

趋磁细菌对含重金属 Cr^{3+} 废水的吸附研究

任茂明¹, 王艳红¹, 李鑫钢^{1,2}, 孙津生^{1,2}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要: 众所周知, Cr^{3+} 是一种污染性很强的重金属. 前人已经测定趋磁细菌对 Cr^{3+} 的吸附可以达到 0.1×10^{-6} 的水平, 因此本文不考虑排放标准的问题, 主要研究 pH 值、温度、时间以及微生物量等因素对趋磁细菌吸附 Cr^{3+} 的影响, 并考虑其符合的吸附模型.

关键词: 趋磁细菌; 吸附; Cr^{3+} ; 重金属废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2004)01-0097-03

Study on Magnetotactic Bacteria's Absorption of Chromium (Ⅲ) in Wastewater

REN Mao-ming¹, WANG Yan-hong¹, LI Xin-gang^{1,2}, SUN Jin-sheng^{1,2}

(1. Chemical Engineering Department of Tianjin University, Tianjin, 300072, China;

2. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin, 300072, China)

Abstract: As is well known, chromium(Ⅲ) is a strongly contaminated heavy metal ion. The formers have concluded that it can reach the level of 0.1ppm when the wastewater including chromium(Ⅲ) is treated by magnetotactic bacteria(MTB) therefore the problem about the standard of outlet water is not dealt with here. A chief study is carried on the influence on the MTB's absorption of chromium(Ⅲ) by factors such as pH, temperature, time and the quantity of the MTB. At the same time, the absorption models it suits are also analyzed.

Key words: magnetotactic bacteria; absorption; chromium(Ⅲ); heavy metal waste - water

0 引言

重金属废水是一类对环境污染和人类危害巨大的工业废水. 重金属在自然界无法通过自净作用或生物降解得以去除. 重金属在排入水体后, 除部分为水生微生物、鱼类吸收外, 其它大部分易被水中各种有机和无机胶体及微粒物质所吸附, 再经聚集沉降于水体底部污泥中, 污染性很强. 含铬废水主要来自冶金、电镀、化工、陶瓷、玻璃以及造纸制革等工业^[1]. 铬对人体的毒害有全身中毒, 对皮肤粘膜的刺激作用而引起皮炎、湿疹、气管炎、和鼻炎, 引起变态反应并有致癌作用. 当空气中铬酸酐浓度达到 $0.15 \sim 0.3 \text{ mg/L}$ 时, 可穿孔鼻中隔膜. 饮用水中含铬浓度在 0.1 mg/L 以上时, 就会使人呕吐, 侵害肠道和肾脏, 对人体危害很大^[2]. 传统上处理 Cr^{3+} 的方法有很多, 主要有化学沉淀, 离子交换, 吸附, 氧化还原, 电解和萃取等. 但是随着人们对水质污染控制及其管理措施日趋严格, 对废水处理的要求就越高, 传统的方法就显示出其缺点, 传统的方法对于高浓度的重金属废水处理效果较好, 使得大多数的离子得以去除, 但是很难达到排放标准, 直接排放会带来二次污染, 且操作费用高, 处理问题单一. 例如, 当溶液浓度降到 1.0×10^{-3} (质量分数) 以下时, 传统的方法就难于达到排放标准.

趋磁细菌体内含有带有磁性的磁小体, 在磁场下很容易被去除, 是一种对重金属有着很强吸附性的细菌, 而且一些重金属例如铁、镍还能被趋磁细菌吸收并用于自身的繁殖, 所以被广泛用来处理污水. 自从 20 世纪 70 年代被发现以来, 国外就开始了这方面的实验, 例如南安普敦大学的 A. S. Bahaj 等人对此进行

收稿日期: 2003-08-27.

