

自然水体生物膜对 Pb^{2+} Zn^{2+} 的吸附特性

田超¹, 司友斌², 张圆圆²

(1.安徽农业大学理学院, 合肥 230036; 2.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要:以合肥董铺水库为水源、天然纯棉绳为人工基质培养自然水体生物膜,研究了该生物膜对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附特性及其影响因素。结果表明,单一重金属离子体系中,生物膜对两种重金属离子的吸附均符合 Freundlich 吸附等温式($R_{\text{pb}}^2=0.990\ 0$, $R_{\text{zn}}^2=0.998\ 9$)和 Langmuir 吸附等温式($R_{\text{pb}}^2=0.982\ 3$, $R_{\text{zn}}^2=0.979\ 2$); 吸附过程符合 Langmuir 二级动力学方程($R_{\text{pb}}^2=0.999\ 2$, $R_{\text{zn}}^2=0.999\ 9$); 在 pH6~7、温度 25~30 ℃ 的条件下, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 有较高的去除率; 在 Pb^{2+} - Zn^{2+} 两元混合体系中,生物膜对 Pb^{2+} 的吸附选择性明显比 Zn^{2+} 强。

关键词:生物膜; Pb^{2+} ; Zn^{2+} ; 吸附等温式; 吸附动力学

中图分类号:703.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)06-1180-05

Sorption Characteristic of Pb(II) and Zn(II) by Biofilms in Natural Water

TIAN Chao¹, SI You-bin², ZHANG Yuan-yuan²

(1.School of Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2.School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: With high adsorption capability and adsorption surface area, biofilms are actively researched, especially in the area of adsorption of heavy metals. Heavy metal adsorption is greatly affected by the method of developing the biofilm. A biofilm was developed in Dongpu reservoir on the surface of a cotton thread. The characteristics and thermodynamics of Pb and Zn adsorption on the biofilm were studies. Statistical analysis of the adsorption data showed that thermodynamic data for each metal fit the Freundlich (F) and Langmuir (L) isotherms and Langmuir second-order kinetics equation. The optimization condition of removing Pb^{2+} and Zn^{2+} from water were as follows: equilibrium time four hours, pH6~7 and 25 ℃. The capacity of adsorption of Pb^{2+} was greater than that of Zn^{2+} in the mixing system of Pb^{2+} and Zn^{2+} .

Keywords: biofilm; Pb(II); Zn(II); adsorption isotherm; adsorption kinetics

电镀、冶金、采矿等工业废水中大量重金属的排放导致水体污染日趋严重。生物膜因其各种微生物之间在化学、物理和遗传水平上的协作,使之对环境条件变化具有较强的适应能力,可同时处理有机污染物和一些无机离子,这影响着水环境中重金属的迁移、转化、生物可利用性以及最终归宿。由于生物吸附法具有去除效率高、处理成本低、重金属易于洗脱回收尤其适用于处理低浓度重金属废水等优点,受到了国内外学者的广泛关注^[1-5]。

本文采用天然纯棉绳为人工基质培养生物膜,研究了生物膜对废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附及其影响因

素。实验结果对扩大生物膜技术的应用范围、了解重金属在水体中的水环境化学行为和自净机制以及重金属废水的深度治理有重要价值和指导意义。

1 材料与方法

1.1 生物膜的培养

选取纯棉绳作为人工基质,在安徽省合肥市董铺水库自然水体(达到国家二类水标准)中培养生物膜。棉绳在使用前用二次去离子水清洗并干燥,将干燥后的棉绳截取相近长度和质量(长 40 cm,质量 0.38 g)若干条,固定在生物膜培养装置上,然后将装置放在水面下大约 50 cm 处,使装置保持水平并与周围的水环境条件相同的状态。在水体中培养 2 周后,将装置浸没在装有原水的桶内,在 2 h 内转移到实验室进行吸附实验。生物膜中主要组分铁、锰氧化物的浓度分别为 $56.292\ 8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $49.812\ 9\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

收稿日期:2011-03-04

基金项目:国家自然科学基金项目(40971182);安徽省高校科研项目(KJ2011Z121);国家“973”计划项目(2007CB936604)

