

海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*)生物吸附剂对Hg²⁺的吸附动力学研究*

马卫东** YU Qiming¹ 顾国维 KAEWSARN Pairat¹

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室 上海 200092)

(¹格里菲斯大学环境工程学院 澳大利亚昆士兰州布里斯本 QLD4111)

摘要 对经特殊的稳定性预处理所得的海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*)生物吸附剂对Hg²⁺的吸附动力学进行了研究,报导了不同Hg²⁺初始浓度、温度以及生物吸附剂平均粒径下动态吸附量与时间的关系。结果显示,各吸附动力学曲线呈优惠型;当生物吸附剂平均粒径为0.45 mm时,Hg²⁺的半饱和时间t_s均不超过60 min;Hg²⁺初始浓度和生物吸附剂粒径越小,吸附温度越大,达到吸附平衡所需的时间越短。在测试范围内,生物吸附剂的平衡吸附容量与粒径和温度无关。同时考察了吸附过程中的传质效应并对液膜传质系数k_L进行了关联,结果表明:当吸附时间t=t_s时,Hg²⁺的吸附速率为液膜传质控制;在测试范围内,k_L为0.0407~0.112 cm/s。本研究结果为利用海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*)生物吸附剂处理含汞废水的规模化应用提供了一定的依据。图5表2参11

关键词 海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*);重金属生物吸附;汞离子;吸附动力学;废水处理

CLC X17 L Q949.2

STUDY ON Hg²⁺ ADSORPTION KINETICS OF BIOSORBENT MADE FROM MARINE ALGA DURVILLA EA POTA TORUM

MA Weidong **, YU Qiming¹, GU Guowei & KAEWSARD Pairat¹

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(¹School of Environmental Engineering, Griffith University, Nathan Campus, Brisbane QLD4111, Australia)

Abstract The adsorption kinetics of Hg²⁺ by a low - cost biosorbent made from marine alga *Durvillaea potatorum* was studied in this paper. The biosorbent was a pretreated biomass of *D. potatorum* with a particular process. The kinetic profiles at various conditions including effects of temperatures, initial Hg²⁺ concentrations and particle sizes were obtained. The results showed that the kinetics of adsorption were relatively fast, with semi - saturation time t_s 60 min for an average particle sizes of 0.45 mm. All particle size and temperature tests showed that the same equilibrium point was reached and less time was required for smaller particle size and higher temperature to reach the equilibrium. The equilibrium uptake capacities were independent of particle size and temperature. The mass transfer effect was investigated and the mass transfer coefficients k_L were obtained by regression in this paper. It was found that Hg²⁺ adsorption rate of the biosorbent was controlled dominantly by liquid - membrane mass transfer rate when adsorbing time t=t_s. The mass transfer coefficients k_L ranged from 0.0407 cm/s to 0.112 cm/s within the scope of the measurement. This study implied the feasibility of large - scale application for the treatment of Hg²⁺ bearing industrial wastewater by the biosorbent from marine alga *Durvillaea potatorum*.

Fig 5, Tab 2, Re11

Keywords marine alga (*Durvillaea potatorum*); biosorption of heavy metals; Hg²⁺; adsorption kinetics;

wastewater treatment

CLC X17 L Q949.2

收稿日期: 2001-01-10 接受日期: 2001-04-12

*中国和澳大利亚合作研究项目,由Australia Research Council资助

**通讯联系人(Corresponding author) Email: weitungma@163.com

重金属汞不仅剧毒,而且会在生物体内积累,其废水的排放必须严格控制。传统的处理方法,如化学沉淀、蒸发、溶剂萃取和膜分离等,虽可用于处理含汞

废水,但面对日益严格的排放标准(最高允许排放浓度为 50×10^{-3} mg/L),其处理成本也将显著增加。因此,有必要寻求一种更为经济有效的处理方法,尤其是在处理低浓度含汞废水时。

利用生物吸附剂来处理重金属废水是近十年发展起来的新方法。国外虽有许多文献报道^[1~4],但绝大多数均处在实验研究阶段,工业化应用的实例尚未见报道。在种类繁多的生物材料中,仅有一系列海洋藻类,尤其是*Durvillaea potatorum*,显示出较高的重金属离子吸附容量。*Durvillaea potatorum*具有来源丰富以及经预处理制备的吸附剂稳定性高等优点^[5~7]。

