

硫酸盐还原颗粒污泥对溶液中 Cr(VI) 去除特性及总 Cr 平衡吸附研究

罗隽¹, 庞志华¹, 胡勇有², 仲海涛³, 谌建宇¹, 林方敏¹

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 3. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要:利用小型 EGSB 反应器培养的硫酸盐还原颗粒污泥进行 Cr(VI) 去除实验, 考察硫酸盐还原颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除特性及对总 Cr 的平衡吸附并进行吸附等温式拟合. 结果表明, 颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除是物理、化学及生物过程共同作用的结果, 主要包括了还原及吸附作用. 颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除作用与环境因素、颗粒污泥的化学组成和结构的完整程度等密切相关. 对 Cr(VI) 的去除速率随颗粒污泥投加量及 Cr(VI) 初始浓度的增加而提高; 提高振荡速度和温度均可提高 Cr(VI) 的去除效率及对总 Cr 的吸附速率, 但当振荡速度达到 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时或温度达到 40°C 时颗粒污泥会出现结构的离散并降低总 Cr 的平衡吸附量; pH 值越低颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除效率就越高, 但颗粒污泥表面的硫化物在 pH 值为酸性时会转化成 H_2S 气体逸出, 并因此影响对总 Cr 的吸附效率. 颗粒污泥对总 Cr 的最大吸附量为 $6.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其对总 Cr 的吸附过程符合 Langmuir 吸附等温式.

关键词:硫酸盐; 还原; 颗粒污泥; Cr(VI); 去除特性; 吸附; 硫化物

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2691-08

Characterization of Cr(VI) Removal and Total Cr Equilibrium Adsorption by Sulfate Reducing Granular Sludge in Stimulant Wastewater

LUO Jun¹, PANG Zhi-hua¹, HU Yong-you², ZHONG Hai-tao³, CHEN Jian-yu¹, LIN Fang-min¹

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Guangzhou 510655, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. College of Resource and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Sulfate reducing granular sludge (SRGS) cultivated in small scale EGSB reactor was used for Cr(VI) removing. Characterization of Cr(VI) removal and total Cr equilibrium adsorption was studied, and the adsorption isotherm was fitted. Results showed that removal of Cr(VI) was in connection with the structure and chemical composition of SRGS and several environmental factors. The Cr(VI) removal rate increased with the dosage of granular sludge; the increasing of oscillation speed and temperature could enhance Cr(VI) removal and total Cr adsorption, but while the oscillation speed reached $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ or the temperature came to 40°C , the physical structure of granular sludge would be affected and the granular sludge discrete, and total Cr equilibrium adsorption decreased; lower pH value caused higher Cr(VI) removal rate, however the sulfate on the surface of granular sludge was affected by lower pH value easily and would translate into H_2S , then total Cr adsorption rate decreased. Cr(VI) removal would be influenced by physical, chemical and biological factors, and the process included reduction and adsorption mainly. The maximum adsorption of total Cr by granular sludge was $6.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the total Cr adsorbing process fitted in with Langmuir adsorption isotherm.

Key words: sulfate; reduction; granular sludge; Cr(VI); characterization of removal; adsorption; sulfide

Cr(VI) 是公认的强“三致”物质^[1], 为美国 EPA 公布的 129 种优先控制污染物之一^[2]. 研究者一直在寻求经济且有效的 Cr(VI) 去除方法, 而其中生物方法则是目前的重点和热点, 尤以对酵母菌、霉菌、藻类等研究最为广泛^[3-6]. 通常认为微生物对 Cr(VI) 的去除主要包括还原过程及吸附过程, 2 个过程分别所占的比例取决于不同微生物自身的性质^[7,8].

硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 是一类形态、营养多样化的, 利用硫酸盐作为有机物

异化作用的电子受体的严格厌氧细菌. 以 SRB 进行 Cr(VI) 的去除早有报道. 如瞿建国等^[9]以从卜中分离筛选的 SRB 进行 Cr(VI) 的还原, 可在 36 h 内完全还原溶液中浓度为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI); 吴淑杭等^[10]发现 SRB 对 Cr(VI) 污染土壤有着良好的修复效果, 其在 10 d 后对 Cr(VI) 的转化率可达到

收稿日期: 2009-12-21; 修订日期: 2010-03-30

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (zx_200712_17)

作者简介: 罗隽 (1983 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水污染控制与防治, E-mail: luojun@scies.org

75.3% ;马小珍等^[11]对耐酸脱硫弧菌去除溶液中的Cr(VI)进行研究后指出,在Cr(VI)的还原过程中电子传递途径不占优势,24 h 去除率为 51.42% ;而H₂S 途径在Cr(VI)的还原过程中占主导地位,24 h 的去除率为 78.02% .最近,Somasundaram 等^[12]以Cr(VI)还原菌、硫酸盐还原菌及铁还原菌等进行Cr(VI)的去除并进行了数学模型的研究.然而,在已有的这些研究报道中,SRB 均主要通过还原作用去除Cr(VI),Cr(VI)被转化成低毒的Cr(III)但仍存留在环境中,因此始终存在被环境重新氧化成Cr(VI)的风险.从目前国内的研究状况来看,关于SRB 对溶液中总Cr的吸附作用探讨相对较少,通过硫酸盐还原颗粒污泥的吸附作用进行Cr(VI)的去除则基本上未见报道.

本实验室通过自行设计的EGSB反应器成功以絮状SRB培养出硫酸盐还原颗粒污泥(颗粒污泥).

在前期烟束曲霉(*Aspergillus fumisynnentatus*)菌丝球对Cr(VI)的去除特性研究基础上^[4,5],着重对颗粒污泥去除溶液中Cr(VI)及吸附总Cr的特性进行分析,探索Cr(VI)的初始浓度、颗粒污泥投加量、振荡速度、温度及pH值的影响.同时,通过总Cr的平衡吸附实验并进行吸附等温式的拟合,确定颗粒污泥对总Cr的最大吸附量,从而探明颗粒污泥对Cr(VI)的去除作用并初步对其作用机制进行阐述.

1 材料与方 法

1.1 实验材料

颗粒污泥(实验室自行研制EGSB反应器培养所得,详见表1及图1).K₂Cr₂O₇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)溶于去离子水制备Cr(VI)的储备液,浓度为1000 mg·L⁻¹,其他浓度的溶液直接稀释储备液即可.以H₂SO₄、NaOH调节溶液的pH值.

表 1 颗粒污泥的有关性状

Table 1 Character of sulfate reducing granular sludge

颜色	形状	VSS/TSS/%	含水率/%	粒径分布/mm	密度/g·mL ⁻¹	硫化物含量/mg·g ⁻¹
黑色	椭圆形颗粒	80.07	90.40	0.5~2.0	1.061	98.68

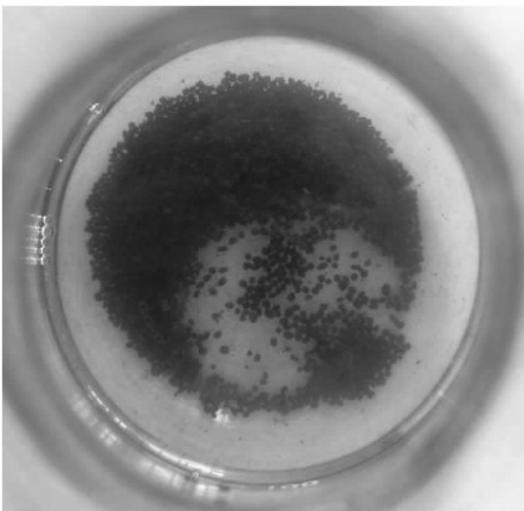


图 1 实验用颗粒污泥照片

Fig. 1 Picture of sulfate reducing granule sludge

1.2 实验方法

以250 mL锥形瓶(带橡胶塞)进行实验,每个锥形瓶中加入100 mL Cr(VI)溶液和不同投加量的颗粒污泥,以胶塞密封后放入台式恒温振荡培养箱(THZ-03M2R,常州诺基公司)中进行实验,根据实验需要调节转速及温度,并在不同的时间间隔进行取样,分析样品中剩余的Cr(VI)浓度及总Cr浓度.

