.9941$),而与准二级动力学及Elovich模型能达到较好的吻合(r^2 分别为 0.9994 、 0.9970),且等温吸附过程符合Langmuir-Freundlich(L-F)吸附等温方程;溶液pH值强烈的影响生物膜对 Cu^{2+} 的去除率,一般选择在中性范围进行吸附处理;温度对于处理过程影响不大,因此在加强处理工业化废水中即可考虑在室温下进行。

参考文献:

- [1] Zümriye Aksu, Ünsal Acikel. Modelling of A Single-staged Bioseparation Process for Simultaneous Removal of Iron(III) and Chromium(VI) by Using Chlorella vulgaris[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2000, 4: 229-238.
- [2] Delgado M, Bigieriego M, Guardiola E. Uptake of Zn, Cr and Cd by Water Hyacinths[J]. *Water Research*, 1993, 27: 269-272.
- [3] 袁绍军. 电生物技术处理重金属废水的研究[D]. 天津:天津大学化工学院,2003.
- [4] CHEUNG C W, PORTER J F, MCKAY G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char[J]. *Water Research*, 2001, 35(3): 605-612.
- [5] Abdel Raouf M W, Daifullah A A M. Potential Use of Bone Charcoal in the Removal of Antimony and Europium Radioisotopes from Radioactive Wastes [J]. *Adsorption Science & Technology*, 1997, 15(8): 559-569.
- [6] Mishra S P, Singh V K, Tiwari D. Radiotracer Technique in Adsorption Study: Part XIV. Efficient Removal of Mercury from Aqueous Solutions by Hydrous Zirconium Oxide [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 1996, 47(1): 15-21.
- [7] Teng H, Hsieh C. Activation Energy for Oxygen Chemisorption on Carbon at Low Temperatures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(1): 292-297.