

生物吸附剂对污水中铜离子的吸附研究进展

韩 乐 裴婉莹 苏 毅* 李国斌

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 生物吸附作为一种新兴的处理重金属污水方法,以其经济性和有效性的优势已经得到社会广泛关注。对近年来生物吸附剂吸附铜离子的研究进行了综述,总结了不同吸附剂对铜离子的吸附性能,并探讨了生物吸附剂吸附铜离子的机理,最后对生物吸附法处理含铜废水的发展进行了展望。

关键词 铜离子,废水,生物吸附,生物吸附剂

Research progress of adsorption copper ion from wastewater by biological adsorbent

Han Le Pei Wanying Su Yi Li Guobin

(College of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500)

Abstract As an emerging method for treating heavy metal wastewater, biosorption has received extensive attention and attention in the society due to its economic and practical advantages. The research progress on the adsorption copper ions by biosorbents in recent years was reviewed. The adsorption performance of different adsorbents for copper ions were summarized. And the mechanism of adsorption of copper ions by biosorbents was discussed. Finally, the development of biological adsorption treatment of copper-containing wastewater was prospected.

Key words copper ion, wastewater, biosorption, biological adsorbent

随着技术和工业的密集发展以及人类活动的增加,水资源的污染愈发严重。现在我国每年的污水排放量高达 435 亿 t,其中 80% 以上都没有经过任何处理就直接被排入天然水体,导致全国城市 90% 以上的水被污染^[1],对污水尤其重金属污水的处理迫在眉睫。重金属污染的来源主要是工业污染,其特点是重金属元素种类杂多、浓度较高^[2]。

重金属是指比重大于 4 或 5 的金属,环境污染重金属包括具有显著毒性的汞、铬、镉等,还包括具有一般毒性的铜、镍、锌等^[3]。重金属不可被生物体降解,而且会通过食物链富集,一旦进入人体内,会严重影响人类健康。铜离子虽然是人体内必需的元素,但是如果摄入过量,会出现严重肾损伤和贫血,严重的话会导致急性肾衰竭和尿毒症。所以对重金属污水中铜离子的治理不容忽视。

目前对污水中铜离子的处理方法主要有沉淀法、电化学法、离子交换法、吸附法、渗透膜法、气浮

法、植物修复法和生物絮凝法^[4]等。其中吸附法包括物理吸附、化学吸附和生物吸附。生物吸附法具有吸附率高,成本低廉,操作工艺简单,无二次污染等优点,具有广泛的应用前景。生物吸附剂包括农林废弃物、微生物和壳聚糖等。

1 生物吸附剂的研究进展

1.1 农林废弃物类生物吸附剂

农林废弃物包括秸秆、果皮残渣和树叶等,目前利用农林废弃物对污水中的重金属离子进行吸附的研究比较很多。其中秸秆含有大量的纤维素、半纤维素和木质素,对重金属有一定的吸附作用;果皮是水果加工过程的废弃物,与秸秆相似,其主要成分为纤维素、果胶和木质素等,其中含有大量的羟基、羧基、氨基等活性官能团;树叶结构呈网状,多孔,比表面积大,而且来源广泛,成本低廉,是比较经济的吸附材料。但是未经处理的农林废弃物对重金属的吸

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21666015)

