

文章编号: 1000-0615(2018)12-1988-09

DOI: 10.11964/jfc.20171111069

羊栖菜干藻作为生物吸附剂用于去除 电镀废水中的重金属

林金霞, 黄小娜, 夏建荣*, 王嘉雯, 黄玲辉

(广州大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006)

摘要: 藻类作为一种生物吸附剂用于去除水溶液中单种重金属离子, 具有较好的效果, 但对共存的多种金属离子去除则相对复杂。本实验利用碱预处理后的羊栖菜藻粉作为海藻吸附剂, 研究了不同环境条件对其去除电镀废水中重金属离子[Zn(II)、Cu(II)、Cr(VI)和Ni(II)]的影响, 并通过电镜观察和红外光谱分析其对重金属离子的吸附机理。结果发现, pH 2时Cr(VI)去除率最高, 在pH 6~9时, Cu(II)、Zn(II)和Ni(II)的去除率较高。海藻吸附剂在低剂量(2~4 g/L)投加时, 4种重金属的去除率均有不同程度的增加, 大于4 g/L时, 去除率不再增加。Zn(II)和Ni(II)的吸附在25 min左右达到平衡, Cr(VI)和Cu(II)稍慢; 温度对海藻吸附剂去除Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)和Ni(II)的影响并不明显。Langmuir模型能更好地描述海藻吸附剂对4种重金属离子的吸附行为, 表明它们属于单分子层吸附, 海藻吸附剂对Cr(VI)和Ni(II)的最大吸附容量明显高于Cu(II)和Zn(II)。准二级吸附动力学方程能更好地描述吸附过程, 说明吸附方式以化学吸附为主。吸附前后海藻吸附剂的红外光谱分析表明, 对重金属的生物吸附主要与羧基有关。研究表明, 海藻吸附剂对电镀废水中Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)和Ni(II)都具有一定的去除效果。

关键词: 羊栖菜; 电镀废水; 生物吸附; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: X 703; S 917.3

文献标志码: A

电镀废水是一种含多种重金属的高毒废水, 具有强烈的致癌性, 会对生态环境和人类健康造成严重影响。常用的去除电镀废水中重金属的方法包括化学法、膜分离技术、电化学法和吸附法等, 其中生物吸附法作为一种新的处理技术日益受到人们的重视^[1-2]。海藻作为生物吸附剂在去除重金属离子方面具有较大的优势, 其吸附能力强, 且不容易产生二次污染, 适合处理高、低浓度重金属废水^[3]。目前用于生物吸附剂的大型海藻主要有绿藻、褐藻和红藻类海藻。在去除单种重金属研究中, 褐藻类裙带菜(*Undaria pinnatifida*)对重金属Cu(II)的吸附能力要大于Ni(II)^[4], 马尾藻(*Sargassum* sp.)对重金属Cr(VI)或Ni(II)的最大吸附容量可以达到0.6和0.61 mmol/g^[5];

绿藻类石莼(*Ulva lactuca*)对重金属的去除率依次为Cu(II)>Ni(II)>Mn(II)^[6]; 红藻类江蓠(*Gracilaria* sp.)对重金属Cu(II)、Cd(II)和Ni(II)的最大吸附容量分别为0.59、0.30和0.28 mmol/g^[5]。总体来说, 褐藻类海藻与红藻、绿藻类相比具有更高的重金属吸附效率^[7]。大型海藻具有较高的重金属吸附效率主要与细胞壁组成有关, 其细胞壁具有由纤维素、果胶质、藻酸铵、岩藻多糖等多层微纤丝组成的多孔结构, 含有大量的可以与金属离子结合的如氨基、羧基、巯基等官能团, 可以靠静电引力吸附金属离子, 也可与金属离子形成配位键而络合金属离子^[7]。研究已经发现, 干藻比活藻具有更强的吸附能力, 而且干藻不会受到金属离子的毒害^[8]。海藻对重金属的吸

收稿日期: 2017-11-29 修回日期: 2018-02-13

资助项目: 国家自然科学基金(41376156); 广州市科技计划(201510010204)

