

关于海藻吸附水溶液中重金属离子的研究进展

On the Advances of the Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solution by Algae

周洪英/ZHOU Hong-ying^{1,2}, 王学松/WANG Xue-song², 李娜/LI Na², 单爱琴/SHAN Ai-qin¹

1. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221008

2. 淮海工学院化学工程系, 江苏连云港 222005

1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu Province, China

2. Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, Jiangsu Province, China

[摘要] 海藻作为生物吸附剂处理低浓度重金属废水,具有成本低、吸附量大、选择性好、操作条件范围宽、金属可回收再利用等优点,并且吸附过程中没有污泥等二次污染物的产生。综述和分析了海藻对重金属离子的吸附机理、影响因素、吸附平衡和动力学模型,阐明了今后的研究方向。

[关键词] 生物吸附;海藻;重金属;平衡;动力学;热力学;等温线

[中图分类号] X703

[文章标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)12-0061-06

Abstract: Compared with traditional methods, the biosorption technique offers the advantages of cheap, high efficiency, metal selective, metal recovery possible and no sludge generation. The mechanism of the biosorption of heavy metal by algae and the affecting factors of biosorption and equilibrium modeling and the kinetics equation are reviewed, and the development tendency in this field is also elucidated.

Key Words: biosorption; algae; heavy metal; equilibrium; kinetics; thermodynamics; isotherm

CLC Number: X703

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)12-0061-06

1 引言

水体中的重金属主要来源于电镀、冶金、采矿等工业生产的废水排放,并通过食物链对动植物以及人类造成危害。重金属离子在自然界不能被降解,很多重金属又具有较高的经济价值,因此重金属废水的处理和回收显得十分重要。

迄今为止,人们已经研究和开展了一系列技术(如化学沉淀法、氧化还原法、电解法、离子树脂交换法、活性炭吸附法等)用于含重金属废水的处理。但这些传统技术一般只适用于重金属含量较高的情况,当重金属离子的含量较低(低于 100 mg/L)时,传统处理方法或是吸附效率不高,或是费用昂贵,在应用上受到限制^[1]。

生物吸附技术比起其他常用技术具有吸附剂价廉易得、吸附量大、选择性好、操作条件范围宽、金属可回收再利用等优点,并且吸附过程中没有污泥等二次污染物的产生。藻酸钙^[2]是最早被广泛研究的生物聚合物,其次是壳聚糖^[3]。随着研究的进一步深

入,多种生物体包括细菌^[4]、真菌^[5]、酵母^[6]、淡水藻^[7]、海藻^[8]、大型植物^[9]以及甘蔗渣^[10]、花生壳^[11]、米糠^[12]等农业副产品和废料作为生物吸附剂,被用来吸附水溶液中的重金属离子。与其他生物吸附剂相比,海藻具有较强的吸附性能,并且来源丰富。一些大型海藻如褐藻,它们的吸附容量比其他种类生物体高得多,甚至比活性炭、天然沸石的吸附容量还高,同离子交换树脂相当^[8,13,14]。我国具有丰富的海藻资源,充分开展海藻生物吸附剂的研究,发展海藻生物吸附技术并应用于环境领域,具有十分重要的研究和现实意义。

国外从 20 世纪 80 年代就开始了以海藻作生物吸附剂分离水溶液中的重金属离子的研究,国内在近 10 年才开始着手研究。然而,目前国内外对其的研究大多都还停留在实验室阶段,实用化和工业化应用较少。其主要原因有:微观上对藻类吸附金属离子的机理认识还不够深入;宏观上缺乏具有实际物理意义的热力学、动力学数据和模型,难以进行过程设计和放大。这些都是需要

收稿日期:2006-10-08

基金项目:江苏省海洋生物重点实验室项目(2005HS008)

作者简介:周洪英,女,江苏省连云港市苍梧路 59 号淮海工学院化学工程系,硕士生,研究方向为环境污染化学;

E-mail:blendyme@163.com

单爱琴(通讯作者),女,江苏省徐州市解放南路中国矿业大学环境与测绘学院,副教授,主要研究方向为环境污染化学;