作者简介:田超(1961—),男,安徽合肥人,副教授,研究方向为环境化学。E-mail: tianc654@yahoo.com.cn

1.2 实验用废水

在分析天平上分别称取 1.898 6 g $\text{PbSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 4.397 6 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯),用二次去离子水溶解并洗涤转移至 1 000 mL 的容量瓶中定容并摇匀,配置成浓度为 $1\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 标准溶液。从上述 2 种标准溶液中分别取出 0.5、1、2、4、8、16、24、36 mL,配制成不同浓度 ($5 \sim 360\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 实验用废水,并用 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 NaOH 调节其初始 pH 值。

1.3 主要实验仪器

Thermo Elemental M5 型原子吸收光谱仪;TD25-WS 多管架自动平衡离心机;SHA-C 型水浴往复振荡器;pHS-25 型 pH 计;超纯水系统。

1.4 实验方法及数据处理

1.4.1 吸附等温线实验

分别取不同浓度 ($5 \sim 360\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 实验用废水各 100 mL 置于 250 mL 的锥形瓶中,每个锥形瓶中各放置一根附着生物膜的棉绳,控制温度、pH 和时间,进行吸附实验。吸附达到平衡后,将吸附液于 $4\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用原子吸收光谱仪测定吸附液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度,根据吸附前后溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度变化计算其吸附量和去除率:

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{W_{ad}} \quad (1)$$

$$\text{去除率}(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \quad (2)$$

将测得数据分别用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温式拟合^[6-8],可分别表达为:

$$q = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$q = \frac{q_0 b c_e}{(1 + b c_e)} \quad (4)$$

以上式中: $q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为吸附量; $c_0(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为吸附初始浓度; $c_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为吸附平衡浓度; $W_{ad}(\text{g})$ 为生物膜质量; $V(\text{mL})$ 为吸附液体积; $K_f(\text{mg} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1/n})$ 为 Freundlich 吸附常数,它反映吸附容量和吸附强度, K_f 值越大,吸附容量越大,强度越强,反之越小越弱; $q_0(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 为最大吸附量; $b(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ 为 Langmuir 吸附常数。

1.4.2 吸附动力学实验

取 2 个 250 mL 锥形瓶,分别加入 100 mL 浓度均为 $2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 实验用废水,各放置一根附有生物膜的棉绳,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下连续振荡吸附 5 h;按一

定时间间隔取样,离心过滤后测定其中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度。将测得数据用 Langmuir 吸附二级速率方程进行拟合,表达式如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

式(5)整理后得到:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式(5)、(6)中, q_e 、 q_t 分别是吸附达到平衡和吸附 t 时间的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k 为吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

影响因素试验中每次分别改变吸附时间、废水浓度、温度和 pH 中的一个因子,其他条件相同。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线

吸附液初始 $\text{pH}=6(\pm 0.1)$ 、温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、振荡时间为 4 h 的条件下,进行吸附实验。 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附等温线分别见图 1 和图 2。可以看出,当吸附液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度较小时,吸附量迅速增加,随着吸附液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度增加其趋势变缓,然后趋于平缓,最终达到饱和和吸附。

分别将等温吸附实验数据代入式(3)和(4)中进行线性回归分析,结果如表 1 所示。可以看出,生物膜对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附均符合 Freundlich ($R_{\text{Pb}}^2=0.990\,0$, $R_{\text{Zn}}^2=0.998\,9$) 和 Langmuir ($R_{\text{Pb}}^2=0.982\,3$, $R_{\text{Zn}}^2=0.979\,2$) 吸附等温方程;生物膜对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附的 K_f 值和最大吸附量 q_0 分别为 1.12、0.78 和 7.298 6、4.332 4。

2.2 吸附动力学

将吸附动力学实验测得的数据代入(6)式中进行拟合,以 t/Q_t 对 t 作图,可得图 3 和图 4。结果表明, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在生物膜上的吸附符合 Langmuir 吸附二级速率方程 ($R_{\text{Pb}}^2=0.999\,2$, $R_{\text{Zn}}^2=0.999\,9$)。

