

浮游球衣菌去除废水中 Pb^{2+} 的研究

关晓辉¹, 秦玉春^{1,2}, 赵洁¹, 魏德洲²

(1. 东北电力学院应用化学系, 吉林 132012; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004)

摘要: 以浮游球衣菌为生物吸附剂, 考察了菌铅比、pH、温度和时间等因素对 Pb^{2+} 吸附的影响。结果表明, 浮游球衣菌对 Pb^{2+} 有很好的吸附效果, 该过程 10 min 内即可达到吸附平衡, 且温度对吸附效果影响不大。当 pH 5.5, 菌含量 0.6 g/L, 铅离子初始浓度不大于 20 mg/L 时, Pb^{2+} 去除率近 100%, 浮游球衣菌最大单位吸附量为 2.1 mmol/g 干菌体。浮游球衣菌对 0~60 mg/L Pb^{2+} 的吸附符合 Freundlich 方程。HCl 和 EDTA 溶液可有效地将 Pb^{2+} 从菌体上解吸下来并可重复使用。

关键词: 浮游球衣菌; Pb^{2+} ; 吸附特性

中图分类号: X75 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0094-03

Research on Pb^{2+} Removal from Wastewater by *Sphaerotilus natans*

GUAN Xiao-hui¹, QIN Yu-chun^{1,2}, ZHAO Jie¹, WEI De-zhou²

(1. Department of Applied Chemistry, Northeast China Institute of Electric Power Engineering, Jilin 132012, China; 2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: As biosorbent used *Sphaerotilus natans*, influencing factors on removal of Pb^{2+} were investigated such as ratio of the biomass and lead, pH, temperature and time of adsorption. The results show that *Sphaerotilus natans* has good effect on adsorption of Pb^{2+} . The process of adsorption reached equilibrium in 10 minutes. Temperature has no significant effect on the adsorption. Removal of Pb^{2+} approached to 100% under the condition of pH 5.5, 0.6 g/L and $c_0 \leq 20$ mg/L. The maximum adsorption amount was 2.1 mmol/g dry biomass. The adsorption was fitted with Freundlich isotherm adsorption equation under the concentration of Pb^{2+} 0~60 mg/L. HCl and EDTA can desorb the Pb^{2+} from the bacteria effectively.

Key words: *Sphaerotilus natans*; Pb^{2+} ; adsorption character

物理化学方法一般仅适于浓度较高重金属离子废水的处理, 对重金属离子浓度较低的废水, 效果较差或成本较高^[1]。目前有关生物吸附重金属离子的研究报道很多^[2~5], 主要集中在动胶菌属、节杆菌属、丝状真菌、酵母菌和藻类, 而对浮游球衣菌的研究国内则较少。浮游球衣菌(*Sphaerotilus natans*)属于鞘细菌的一种, 是由单细胞连成的呈丝状结构的一类细菌, 即许多细胞处在一个共同的、由有机物和无机物组成的鞘内, 并作直线排列。它对污水中的有机物和有毒物质有降解作用, 具有吸附重金属能力, 与其它微生物相比, 该菌体具有易培养、吸附速度快、选择性高和吸附容量大等优点。近年来国外已有关于利用浮游球衣菌吸附重金属的研究^[6~10], 但对吸附剂解吸特性、吸附机理及工艺条件等的研究未见报导。本文从浮游球衣菌的分离纯化和培养入手, 对含 Pb^{2+} 废水进行生物吸附、吸附机理及吸附剂解吸特性的研究。

1 材料与方法

1.1 菌种

实验用微生物从某污水中分离纯化获得, 经菌

株菌落形态特征、菌株形态特征、生理生化特性、碳源氮源利用等方面的研究, 确定该菌株为第 14 群鞘细菌(*Sheathed bacteria*)的浮游球衣菌(*Sphaerotilus natans*)。培养基为: 蛋白胨 0.5%, 酵母膏 0.1%, 甘油 1%, pH 7.0。在恒温振荡培养箱中培养, 离心收集细胞, 倾去上清液, 用高纯水洗涤 2~3 次后, 于冰箱中备用, 根据需要配制不同浓度的菌悬液(以细胞干重计)。