1.3 分析方法

以二苯碳酰二肼分光光度法测定溶液中的Cr(VI)浓度,以直接吸入火焰原子吸收法测定溶液中的总Cr浓度.

以扫描电子显微镜(SEM)表征颗粒污泥的表面形貌(H-3000N,日本日立公司).

2 结果与讨论

2.1 颗粒污泥的形貌表征

利用扫描电子显微镜(SEM)对颗粒污泥的表面形貌进行了观察(图2).从形态上分析,颗粒污泥

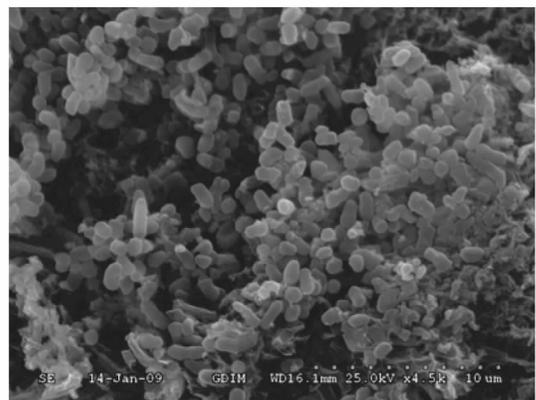


图 2 颗粒污泥扫描电子显微镜照片

Fig. 2 Scan electronic microscope picture of sulfate reducing granular sludge

的表面分布着大量的微生物, 主要以杆菌为主, 部分为杆菌, 另有少部分数量的丝状菌和弧菌. 微生物的粒径大多数在 $1 \mu\text{m}$ 左右, 长度则不超过 $2 \mu\text{m}$. 微生物细胞产生的分泌物相对较少, 仅零散分布在颗粒污泥的表面.

2.2 颗粒污泥投加量的影响

调节Cr(VI)浓度分别为 50、100、200 及 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别以投加量为 1.00、2.00、4.00 及 8.00 g 的颗粒污泥进行实验, 研究不同初始浓度的Cr(VI)随时间的去除情况, 结果如图 3~6 所示.

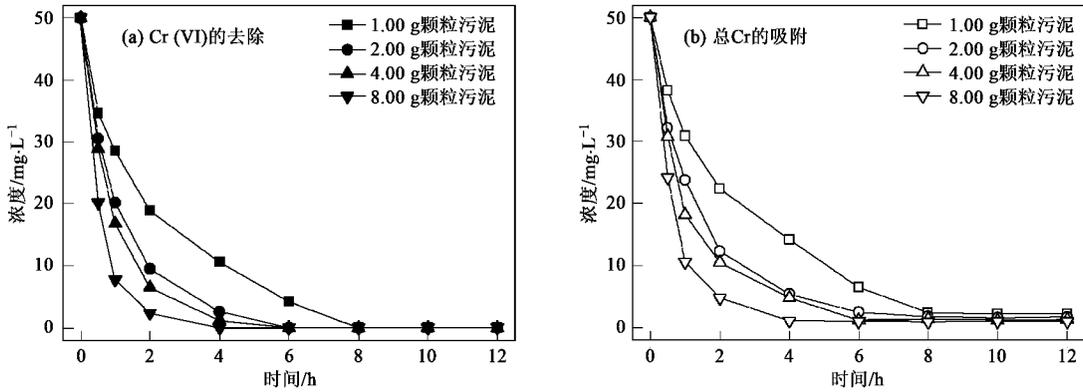


图 3 Cr(VI) 浓度 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时颗粒污泥对Cr(VI)的去除和总Cr的吸附作用

Fig. 3 Removal of Cr(VI) and adsorption of total Cr with granular sludge, Cr(VI) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