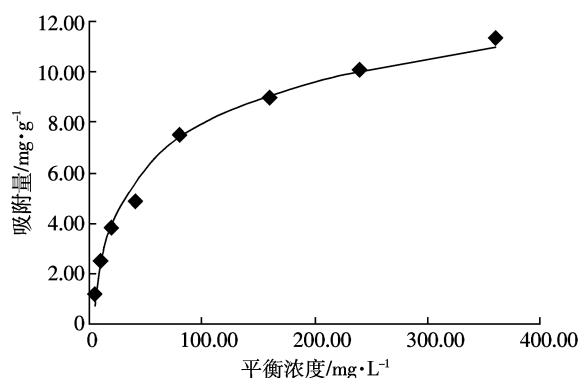


图1 生物膜对 Pb^{2+} 的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherm of Pb^{2+}

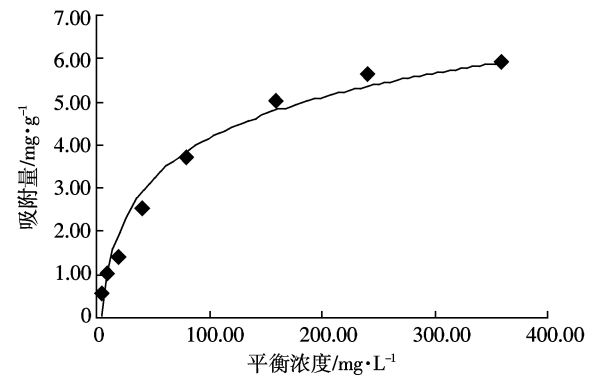


图 2 生物膜对 Zn²⁺的吸附等温线
Figure 2 Adsorption isotherm of Zn²⁺

重金属离子	Freundlich			Langmuir		
	K_f	$1/n$	r^2	b	q_0	r^2
Pb ²⁺	1.12	0.45	0.990 0	0.27	7.298 6	0.982 3
Zn ²⁺	0.78	0.42	0.998 9	0.226	4.332 4	0.979 2

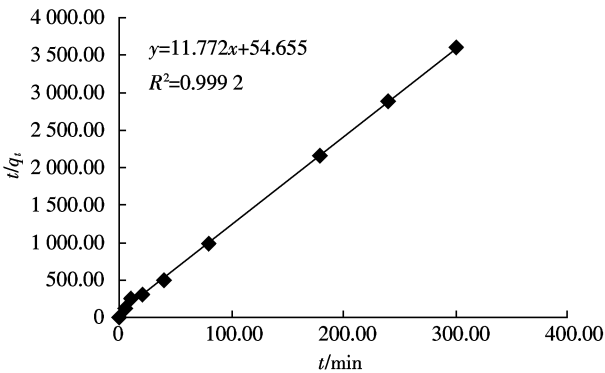


图 3 生物膜对 Pb²⁺吸附的二级速率方程
Figure 3 Second-order rate equation for biofilm adsorption of Pb²⁺

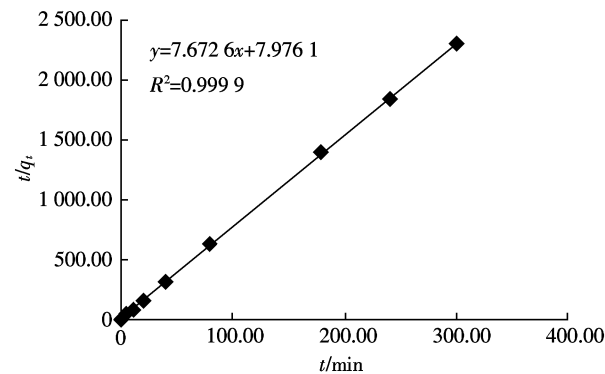


图 4 生物膜对 Zn²⁺吸附的二级速率方程
Figure 4 Second-order rate equation for biofilm adsorption of Zn²⁺