通信作者: 夏建荣, E-mail:jrxia@gzhu.edu.cn

附也受到不同环境条件的影响, 包括溶液pH、温度、起始重金属离子浓度和吸附剂剂量等^[9-10]。

羊栖菜(*S. fusiforme*)隶属于褐藻门(Phaeophyta), 马尾藻科(Sargassaceae), 是我国沿海常见的大型海藻种类, 目前也有大量的人工养殖, 资源丰富, 含有人体必需的各种膳食纤维、微量元素、以及多种生物活性成分, 主要应用于食品和医药等领域^[11]。利用其干藻粉作为生物吸附材料处理水溶液中的单种重金属离子取得了较好的效果^[12], 但用于实际电镀废水(多种重金属离子的混合液)的处理还未见报道。本实验利用碱预处理后的羊栖菜藻粉作为生物吸附材料, 研究了不同环境条件对海藻吸附剂去除电镀废水中重金属离子的影响, 并通过电镜观察和红外光谱分析, 探讨其对重金属的吸附机理, 为利用海藻生物吸附剂处理电镀废水提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 仪器及试剂

仪器 TAS-990型原子吸收分光光度计(北京普析通用公司), ZWY-240型恒温培养振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司), DGG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司), HC-700型高速多功能粉碎机(永康市天祺盛世工贸有限公司), PB-10型酸度计(上海赛多利斯仪器公司), Tensor27傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司), JSM700F场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社)。

试剂 NaOH、HCl均为分析纯, 购于广州化学试剂厂。Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)、Ni(II)标准储备液购于国家钢铁材料测试中心。实验用电镀废水收集于广州市某电镀厂。

1.2 海藻吸附剂的制备

羊栖菜采自汕头南澳岛, 先用自来水冲洗去除泥沙, 再用去离子水冲洗3次, 置于60 °C烘箱中烘24 h, 将干燥的羊栖菜用粉碎机粉碎, 浸泡在0.1 mol/L NaOH溶液中2 h, 用去离子水洗涤后离心、烘干并粉碎, 过80目筛后置于干燥器中备用。

1.3 吸附实验

设置单因子变量实验, 使用电镀废水体积为200 mL, 海藻吸附剂投加量分别为0.25、0.50、

0.75、1.00和2.00 g; 调整废水溶液pH值分别为2.0、4.0、6.0、8.0和9.0; 温度分别设置为10、15、20、25和30 °C; 吸附时间为2、5、10、15、20、30、60、90、120、150、180、210和240 min, 实验设置3个重复。

1.4 重金属离子浓度的测定

吸附完成后, 离心取上清液。用原子吸收分光光度计分别测定Zn(II)、Cu(II)、Cr(VI)和Ni(II)的浓度。

1.5 吸附容量与去除率计算

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{去除率}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

式中, C_0 、 C_e 分别为金属离子初始浓度和平衡时浓度(mg/L); m 为投入的海藻生物吸附剂量(g); V 为溶液的体积(L); q 为吸附容量(mg/g)。

1.6 吸附动力学模型

将准一、二级动力学模型应用于电镀废水中重金属离子的吸附动力学分析, 以描述海藻吸附剂对重金属离子Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)和Ni(II)的吸附动力学过程, 评价其吸附性能^[13]。

准一级动力学模型:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中, q_e 、 q_t 分别表示吸附平衡时以及吸附时间为 t 时的金属离子吸附量(mg/g), k_1 、 k_2 分别为准一级与准二级动力学速率常数。

1.7 吸附等温线模型

分别用Langmuir和Freundlich模型量化和对比吸附剂对不同金属离子的吸附性能^[14]。

Langmuir模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (5)$$

式中, q_m 为最大吸附容量(mg/g); K_L 为Langmuir常数(L/mg), 与吸附剂的吸附能力有关。

Freundlich模型:

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (6)$$

式中, K_f 为与吸附能力相关的常数; n 为与温度相关的常数。

将电镀废水用去离子水稀释3、4、5、6、7、8、9和10倍, 取200 mL分别加入1 g海藻吸附剂, 于摇床(230 r/min, 25 °C)中振荡120 min。将获得的 C_e 和 q_e 数据用以上模型拟合。

1.8 电镜观察

往锥形瓶中加入200 mL电镀废水溶液, 投入1 g海藻吸附剂, 在25 °C下, 以230 r/min振荡120 min, 离心分离后留取海藻吸附剂, 60 °C烘干。取吸附前、后的海藻吸附剂黏附在带有导电胶的金属台上, 在真空镀膜机上喷金后, 在扫描电镜下观察。

1.9 红外光谱分析

往锥形瓶中加入200 mL电镀废水溶液, 投入1 g海藻吸附剂, 在25 °C、230 r/min摇床中振荡120 min, 离心后弃上层清液, 获得吸附后的海藻吸附剂, 60 °C烘干。将吸附前后的海藻吸附剂与溴化钾粉末混合压片, 用傅里叶变换红外光谱仪测定其红外光谱。