第一作者简介: 任茂明(1979~), 男, 硕士. 主要研究方向: 微生物处理重金属废水. E-mail: rmmjtj@twtmail.tju.cn

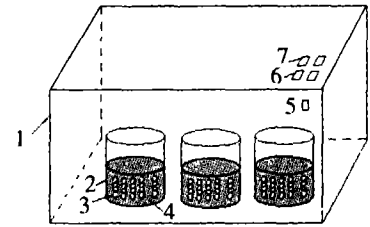
了初步的研究^[3],并取得了一系列的成果,得出了不同的重金属离子对趋磁细菌的活性的影响,比如 Cu、Co、Cd、Zn 等离子能抑制趋磁细菌的活性,而 Fe、Mg、Mn、Al、Cr 等则能被有效的吸附和去除^[4,5],所以可被用来处理特定的废水.研究发现趋磁细菌对上述离子的去除效率很高,在多数情况下能将浓度由 $(10 \sim 100) \times 10^{-6}$ 降到 $(10 \sim 100) \times 10^{-9}$ ^[6],远远低于国际上的排放标准.而且在利用趋磁细菌处理重金属的过程中,只要让废水流过一个固定的磁场,就可以将重金属去除,不需要额外的动力,也不需要加入其它的药品,因此在经济上具有其他方法无法比拟的优点,尤其在能源紧缺的现实社会,随着人们节能意识的增强,这种方法有着光明的应用前景.

由于趋磁细菌对 Cr^{3+} 的去除已经能够满足排放标准^[4,5],为了应用于实际的生产和生活中,我们就有必要研究各种因素对 Cr^{3+} 的吸附的影响,从而确定操作的最佳条件,同时研究其适用的吸附模型.

1 实验装置

趋磁细菌吸附实验装置如图 1 所示.

将 500 mL 的烧杯固定在恒温冷冻摇床内,然后将配制好的 150 mL 含重金属离子废水置入烧杯,打开恒温冷冻摇床中电源,调节到适当的转速和温度,恒温 30 min 后,再将一定量的趋磁细菌放入烧杯中进行吸附实验.实验结束后,先对吸附液进行抽滤,再用高速离心机对抽滤液进行离心,除去液体中的微生物,最后用 HITACHI 180-80 型原子吸收分光光度计测定重金属含量.



1. 恒温冷冻摇床 2. 烧杯
3. 覆盖趋磁细菌的填料
4. 废水溶液 5. 电源开关
6. 转速控制钮 7. 温度控制钮

图 1 吸附实验装置

2 实验结果与讨论

2.1 吸附等温线的测定

实验条件: Cr^{3+} 溶液质量浓度 ρ_0 分别取 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 和 60 mg/L 100 mL, pH 值为 5.0, 温度为 20℃, 恒温冷冻床转速为 100 r/s, 吸附时间为 1 h, 趋磁细菌量为 8 g(湿重), 吸附实验的数据见表 1.

图 2 为趋磁细菌吸附 Cr^{3+} 等温线, 从图 2 可以看出, 趋磁细菌对 Cr^{3+} 的饱和吸附量约为 0.8 mg/g, 这在所有微生物吸附重金属中的吸附量中, 具有较强的优势, 例如已经有所应用的技术电场生物膜处理重金属, 微生物的饱和吸附量在 0.8 mg/g 左右^[7], 对实验数据作进一步分析, 作 Langmuir 和 Freundlich 模型的线性拟合, 得到图 3 和图 4.

表 1 附等温线的测定

初始浓度 /mg·L ⁻¹	初始浓度 /mg·L ⁻¹	吸附量 q /mg·g ⁻¹	吸附率/%
10	0.21	0.200	97.9
20	0.61	0.388	97.0
30	2.34	0.553	92.2
40	5.69	0.686	85.8
50	7.89	0.801	84.2
60	18.45	0.831	69.3