作者简介:韩乐(1994-),女,硕士研究生,主要从事资源综合利用的研究。

联系人:苏毅(1965-),男,教授,主要从事资源综合利用方向的研究。

附率很低,所以很多学者通过对农林废弃物进行改性来提高其对重金属的吸附能力。

1.1.1 秸秆

Rocha 等^[5]用酸处理洁净的水稻秸秆,并将其分散到氢氧化钠溶液中,得到改良后的吸附剂,对铜离子的吸附能力显著提高,达到 0.128mmol/g,且表现出了良好的循环性能。刘晓东等^[6]以次磷酸钠作为催化剂,用柠檬酸对玉米秸秆进行改性用于吸附铜离子,相比于未经处理的玉米秸秆,其最大平衡吸附量提高了 1.9 倍,达到了 26.5mg/g。吕阳丽等^[7]利用环氧氯丙烷、二甲基甲酰胺等试剂处理玉米秸秆,以其纤维表面的羟基作为接点引入胺基基团对其进行改性。改性后材料的比表面积比改性前的提高了近 40 倍,在最佳实验条件下,对铜离子的吸附率可以达到 92% 以上。Pehlivan 等^[8]用柠檬酸处理大麦秸秆,得到的改良吸附剂的最大平衡吸附量为 31.71mg/g,是未经处理的大麦秸秆的近 7 倍,对铜离子的吸附率达到 88.1%。

1.1.2 果皮

Chao 等^[9]对柑橘皮、百香果皮和甘蔗渣进行干燥、研磨、加热和脱脂等预处理,发现柑橘皮和甘蔗渣具有最大的铜吸附量。薛美香等^[10]用异丙醇对柚子皮进行改性,发现其在最佳条件下对铜离子的去除率达到 90% 以上,相比于未经改性的柚子皮提高了 46%。Emenike 等^[11]用 KOH 对芭蕉皮进行活化等处理,通过 Langmuir 模型曲线得到的最大吸附容量为 9.980mg/g。王慧等^[12]用氢氧化钠处理橘子皮,得到的橘皮粉对铜离子的吸附性能非常良好,在最佳实验条件下,吸附率可以达到 98%。Santos 等^[13]用柠檬酸对甘蔗渣进行化学改性,从而引入羧酸酯基团以改善其对铜的吸附能力,得到最大平衡吸附量为 31.53mg/g。

1.1.3 树叶

邢丹^[14]利用未经化学改性的绿茶残渣对铜离子进行吸附,最高吸附率可以达到 84%。唐跃武等^[15]用共沉淀法制备磁性氧化铁纳米粒子,再将其复合到茶叶残渣上,得到的复合物对铜离子吸附率达到 94.58%,且具有良好的循环性能。余军霞等^[16]利用乙二胺四乙酸二酐对梧桐树叶进行改性,经过改性后的梧桐树叶对铜离子的吸附性能有明显提高,达到了 31.3mg/g。Ngah 等^[17]用甲醛溶液改性橡胶树叶,在 300、310 和 320K 温度下对铜离子的最大吸附容量分别为 8.36、8.61 和 8.71mg/g。Chen 等^[18]利用樟树叶粉对铜离子进行吸附,在

303.2、313.2、323.2 和 333.2K 时的最大吸附容量分别为 16.756、17.085、17.434 和 17.870mg/g,负载铜离子的樟树叶粉可以用盐酸作为再生剂轻松解吸,且表现出良好的循环性能。

1.2 微生物类生物吸附剂

微生物包括细菌、真菌和部分藻类等。其中真菌是一种真核生物,区别于细菌的地方在于真菌具有细胞核,而细菌没有,常见的真菌有霉菌和酵母菌等;细菌是目前地球上数量最多的生物,常见的细菌有铜绿假单胞菌、大肠杆菌和螺旋杆菌等。但目前利用细菌对铜离子进行吸附的研究比较少,关于藻类吸附的研究较多,其中褐藻表现出的吸附性能最好,也是研究最多的藻类^[19]。微生物大部分肉眼看不到,但是数量巨大,容易培养,且细胞壁容易附着金属离子,是良好的生物吸附剂材料。

1.2.1 真菌

董新姣等^[20]用盐酸、氢氧化钠和氯化钙处理枝孢霉菌,发现用碱处理过的菌株对铜离子的吸附性能最好。原因可能是经过处理后的菌株暴露出更多的接枝位点;此外,氢氧化钠的 OH^- 和细胞壁上的 H^+ 反应,使细胞表面负电荷集团数量变多,更有利于铜离子的吸附。银玉容^[21]用多种方法对烟曲霉菌丝球胞外聚合物进行处理,其中离子交换法得到的吸附材料对铜离子的吸附效果最好,最大吸附容量为 40mg/g。马培等^[22]用氢氧化钠处理香菇菌柄,发现经过处理的香菇柄对铜离子的最大理论吸附量达到 8.993mg/g。