2 结果

2.1 电镀废水中重金属离子浓度

电镀废水中, Cr(VI)离子含量最高, 达到118.29 mg/L, Ni(II)离子浓度次之, 为29.89 mg/L, 而Cu(II)和Zn(II)的浓度分别为8.37和5.06 mg/L(表1)。

表1 电镀废水中Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)、Ni(II)的浓度
Tab. 1 The concentrations of Cu(II), Zn(II), Cr(VI) and Ni(II) in electroplating wastewater mg/L

重金属离子 heavy metal ion	浓度 concentration
Cu(II)	8.37
Zn(II)	5.06
Cr(VI)	118.29
Ni(II)	29.89

2.2 pH值对重金属去除率的影响

pH值对海藻吸附剂吸附电镀废水中重金属离子的影响显示, Cu(II)、Zn(II)、Ni(II)在pH为2~6范围内去除率明显升高, 当pH大于6时去除率趋于稳定, 但Cr(VI)的去除率在高pH值下明显

降低, 与pH 2相比, 去除率下降近40%(图1), 这与褐藻和绿藻在不同pH值下去除不同单种重金属的结果相一致^[7, 15], 这主要是由于在低pH值时, H_3O^+ 占据了海藻吸附剂细胞壁上的结合位点, 产生正电吸附中心^[16], 而电镀废水中的Cr(VI)在低pH值时, 主要以 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式存在^[15], 容易被吸附; 而Cu(II)、Zn(II)和Ni(II)始终带正电荷, 在低pH下, 金属离子由于静电斥力作用, 不利于被吸附。当pH值升高, 溶液中 H_3O^+ 浓度下降, 质子化作用减弱, 海藻吸附剂表面正电吸附中心数目减少, 对Cr(VI)的吸引变弱, 导致吸附量减小, 去除率降低。同时, H_3O^+ 的竞争效应减弱, 吸附剂表面与Cu(II)、Zn(II)和Ni(II)结合的位点增多, 导致去除率增加, 吸附效率提高^[14]。

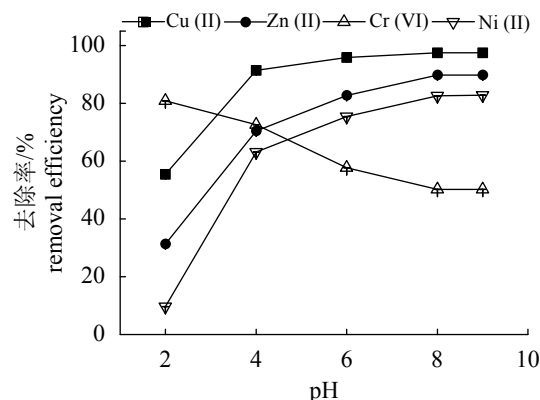


图1 pH值对重金属离子去除率的影响

海藻吸附剂投加量为5 g/L, 接触时间为120 min, 温度为25 °C

Fig. 1 Removal efficiency of heavy metal ions by algal adsorbent at different pH

Algal adsorbent dosage=5 g/L, contact time=120 min, temperature=25 °C

2.3 海藻吸附剂投加量对重金属去除的影响

海藻吸附剂投加量从2 g/L增加到4 g/L, 4种金属离子的去除率均有不同程度的增加, 当投加量大于4 g/L时去除率趋于稳定(图2)。Sunwoo等^[17]利用大型海藻对单种重金属[Cd(II)、Ni(II)和Zn(II)]的去除也出现了类似的现象, 这主要是由于吸附剂在一定剂量范围内, 可供吸附的活性位点增加, 对金属离子吸附增加, 去除率得以提高, 但当溶液中海藻吸附剂浓度达到一定量时, 吸附剂外围可能形成屏蔽效应, 阻止金属离子与吸附位点的结合, 故而继续增加吸附剂量不会增加去除率, 甚至有可能下降^[14]。