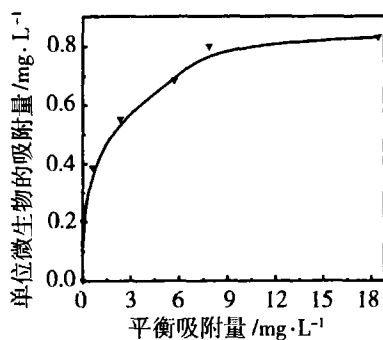


图 2 Cr^{3+} 吸附等温线

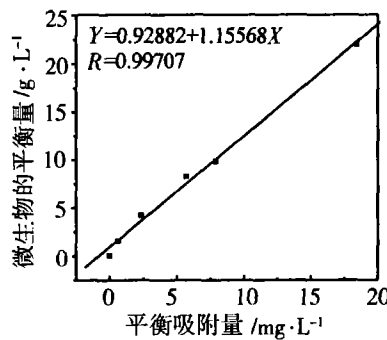


图 3 C_e 和 C_e/q 关系图

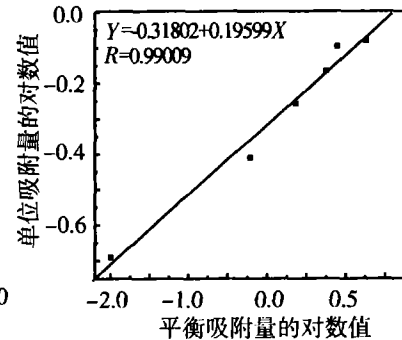


图 4 $\lg C_e$ 和 $\lg q$ 关系图

分析图 3 和图 4, 可以看出 Langmuir 模型的相关系数为 0.997, Freundlich 模型的相关系数为 0.99, 因

此, 选用其中任何一个吸附平衡模型均能很好的描述趋磁细菌吸附 Cr^{3+} 的情况.

2.2 各种因素对吸附的影响实验

2.2.1 pH 的影响

在现实生活中, 不同工业废水的 pH 值有很大的差异, 但是各种微生物都有着自己生存的 pH 环境, 不存在一种微生物可以处理各种 pH 的废水, 所以有必要研究在 Cr^{3+} 环境中 pH 对趋磁细菌的影响.

实验条件: Cr^{3+} 溶液质量浓度 ρ_0 为 40 mg/L, 温度为 20℃, 恒温冷冻床转速为 100 r/s, 吸附时间为 1 h, 趋磁细菌量为 8 g(湿重)的条件下, 分别取 pH 为 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 和 8.0 进行吸附实验, 实验结果见图 5.

从图 5 可以看出, Cr^{3+} 的最佳 pH 值范围比较宽, 在 pH 为 3~7 之间吸附率均在 75% 以上. 说明 pH 对趋磁细菌吸附 Cr^{3+} 的影响不大. 所以在 Cr^{3+} 废水中, 趋磁细菌适合于中性和弱酸性的环境. 对于碱性的含 Cr^{3+} 废水, 如果含量较高, 可先用沉淀法去除大部分离子, 由于沉淀法达不到排放标准, 这时就可以将其调至中性, 用趋磁细菌进行再处理.

2.2.2 温度对趋磁细菌吸附重金属离子的影响

实验条件: Cr^{3+} 溶液质量浓度 ρ_0 为 40 mg/L, 温度为 20℃, 恒温冷冻床转速为 100 r/s, 吸附时间 1 h, 趋磁细菌量为 8 g(湿重)的条件下, 分别取温度为 5℃, 10℃, 15℃, 20℃, 25℃ 和 30℃, 进行吸附实验, 实验结果见图 6.