E-mail:klsaq2003@163.com

进一步研究的内容。

2 吸附机理

由于活性藻细胞对光和温度非常敏感,其生长还需要补充能源,而且高浓度的金属离子会对细胞产生毒害,抑制细胞生长,因此,更多研究是针对非活性海藻进行的。非活性海藻没有生长条件的限制,不受金属离子毒害,能够进行化学和物理处理以增强吸附容量,也可以通过化学和物理方法解吸和再生^[15-16]。大量的研究证明,非活性生物体对重金属仍然具有较好的富集能力,有的甚至要高于活体生物体。这可能是因为细胞死亡之后,细胞壁往往破碎较多,有更多的内部功能团裸露在表面,从而更有利于吸附的进行^[17]。

藻类吸附重金属离子的过程是一个复杂的物理化学过程,是多种机理共同作用的结果。对于非活性藻细胞来说,普遍认为从溶液中分离金属离子的过程如下:首先,金属离子通过络合、螯合、离子交换、物理吸附、氧化还原及微沉淀等作用中的1种或几种结合至细胞表面,在此阶段中金属与生物物质的作用较快;然后,金属离子主要是依赖扩散作用进行胞内运输,这个过程不依赖于新陈代谢,速度缓慢^[18]。扩散作用在生物吸附中所占比例通常较小^[14,16]。

藻类对于重金属离子的吸附性能主要由其细胞壁的组成和结构决定。海藻的细胞壁主要是由多聚糖、蛋白质和脂类组成的网状结构,带有一定的负电荷,且具有较大的表面积和粘性^[16-17]。这些组分中含有大量可以同金属离子结合的基团,如羧基、胺基、酰胺基、羰基、羟基、硫醇、硫醚、咪唑、磷酸根和磺酸根等。其中有些基团可以靠静电引力吸附金属离子;有的带有孤对电子,可以和金属离子形成配位键而络合吸附金属;有的基团表面已吸附的离子可以与金属离子发生离子交换作用。而且,细胞壁的多孔网状结构,有利于这些官能团与金属离子的充分接触。这些机理是否发生,与吸附剂和吸附质特性以及吸附体系有关^[19]。

2.1 离子交换

在生物吸附过程中,金属离子被吸附的同时经常伴随着其他离子的释放,所以藻类对金属离子的吸附存在着一个离子交换的过程。

没有经过处理的吸附剂通常含有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等轻金属离子。这些离子来自海水,最初被束缚在海藻的酸性官能团上。用天然马尾藻吸附重金属,可以观察到溶液的pH值增加,轻金属离子被释放;在用处理过的(质子化的)海藻做的相似实验中,马尾藻悬浮液pH值降低,即海藻上的质子和水溶液中的重金属离子在吸附位点上进行离子交换^[20]。

在非活性褐藻(*Ascophyllum nodosum*)吸附 Co^{2+} 的实验中,发现随着吸附不断进行,溶液中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子增多。褐藻细胞中含有3.8%的钙离子,当溶液中只有褐藻而没有 Co^{2+} 时,只有0.1%的钙离子进入溶液,而当有 Co^{2+} 存在时,吸附后的海藻细胞上钙离子仅剩0.4%。经电镜、红外光谱和X射线能谱仪分析,证明是离子交换的结果^[20]。Raize等^[21]用FTIR、XPS和SEM等仪器分析技术研究大型褐藻(*Sargassum vulgaris*)对不同重金属离子的吸附机理,发现吸附 Ni^{2+} 的主要机理是离子交换,吸附 Pb^{2+} 的机理包含离子交换。Chojnacka等^[22]用*Spirulina sp.*吸附 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} ,发现吸附后溶液的pH值下降,对吸附后溶液的元素分析显示有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子出现,占被吸附重金属离子的27%~29%(按物质的量计算),说明当重金属离子出现在溶液中时,其他金属阳离子和质子被其从吸附位点置换下来。常秀莲等^[23]用海黍子、海带、孔石莼等3种海藻吸附镉离子,研究发现钙离子与镉离子的交换吸附量占镉总吸附量的33%~34%。用*Fucus vesiculosus*吸附 Cu^{2+} ,离子交换吸附量所占比例高达77%^[14]。Li等^[24]和Tsui等^[25]也证实了离子交换机理的存在。

