化学改性大藻对水中重金属离子的生物吸附及表征

吴双桃[1] 朱 慧[2] 王桔红[2]

(1.韩山师范学院化学与环境工程学院,潮州 521041;
2.韩山师范学院食品工程与生物科技学院,潮州 521041)

摘 要 采用氢氧化钠(NaOH)对入侵植物大藻(PS)进行化学改性制备改性大藻生物吸附剂(SPS),研究改性条件对 SPS 吸附铜离子(Cu^{2+})、锌离子(Zn^{2+})和铅离子(Pb^{2+})性能的影响,采用扫描电子显微镜等对改性大藻形貌和表面性质进行表征。结果表明:SPS 对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除率随着改性剂 NaOH 浓度增加呈先增大后降低态势、随着改性时间延长和改性温度降低而呈增大态势。采用 0.5mol/L 的 NaOH 溶液,在 30℃ 处理 3h 制备的 SPS 吸附性能最强,对 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 的去除率分别达到 90.7%、99.1%和 99.5%。

关键词 生物吸附,大藻,重金属离子,化学改性

Study on chemical modification of *Pistia stratiotes* L.and its adsorption and mechanism for heavy metal ion

Wu Shuangtao[1] Zhu Hui[2] Wang Juhong[2]

(1.School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041; 2.School of Food Engineering and Biotechnology, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041)

Abstract Biosorbent(SPS) was prepared using invasive plant *Pistia stratiotes* L.(PS) modified by NaOH and the influence of modified condition on adsorption properties of Cu^{2+}, Zn^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution were studied. In addition, the morphology and surface properties of modified *Pistia stratiotes* L. were characterized by scanning electron microscopy technique and so on. The results indicated that the removal rate for Cu^{2+} and Zn^{2+} by SPS increased with increasing time and decreasing temperature, and first increased and decreased then with increasing concentration of NaOH. The biosorptive efficiency of Cu^{2+}, Zn^{2+} and Pb^{2+} reached to 90.7%、99.1% and 99.5% by SPS, and the optimal modified conditions for SPS were the concentration of NaOH(0.5mol/L), modified temperature 30℃ and modified time 3h.

Key words biosorption, *Pistia stratiotes* L., heavy metal ions, chemical modification

生物吸附法利用生物体本身的化学结构及成分特性吸附去除废水中的金属离子,具有成本低、吸附容量大等特点。细菌[1]、真菌[2]、藻类[3]和农林业废弃物[4]等被开发成生物吸附剂,表现出优越的吸附性能。已有研究表明,水生植物如凤眼莲[5]和金鱼藻[6]等对重金属有很强的吸附能力。大藻(PS)是我国常见的水生入侵植物,具有生长迅速,生物量大的特点。采用氢氧化钠(NaOH)将 PS 改性制备成生物吸附剂(SPS),可实现其资源化利用。关于 PS 化学改性及对水中重金属离子的吸附研究和表征鲜见报道。本研究探讨改性条件对 SPS 吸附性能的影响,通过扫描电子显微镜和零电荷点测定等观察其表面特性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

PS,采自广东省潮州附近干净水体中;氯化氢(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)、NaOH、硝酸铜[$Cu(NO_3)_2$]、硝酸锌[$Zn(NO_3)_2$]、硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$],均为分析纯,国药集

基金项目:国家自然科学基金项目(31770584);国家星火计划项目(2013GA780010);广东省协同创新与平台环境建设专项(2014A070713039);广东省科技发展专项资金(公益研究与能力建设方向)项目(2016A030303063);潮州市第一批科技计划项目(2016GY19)

作者简介:吴双桃(1976-),女,硕士,助理研究员,主要研究方向为污水处理和土壤治理。

团化学试剂有限公司。

原子吸收分光光度计(AA/7000 型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM,TM3030 型),日本日立公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;粉碎机(FW135 型),天津泰斯特仪器有限公司;pH 计(PHS-3E 型),上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2　样品制备

1.2.1　PS 加工

将 PS 洗净,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)65℃ 烘干,采用粉碎机(FW135 型,天津泰斯特仪器有限公司)粉碎过 50 目筛。将过筛后的 PS 粉末用无水乙醇浸泡 3h,去离子水洗净后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)65℃ 烘干,即制得 PS 粉末,保存备用。