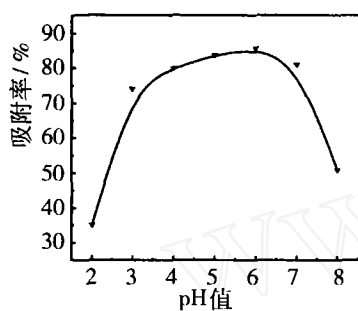


图 5 pH 对趋磁细菌吸附 Cr^{3+} 的影响

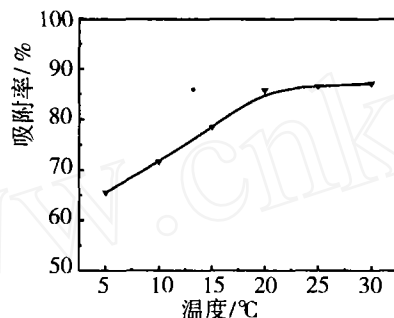


图 6 温度对趋磁细菌吸附 Cr^{3+} 的影响

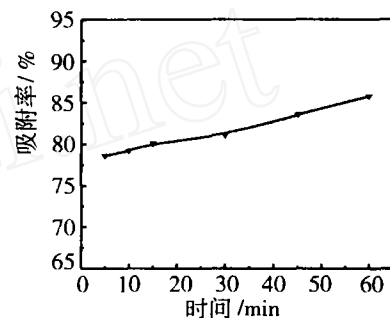


图 7 时间对趋磁细菌吸附 Cr^{3+} 的影响

从图 6 观察到, 温度对 Cr^{3+} 离子生物吸附有一定的影响, 在 5℃ 时吸附率为 65.5%, 在 30℃ 时的吸附率达到 87%, 当然也可以看出, 在室温下吸附率就很高, 所以为了操作方便和降低成本, 对于重金属离子 Cr^{3+} 的吸附处理可以在室温下进行.

2.2.3 时间对趋磁细菌吸附重金属离子的影响

实验条件: Cr^{3+} 溶液质量浓度 ρ_0 为 40 mg/L, pH 为 5.0, 恒温冷冻床转速为 100 r/s, 温度为 20℃, 趋磁细菌量为 8 g(湿重)的条件下, $t = 5, 10, 15, 30, 45$ 和 60 min 时, 进行吸附实验, 实验结果见图 7.

从图 7 可以看出, Cr^{3+} 在 5 min 时即可达到吸附极限, 吸附率在 80% 左右, 其吸附进行的更快. 说明趋磁细菌吸附重金属离子开始以细胞表面的吸附为主.

2.2.4 生物膜量(WW)对生物膜吸附重金属离子的影响

实验条件: 在 Cr^{3+} 溶液质量浓度 ρ_0 为 40 mg/L, pH 为 5.0, 恒温冷冻床转速为 100 r/s, 温度为 20℃, 吸附时间 1 h 的条件下, 生物膜量(WW)分别取 4 g, 5.4 g, 6.7 g, 8 g, 10.8 g 和 13.45 g, 进行实验, 实验结果见图 8 和图 9.

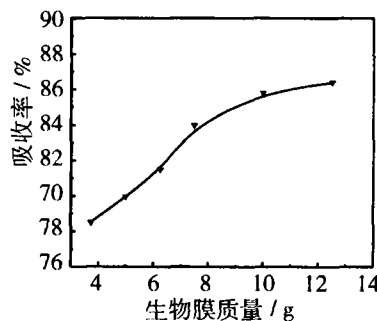


图 8 生物膜量对 Cr^{3+} 吸附率的影响

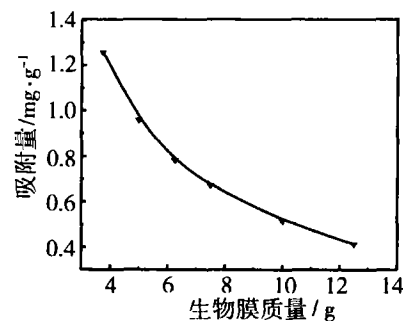


图 9 生物膜对 Cr^{3+} 吸附量的影响

(下转第 107 页)

$$\begin{aligned}\hat{\eta}_{\text{现}} &= \overline{A_2} + \overline{B_2} + \overline{C_3} + \overline{D_1} + \overline{E_1} + \overline{F_2} + \overline{G_3} + \overline{H_3} \\ &= \frac{2.27}{6} + \frac{25.16}{6} + \frac{43.88}{6} + \frac{42.51}{6} + \frac{19.14}{6} + \frac{22.52}{6} + \frac{21.50}{6} + \frac{3.07}{6} - 7 \cdot \frac{57.15}{6} = 7.66\end{aligned}\quad (5)$$