2.2 表面络合

海藻细胞壁官能团所含的N、O、P、S等原子可以提供孤对电子与金属离子配位,通过络合作用吸附金属离子。Fourest等^[26]采用不同仪器分析技术,在分子水平上对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在海藻*Sargassum fluitans*上的吸附机理开展研究,发现脂化产物中羧基含量与金属吸附容量存在良好的线性关系,吸附 Cd^{2+} 后,生物材料的红外光谱出现羧基伸缩振动峰的明显迁移,这种迁移主要是由于 Cd^{2+} 和羧基中的O原子络合的结果。Sheng等^[19]研究*Sargassum sp.*和*Padina sp.*吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的机理,发现金属离子和羧基的结合表现出螯合特征,对吸附金属离子有贡献的基团是羧基、醚、羟基和胺基。Raize等^[21]用研究*Sargassum vulgaris*对不同重金属离子的吸附机理,发现吸附 Cd^{2+} 的主要机理是螯合作用,吸附 Pb^{2+} 的机理包含螯合作用。Li等^[24]研究*Spirulina platensis*吸附 Cr^{3+} ,用0.1 mol/L NaOH和1.2 mol/L HCl预处理海藻,吸附量大大下降,因为碱能够从海藻细胞壁提取蛋白质和多糖,高浓度的酸能够破坏海藻酸盐的链结构,同时水解多糖,向溶液释放离子;用乙醇预处理除去细胞壁多糖,吸附下降;用甲醇-氯仿混合溶液萃取脂类,吸附下降。这些研究说明,在吸附过程中, Cr^{3+} 确实和海藻细胞上的多糖、蛋白质、脂类发生了化学络合。

2.3 氧化还原

变价金属离子生物体上吸附,还有可能发生氧化还原反应。用海藻*Sargassum fluitans*吸附 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ,经X射线光电子能谱对吸附 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 后的海藻材料进行分析可知,在吸附过程中,部分 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ^[27]。小球藻*Chlorella vulgaris*对 Au^{3+} 离子具有很高的吸附能力,光谱实验证实,吸附金的细胞上有元素金存在。在用适当的洗脱液解析后,只有 Au^+ 离子从细胞上脱附,这表明在吸附过程中, Au^{3+} 首先被还原为 Au^+ ,然后又被还原为单质金^[28]。Tsui等^[25]研究发现,钙预处理的海藻*Sargassum hemiphyllum*几乎不能直接吸附Cr(VI)阴离子,但在酸性条件下,可以先将其还原成Cr(III)再进行吸附。*Sargassum vulgaris*吸附 Pb^{2+} 的机理也包含氧化还原作用^[21]。

2.4 微沉淀

无机微沉淀是易水解金属常见的吸附机理之一。Raize等^[21]研究大型褐藻对铅的吸附机理,通过XPS分析发现,铅在细胞表面发生微沉淀作用。对钨在细胞*Saccharomyces cerevisia*上的吸附研究表明,钨是沉积在细胞表面,并且形成0.2 μm 的针状纤维层,这种沉积层可采用化学方法洗脱,从而使细胞吸附剂重复使用^[28]。

2.5 物理吸附

物理吸附的发生主要是依靠分子间的范德华力。一般来说,物理吸附在海藻吸附重金属离子过程中,所占比例甚小。Chojnacka等^[22]用海藻*Spirulina sp.*吸附亚甲基蓝,确定在*Spirulina sp.*吸附 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 过程中,物理吸附的贡献小于3.7%

2.6 “蛋盒”模型

褐藻细胞壁的主要成分是海藻酸盐,海藻酸盐是由1,4- β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古罗糖醛酸(G)2种酸性单糖无序排列的线性缩合高聚物^[30]。不同海藻的多聚物构象以及M:G比率不同。Haug研究了不同M:G比率对2价金属的选择性,发现海藻酸盐对2价金属如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等的亲和力随着G片断的增加而增大。

G片断对2价金属的高亲和力可用其“锯齿形”结构来解释。认为海藻酸盐的G片断在 Ca^{2+} 或其他尺寸相似的2价离子存在的条件下,通过链间二聚作用联合成规则网状结构,因此形成了一系列相同的“洞穴”样的位点,适合 Ca^{2+} 或其他2价离子吸附,1个金属离子和海藻酸盐中2个相邻单体形成一个结合位点,这就是“蛋盒”模型。

已有研究者通过X射线衍射和NMR分析证明,“蛋盒”模型

在空间排列上比其他模型更精确。海藻酸盐聚合体的 G 片断,对 2 价金属离子具有很高的选择性,为络合作用提供一个多齿状的环境,反之,在富含 M 酸的区域,单齿占支配地位,络合较差。M 和 G 片断的这种选择性,关键在于羧基上氧原子的方位不同。