1.2.2　PS 改性

(1)改性剂选择。称取一定量 PS,室温下分别采用 0.1mol/L HCl、H_2SO_4、KCl、NaCl 和 NaOH 溶液以固液配合比为 1∶20 浸泡 1h,浸泡结束后采用去离子水洗涤至中性,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)65℃ 烘干,即制得改性 PS。称取 0.25g 改性 PS,分别加入 25mL 10mg/L 的铜离子(Cu^{2+})、锌离子(Zn^{2+})和铅离子(Pb^{2+})溶液中,采用恒温振荡器(THZ-82J 型,金坛市杰瑞尔电器有限公司)恒温(25℃)振荡(100 r/min),定时取样过滤,测定滤液中残余重金属离子浓度,计算去除率。NaOH 改性所得 SPS 去除率最高,故以下实验均采用 SPS。

(2)改性剂浓度。分别采用浓度为 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0mol/L NaOH 溶液对 PS 进行改性,其余制备条件同上,制得 SPS 吸附剂。根据去除率确定最佳改性剂浓度。

(3)改性时间。改性时间分别为 1、2、3、5 和 7h,其余制备条件同上,制得 SPS 吸附剂。根据去除率选择最佳改性时间。

(4)改性温度。改性温度分别为 30、40、50、60 和 70℃,其余制备条件同上,制得 SPS 吸附剂。根据去除率选择最佳改性温度。

1.3　样品测试

采用原子吸收分光光度计(AA/7000 型,日本岛津公司)对样品的吸光度进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,TM3030 型,日本日立公司)观测改性前、后以及吸附前、后样品颗粒的表面形态和孔隙。采用 pH 计(PHS-3E 型,上海仪电科学仪器股份有限公司)测试样品的零电荷点,采用序批式平衡技术。

1.4　去除率计算

SPS 吸附剂对重金属离子的去除率计算见式(1)。

$$r=[(C_0-C_t)/C_0]\times 100\% \quad (1)$$

式中,r 为去除率,%;t 为反应时间,h;C_0 为溶液中重金属离子的初始浓度,mg/L;C_t 为反应 t 时刻溶液中重金属离子的浓度,mg/L。

2　结果与讨论

2.1　改性条件对 SPS 吸附的影响

2.1.1　改性剂种类对 PS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 的影响

不同改性剂处理 PS 对其吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响见图 1。从图可以看出,PS 对 Pb^{2+} 的去除率可达 97.4%,由于 PS 含丰富的纤维,对 Pb^{2+} 吸附迅速且完全,这与胡小军课题组的研究结果一致[7];采用 HCl、KCl 和 NaCl 改性 PS 对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除率变化不大;而用 H_2SO_4 溶液改性 PS 对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除率分别下降至 38.1% 和 25.7%,这是由于 H_2SO_4 带入大量氢离子和吸附剂表面的—OH 反应,致使重金属离子不易被吸附,吸附能力下降;采用 NaOH 改性制得的 SPS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率分别达到 90.7%、99.1% 和 99.5%。有研究表明:采用碱性处理的吸附剂有利于提高金属阳离子在生物吸附剂表面的吸附。Krishnani 等[8]研究揭示经 NaOH 改性的稻谷壳上有许多—OH 和—COOH 官能团,重金属离子通过离子交换机制被结合到生物体表面。Low 等[9]采用 NaOH 处理麦糟增强了其对镉的吸附能力。NaOH 浸泡处理润胀纤维素,增大了纤维素之间的孔径,减小了传质阻力,使得重金属离子更容易进入到 SPS 粉末的内部。根据以上结果,NaOH 是理想的处理方式,因此 NaOH 改性制得的 SPS 被用于后续的研究中。

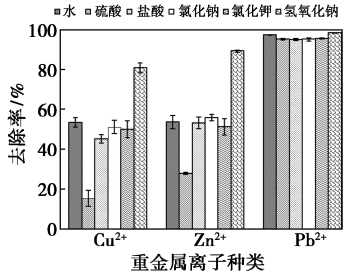

图 1　不同改性剂处理的 PS 对吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

2.1.2 NaOH 浓度对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

NaOH 浓度对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响见图 2。从图可以看出，随着 NaOH 浓度的增加，NaOH 溶液改性制得的 SPS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 的去除率呈迅速增加至最大值，分别达到 90.7%、99.1%和 99.5%；随着 NaOH 溶液浓度继续增加，但是去除率却呈慢慢下降趋势。增大 NaOH 浓度使得 PS 表面去质子化充分，暴露了更多的活性位点，同时纤维素膨胀导致孔径增大，促进 SPS 对重金属阳离子的吸附；而随着 NaOH 浓度继续升高，SPS 表面过剩的 Na^{+} 与 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 竞争吸附位点，使得去除率反而下降。另外，当 NaOH 浓度过大，会导致碱纤维素水解反应加大，从而减少了碱纤维素的生成量[10]。以下实验均采用 0.5mol/L NaOH 溶液。