1.2.2 细菌

Yin 等^[23]将细菌纤维素分别进行干燥和冻干预处理,再经琥珀酰化得到改性后的细菌纤维素,发现其对铜离子的去除率达到 64.4%,是只经过干燥处理的 1.3 倍;经过冻干处理的细菌纤维素需要更多的时间才能达到吸附平衡,而经过冻干且琥珀酰化处理的细菌纤维素对铜离子的去除率达到 84.4%。Chang 等^[24]利用铜绿假单胞菌对铜离子进行吸附,发现灭活细胞和静息细胞均对铜离子有良好的吸附效果,且灭活细胞比静息细胞的吸附效果更好。

1.2.3 藻类

Gunasundari 等^[25]使用硫酸和超声波辅助处理技术分别对螺旋藻进行了改性,数据显示,经过超声波辅助处理技术处理过的螺旋藻对铜离子的吸附容量最大。Klos 等^[26]将去除矿物盐的红皮藻用于铜离子的吸附,当搅拌速度达到 500r/min 时,红皮藻

对铜离子的去除力可以达到90%。袁敏等^[27]用绿微囊藻对铜离子进行吸附,在最佳实验条件下对铜离子的去除率达到87.13%。

1.3 壳聚糖

壳聚糖是一种天然的高分子聚合物,是由甲壳类动物壳或者动物软骨中存在的几丁质碱性脱乙酰化产生,含有大量的羟基、氨基等有机官能团,常被用来处理重金属废水。但是纯壳聚糖材料可能会受到酸性水溶液中的传质阻力和团聚影响,所以需要对其进行改性。

田薪成等^[28]利用十二烷基磺酸钠对壳聚糖进行改性,改良后的吸附材料对铜离子的最大吸附量达到219.22mg/g,是未经处理的材料吸附量的2倍,且吸附时间缩短了3.5h。Wan等^[29]用砂石对壳聚糖进行包覆,发现其对铜离子的最大吸附量达到8.18mg/g。Zheng等^[30]采用溶胶-凝胶法在氢氧化钠溶液中以球形二氧化硅为支撑核,壳聚糖为壳制备新型吸附剂,这种吸附剂对铜离子最大吸附量为143.3mmol/L,且解吸再利用的性能良好。

2 生物吸附剂的吸附铜机理

生物吸附是一种快速的物理或者化学过程,也可以定义为许多被动累积的总称,其中包括离子交换、表面络合、氧化还原和无机微沉淀^[31-33]等。大量研究表明,很多铜吸附过程不是仅仅由一个机理就可以解释的,它们是多个机理相辅相成,共同完成的^[34-42]。

2.1 离子交换机理

吸附剂与铜离子的离子交换机理是当吸附剂吸附铜离子的同时,其他阳离子从吸附剂表面释放。Liu等^[43]在不同的预定时间内将铜离子吸附到油菜秸秆粉末表面后,在溶液中检测到许多钾和钙离子,油菜秸秆粉末在铜离子吸附前后的能量色散谱也表明了油菜秸秆粉末上的钾和钙离子与原溶液中的铜离子进行了离子交换。Dávila等^[44]观察到铜离子在废咖啡渣上的生物吸附主要与钙和氢离子的释放有关。

2.2 表面络合机理

吸附剂表面往往含有大量的官能团,如羧基、羟基、氨基等,这些官能团上的氮、氧、硫等作为配位原子会与铜离子发生配位络合反应。Tu等^[45]从铜污染的酸性果园土壤中分离出高铜抗性真菌菌株NT-1,将其用于铜离子的吸附中,发现NT-1吸附铜离子主要通过羧酸酯和酰胺基团以共价相互作用

形成多齿配合物,并且和 $\text{Cu}^{2+}-\pi$ 相互作用形成含Cu-氮的杂环配合物来实现。安娜等^[46]通过对阿维菌素发酵的废菌丝体吸附前后的红外光谱图研究,推测吸附质中的亚甲基与铜离子发生配位络合,从而对铜离子进行吸附。