用海藻酸盐凝胶和自然海藻组织吸附双金属体系,符合以下顺序: $\text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$; $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$; $\text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$; $\text{Cd}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$; G 片断对 Mg^{2+} 的选择性较低,可能是由于 Mg^{2+} 不能和海藻酸盐网络形成紧密络合。Haug 用从 *Laminaria digitata* 萃取的海藻酸吸附金属离子,亲和力顺序有如下趋势: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+}$; 碱土金属对多聚甘露糖醛酸和多聚古罗糖醛酸的吸附能力都按 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 递减; Haug 和 Smidsrød 用立体化学理论解释这种优先吸附较重金属的现象,因为较大的离子更适合 2 个间隔官能团之间的吸附位点。因此,在金属吸附过程中,阳离子尺寸看来是一个重要变量,既由于 GG 链的刚性,又与 2 价阴离子周围阴离子的空间排列有关。

Chlamydomonas reinhardtii 吸附 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} , 单组分和混合体系吸附容量均有 $\text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 的趋势。海藻对 Pb^{2+} 表现出较高亲和力,分析可能归因于吸附过程的物理方面因素。比较 3 种金属离子的离子半径, Pb^{2+} (1.21Å) 大于 Hg^{2+} (1.10Å) 和 Cd^{2+} (0.90Å),因而 Pb^{2+} (II) 与吸附位点的物理亲和力较强;且在混合体系的不同去除效率金属离子分类一致, Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 属于 IIB 族,单位摩尔吸附容量相似,都低于 IVA 族的 Pb^{2+} [31]。

对于海藻对金属离子的吸附选择性,目前的研究还不可能形成一个精确的比较和说明,但是大量选择性吸附实验已清楚地证明了应用“蛋盒”模型来解释海藻生物吸附金属选择性的可靠性。

3 吸附模型

3.1 吸附等温线模型

生物吸附平衡状态和吸附容量的确定需要通过吸附等温线模型来实现。理想的等温线模型不仅应该能够预测吸附容量,而且应该有助于对吸附机理的理解。

3.1.1 单组分体系

生物吸附研究的单组分体系通常只包括 1 种重金属离子。对于单组分生物吸附体系, Langmuir、Freundlich、Redlich–Peterson、Langmuir–Freundlich、BET 和 Radke–Prausnitz 方程是文献中最常用的、描述一定温度下吸附剂平衡吸附量 q_e 和溶液平衡浓度 C_e 之间非线性关系的 2 参数或 3 参数模型,见表 1。表 2 是一些海藻吸附单组分重金属离子适用的吸附等温线模型。

表 1 单组分体系的吸附等温线模型
Tbl. 1 Single-component adsorption isotherms

等温线 (Isotherm)	方程 (Equation)	参数数量 (Parameter)
Langmuir	$q_e = \frac{b q_m c_e}{1 + b c_e}$	2
Freundlich	$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}}$	2
Redlich–Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} c_e}{1 + a_{RP} c_e^{\frac{1}{n}}}$	3
Langmuir–Freundlich	$q_e = \frac{b q_m c_e^{\frac{1}{n}}}{1 + b c_e^{\frac{1}{n}}}$	3
Radke–Prausnitz	$q_e = \frac{a r c_e^p}{a + r c_e^{\frac{p}{p-1}}}$	3
BET	$q_e = \frac{B Q^0 c_e}{(c_s - c_e)[1 + (B - 1)(c_e / c_s)]}$	3

表 2 一些海藻吸附单组分重金属离子适用的
吸附等温线模型

Tbl. 2 Frequently used single-component
adsorption isotherms

金属离子 (Metal)	海藻 (Algae)	等温线模型 (Isotherm)	参考文献 (Reference)
Cr^{3+} , Cu^{2+}	<i>Spirulina sp.</i>	Langmuir	[22]
Cr^{3+}	<i>Spirulina platensis</i>	Langmuir	[24]
Ag^{+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}	<i>Sargassum hemiphyllum</i>	Langmuir	[25]
Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}			
Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Freundlich	[31]
Cd^{2+} , Ni^{2+}	<i>Chlorella vulgaris</i>	Freundlich	[32]
		Freundlich	
Ni^{2+}	<i>Chlorella vulgaris</i>	Langmuir Redlich–Peterson	[33]
Cd^{2+}	<i>Pelvetia canaliculata</i> Langmuir <i>Freundlich</i>	Langmuir–Freundlich	[34]
Cd^{2+}	<i>Fucus spiralis</i>	Langmuir Langmuir–Freundlich	[35]