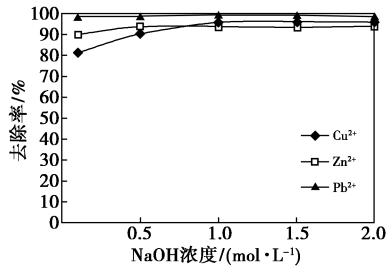

图 2 NaOH 浓度对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

2.1.3 改性时间对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

改性时间对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响见图 3。从图可以看出，随着改性时间延长，SPS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率先呈迅速增加态势，然后增幅减小，并最终趋于平稳，在改性时间为 3h 条件下，制得的 SPS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 的去除率分别达到 90.7%、99.1%和 99.5%。随着改性时间的增加，NaOH 溶液逐渐与 SPS 充分接触，吸附点位暴露促使活性官能团增加，碱纤维素的量逐渐增多，且纤维素的膨胀效果也随着时间的增加而明显，这些都会增强 SPS 的吸附效果。

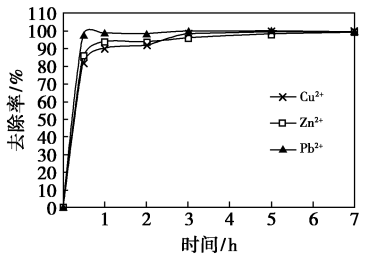

图 3 改性时间对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

2.1.4 改性温度对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

改性温度对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响见图 4。从图可以看出，在改性温度为 30℃条件下，制得的 SPS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率分别达到 90.7%、99.1%和 99.5%；随着改性温度升高，SPS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 的去除率呈下降趋势。改性温度过高会破坏 PS 的固有结构，使得 PS 表面活性位点丢失，且改性温度升高，碱纤维素的水解反应增加，不利于碱纤维素的生成，从而降低了 SPS 的吸附能力。

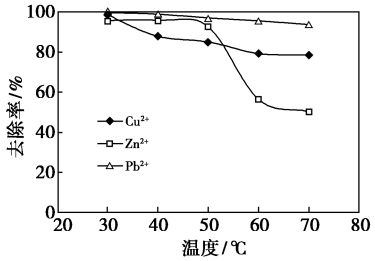

图 4 改性温度对 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响

2.2 SEM 分析

PS(a)、SPS(b)的 SEM 图见图 5。从图 5(a)可以看出，PS 表面凹凸不平，主要由褶皱和孔隙组成，结构多孔，比表面积大，有利于对重金属的吸附。从图 5(b)可以看出，采用 NaOH 改性的 SPS 比 PS 的褶皱明显增多，孔隙也变多，表面结构变得粗糙、疏松、多孔，增加了接触面积和吸附点位，这种表面结构更有利于吸附的进行。

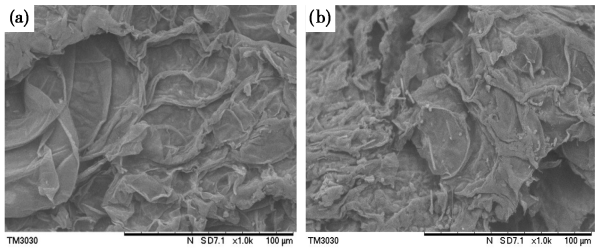

图 5 PS(a)、SPS(b)的 SEM 图

2.3 零电荷点分析

零电荷点是表征吸附剂表面酸碱性的一个重要参数，定义为吸附剂表面电荷为零时溶液体系的 pH。PS、SPS 的零电荷点曲线见图 6。从图可以看出，PS 的零电荷点为 5.84，而 SPS 零电荷点降低为 5.52，溶液中吸附剂表面电荷的改变，主要是因溶液 pH 改变使得吸附剂表面官能团的带电量也随之改变，当溶液 pH＜零电荷点，PS 表面与过量的质子结合而带正电荷，有利于吸附阴离子；而当 pH＞零电荷点条件下，PS 表面与过量的 OH^{-} 结合而电性转

变为负电,有利于吸附阳离子。NaOH 改性降低了 SPS 零电荷点,使表面带有更少的正电荷,有利于对阳离子的吸附。

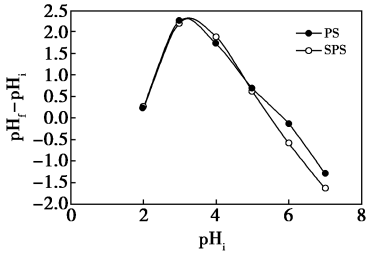

图 6　PS、SPS 的零电荷点曲线

3　结论

NaOH 溶液改性能够有效地提高 PS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除能力。改性剂 NaOH 的浓度、改性时间和改性温度对制得的 SPS 吸附 Cu^{2+}、Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 均有影响。采用 0.5mol/L 的 NaOH 溶液,在 30℃处理 3h 条件下,制得的 SPS 对 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+} 的吸附性能最强,去除率分别达到 90.7%、99.1%和 99.5%。改性后 SPS 表面褶皱增多,结构变得粗糙疏松,表面负电性增强,有利于提高吸附性能。

参考文献

[1] Feng D, Aldrich C. Adosorption of heavy matals by biomaterials derived from the marine alga ecklonia maxima [J]. Hydromrtallurgy, 2004, 73(1): 1-10.