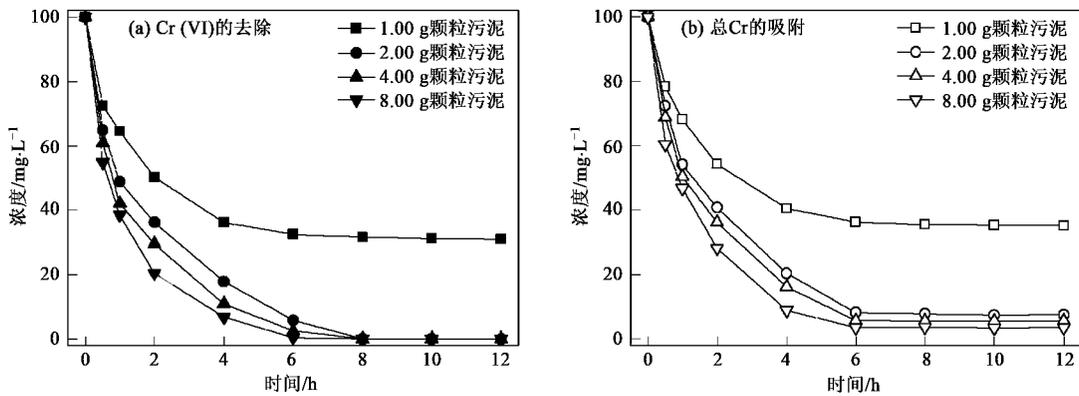


图 4 Cr(VI) 浓度 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时颗粒污泥对Cr(VI)的去除和总Cr的吸附作用

Fig. 4 Removal of Cr(VI) and adsorption of total Cr with granular sludge, Cr(VI) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

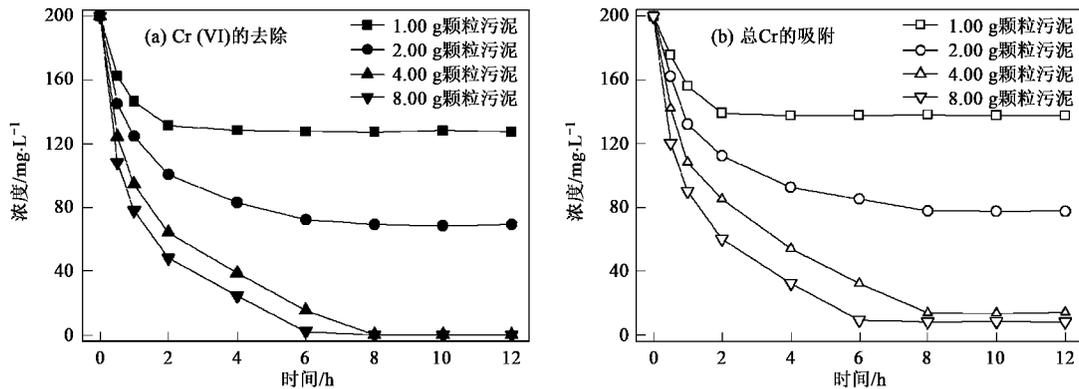


图 5 Cr(VI) 浓度 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时颗粒污泥对Cr(VI)的去除和对总Cr的吸附作用

Fig. 5 Removal of Cr(VI) and adsorption of total Cr with granular sludge, Cr(VI) $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

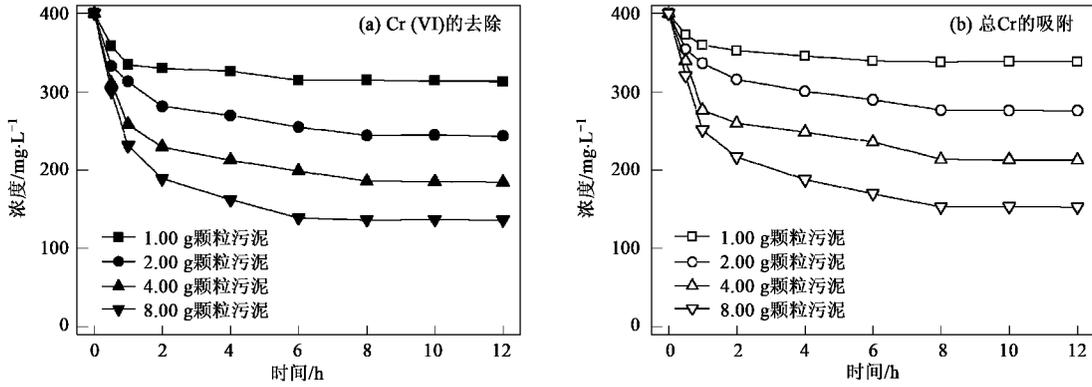


图 6 Cr(VI) 浓度 400 mg·L⁻¹ 时颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除和对总 Cr 的吸附作用