目前,仅有少量有关汞生物吸附的研究报导,如采用细菌类生物吸附剂^[8~9]、真菌类生物吸附剂^[10]和其他种类生物吸附剂^[11]等,且大多处于对吸附容量的研究阶段。利用海藻类生物吸附剂处理含汞废水的吸附动力学研究尚未见报导。在我们前一阶段的工作中,已对海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*)生物吸附剂的Hg²⁺吸附容量及其影响因素进行了一系列的研究。本文总结我们现阶段的工作,以探索生物吸附剂规模化应用的可行性为目的,研究了由海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*)所制的生物吸附剂对Hg²⁺的吸附动力学,考察了温度以及吸附剂粒径对吸附速率的影响,并对吸附过程中的传质效应进行了分析,为今后工艺条件的确定提供了一定的依据。

1 试验材料和方法

1.1 材料

试验所用的海藻(*Durvillaea potatorum*)原料由Kelp Industries(King Island, Tasmania, Australia)提供。海藻干料先粉碎并筛分至各所需粒径,然后经过特殊的稳定化预处理后,制成试验所用的生物吸附剂。

1.2 试验方法

吸附动力学曲线的测试在连续搅拌釜中进行,每隔一定时间在釜中取样(每次取样量<5 mL)。试验配备一批容量1 000 mL的烧杯,每个烧杯中加入500 mL的Hg²⁺溶液(Hg(NO₃)₂溶液),各试样中生物吸附剂的投入量 $f_B = 1.0$ g。在吸附过程中,溶液的pH值由滴加0.5 mol L⁻¹的NaOH或HCl溶液来控制,各批试液的pH值均控制在3.0左右,搅拌速率 $n = 200$ r min⁻¹;溶液温度由水浴控制。Hg²⁺初始浓度 c_{L0} 分别为2 mmol L⁻¹和4 mmol L⁻¹,测试温度T分别为21.5和35.0。生物吸附剂的平均粒径 d_P 分

别为2.0、1.0和0.45 mm。

1.3 分析方法

在吸附试验中采集的试样经布氏漏斗(采用0.45 μm Millipore滤膜)过滤后,采用火焰原子吸收光谱仪(Varian, AA20, Australia)测定其中的Hg²⁺浓度 c_L 。

2 试验结果和讨论

2.1 不同Hg²⁺初始浓度和温度下生物吸附剂的动态吸附量与时间的关系

不同温度T及Hg²⁺初始浓度 c_{L0} 下生物吸附剂的动态吸附量 q 与时间 t 的关系如图1所示。由图1可知,海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*)生物吸附剂对Hg²⁺呈强吸附态势。在吸附初期,Hg²⁺吸附量迅速上升,各曲线均体现为吸附优惠型。

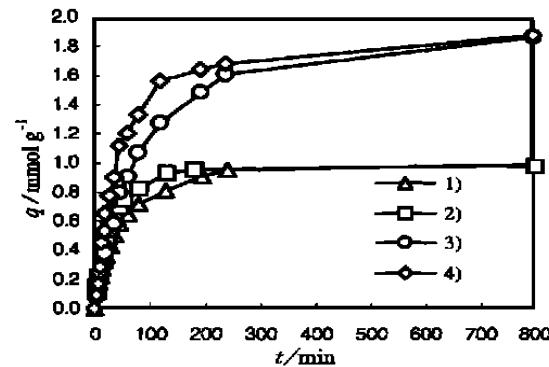
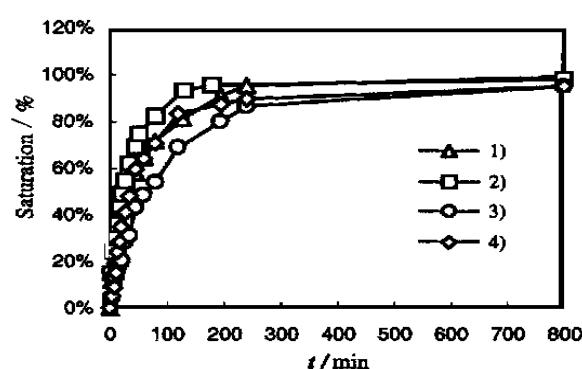