[2] 李中华,尹华,叶锦韶,等.固定化菌体吸附矿山废水中重金属的研究[J].环境科学学报,2007,27(8):1245-1250.

[3] Huang L Z, Zeng G M, Huang D L, et al. Adsorption of lead (Ⅱ) from aqueous solution onto hydrilla verticillata[J]. Biodegradation, 2009, 20(5): 651-660.

[4] Rincon J, Gonzalez F, Ballester A, et al. Biosorption of heavy mmetals by chemically-activated alga fucus vesiculosus[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(12): 1403-1407.

[5] 韩永和,章文贤,周志华,等.凤眼莲对二价铁锰离子的吸附及机理研究[J].环境科学学报,2013,33(3):715-724.

[6] 曾阿妍,颜昌宙,金相灿,等.金鱼藻对 Cu^{2+} 的生物吸附特征[J].中国环境科学,2005,25(6):691-694.

[7] 胡小军,梁洁贞,曾玉带,等.水浮莲膳食纤维对 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{6+} 吸附作用的研究[J].食品工业科技,2007,28(11):103-105.

[8] Krishnani K K, Meng X G, Christodoulatos C, et al. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3): 1222-1234.

[9] Low K S, Lee C K, Liew S C. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain[J]. Process Biochemistry, 2000, 36(2): 59-64.

[10] 吕文刚.改性棕榈丝吸附水中重金属的研究[D].上海:华东理工大学,2012.

收稿日期:2017-04-21
修稿日期:2018-05-17

(上接第 141 页)

参考文献

[1] 顾立德.氮化物陶瓷[M].北京:中国建筑工业出版社,1987,1-7.

[2] 邓橙.氮化硼纤维先驱体-聚硼氮烷的合成及热解特性研究[D].长沙:国防科技大学,2009.

[3] 李俊生,张长瑞,李斌.氮化硼陶瓷先驱体研究进展[J].硅酸盐通报,2011,30(3):567-571.

[4] Li Duan, Zhang Changrui, Li Bin, et al. Preparation and mechanical properties of unidirectional boron nitride fibre reinforced silica matrix composites[J]. Mater Des, 2012, 34: 401-405.

[5] Li Duan, Zhang Changrui, Li Bin, et al. Preparation and properties of unidirectional boron nitride fiber reinforced boron nitride matrix composites via precursor infiltration and pyrolysis route[J]. Mater Sci Eng A, 2011, 528: 8169-8173.

[6] 李斌,张长瑞,曹峰,等.碳纤维增强氮化物复合材料的制备及其烧蚀性能[J].新型碳材料,2010,25(1):71-74.

[7] 邹晓蓉,张长瑞,王思清,等.空心石英纤维增强氮化物基低介电复合材料的制备及其性能[J].航空材料学报,2010,30(3):38-42.

[8] Cao Feng, Fang Zhenyu, Zhang Changrui. High temperature properties and associated structure evolution of continuous Si-NO fiber-reinforced BN composites for wave transparency[J]. Mater Des, 2013, 43: 258-263.

[9] Samuel Bernard, Philippe Miele. Polymer-derived boron nitride: a review on the chemistry, shaping and ceramic conversion of borazine derivatives[J]. Materials, 2014, 7(11): 7439-7459.

[10] Yuan S, Toury B, Benayoun S. Novel chemical process for preparing h-BN solid lubricant coatings on titanium-based substrates for high temperature tribological applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 273: 1-8.

[11] 黄飞虎.Cf/BN 复合材料的 PIP 制备工艺和性能研究[D].长沙:国防科学技术大学,2012.

[12] 严春雷.Cf/ZrC-SiC 复合材料 PIP 制备工艺及其性能研究[D].长沙:国防科学技术大学,2012.

[13] James Economy, Dong-pyo Kim. Fabrication of oxidation-resistant carbon fiber/boron nitride matrix composites [J]. Chem Mater, 1993, 5(9): 1216-1220.

[14] Li J, Brernard S, Salles V, et al. Preparation of polyborazylene-derived bulk boron nitride with tunable properties by warm-pressing and pressureless pyrolysis[J]. Chem Mater, 2010, 22(6): 2010-2019.

收稿日期:2017-04-17
修稿日期:2018-06-01