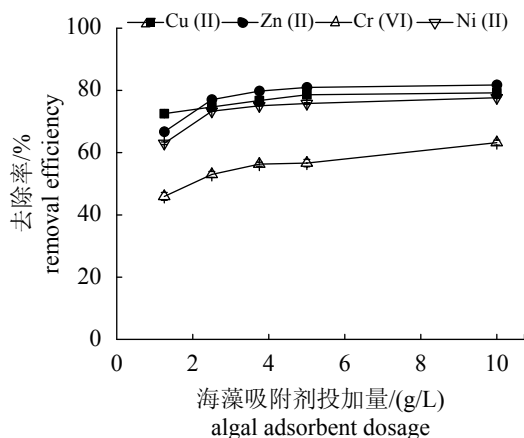


图 2 海藻吸附剂投加量对重金属离子去除率的影响
pH 4, 接触时间 120 min, 温度为 25 °C

Fig. 2 Effects of algal adsorbent dosage on removal efficiency of heavy metal ions

pH 4, contact time=120 min, temperature=25 °C

2.4 温度对重金属去除的影响

吸附过程受到许多环境条件的影响, 温度也是一个影响海藻吸附剂吸附效果的重要因子。随温度升高, Cu(II)、Zn(II)和Ni(II)去除率没有明显升高趋势, Cr(VI)去除率也维持在60%左右, 变化并不明显(图3)。生物吸附剂对重金属的吸附是一个吸热过程, 而温度适度升高有可能会增强吸附效果, 但超过某一温度后, 离子的活性增大, 布朗运动加剧, 使原本吸附在生物吸附剂表面的离子解吸, 反而不利于吸附过

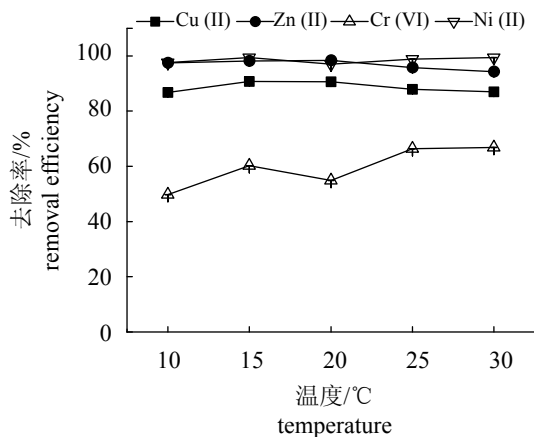


图 3 温度对海藻吸附剂去除重金属的影响
pH 4, 海藻吸附剂投加量为 5 g/L, 接触时间为 120 min

Fig. 3 Effects of temperature on heavy metal removal efficiency

pH 4, algal adsorbent dosage=5 g/L, contact time=120 min

程的进行^[18]。

实验结果显示, 温度变化并没有对重金属离子去除产生明显影响, 这表明金属离子的共存对吸附产生了一定的拮抗作用。海藻生物吸附剂表面存在不同结合能的吸附位点, 这些位点对不同金属离子具有不同的亲和力, 温度的变化导致不同金属离子吸附的干扰^[18-19]。马尾藻 (*S. filipendula*)对共存金属离子[Cu(II)和Ni(II)]的吸附, 也证实了金属离子之间存在对细胞壁表面吸附位点的竞争^[20]。

2.5 接触时间对重金属去除的影响

不同时间内, 海藻吸附剂对Zn(II)、Cu(II)、Cr(VI)和Ni(II)的去除表现了相同的趋势, 在短时间内显示了较快的吸附速率, 其中Zn(II)和Ni(II)在25 min左右达到吸附平衡, Cr(VI)和Cu(II)稍慢(图4)。王宪等^[21]发现海带干粉作为生物吸附剂去除电镀废水[Au(I)、Ag(I)、Ni(II)和Cu(II)]中不同金属离子, 其吸附速率也存在明显的不同。吸附速率较快是生物吸附的优点之一, 大多数种类的海藻吸附剂对单种重金属的吸附在60 min内达到平衡^[7], Zou等^[22]利用未改性羊栖菜吸附Cd²⁺, 在60 min已达到吸附平衡。生物吸附剂对重金属离子的生物吸附先是重金属快速地与海藻生物吸附剂表面结合, 随后被吸附的金属离子向颗粒内缓慢迁移, 直至最后达到平衡, 该过程相对缓慢^[23]。