2.3 氧化还原机理

有些生物体具有氧化还原性质,可使金属离子的价态发生变化。宋慧平^[47]通过X射线衍射仪,在趋磁细菌的表面发现被还原的微小金颗粒,由此推测是菌体表面的一OH和一CHO基团在吸附过程中将 Au^{3+} 还原成了 Au^0 。目前利用生物吸附剂中氧化还原机制吸附铜离子的研究非常少,但是铜离子也是多价态的金属离子,所以也有机会在具有还原能力的生物吸附剂表面发生氧化还原反应。

2.4 无机微沉淀机理

无机微沉淀就是重金属在吸附剂表面或者内部形成无机沉淀物的过程,金属离子会以硫酸盐、碳酸盐或者磷酸盐等形式在生物吸附剂表面或者内部沉积。Sayer等^[48]以黑曲霉为生物吸附剂对铜离子进行吸附,发现黑曲霉能够通过形成不溶性结晶金属草酸盐来固定金属铜离子。秦玉春等^[49]利用浮游球衣菌对铜离子进行吸附,发现溶液在pH较高时 Cu^{2+} 以氢氧化物的形式沉积在细胞表面。

3 展望

目前,人们对生物吸附剂吸附铜离子进行了大量的研究,开发研制出多种类型的生物吸附剂用于吸附铜离子,但大多还处于实验室研究阶段,并没有大量应用于工业中。今后,对于生物吸附铜离子的开发和研究可以从以下几方面考虑:

(1)深入了解工业处理含铜废水所需要的技术等条件,加快将实验室成果投入工业生产中,使这一新技术早日在生产生活中发挥作用。

(2)考虑各种废物的利用,不仅可以压缩成本,还可以真正做到以废治废,为人类社会带来巨大效益的同时,还对治理环境污染做出贡献。

参考文献

- [1] 邢素芳.我国工业水污染综合治理现状[J].旅游纵览(下半月),2014(9):156.
- [2] 钱建平,李伟,张力,等.地下水中重金属污染源及研究方法综述[J].地球与环境,2018,46(6):613-620.
- [3] 姜娜.吸附法去除废水中重金属研究进展[J].江西化工,2014(1):81-83.
- [4] 徐佳艳,张奎,湛志新.含铜废液处置及回收工艺综述[J].资源