1.2 吸附实验

取已知浓度的 Pb^{2+} 溶液于烧杯中, 加入一定量菌悬液, 调节 pH, 恒温搅拌下进行吸附, 经离心分离、抽滤, 用 AA-7000A 型原子吸收光谱仪(北京三雄科技公司)测定吸附后溶液中 Pb^{2+} 浓度^[11]。按式(1)和式(2)计算 Pb^{2+} 去除率和浮游球衣菌的单位吸附量。

$$Q = 100 \times (c_0 - c) / c_0 \quad (1)$$

$$q = (c_0 - c) \cdot V / M \cdot m \quad (2)$$

式中, Q 为 Pb^{2+} 去除率(%); q 为浮游球衣菌的单位吸附量(mmol/g); c_0 为吸附前溶液中 Pb^{2+} 浓度

收稿日期: 2004-10-18; 修订日期: 2004-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(50174014)。

作者简介: 关晓辉(1962~), 男, 教授, 研究方向为生物水处理技术。

(mg/L); c 为吸附后溶液中 Pb^{2+} 浓度(mg/L); V 为溶液的体积(L); M 为 Pb 的摩尔质量(g/mol); m 为细菌干重(g).

2 结果与讨论

2.1 时间和温度对 Pb^{2+} 吸附的影响

在菌含量 0.3 g/L 、铅离子初始浓度 10 mg/L 、 $\text{pH} 5$ 及室温下进行吸附实验,结果如图 1 所示.

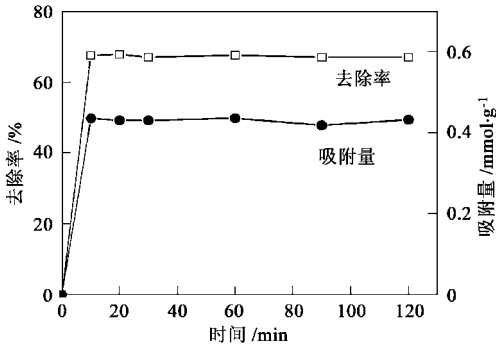


图 1 吸附时间对吸附效果的影响

Fig.1 Effect of time on adsorption of Pb^{2+}

由图 1 可知,浮游球衣菌对 Pb^{2+} 的吸附非常迅速,10 min 基本达到吸附平衡.微生物对金属的吸附可分为 2 个阶段^[12]:首先发生重金属在细胞表面的不依靠代谢的被动吸附,其吸附速率很快,吸附时间为几 min 不等;其次是细胞表面吸附的重金属被转移至细胞内,这是一个主动的、与代谢有关的过程.浮游球衣菌表面羧基、羟基等有机基团可与水合 Pb^{2+} 发生络合作用,其表面的负电性使得吸附过程进行得很快.研究表明,在 $25^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 范围内 Pb^{2+} 的去除率几乎不变.为使吸附更加充分,以下实验在室温下进行,吸附时间为 30 min.

2.2 pH 对 Pb^{2+} 吸附的影响

在 Pb^{2+} 初始浓度 100 mg/L 、菌含量 0.6 g/L 条件下考察 pH 对 Pb^{2+} 去除率的影响,结果如图 2 所示.由图 2 可知, $\text{pH} < 4$ 时 Pb^{2+} 的去除率很低,这和细胞表面的负电性降低,对 Pb^{2+} 的吸附性减弱有关,而游离 H^+ 与 Pb^{2+} 竞争结合位点也影响 Pb^{2+} 的去除率; $\text{pH} > 4$ 时,随着 pH 的增加,浮游球衣菌对 Pb^{2+} 的去除率呈上升趋势.在 $\text{pH} 6$ 时 Pb^{2+} 发生水解,形成一些氢氧化铅并附着在菌体上,使 Pb^{2+} 以沉淀的形式被去除.

为考察浮游球衣菌对 Pb^{2+} 的单纯吸附作用,在 $\text{pH} 4.5 \sim 5.5$ 条件下进行吸附实验,结果如图 3 所示.