采用最佳工艺后的增益为:

$$\hat{\eta}_{\text{最}} - \hat{\eta}_{\text{现}} = 16.98 - 7.66 = 9.32$$

采用最佳工艺后, 成本增加很少, 而质量损失却可大幅度降低.

$$\frac{L_{\text{最}}}{L_{\text{现}}} = \frac{\delta_{\text{最}}^2}{\delta_{\text{现}}^2} = 10^{-0.932} = \frac{1}{8.55}$$

3 结论

由于“田口方法”中引入误差因素, 信噪比等指标和新的评价体系, 明显提高了产品和工艺设计的可靠性、稳定性. 实验证明, 采用“田口方法”比正交设计和其它试验方法得到的配方效果更好. 田口设计是一种更好的产品和工艺设计方法.

参考文献:

- [1] 田口玄一. 质量工程学概论[M]. 北京: 中国对外翻译出版公司, 1985. 136 ~ 185.
- [2] 田口玄一. 田口式的稳健性技术开发[M]. 北京: 中国兵器工业质量协会编, 1996. 14 ~ 36.
- [3] 田口玄一. 计量管理设计手册[M]. 上海: 上海翻译出版公司, 1998. 71 ~ 94.
- [4] 杨亚玲, 刘谋盛, 张健, 等. 2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸的合成及性能研究, 昆明理工大学学报(理工版), 2001, 26(3): 13 ~ 14.

(上接第99页)

从图8和图9可以看出, 随着生物膜量(WW)的增加, 溶液中的吸附率增大; 但是单位质量生物膜的吸附量却下降. 因此在生物膜吸附重金属离子的过程中, 适当增加体系的生物膜量, 将能缩短吸附时间, 同时也可提高吸附率, 从图8可以看出, Cr^{3+} 吸附率由78%增加到86%.

此处, 只研究吸附率随生物量的变化趋势, 并不讨论排放标准的问题, 因为这在实际的工业化流程中, 由于趋磁细菌的再生以及对它的循环利用就可以解决的问题^[6].

3 结论

- 1) 趋磁细菌对 Cr^{3+} 的吸附模型, Langmuir 模型和 Freundlich 模型的相关系数都很高, 均可以用来作为描述趋磁细菌对 Cr^{3+} 的吸附;
- 2) 趋磁细菌对 Cr^{3+} 的吸附率很高, 间歇实验的去除率都高达80%以上;
- 3) 温度对吸附 Cr^{3+} 有较大的影响, 室温时的吸附率很高, 实验可以在室温下进行; pH 对吸附有一定的影响, 但不是很大, 保持中性或者弱酸性; 趋磁细菌对 Cr^{3+} 的吸附很快, 几分钟就可以达到很高的水平; 吸附量随着微生物浓度的增加而降低, 而吸附率是增加的.

参考文献:

- [1] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 5 ~ 12.
- [2] U. 弗斯特纳, G. T. W. 维特曼. 水环境的金属污染[M]. 北京: 海洋出版社, 1987. 3 ~ 55.
- [3] A. S. Bahaj, P. A. B. James, F. D. Moeschler[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1996, 32(5): 5133 ~ 5135.
- [4] A. S. Bahaj, I. W. Droudace, etc.[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, 184: 241 ~ 244.
- [5] A. S. Bahaj, P. A. B. James.[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1994, 30(6): 4707 ~ 4709.
- [6] A. S. Bahaj, D. C. Ellwood, J. H. P. Watdon.[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1991, 27(6): 3148 ~ 3152.
- [7] Li Tiancheng, Jiang Bin, etc. Purification of Organic Wastewater Containing Cu^{2+} and Cr^{3+} by A Combined Process of Micro Electrolysis and Biofilm. [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering (English version), 2003, 11(2): 146 ~ 150.