Fig. 6 Removal of Cr(VI) and adsorption of total Cr with granular sludge, Cr(VI) 400 mg·L⁻¹

颗粒污泥对 Cr(VI) 有着良好的去除作用. 由于溶液中总 Cr 的浓度在不断降低, 而 Cr(VI) 浓度又始终低于总 Cr 浓度, 表明溶液中出现了一定量的 Cr(III), 显示颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除作用包括了还原与吸附 2 个过程. 本过程中溶液的 pH 值约为 6.0 左右, 此 pH 值下的还原作用较弱, 主要是吸附起作用^[4, 13]. 实验结果证实了这一推论, 颗粒污泥投加量为 1.00 g 时可在 8 h 内基本上完全吸附初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 的实验水样中的总 Cr. 颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除效果随其投加量增加而增加. 对于同等投加量的颗粒污泥而言, 当溶液中的 Cr(VI) 浓度较高时, 其对 Cr(VI) 的去除速率会更快, 但一定量的颗粒污泥只能对应去除一定量的 Cr(VI), 这可能与其饱和和吸附容量有关.

实验进行后的 2~4 h 内为 Cr(VI) 的快速去除过程, 此后去除速率明显降低. 颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除过程主要集中在实验开始后的 8 h 内, 8 h 后溶液中 Cr(VI) 及总 Cr 的浓度均基本上趋于稳定,

可认为 8 h 后颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除及对 Cr 的吸附均已达到动态平衡.

2.3 振荡速度的影响

考察了 Cr(VI) 初始浓度 100 mg·L⁻¹, 颗粒污泥投加量 2.00 g, 振荡速度分别为 50、100 及 150 r·min⁻¹ 时对 Cr(VI) 去除作用的影响, 结果如图 7 所示.

由图 7 可以看出, 当振荡速度提高时, 颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除效率及对 Cr 的吸附速率均随之增加. 但振荡速度基本不影响颗粒污泥对 Cr 的平衡吸附量. 振荡速度主要通过影响固液之间的传质速率从而影响 Cr(VI) 的去除效率和总 Cr 的吸附速率.

本颗粒污泥的含水率很高, 且没有明显的聚合核, 随着振荡速度的提高颗粒污泥离散破碎的程度有所增加, 而颗粒污泥结构的完整性对总 Cr 的吸附影响很大. 随着振荡速度达到 150 r·min⁻¹, 颗粒污泥破碎的程度明显增加, 相应地, 实验在 6 h 后对总 Cr 的吸附效果开始出现波动, 最后其平衡吸附量甚