2.3 pH 的影响

在 Pb²⁺和 Zn²⁺溶液初始浓度均为 5 mg·L⁻¹、温度为 25 ℃、振荡时间为 4 h 的条件下,考察吸附液的平衡浓度随吸附液初始 pH 的变化,结果如图 5 和图 6 所示。可以看出,随着 pH 的增大吸附液中两种金属离子的浓度明显降低(吸附量增加),在 pH 为 6~7 时,吸附液的平衡浓度变化渐缓,pH=8 时,吸附液中两种金属离子的浓度达到最低(吸附量达最大)。

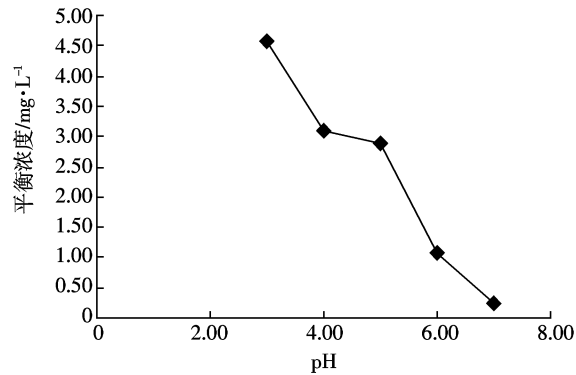


图 5 pH 对 Pb²⁺吸附的影响
Figure 5 Effect of pH on the adsorption of Pb²⁺

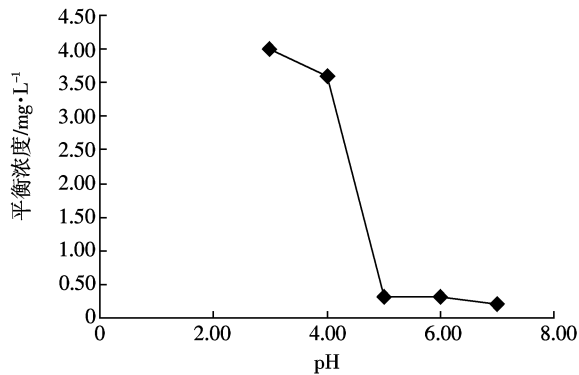


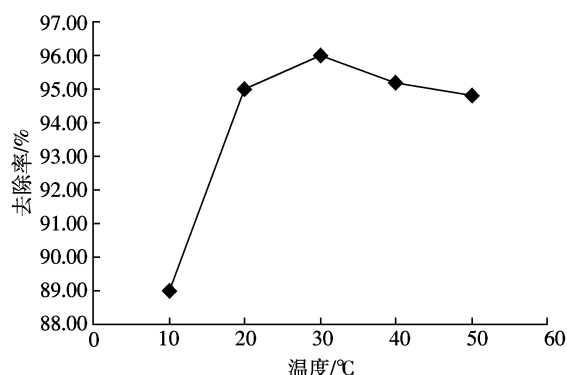
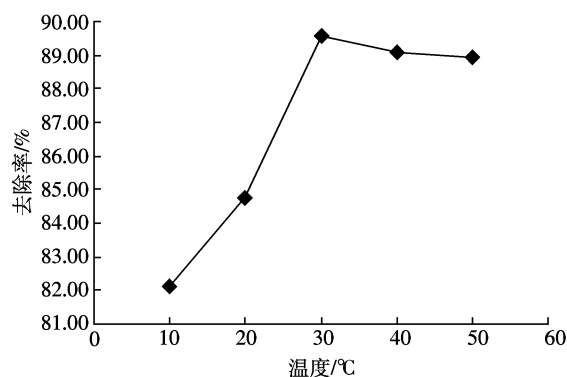
图 6 pH 对 Zn²⁺吸附的影响
Figure 6 Effect of pH on the adsorption of Zn²⁺

2.4 温度的影响

吸附液初始 pH=6(±0.1)、振荡时间为 4 h 的条件下,考察生物膜随温度的变化对 Pb²⁺和 Zn²⁺去除率的影响,结果如图 7 和图 8 所示。可以看出,随着温度的升高,Pb²⁺和 Zn²⁺的去除率先是很快增加,后来增加或减少的幅度减缓。当温度处于 10~30 ℃的范围内,Pb²⁺和 Zn²⁺的去除率随温度的升高而上升,且在低温区时上升快,在高温区时上升慢,在 30 ℃时达到最大。当温度大于 30 ℃时,Pb²⁺和 Zn²⁺的去除率都开始缓慢下降。