- 节约与环保, 2019(1): 72-73, 75.
- [5] Rocha C G, Zaia D A M, da Silva Alfaya R V, et al. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 383-388.
- [6] 刘晓东, 李沅, 熊杰, 等. 改性玉米秸秆对铜离子的吸附性能[J]. *大连工业大学学报*, 2018, 37(2): 100-104.
- [7] 吕阳丽, 赵莲欢, 陈琴, 等. 改性玉米秸秆对重金属 Cu(II) 离子的吸附性能[J]. *清洗世界*, 2017, 33(9): 13-19.
- [8] Pehlivan E, Altun T, Parlayici S. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(4): 2229-2234.
- [9] Chao H P, Chang C C. Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents[J]. *Adsorption*, 2012, 18(5-6): 395-401.
- [10] 薛美香, 黄晓丹, 阮黎珊, 等. 改性柚皮对水中 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. *化工新材料*, 2015, 43(12): 213-215.
- [11] Emenike P G C, Omole D O, Ngene B U, et al. Assessment of KOH-activated unripe *Musa paradisiaca* peel for adsorption of copper from aqueous solution[J]. *Cogent Engineering*, 2017, 4(1).
- [12] 王慧, 刘玉宝, 韩杰, 等. 橘子皮的皂化改性及其吸附铜离子的影响因素[J]. *山东化工*, 2016, 45(12): 22-24.
- [13] Dos Santos V C G, De Souza J V T M, Tarley C R T, et al. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 216(1-4): 351-359.
- [14] 邢丹. 茶叶渣对水溶液中铜离子的吸附及动力学研究[J]. *清洗世界*, 2017, 33(2): 10-15.
- [15] 唐跃武, 江勇, 杨英, 等. 茶渣修饰磁性 Fe_3O_4 纳米粒子协同吸附铜铅离子的研究[J]. *环境污染与防治*, 2019(1): 12.
- [16] 余军霞, 朱菁, 奉丽媛, 等. 改性梧桐树叶对重金属离子的静态及动态吸附研究[J]. “第四届重金属污染防治及风险评估研讨会”暨重金属污染防治专业委员会 2014 年学术年会论文集, 2014.
- [17] Ngah W S W, Hanafiah M A K M. Surface modification of rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves for the adsorption of copper ions: kinetic, thermodynamic and binding mechanisms[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 2009, 84(2): 192-201.
- [18] Chen H, Dai G, Zhao J, et al. Removal of copper(II) ions by a biosorbent-cinnamomumcamphora leaves powder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 228-236.
- [19] 杨倩. 生物吸附法处理水体中重金属离子的研究进展[J]. *云南化工*, 2018, 45(7): 76-78+81.
- [20] 董新姣, 俞林伟, 朱聪. 真菌对铜离子生物吸附的研究[J]. *城市环境与城市生态*, 2003(2): 13-15.
- [21] 银玉容. 烟曲霉胞外聚合物与水中重金属 Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的相互作用及机制[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [22] 马培, 张庆甫, 吴佳, 等. NaOH 预处理香菇废弃物对铜、锌吸附性能研究[J]. *工业安全与环保*, 2018, 07: 92-95.
- [23] Yin X, Yu C, Zhang X, et al. Comparison of succinylation methods for bacterial cellulose and adsorption capacities of bacterial cellulose derivatives for Cu^{2+} ion[J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 67(3): 401-412.
- [24] Chang J S, Law R, Chang C C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21[J]. *Water Research*, 1997, 31(7): 1651-1658.
- [25] Gunasundari E, Kumar S. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto the dried algal biomass (*spirulina platensis*) [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 56: 129-144.
- [26] Klos A, Rajfur M. Influence of hydrogen cations on kinetics and equilibria of heavy-metal sorption by algae-sorption of copper cations by the alga *palmariapalmata* (linnaeus) weber & mohr (rhodophyta) [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2013, 25(5): 1387-1394.
- [27] 袁敏, 黄小钟, 王崇光, 等. 铜绿微囊藻对水中铜离子的吸附研究[J]. *当代化工研究*, 2017(4): 11-12.
- [28] 田薪成, 刘珊, 冯婷, 等. SDS 改性壳聚糖对 Cu(II) 的吸附研究[J]. *应用化工*, 2019(1): 3.
- [29] Wan M W, Kan C C, Rogel B D, et al. Adsorption of copper(II) and lead(II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(3): 891-899.
- [30] Zheng L, Jiang F H, Dong P J, et al. Preparation of spherical silica-supported biosorbent for copper ions removal in wastewater based on sol-gel reaction and simple treatment with sodium hydroxide[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2010, 26(3): 355-359.
- [31] Febrianto J, Kosasih A N, Sunarso J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3): 616-645.
- [32] Cheng Z, Liu X, Han M, et al. Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1-3): 408-415.
- [33] Zhao X T, Zeng T, Li X Y, et al. Modeling and mechanism of the adsorption of copper ion onto natural bamboo sawdust[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 185-192.
- [34] 王婧瑶. 黑曲霉—稻草秸秆复合吸附剂吸附重金属离子特征及机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [35] Izquierdo M, Gabaldn C, Marzal P. Modeling of the effect of EDTA on copper(II) biosorption onto *posidoniaoceanica* waste in batch and fixed-bed systems[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(2): 665-673.
- [36] Izquierdo M, Marzal P, Gabaldn C, et al. Study of the interaction mechanism in the biosorption of copper(II) ions onto *Posidonia oceanica* and Peat[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2012, 40(4): 428-437.
- [37] 龙丹丹. 产菌核米曲霉 G15 对铜、铅离子的抗性机制和吸附特性研究[D]. 太原: 山西大学, 2017.