由图 3 可知,在 $\text{pH} 4 \sim 5.5$ 、菌含量 0.6 g/L 和

Pb^{2+} 初始浓度一定条件下, Pb^{2+} 的去除率和菌体的单位吸附量均随 pH 的升高而增大,吸附的最佳 pH 在 5.5 左右.在 $c_0 \leq 20 \text{ mg/L}$ 、菌含量 0.6 g/L 、 $\text{pH} 5.5$ 时,按式(1)和式(2)计算出 Pb^{2+} 去除率近 100%,浮游球衣菌(干重)最大单位吸附量为 2.1 mmol/g .

对吸附数据进行拟合,结果如图 4 所示,散点为吸附实测数据,直线为拟合所得的吸附等温线.由图 4 可知, $\lg q_e$ 与 $\lg c_e$ 有良好的线性关系,说明浮游球衣菌对 $0 \sim 60 \text{ mg/L}$ Pb^{2+} 的吸附符合 Freundlich 吸附等温方程($q_e = K c_e^{1/n}$).

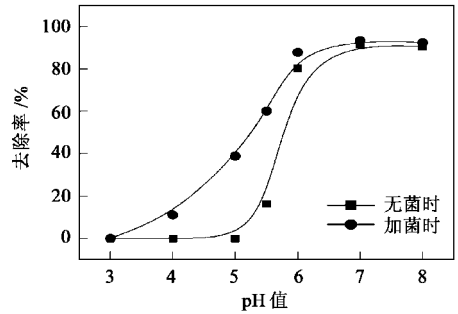


图 2 pH 对吸附效果的影响

Fig.2 Effect of pH on Pb^{2+} removal

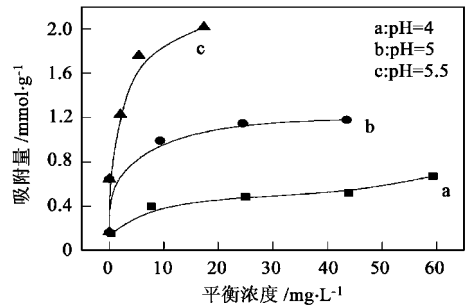


图 3 不同 pH 下 Pb^{2+} 平衡浓度与单位吸附量关系

Fig.3 Curve of equilibrium concentration and adsorption amount in different pH

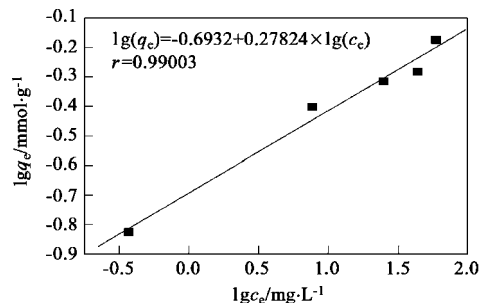


图 4 吸附量与平衡浓度双对数图

Fig.4 $\lg q_e$ and $\lg c_e$ curve

2.3 菌含量对 Pb²⁺ 吸附的影响

在铅离子初始浓度 20 mg/L, pH5 条件下,考察菌含量对吸附效果的影响,结果如图 5 所示.由图 5 可见,随着菌含量的增加,Pb²⁺ 去除率先上升而后略有下降,在菌含量小于 1.3 g/L 时,去除率增加很快,而单位吸附量逐渐降低;菌含量 1.5 g/L 时,Pb²⁺ 的去除率最大(90.42%);单位吸附量在菌含量 0.5 g/L 时达最大值 0.57 mmol/g.这说明随着菌含量的增加,有利于 Pb²⁺ 在菌种表面的吸附,溶液中 Pb²⁺ 越来越少,去除率逐渐提高,当菌含量大于 2 g/L 时,由于菌体聚集使得部分活性吸附位点被掩盖,Pb²⁺ 去除率略有下降;同时,随着菌含量的增加,使得体系可接受 Pb²⁺ 的吸附位点增多,菌体的单位吸附量下降.综合这 2 个因素,在 Pb²⁺ 初始浓度 20 mg/L 时,菌含量以 1.5 g/L 为宜.