图1 不同T及 c_{L0} 下生物吸附剂的动态吸附量 q 与时间 t 的关系
1) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 2) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$
3) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 4) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$

Fig. 1 Kinetics of Hg²⁺ biosorption under different temperatures and initial concentrations

($d_P = 0.45 \text{ mm}$; $f_B = 2 \text{ g L}^{-1}$; $n = 200 \text{ r min}^{-1}$)



1) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 2) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$
3) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 4) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$

图2 吸附饱和度与吸附时间的关系

Fig. 2 Kinetics of biosorption presented by saturation
($d_P = 0.45 \text{ mm}$; $f_B = 2 \text{ g L}^{-1}$; $n = 200 \text{ r min}^{-1}$)

半饱和时间 t_S 可用来描述生物吸附剂吸附速率的

快慢, t_S 为动态吸附量达到一半平衡吸附容量所需的时间。测试结果表明,在21.5℃~35℃的温度范围内,当生物吸附剂平均粒径为0.45 mm、 Hg^{2+} 初始浓度为2 mmol L⁻¹时, $t_S \leq 35$ min;当 Hg^{2+} 初始浓度为4 mmol L⁻¹时, $t_S \leq 60$ min。吸附饱和度与吸附时间的关系如图2所示。

2.2 温度对动态吸附量的影响

温度对动态吸附量的影响如图1和表1所示。

表1 不同 Hg^{2+} 初始浓度下温度对动态吸附容量的影响

Table 1 Effects of temperature on kinetics of Hg^{2+} biosorption under different initial concentrations

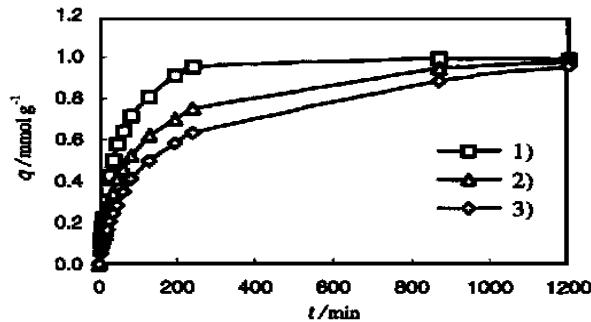
$c_{L0}/\text{mmol L}^{-1}$	2	2	4	4M
T /	21.5	35	21.5	35
t_S/min	35	22	60	40
* t_E/min	195	115	400	240

* t_E 代表动态吸附量达到90%平衡吸附容量所需的时间。Where t_E presented the time required for reaching to 90% of Hg^{2+} equilibrium uptake capacities

可以看出,在上述测试范围内,平衡吸附容量与温度无关;温度对吸附速率的影响显著,温度上升,吸附速率明显增大。

2.3 生物吸附剂粒径对动态吸附量的影响

在吸附温度为21.5℃、 Hg^{2+} 初始浓度为2 mmol L⁻¹,生物吸附剂平均粒径分别为0.45 mm、1.0 mm、2.0 mm时动态吸附量与吸附时间关系如图3所示。相对与上述粒径的半饱和时间 t_S 分别约为35 min、70 min和100 min。由此可见,生物吸附剂粒径对动态吸附量的影响显著;粒径增大,吸附速率明显减小。测试结果同时表明,生物吸附剂的粒径不影响 Hg^{2+} 的平衡吸附容量。



1) : $d_p/\text{mm} = 0.45$; 2) : $d_p/\text{mm} = 1.0$; 3) : $d_p/\text{mm} = 2.0$

图3 不同粒径 d_p 下动态吸附量与吸附时间的关系

Fig. 3 Kinetics of Hg^{2+} biosorption at different particle sizes (d_p) ($c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 21.5^\circ\text{C}$; $f_B = 2 \text{ g L}^{-1}$; $n = 200 \text{ r min}^{-1}$)