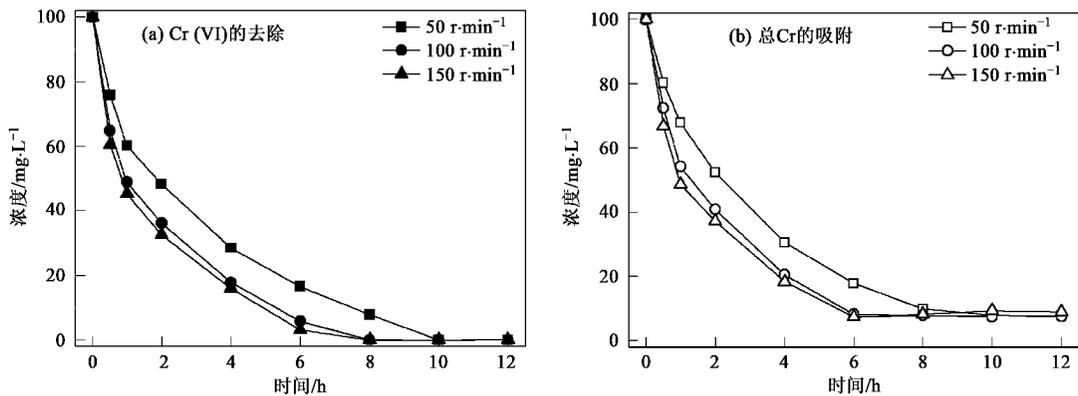


图 7 不同振荡速度时颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除和对总 Cr 的吸附作用

Fig. 7 Removal of Cr(VI) and adsorption of Cr with granular sludge in various shaking velocity

至略低于振荡速度为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时. 而由于在振荡速度为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 及 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时颗粒污泥的结构始终保持较为完整, 因此此时对总 Cr 的吸附效果均较为稳定.

2.4 温度的影响

分别以温度 20°C 、 30°C 及 40°C 进行实验, Cr(VI) 初始浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 颗粒污泥投加量 2.00 g . 实验结果见图 8. 体系温度对颗粒污泥去除 Cr(VI) 的效果影响较大, 体系温度分别为 20°C 、 30°C 及 40°C 时颗粒

污泥完全去除溶液中的 Cr(VI) 的时间分别为 10、8 及 6h.

颗粒污泥对总 Cr 的吸附属吸热过程^[14], 因此温度的升高可加快其对总 Cr 吸附达到平衡, 但对平衡吸附量的影响较小. 颗粒污泥对温度变化较为敏感, 当体系的温度达到 40°C 时, 颗粒污泥也出现一定程度的离散, 进而影响其对总 Cr 的平衡吸附量. 达到吸附平衡时的不同温度下的平衡吸附量排序约为: $20^\circ\text{C} \approx 30^\circ\text{C} > 40^\circ\text{C}$.

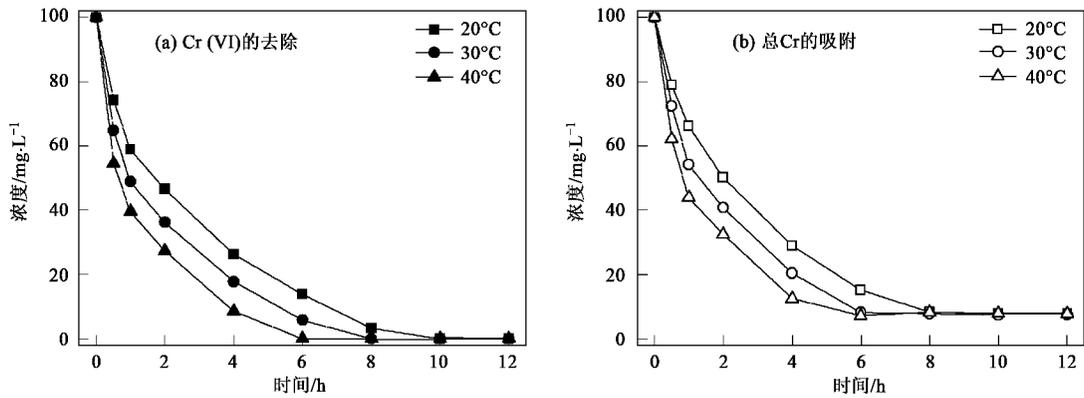


图 8 不同温度时颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除和对总 Cr 的吸附作用

Fig. 8 Removal of Cr(VI) and adsorption of Cr with granular sludge in various temperature

2.5 pH 值的影响

分别调节 pH 值为 1.00、3.00、9.00 及 11.00 进行实验, Cr(VI) 初始浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 颗粒污泥投加量 2.00 g , 并与自然 pH 值时 (pH 值约为 6.0) 进行比较.