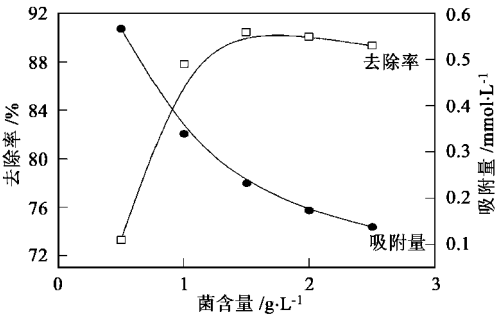


图 5 菌含量对吸附效果的影响

Fig.5 Effect of biomass concentration on adsorption of Pb²⁺

2.4 菌体重复利用的可行性

理想的吸附剂应具有可再生性,由前述 pH 影响可知,当溶液 pH 较低时,H⁺ 与 Pb²⁺ 竞争细胞表面的结合位点,导致吸附量减少,所以通过降低溶液 pH 可解吸吸附的 Pb²⁺.此外,借助络合作用也可达到解吸的目的.分别采用 0.02 mol/L 的 EDTA 和 HCl 溶液作解吸剂进行解吸实验,结果如表 1 所示.

由表 1 可见,0.02 mol/L HCl 和 EDTA 溶液均能有效解吸 Pb²⁺而使浮游球衣菌得到再生,再生后浮游球衣菌对 Pb²⁺ 仍具有良好吸附性能,表明浮游球衣菌作为生物吸附剂可重复利用.

表 1 HCl 与 EDTA 解吸实验结果¹⁾/ %

Table 1 Desorption experiment of HCl and EDTA/ %

解吸剂	一次去除率	一次解吸率	二次去除率	二次解吸率
EDTA	66.2	89.4	65.1	77.4
HCl	73.7	86.4	74.0	77.0

1) 铅离子初始浓度 20 mg/L,菌含量 0.3 g/L,pH5

3 结论

(1) 浮游球衣菌对 Pb²⁺ 有很好的吸附效果,10 min 内即可达到吸附平衡,温度对吸附效果影响不大,吸附的最佳 pH 在 5.5 左右.

(2) Pb²⁺ 的去除率和菌体的单位吸附量均随 pH 的升高而增大,当 pH 5.5,菌含量 0.6 g/L,c₀ ≤ 20 mg/L 时,Pb²⁺ 去除率近 100%,菌体(干重)的单位吸附量为 2.1 mmol/g. Pb²⁺ 含量在 0 ~ 60 mg/L 范围内,浮游球衣菌对 Pb²⁺ 的吸附符合 Freundlich 方程.

(3) HCl 和 EDTA 可有效地将 Pb²⁺ 从菌体上解吸下来,解吸后的浮游球衣菌可重复使用.

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. 17 ~ 23 .

[2] Zhao M, Duncan J R, Van Hill R P. Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*[J]. Wat. Res., 1999, **33** (6): 1516 ~ 1522 .

[3] Sar P, Kazy S K, Asthana R K, et al. Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa* [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1999, **44**: 101 ~ 110 .

[4] Benguella B, Benguella H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin [J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, **201**: 143 ~ 150 .

[5] 陈明,赵永红. 微生物吸附重金属离子的实验研究[J]. 南方冶金学院学报, 2001, **22**: 168 ~ 173 .

[6] Solisio C, Lodi A, Converti A, et al. The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium(III) by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater[J]. Wat. Res., 2000, **34** (12): 3171 ~ 3178 .

[7] Beolchini F, Pagnanelli F, Toro L, et al. Biosorption of copper by *Sphaerotilus natans* immobilised in polysulfone matrix: equilibrium and kinetic analysis[J]. Hydrometallurgy, 2003, **70**: 101 ~ 112 .

[8] Lodi A C. Calcium, Zinc, Copper, Silver and Chromium removal from waste water by *Sphaerotilus natans* [J]. Bioprocess Engineering, 1998, **19**(3): 197 ~ 203 .

[9] Pagnanelli F, Esposito A, Toro L, et al. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model[J]. Wat. Res., 2003, **37**(3): 627 ~ 633 .

[10] Esposito A, et al. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans* : an equilibrium study at different pH and biomass concentrations[J]. Hydrometallurgy, 2001, **60**: 129 ~ 41 .

[11] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 137 ~ 150 .

[12] 张建梅,韩志萍,王亚军. 重金属废水的生物处理技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4**(4): 75 ~ 78 .