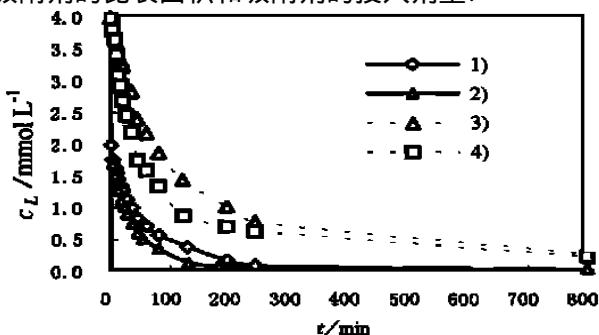
2.4 吸附过程中的传质效应

在吸附过程中,溶液中 Hg^{2+} 浓度随时间变化的

实测值以及 $\ln(c_L/c_{L0})$ 与 t 的关系如图4、5所示。考察 $\ln(c_L/c_{L0})$ 与 t 的关系发现,在 $t < t_S$ 范围内, $\ln(c_L/c_{L0})$ 与 t 为线性关系。由膜渗透传质理论可知,在该范围内的吸附速率处于液膜扩散传质控制阶段。在这一阶段,溶液中 Hg^{2+} 浓度随时间的变化可由式(1)表达:

$$c_L = c_{L0}^0 \exp(-k_L a_p f_B t)$$

其中, c_L 为溶液中 Hg^{2+} 在 t 时刻的浓度, c_{L0} 为 Hg^{2+} 的初始浓度, k_L 为液膜传质系数; a_p 和 f_B 分别为生物吸附剂的比表面积和吸附剂的投入剂量。



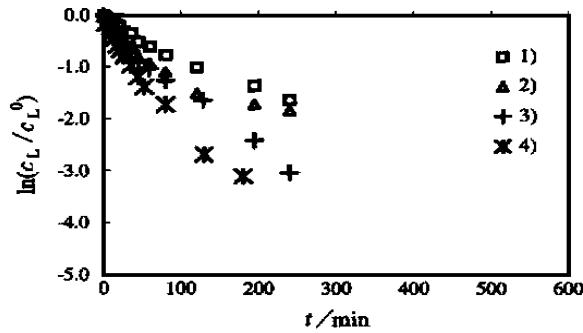
1) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 2) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$

3) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 4) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$

图4 不同 T 和 c_{L0} 下溶液中 c_L 随时间的变化

Fig. 4 Time dependence of c_L under different initial concentrations (c_{L0}) and temperatures (T)

($f_B = 2 \text{ g L}^{-1}$; $n = 200 \text{ r min}^{-1}$; $d_p = 0.45 \text{ mm}$)



1) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 2) : $c_{L0} = 4 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$

3) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 21.5^\circ\text{C}$; 4) : $c_{L0} = 2 \text{ mmol L}^{-1} + T = 35^\circ\text{C}$

图5 不同 T 和 c_{L0} 下的 $\ln(c_L/c_{L0})$ 与 t 的关系

Fig. 5 Time dependence of $\ln(c_L/c_{L0})$ under different temperatures (T) and initial concentrations (c_{L0})

($f_B = 2 \text{ g L}^{-1}$; $n = 200 \text{ r min}^{-1}$; $d_p = 0.45 \text{ mm}$)

对式(1)关联可得 k_L ,关联结果如表2所示。虽然 k_L 是在 $t < t_S$ 时段内得到,但适用于整个吸附过程。可以看出,温度以及 Hg^{2+} 初始浓度对液膜传质系数 k_L 影响显著。有关生物吸附过程中的传质机理和

吸附动态的模型化,有待于进一步的研究.

表2 在 $t = t_s$ 范围内的 $k_L a_p$ 和 k_L 值

Table 2	$k_L a_p$ and k_L values within the range of $t = t_s$			
$c_{L0}/\text{mmol L}^{-1}$	2	2	4	4
$T / ^\circ\text{C}$	21.5	35	21.5	35
$k_L a_p/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$	8.856	13.776	5.006	9.004
$k_L/\text{cm s}^{-1}$	0.072	0.112	0.0407	0.0732

($d_p = 0.45 \text{ mm}$, $a_p = 123 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$)