3.1.2 多组分体系

实际的工业废水中大多包含了多种混合阳离子,因此研究多组分体系吸附模型更具有实际应用意义。当重金属离子多组分存在时,可能出现干扰和竞争现象,使得描述平衡的模型更为复杂。

一些模型被用来描述多组分体系 [36–37] 的吸附平衡和竞争吸附。这些等温线有的仅仅延伸自相应的单组分等温线参数 (如竞争 Redlich–Peterson 模型), 有的模型既涉及单组分等温线模型, 又引入修正因子 (如修正竞争 Langmuir 模型和修正 Freundlich 模型)。

修正竞争 Langmuir 等温线为:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} b_i (c_{e,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (c_{e,j} / \eta_j)} \quad (1)$$

其中, $c_{e,i}$ 是组分 i 的平衡浓度; $q_{e,i}$ 是组分 i 的平衡吸附容量; b_i 和 $q_{m,i}$ 是组分 i 相应的 Langmuir 吸附常数; η_i 是从竞争吸附数据得到的组分 i 修正系数。

二元混合物的经验 Freundlich 模型延伸自 Freundlich 模型。用方程表示为:

$$q_{e,i} = \frac{K_{F1} C_{e,1}^{1/n_1 + x_1}}{C_{e,1}^{x_1 + y_1} C_{e,2}^{z_1}} \quad (2)$$

$$q_{e,2} = \frac{K_{F2} C_{e,2}^{1/n_2 + x_2}}{C_{e,2}^{x_2 + y_2} C_{e,1}^{z_2}} \quad (3)$$

其中, K_{F1} 、 n_1 和 K_{F2} 、 n_2 分别是组分 1 和组分 2 相应的 Freundlich 参数; 其他 6 个参数是 2 个组分的竞争系数。

竞争 Redlich–Peterson 模型为:

$$q_{e,i} = \frac{K_{RP} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{rpj} (c_{e,j})^{\beta_j}} \quad (4)$$

其中, K_{RP} 、 a_{rpj} 和 β_j 是组分 i 的 Redlich–Peterson 参数。

3.1.3 其他吸附模型

上面讨论的是应用较多的等温线模型,在一定条件下能够较

好地拟合实验数据。然而,这些模型仅仅是数学函数,并不包含外界因素如 pH 值、吸附活性点等的影响,有些常数的物理意义不很明确,并且几乎不能反映机理。近年来,很多研究者提出了更多的结构模型,能够反映溶液中吸附质的物种形式、pH 值,甚至静电引力。

1) 离子交换模型

离子交换被认为是海藻吸附重金属的主要机理之一^[20]。将经典的离子交换概念引入到液固吸附体系中,建立离子交换模型^[35-38]。用钙预处理的海藻吸附 2 价金属离子,其离子交换反应可以表示为:



其中, M^{2+} 是吸附质 2 价金属离子, B 是吸附剂上的吸附位点。该反应的平衡常数表示为:

$$K_{M,Ca} = \frac{[B_2M][Ca^{2+}]}{[M^{2+}][B_2Ca]} \quad (6)$$

假定吸附剂的总吸附位点浓度为 Q , 方程(6)可以改写为:

$$K_{M,Ca} = \frac{[B_2M][Ca^{2+}]}{[M^{2+}](Q - [B_2M])} \quad (7)$$

可以得到吸附金属浓度为:

$$[B_2M] = \frac{QK_{M,Ca}[M^{2+}]}{K_{M,Ca}[M^{2+}] + [Ca^{2+}]} \quad (8)$$

假设金属 M 的初始浓度为 c_0 , x 和 y 分别为 M^{2+} 和 Ca^{2+} 在液相和固相的等效分数, 则有:

$$x_M + x_{Ca} = 1 \quad (9)$$

$$y_M + y_{Ca} = 1 \quad (10)$$

将 c_0 , x , y 3 个参数引入到方程(8), 可以得到 M^{2+} 和 Ca^{2+} 二元吸附体系的离子交换等温式:

$$y_M^* = \frac{K_{M,Ca}x_M}{K_{M,Ca}x_M + (1-x_M)} = \frac{K_{M,Ca}x_M}{1+x_M(K_{M,Ca}-1)} \quad (11)$$