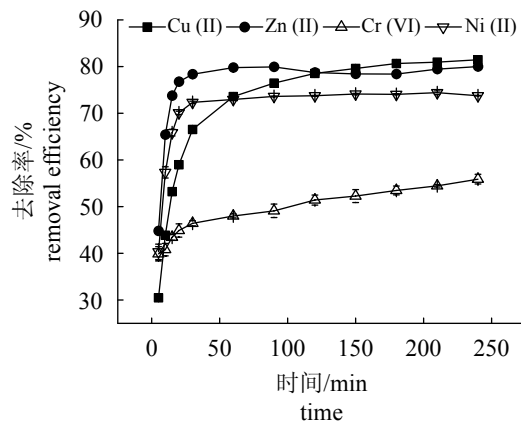


图 4 海藻吸附剂在不同时间对重金属离子的去除效率
pH 4, 海藻吸附剂投加量为 5 g/L, 温度为 25 °C

Fig. 4 Removal efficiency of heavy metal ions by algal adsorbent at different time

pH 4, algal adsorbent dosage=5 g/L, temperature=25 °C

2.6 吸附动力学

准一级动力学模型是假设吸附速率是由吸附剂表面的活性位点所控制,而准二级动力学模型是基于吸附速率受吸附剂表面官能团的相互作用如电子转移和共价键影响^[24-25]。将海藻吸附剂吸附动力学实验所获得的数据利用准一、二级动力学模型进行拟合,准二级动力学方程能更好地描述4种金属离子的吸附过程(表2)。王宪等^[21]用海带(*Laminaria japonica*)吸附电镀废水中Au(I)、Ag(I)、Cu(II)和Ni(II)后,也得出了相似的结果。根据准二级动力学反应机理,可以推测在符合准二级动力学反应的吸附时间内,自由扩散对吸附速率的影响可以忽略,限速步骤为化学吸附过程^[26],该过程可能与吸附剂和金属离子之间电子共享或电子交换有关^[27]。

表2 海藻吸附剂的吸附动力学模型参数

动力学模型 kinetic model	参数 parameters	Cu(II)	Zn(II)	Cr(VI)	Ni(II)
准一级 pseudo-first order	q_e /(mg/g)	0.537	0.123	4.452	0.560
	k_1 /(min ⁻¹)	0.020	0.006	0.011	0.010
	R^2	0.980 2	0.408 8	0.942 0	0.617 2
准二级 pseudo- second order	q_e /(mg/g)	1.233	0.969	14.706	4.355
	k_2 /(g·mg/min)	0.092	0.623	0.011	0.106
	R^2	0.999 8	0.999 7	0.998 0	0.999 9

2.7 吸附等温线

将4种不同金属离子进行吸附等温线拟合(表3),与Freundlich模型相比,Langmuir模型能更好地拟合吸附数据,表明海藻吸附剂对重金属离子的吸附属于单分子层吸附^[28]。海藻吸附剂对Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)和Ni(II)4种金属离子的最大吸附容量分别为1.815、1.437、24.155和6.935 mg/g,低于溶液中单种金属离子存在时的最大吸附容量^[15, 29],王宪等^[21]有关海带去除电镀废水中多种重金属离子的研究也证实了这一点,这表明多种金属离子共存的情况下,离子之间对吸附位点的竞争和离子之间的相互作用影响了整个吸附过程。张丹等^[30]用木耳(*Auricularia polytricha*)菌丝体的死细胞作为生物吸附剂吸附溶液中Cd²⁺、Cu²⁺和Pb²⁺的实验结果表明,在3种离子共存的条件下,相互间会产生正向干扰或负向干扰。

表3 海藻吸附剂的吸附等温线参数

吸附等温线模型 adsorption isotherm model	参数 parameters	Cu(II)	Zn(II)	Cr(VI)	Ni(II)
Langmuir	q_m /(mg/g)	1.815	1.437	24.155	6.935
	K_L /(mg/L)	12.582	29.121	0.311	12.539
	R^2	0.994 3	0.990 1	0.998 6	0.999 6
Freundlich	K_F /(mg/L)	1.635	1.361	10.607	6.356
	n	12.048	12.048	4.472	25.974
	R^2	0.913 4	0.910 9	0.969 4	0.949 1

2.8 扫描电镜观察

为观察海藻吸附剂的表面结构,对吸附电镀废水前、后的海藻生物吸附剂进行扫描电镜观察。海藻吸附剂吸附电镀废水前,其微观形貌粗糙不平,分布着许多大小不规则且形态复杂的孔结构(图5)。孔隙的存在一方面增大材料的表面积,使更多的吸附位点暴露出来,另一方面为吸附水中的金属离子提供必要的通道及足够的吸附空间,便于金属离子向内部扩散。吸附电镀废水后,孔状结构变得较为平整,这与Murphy等^[31]的研究结果相似。