3 结论

- 1) 测试结果表明,海洋巨藻(*Durvillaea potatorum*)生物吸附剂对Hg²⁺呈强吸附态势,各 q 与 t 的关系曲线均体现为吸附优惠型.
- 2) 在 $21.5^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 的温度范围内,当生物吸附剂平均粒径为 0.45 mm 、Hg²⁺初始浓度为 2 mmol L^{-1} 时, $t_s = 35 \text{ min}$, 达到 90% 饱和度所需时间 195 min ; 当 Hg²⁺ 初始浓度为 4 mmol L^{-1} 时, $t_s = 60 \text{ min}$, 达到 90% 饱和度所需时间 400 min .
- 2) 温度和吸附剂粒径对 Hg²⁺ 的吸附速率影响显著. 吸附速率随温度的上升和粒径的减小而明显加快; Hg²⁺ 的平衡吸附容量与温度和吸附剂粒径无关.
- 3) 在 $t = t_s$ 范围内, 吸附速率为液膜扩散传质控制; 当 Hg²⁺ 初始浓度为 $2 \sim 4 \text{ mmol L}^{-1}$, 且测试温度为 $21.5 \sim 35^\circ\text{C}$ 时, k_L 值为 $0.0407 \sim 0.112 \text{ cm/s}$.

致谢 本研究由 Australian Research Council 资助, 并得到澳洲 Griffith 大学环境工程学院的大力协助, 我们在此深表谢意.

参考文献

- 1 Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. Boca Raton, USA: CRC Press, 1990
- 2 Rome L and Gadd G M. Copper Adsorption by *Rhizopus arachizus*, *Cladosporum resinae* and *Pencillium italicum*. *Appl Microbiol Biotechnol*. 1987, **26**: 84 ~ 90
- 3 Vollesky B, May H, Holan Z. Cadmium Biosorption by *S. Cerevisiae*. *Biotechnol Bioeng*. 1993, **41**: 826 ~ 829
- 4 Delgado M, Bigeriego M, Guardiola E. Uptake of Zn, Cr and Cd by Water Hyacinths. *Water Research*. 1993, **27**: 269 ~ 272
- 5 Holan Z R, Volesky B, Prasetyo I. Biosorption of Cadmium by Biomass of Marine Algae. *Biotech Bioeng*. 1993, **41**: 819 ~ 825
- 6 Matheickal J T, Qiming Yu. Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australia Marine Algae. *Bioreso Technol*. 1999, **69**: 223 ~ 229
- 7 Qiming Yu, Matheickal J T, Pinghe Y, Pairat K. Heavy Metals Uptake Capacities of Common Marine Macro-Algae Biomass. *Water Research*. 1999, **33** (6) 1534 ~ 1537
- 8 Saglam N, Say R, Derizli A, Patir S, Arica M Y. Biosorption of Inorganic Mercury & Alkylmercury Species on to *Phanerochaete Chrysosporium Mycelium*. *Process Biochem*. 1999, **34** (6 ~ 7) : 725 ~ 730
- 9 Chang JS, Hong J. Biosorption of Mercury by The Inactivated Cells of *Pseudomonas Aeruginosa*, Bacterial Biomass. *Biotechnol Bioeng*. 1994, **44**(8) : 999 ~ 1006
- 10 add G M. Interactions of Fungi with Toxic Metals. *New Phytol*. 1993, **124**: 25 ~ 60
- 11 Deshkar AM, Bokade SS, Dara SS. Modified *Hardwickia Binata* Bark for Adsorption of Mercury (II) from Water. *Water Research*. 1990, **24** : 1011 ~ 1016

《盐湖研究》2002年征订启事

《盐湖研究》是国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版. 1972 年创刊(原名《盐湖科技资料》,1986 年更名为《盐湖研究》),1993 年起公开出版发行. 面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和生产技术研究报告、论文、和成果,探讨其资源分布和资源的分离提取技术与综合利用途径,是国内唯一关于盐湖科学的专业性期刊.

《盐湖研究》可供有关从事地学、无机化学、化工、盐化工、分析化学、采选矿技术等学科的科研、设计、生产人员和管理人员及相关专业的大中专院校师生阅读,也可供轻化工、冶金、建材等系统的有关人员参阅.

《盐湖研究》为季刊,单价 8.00 元/本. 刊号 CN63 - 1026/P, ISSN1008 - 858X. 邮发代号: 56 - 20, 全国邮局均可订阅,也可随时通过《盐湖研究》编辑部采用汇款或银行信汇方式订阅.

汇款地址:青海省西宁市新宁路 18 号 中国科学院青海盐湖研究所; 收款单位:《盐湖研究》编辑部; 邮政编码:810008; 电话:0971 - 6301683; 通过银行信汇; 收款单位:中国科学院青海盐湖研究所; 开户银行:中国工商银行西宁市虎台支行; 银行帐号:15326404313