2.5 Pb²⁺-Zn²⁺二元混合体系的吸附效果

吸附液初始 pH=6(±0.1)、Pb²⁺和 Zn²⁺溶液初始浓

图7 温度对 Pb²⁺去除率的影响Figure 7 Effect of temperature on the removal rate of Pb²⁺图8 温度对 Zn²⁺去除率的影响Figure 8 Effect of temperature on the removal rate of Zn²⁺

度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 25°C 、振荡时间为 4 h 的条件下,考察生物膜对单一和二元 Pb^{2+} - Zn^{2+} 混合体系的吸附效果,结果如表2所示。可以看出, Pb^{2+} 的去除率由在单一溶液时的 89% 上升为在混合溶液时的 96% ,而 Zn^{2+} 却正好相反,从在单一溶液时的 79% 下降为在混合溶液时的 70% 。由此可以看出生物膜对 Pb^{2+} 的吸附选择性明显比 Zn^{2+} 强。

表2 Pb^{2+} - Zn^{2+} 二元混合体系吸附效果(%)Table 2 The result of adsorption on mixture of Pb^{2+} - Zn^{2+} (%)

单一重金属离子的去除率		Cu^{2+} - Cd^{2+} 二元重金属离子混合各个离子的去除率		去除率的变化	
Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
89	79	96	70	7↑	9↓

3 讨论

自然水体生物膜对痕量重金属起主要吸附作用的组分是膜上的金属氧化物(铁、锰氧化物等)^[9]。本实验结果表明,自然水体生物膜对废水溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 具有较强的吸附能力,且初始溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}

浓度越低,吸附率越高,吸附作用越明显;其吸附特性符合 Freundlich ($R_{\text{Pb}}^2=0.990\ 0, R_{\text{Zn}}^2=0.998\ 9$) 和 Langmuir ($R_{\text{Pb}}^2=0.982\ 3, R_{\text{Zn}}^2=0.979\ 2$) 吸附等温方程,且 Freundlich 模型的拟合度明显优于 Langmuir 模型,更能正确的描述生物膜对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的等温吸附过程;吸附动力学与 Langmuir 吸附二级速率方程基本相符。生物膜对废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附量大小顺序是 $\text{Pb}>\text{Zn}$; Pb^{2+} - Zn^{2+} 二元混合体系中,生物膜对 Pb^{2+} 的吸附选择性明显比 Zn^{2+} 强;这可能与 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 水合离子的半径大小有关。

溶液 pH 值强烈影响生物膜对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除率。有研究表明^[10-14],酸性溶液中,生物膜中蛋白质的氨基质子化程度增加,其与金属离子的配合能力减弱,而且 H^+ 占据了重金属离子的吸附位,并与其产生竞争吸附,从而降低了生物膜的吸附能力;在 $\text{pH}>7$ 时,溶液呈碱性,重金属离子易生成氢氧化物沉淀在生物膜表面,影响了生物膜的吸附活性点,最终使测得的吸附液平衡浓度变小,吸附量变大,这与本实验结论相似。显然,溶液 pH 的变化影响了铅、锌在水体中的存在形式,从而对吸附效果产生较大的影响。综合考虑,选择 pH 值在 $6\sim 7$ 范围为吸附的最佳 pH 条件。

生物膜对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附能力受温度的影响。一方面,在一定温度范围内($10\sim 30^\circ\text{C}$)适当提高温度,有利于生物膜上原生动物的生长和吸附;另一方面,吸附为吸热过程,适当提高温度使溶液中的活化离子数增加,吸附过程中发生的离子有效碰撞数增多,使吸附速率大于解吸速率,总体表现为吸附量随温度的升高而增大。但当温度升高到一定值(约 30°C)时,吸附将趋于平衡,进一步升高温度将使解吸速率大于吸附速率,表现为吸附量将随温度的升高而下降^[14-15]。综合考虑,可以认为 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 是生物膜对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的适宜吸附温度范围。