2.9 红外光谱分析

将吸附前后海藻生物吸附剂样品进行红外光谱分析,3 394 cm⁻¹为-OH和-NH伸缩振动峰;2 925 cm⁻¹处的峰为-CH₂基团的伸缩振动峰^[10];1 647 cm⁻¹的峰是C=O不对称伸缩振动峰,而1 419 cm⁻¹为C=O的对称伸缩振动峰,这两个振动峰与羧基功能有关^[32];1 259 cm⁻¹为羧酸中的C-O伸缩振动峰,1 033 cm⁻¹是醇类中的C-O伸缩振动峰(图6)^[10]。通过对红外光谱图分析,发现海藻吸附剂表面可能带有氨基、羧基、羟基等基团。吸附重金属离子后,羧基峰1 647 cm⁻¹移动到1 635 cm⁻¹,向低波数移动了12 cm⁻¹,表明羧基可能参与了对重金属离子的吸附。Rahman等^[33]利用红藻*Eucheuma denticulatum*吸附单种重金属的结果表明,细胞壁中的脂族、羧酸盐、羧基参与了对吸附。而在褐藻中,吸附Pb(II)、Cd(II)、Ni(II)的主要基团为羧基、羟基和氨基等^[31]。本实验结果显示,即使在多种金属离子共存的环境中,羧基仍是海藻吸附剂吸附重金属

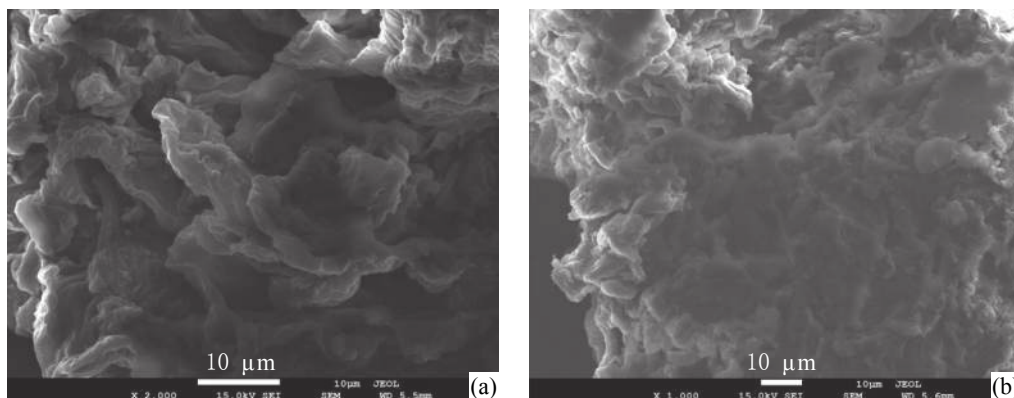


图5 海藻生物吸附剂吸附电镀废水前后的电镜图

Fig. 5 SEM image of algal adsorbent before (a) and after (b) adsorption

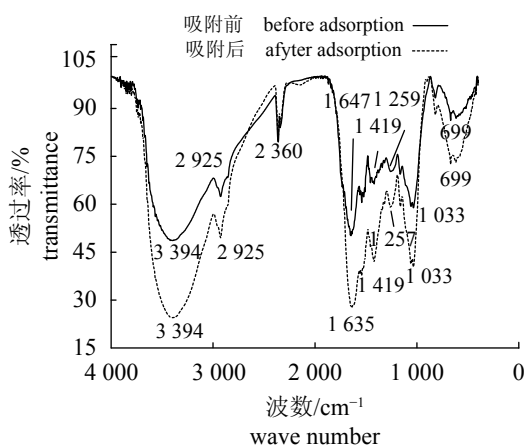


图6 海藻吸附剂吸附电镀废水前后对比谱图

Fig. 6 FTIR spectrum of algal adsorbent before and after adsorption

的主要基团, 进一步印证了海藻吸附剂吸附Zn(II)、Cu(II)、Cr(VI)和Ni(II)属于化学吸附。

3 结论

在pH为6~9范围内, 海藻吸附剂对Cu(II)、Zn(II)和Ni(II)的去除效率较高; 但pH 2时Cr(VI)去除率最高。海藻吸附剂投加量在2~4 g/L时, 4种重金属的去除率均有不同程度的增加, 大于4 g/L时, 去除率不再增加。Zn(II)和Ni(II)的吸附在25 min左右达到平衡, Cr(VI)和Cu(II)稍慢; 温度对海藻吸附剂去除Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)和Ni(II)的影响并不明显。