将方程(11)概括和应用到 2 价金属 $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ 和 Ca 的 4 组分离子交换体系中, 每组分的吸附量可以表示为方程(12)~(14):

$$y_{M1}^* = \frac{K_{M1,Ca}x_{M1}}{1+x_{M1}(K_{M1,Ca}-1)+x_{M2}(K_{M2,Ca}-1)+x_{M3}(K_{M3,Ca}-1)} \quad (12)$$

$$y_{M2}^* = \frac{K_{M2,Ca}x_{M2}}{1+x_{M1}(K_{M1,Ca}-1)+x_{M2}(K_{M2,Ca}-1)+x_{M3}(K_{M3,Ca}-1)} \quad (13)$$

$$y_{M3}^* = \frac{K_{M3,Ca}x_{M3}}{1+x_{M1}(K_{M1,Ca}-1)+x_{M2}(K_{M2,Ca}-1)+x_{M3}(K_{M3,Ca}-1)} \quad (14)$$

其中, $K_{M1,Ca}$ 、 $K_{M2,Ca}$ 和 $K_{M3,Ca}$ 分别是金属 $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ 吸附反应的平衡常数。

如果对海藻进行质子化预处理, 即用 H^+ 代替 Ca^{2+} , 可以将质子浓度(pH 值)合并到模型中来。然而, 这个模型不能解决吸附剂和吸附质初始浓度对吸附的影响。而且, 当吸附剂表面吸附位点多于 1 种时, 该模型的参数将相应增加。虽然很多研究表明羧基是生物吸附的主要官能团^[20], 但是在有些吸附体系, 磷酸根和磷酸根的贡献也不可忽略。假定对吸附有贡献的主要吸附位点是羧基和磷酸根, 运用 Two Site 模型能够成功预测不同 pH 值条件下对金属离子的生物吸附现象^[39-40]。

2) NICCA 模型

NICCA 模型^[13,41]是一个半经验的竞争吸附模型, 最初用于腐殖酸和黄腐殖酸的吸附。NICCA 模型能够使用相对少的模型参数, 同时精确描述吸附等温线、酸碱滴定、pH 值对吸附的影响等不同实验现象, 应用简单。基本 NICCA 方程, 物种 i 的竞争吸附情况是:

$$\theta_i = \frac{(\kappa_i c_i)^{n_i}}{\sum_i (\kappa_i c_i)^{n_i}} \frac{\left[\sum_i (\kappa_i c_i)^{n_i} \right]^p}{1 + \left[\sum_i (\kappa_i c_i)^{n_i} \right]^p} \quad (15)$$

其中, θ_i 是物种 i 的覆盖分数, κ_i 是物种 i 的亲力和分配中值, p 是分配宽度, n_i 是离子种类非理想项, c_i 是 i 在吸附位点的局部浓度。

以下标准条件用于计算物种 i 的绑定数量 Q_i :

$$Q_i = \theta_i (n_i / n_H) Q_{\max,H} \quad (16)$$

其中, $Q_{\max,H}$ 是质子最大绑定容量, 可以通过酸碱滴定计算得到。

Kinniburgh 等^[42]将 n_i/n_H 解释为化学计量和协同性。当 n_i/n_H 小于 1, i 的最大绑定容量小于位点总数; n_i/n_H 大于 1, 反映了一些程度的协同性; n_i/n_H 等于 1, 证明质子/金属的最大交换率为 1。

如果方程只考虑质子绑定(也就是说, 没有竞争离子), 方程(15)和(16)可以简化成为 Langmuir-Freundlich 模型:

$$Q_H = Q_{\max,H} \frac{(\kappa_H c_H)^{m_H}}{1 + (\kappa_H c_H)^{m_H}} \quad (17)$$

其中, m_H 表示 n_H 和 p 的共同影响 ($m_H = n_H p$)。当吸附位点均一, 且无相互作用时, n_i 和 p 为 1, 得到单组分或多组分 Langmuir 模型。

3) 表面络合模型

表面络合模型^[36,43]自 Stumm 等在 20 世纪 70 年代初期首先提出至今, 经过众多学者的大量研究工作, 已逐步发展成为比较完整的体系。先后提出了若干不同的模式, 包括无静电模式(NEM, NonElectrostatic Model)、双层模式(DLM, Double Layer Model)、恒电容模式(CCM, Constant Capacitance Model)、三层模式(TLM, Triple Layer Model)、四层模式(FLM, Four Layer Model)、多位络合(MUSIC, MultiSite Complexation)模式和电荷分布(CD, Charge Distribution)模式等。