4 结论

自然水体生物膜对废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 具有较强的吸附能力和去除效果, Freundlich 和 Langmuir 方程均能较好地描述其吸附特性。在 pH $6\sim 7$ 、温度 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 条件下,去除率较高。生物膜对 Pb^{2+} 的吸附选择性明显比 Zn^{2+} 强。自然水体生物膜吸附重金属,是水体的一种自净机制。利用生物膜对重金属废水进行深度治理,不易造成二次污染,操作简便,并可大大降低水污染治理成本。

参考文献:

- [1] Nelson Y M, Leonard W L. Modeling oligotrophic biofilm formation and lead adsorption to biofilm components[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:2027-2035.
- [2] Scott J A, Karanjkar A M. Immobilized biofilms on granular activated carbon for removal and accumulation of heavy metals from contaminated streams[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38:197-204.
- [3] Abualrub F A, Elnaas M H, Benyahia F, et al. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(11):1767-1773.
- [4] TIAN Chao, ZHANG Yuan-yuan, QIU Zhi-guo, et al. Sorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ by natural biofilms[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(6):1020-1023.
- [5] Ertu Ga Y N, Ba Yhan Y K. Biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ from aqueous solutions by biomass of a garicus bis porus [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3):432-439.
- [6] Veglio F, Beolchini F, Prisciandaro M. Sorption of copper by olive mill residues[J]. *Water Res*, 2003, 37:4895-4903.
- [7] CHEN J P, YANG L. Study of a heavy metal biosorption onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. via spectroscopic and modeling analysis[J]. *Langmuir*, 2006, 22:8906-8914.
- [8] Neetu, Vasudevana P, Guhab B K. Study on biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ by *Mucor hiemalis*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 23:185-192.
- [9] 郑娜, 花修艺, 董德明, 等. 重金属在自然水体生物膜上的竞争吸附[J]. 吉林大学学报(理学版), 2005, 43(3):388-393.
- ZHENG Na, HUA Xiu-yi, DONG De-ming, et al. Competitive adsorption of metal cations onto natural surface coatings[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2005, 43(3):388-393.
- [10] Liehr S K. Effect of pH on metals precipitation in denitrifying biofilms[J]. *Wat Sci Tech*, 1995, 32(8):179-183.
- [11] 姜斌, 黄欣, 李鑫钢, 等. 生物膜载体吸附剂对 Zn^{2+} 的吸附[J]. 水处理技术, 2006, 32(7):12-15.
- JIANG Bin, HUANG Xin, LI Xin-gang, et al. Adsorption of Zinc (II) on biofilm carrier sorbent[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(7):12-15.
- [12] 杨帆, 张菁菁, 花修艺, 等. pH 对湿地水环境中生物膜吸附铅和镉的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2002, 40(3):303-307.
- YANG Fan, ZHANG Jing-jing, HUA Xiu-yi, et al. Effect of pH on Pb and Cd adsorption to surface coatings developed in the aquatic environment of wetland[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2002, 40(3):303-307.
- [13] 郭媛媛, 杜显元, 刘亮, 等. 溶液 pH 对自然水体中多种固相介质吸附铅、镉、铜影响的比较[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2008, 38(5):479-483.
- GUO Yuan-yuan, DU Xian-yuan, LIU Liang, et al. Comparison of effect of solution pH on the adsorption of Pb, Cd, Cu to solid phases in natural water[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2008, 38(5):479-483.
- [14] 陈国青, 周靖平, 高琦, 等. 超细竹炭对水中 Pb 的吸附效果[J]. 解放军预防医学杂志, 2006, 24(6):406-408.
- CHEN Guo-qing, ZHOU Jing-ping, GAO Qi, et al. Adsorption of the ultrafine bamboo-charcoal for Pb in water[J]. *J Prev Med Chin PLA*, 2006, 24(6):406-408.
- [15] 王冠平, 谢曙光, 施汉昌, 等. 预处理生物滤池挂膜的影响因素[J]. 中国给水排水, 2003, 19:41-43.
- WANG Guan-ping, XIE Shu-guang, SHI Han-chang, et al. The influencing factors of bio-film hanging to carrier during the biofilter pretreatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2003, 19:41-43.