用Langmuir模型能更好地描述海藻吸附剂吸附4种重金属离子, 说明其属于单分子层吸附, 海藻吸附剂对Cr(VI)和Ni(II)的最大吸附容量明显高于Cu(II)和Zn(II)。4种金属离子吸附动力学行

为可用准二级吸附动力学方程来描述, 说明吸附过程以化学吸附为主。

吸附前后海藻吸附剂的红外光谱分析表明, 海藻吸附剂对重金属的生物吸附主要与羧基有关。

海藻吸附剂对电镀废水中Cu(II)、Zn(II)、Cr(VI)和Ni(II)都具有一定的去除效果, 显示其具有较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] 程珊珊, 杨锡洪, 章超桦, 等. 壳聚糖对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附作用[J]. 水产学报, 2011, 35(3): 410-416.
Cheng S S, Yang X H, Zhang C H, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by chitosan[J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(3): 410-416(in Chinese).
- [2] Kongsricharoern N, Polprasert C. Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process[J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34(9): 109-116.
- [3] Zeraatkar A K, Ahmadzadeh H, Talebi A F, *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 817-831.
- [4] Chen Z, Ma W, Han M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): application of isotherm and kinetic models[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1-2): 327-333.
- [5] 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(1): 131-141.

- [6] Omar H H. Biosorption of copper, nickel and manganese using non-living biomass of marine alga, *Ulva lactuca*[J]. *Pakistan Journal of Biological Science*, 2008, 11(7): 964-973.
- [7] He J S, Chen J P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 67-78.
- [8] 李恺, 耿存珍, 张阳, 等. 活性和非活性海藻吸附重金属的研究[J]. *环境工程*, 2013, 31(1): 51-55, 34.
Li K, Geng C Z, Zhang Y, *et al.* Research on active and inactive algae absorbing heavy metal[J]. *Environmental Engineering*, 2013, 31(1): 51-55, 34(in Chinese).
- [9] Guler U A, Sarioglu M. Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: equilibrium and kinetic modeling[J]. *Journal of Environmental Chemical engineering*, 2013, 1(3): 369-377.
- [10] Yalçın S, Sezer S, Apak R. Characterization and lead(II), cadmium(II), nickel(II) biosorption of dried marine brown macro algae *Cystoseira barbata*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(8): 3118-3125.
- [11] Wu X D, Jiang W, Lu J J, *et al.* Analysis of the monosaccharide composition of water-soluble polysaccharides from *Sargassum fusiforme* by high performance liquid chromatography/electrospray ionisation mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145: 976-983.
- [12] 徐鲁荣. 大型海藻对重金属的吸附研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2002.
Xu L R. Study on the adsorption of heavy metals by macroalgae[D]. Xiamen: Xiamen University, 2002 (in Chinese).
- [13] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6017-6027.
- [14] Plazinski W. Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, 197-198: 58-67.
- [15] Javadian H, Ahmadi M, Ghiasvand M, *et al.* Removal of Cr(VI) by modified brown algae *Sargassum bevanom* from aqueous solution and industrial wastewater[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44(6): 977-989.
- [16] 揭诗琪, 乔丽媛, 李明明, 等. 改性生物质材料对 Cr(VI)的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(5): 1362-1369.
Jie S Q, Qiao L Y, Li M M, *et al.* Adsorption properties of Cr(VI) by modified biomass materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(5): 1362-1369(in Chinese).
- [17] Sunwoo I Y, Ra C H, Jeong G T, *et al.* Evaluation of ethanol production and bioadsorption of heavy metals by various red seaweeds[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2016, 39(6): 915-923.
- [18] Celik A, Demirbaş A. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes[J]. *Energy Sources*, 2005, 27(12): 1167-1177.
- [19] Wang X S, Li Z Z. Competitive adsorption of nickel and copper ions from aqueous solution using nonliving biomass of the marine brown alga *Laminaria japonica*[J]. *Clean*, 2009, 37(8): 663-668.
- [20] Kleinübing S J, Guibal E, da Silva E A, *et al.* Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 16-22.
- [21] 王宪, 何园, 郑盛华. 褐藻对电镀废水中 Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺生物吸附-解吸作用[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2008, 29(1): 22-25.
Wang X, He Y, Zheng S H. Biosorption and desorption of Au²⁺, Ag⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from electroplating wastewater by brown algae *Laminaria japonica*[J]. *Journal of Huaqiao University (Natural Science)*, 2008, 29(1): 22-25(in Chinese).
- [22] Zou H X, Li N, Wang L H, *et al.* Equilibrium and kinetic studies of Cd²⁺ biosorption by the brown algae *Sargassum fusiforme*[J]. *PLoS ONE*, 2014, 9(4): e95242.
- [23] Salem N M, Awwad A M. Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18(5): 379-386.
- [24] Shahverdi F, Ahmadi M, Avazmoghadam S, *et al.* Comparative study of the kinetics and equilibrium of nickel(II) biosorption from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus awamori*[J]. *Envir-*

- onmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(5): 1356-1364.
- [25] Kumar K V. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1538-1544.
- [26] Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra S C. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast[J]. *Process Biochemistry*, 2003, 38(10): 1389-1395.
- [27] Yang L, Chen J P. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp.[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(2): 297-307.
- [28] 张继义, 梁丽萍, 蒲丽君, 等. 小麦秸秆对Cr(VI)的吸附特性及动力学、热力学分析[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(12): 1546-1552.
- Zhang J Y, Liang L P, Pu L J, *et al.* Adsorption characteristics of Cr(VI) by wheat straw including kinetic and thermodynamics analysis[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(12): 1546-1552(in Chinese).
- [29] 董彩娥. 三种褐藻对重金属Cu²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺的吸附研究[D]. 广州: 广州大学, 2015.
- Dong C E. Studies on the absorption of heavy metal Cu²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺ by three brown algal biomass[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2015 (in Chinese).
- [30] 张丹, 高健伟, 马培, 等. 溶液中多种金属离子共存对毛木耳生物吸附能力的影响[J]. *生态环境*, 2008, 17(6): 1822-1827.
- Zhang D, Gao J W, Ma P, *et al.* Effect of competitive interference on the metal ions biosorption by *Auricularia polytricha* mycelial[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(6): 1822-1827(in Chinese).
- [31] Murphy V, Tofail S A M, Hughes H, *et al.* A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148(2-3): 425-433.
- [32] Murphy V, Hughes H, McLoughlin P. Enhancement strategies for Cu(II), Cr(III) and Cr(VI) remediation by a variety of seaweed species[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 318-326.
- [33] Rahman M S, Sathasivam K V. Heavy metal biosorption potential of a Malaysian Rhodophyte (*Eucheuma denticulatum*) from aqueous solutions[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(8): 1973-1988.

Removal of heavy metals from electroplating wastewater by *Sargassum fusiforme* biomass

LIN Jinxia, HUANG Xiaona, XIA Jianrong*, WANG Jiawen, HUANG Linghui
(School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Algal bioadsorbents can effectively remove the single heavy metal ion in aqueous solution, but the removal mechanism of coexisting multiple metal ions was relatively complicated. In this paper, *Sargassum fusiforme* biomass, pretreated by NaOH, was used to remove heavy metal ions [Cu(II), Zn(II), Cr(VI) and Ni(II)] in the electroplating wastewater, and the effects of pH, temperature, contact time and biomass doses on the removal efficiency and its adsorption mechanism were investigated. The results showed that the optimum pH in the removal efficiency of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) was among 6–9, while for Cr(VI), it was 2. The removal efficiency increased when biomass doses were elevated from 2 to 4 g/L, but it maintained constant when the biomass doses were higher than 4 g/L. The adsorption equilibrium of Zn(II) and Ni(II) was reached at about 25 min while for Cr(VI) and Cu(II), it was slightly slow. The influence of temperature on adsorption of heavy metal ions was not obvious. Langmuir model can closely describe the adsorption of heavy metal ions, which indicated the adsorption was the monolayer adsorption. The maximum adsorption capacity for Cr(VI) and Ni(II) was significantly higher than that for Cu(II) and Zn(II). The adsorption kinetic can be described by the pseudo-second order kinetic model, indicating that the adsorption process was mainly chemical adsorption. Fourier transform infrared spectroscopy analysis of the adsorbent before and after adsorption showed that the bioadsorption of heavy metals was mainly related to carboxyl group. The results suggested that the algal adsorbent could effectively remove the heavy metal ions in electroplating wastewater and exhibit a good application prospect.

Key words: *Sargassum fusiforme*; electroplating wastewater; biosorption; adsorption kinetics; adsorption isotherm

Corresponding author: XIA Jianrong. E-mail: jrxia@gzhu.edu.cn

Funding projects: National Natural Science Foundation of China(41376156); Science and Technology Plan of Guangzhou(201510010204)