表面络合模式的共同基本原则是: ① 表面由特殊的官能团组成, 它们与溶质反应形成表面络合物(配位络合物或离子对), 反应的方式类似于均匀溶液中的络合反应; ② 表面络合和离子化反应平衡可用质量定律方程描述; ③ 表面电荷和表面电位被认为是表面官能团化学反应(质子化反应和配位络合物或离子对形成反应)的必然结果; ④ 质量定律方程的表观结合常数是实验性参数, 借助表面化合态的理论活度系数与热力学常数相关联。应用最广的 3 种模式是双层模式(DL)、恒电容模式(CC)和三层模式(TL)。表面络合模型的优点是能够将吸附平衡表示成 pH 值、离子强度、溶液浓度的函数, 还能够提供不受溶液条件限制的表面络合常数。应用表面络合模型, 有几个因素需要注意。① 一些金属离子通过水解络合离子。有时, 吸附的阴离子和阳离子也能够在溶液中络合。因此, 一些溶液络合反应也需要考虑计算表面络合常数。② 当离子浓度高时, 表面沉淀也可能发生, 吸附和沉淀常常难以区分。在离子强度高的溶液, 用活度比浓度更合适。③ CCM 在理论上只能应用于恒定高离子强度体系。DLM 通过扩散层电荷对离子强度的明显相关性, 能解释离子强度对离子吸附的影响, 因而可用于不同的离子强度条件, 但通常用于低离子强度。④ TLM 考虑了支撑电解质与表面位之间的反应, 可应用于更广泛的离子强度条件, 主要是中等离子强度。

3.2 吸附动力模型

吸附平衡分析是衡量吸附剂亲力和吸附容量的基础。对于一个给定的吸附体系, 除了平衡等温线外, 评价吸附性能还需要相应的动力学数据, 因为吸附质的吸附时间、反应进度都由吸附体系动力学控制。为了研究吸附机理, 建立了不同的动力学模型。

常用于描述生物吸附体系动力学数据的模型有准一级方程(Lagergren)、叶洛维其方程(Elovich)、里齐方程(Ritchie)和准二级方程(Ho)。扩散方程(Intraparticle Diffusion)常用来衡量扩散作用在生物吸附过程中的贡献。表 3 给出常用吸附动力学模型的方程, 表 4 是一些海藻吸附重金属离子适用的动力学模型。

- [17] 王 宪, 徐鲁荣, 陈丽丹等. 海藻生物吸附金属离子技术的特点和功能[J]. 台湾海峡, 2003, 22(1): 120-124.
- [18] 王 宪, 陈丽丹, 徐鲁荣等. 海藻生物吸附金属离子的机理和影响因素[J]. 台湾海峡, 2003, 22(2): 262-268.
- [19] SHENG P X, Ting Y P, Chen J P, et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004(275): 131-141.
- [20] DAVIS T A, VOLESKY B, MUCCI A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [J]. Water Research, 2003, 37: 4311-4330.
- [21] RAIZE O, ARGAMAN Y, YANNAI S. Mechanisms of Biosorption of Different Heavy Metals by Brown Marine Macroalgae [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2004, 87(4): 451-458.
- [22] CHOJNACKA K, CHOJNACKI A, GÓRECKA H. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process [J]. Chemosphere, 2005(59): 75-84.
- [23] 常秀莲, 王文华, 冯咏梅等. 不同海藻吸附重金属镉离子的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(5): 432-439.
- [24] LI Z Y, GUO S Y, LI L. Study on the process, thermodynamical isotherm and mechanism of Cr (III) uptake by *Spirulina platensis* [J]. Journal of Food Engineering, 2006(75): 129-136.
- [25] TSUI M T K, CHEUNG K C, TAM N F Y, et al. A comparative study on metal sorption by brown seaweed [J]. Chemosphere, 2006, 65(1): 51-57.
- [26] FOUREST E, VOLESKY B. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans* [J]. Environ Sci Technol, 1996(30): 277-282.
- [27] FIGUEIRA M M, VOLESKY B, MATHIEU H J. Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(11): 1840-1846.
- [28] 刘瑞霞, 汤鸿霄, 劳伟雄. 重金属的生物吸附机理及吸附平衡模式研究[J]. 化学进展, 2002, 14(2): 87-92.
- [29] AHALYA N, RAMACHANDRA T V, KANAMADI R D. Biosorption of heavy metals [J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2003, 7(4): 71-78.
- [30] 潘进芬, 林荣根. 海洋微藻吸附重金属的机理研究 [J]. 海洋科学, 2000, 24(2): 31-34.
- [31] TÜZÜN İ, BAYRAMOĞLU G, YALCIN E, et al. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Journal of Environmental Management, 2005(77): 85-92.
- [32] AKSU Z, DÖNMEZ G. Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters [J]. Process Biochemistry, 2006 (41): 860-868.
- [33] AKSU Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris* [J]. Process Biochemistry, 2002 (38): 89-99.
- [34] LODEIRO P, CORDERO B, Barriada J L, et al. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae [J]. Bioresour Technol, 2005, 96(16): 1796-1803.
- [35] GIN K Y H, TANG Y Z, AZIZ M A. Derivation and application of a new model for heavy metal biosorption by algae [J]. Water Research, 2002(36): 1313-1323.
- [36] VOLESKY B. Biosorption process simulation tools[J]. Hydrometallurgy, 2003(71): 179-190.
- [37] AKSU Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review [J]. Process Biochemistry, 2005 (40): 997-1026.
- [38] NAJA G, VOLESKY B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 281(1-3): 194-201.
- [39] SCHIEWER S, VOLESKY B. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption[J]. Environ Sci Technol, 1995(29): 3049-3058.
- [40] SCHIEWER S. Modelling complexation and electrostatic attraction in heavy metal biosorption by *Sargassum* biomass[J]. Journal of Applied Phycology, 1999(11): 79-87.
- [41] LODEIRO P, REY-CASTRO C, BARRIADA J L, et al. Biosorption of cadmium by the protonated macroalga *Sargassum muticum*: binding analysis with a nonideal, competitive, and thermodynamically consistent adsorption (NICCA) model[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 289(2): 352-358.
- [42] KINNIBURGH D G, Riemsdijk WHV, KOOPAL L K, et al. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 151(1-2): 147-166.
- [43] 魏俊峰, 吴大清. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式[J]. 地球科学进展, 2000, 15(1): 90-96.
- [44] HASHIM M A, CHU K H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds [J]. Chemical Engineering Journal, 2004(97): 249-255.
- [45] KALYANI S, RAO P S, KRISHNAIAH A. Removal of nickel (II) from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass [J]. Chemosphere, 2004(57): 1225-1229.
- [46] CORDERO B, LODEIRO P, HERRERO R, et al. Biosorption of Cadmium by *Fucus spiralis* [J]. Environment Chemistry, 2004(1): 180-187.
- [47] 林荣根, 周俊良, 黄朋林. 螺旋藻吸附水溶液中铜离子的初步研究 [J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 8-11.
- [48] 林荣根, 黄朋林, 周俊良. 两种褐藻对铜和镉的吸着及洗脱研究[J]. 海洋环境科学, 1999, 18(4): 8-13.
- [49] 尹平河, 赵 玲. 海藻生物吸附废水中铅、铜和镉的研究[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(3): 11-15.
- [50] 冯咏梅, 常秀莲, 王文华等. pH 值对海藻吸附镍离子的影响研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 67-71.
- [51] 徐鲁荣, 王 宪, 陈丽丹等. 环境因子对海藻吸附重金属的影响[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2003, 42(6): 772-776.
- [52] 陈丽丹, 王 宪, 徐鲁荣等. 海藻粉用量对重金属离子吸附率的影响 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2004, 43(2): 229-232.
- [53] 刘慧君, 龚仁敏, 张小平等. 极大螺旋藻(*Spirulina maxima*)对六种重金属离子的生物吸附作用 [J]. 安徽师范大学学报 (自然科学版), 2004, 27(1): 68-70.
- [54] 李英敏, 杨海波, 吕福荣, 等. 小球藻对 Pb^{2+} 的吸附及生物吸附机理初探[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 696-699.
- [55] 吴能表, 付启昌, 龙 云等. 不同小球藻对工业废水中金属离子吸附能力比较 [J]. 西南农业大学学报 (自然科学版), 2005, 27 (1): 111-113.
- [56] 王 宪, 邱海源, 钱爱红等. 固定化海藻吸附金属离子的影响因素[J]. 海洋学报, 2006, 28(1): 62-66.
- [57] 颜昌宙, 曾阿妍, 金相灿, 等. 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的等温吸附特征[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1069-1073.

(责任编辑 赵 佳)