当 pH 值为 1.00 或 3.00 时, 溶液为酸性, 投加颗粒污泥后的 1 min 内即有大量的 H_2S 气体释出, 同时溶液变成浑浊且呈淡绿色的乳状液. 颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除效果如图 9 所示. pH 值为 1.00 及

3.00 时对 Cr(VI) 的去除速率要高于自然 pH 值, 但对总 Cr 的吸附能力则较低, 表明此时 Cr(VI) 的还原作用所占的比例较大. 由于 Cr(VI) 在低 pH 值时有强氧化性, 可与颗粒污泥发生氧化还原作用, Cr(VI) 被还原成 Cr(III), 溶液因此呈现 Cr(III) 的浅绿色.

当实验的 pH 值为碱性时, 在颗粒污泥去除 Cr(VI) 实验过程中没有 H_2S 气体放出, 其对 Cr(VI) 的去除效果及对总 Cr 的吸附效果如图 10 所示. 体

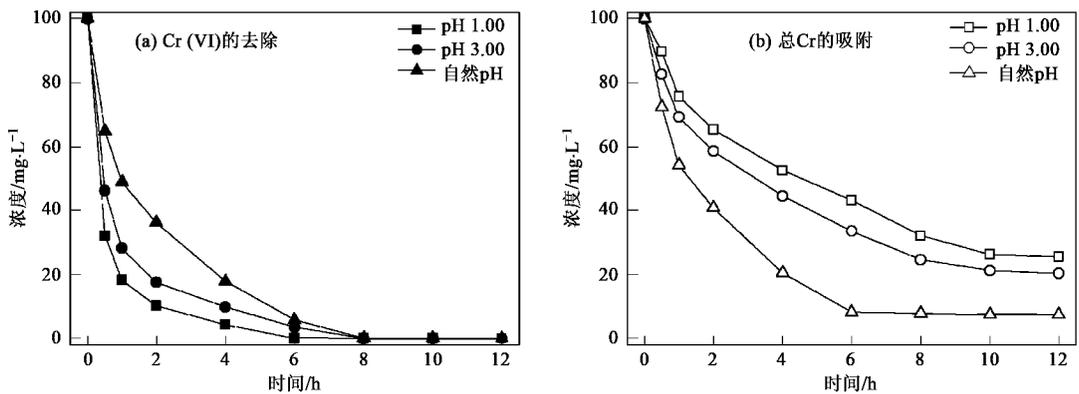


图 9 酸性条件下颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除和对总 Cr 的吸附作用

Fig. 9 Removal of Cr(VI) and adsorption of Cr with granular sludge in acidic pH

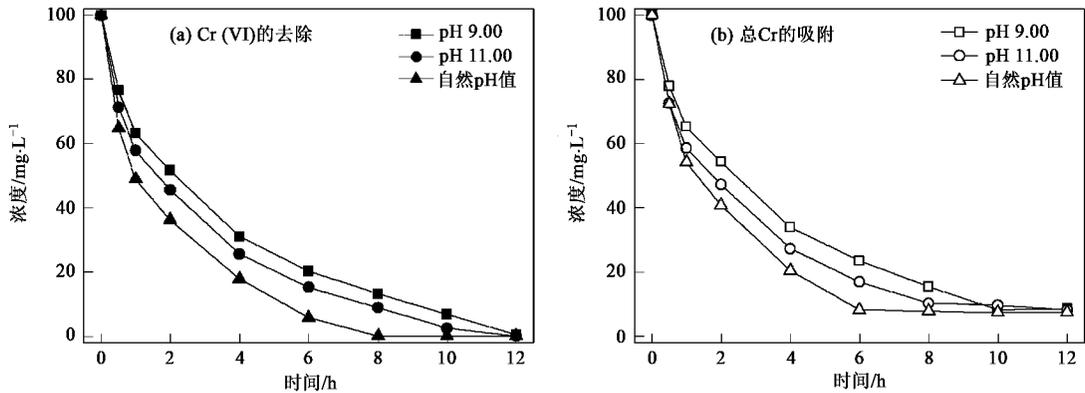


图 10 碱性条件下颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除作用和总 Cr 的吸附作用
Fig. 10 Removal of Cr(VI) and adsorption of Cr with granular sludge in alkaline pH

系的 pH 值为 9.00 及 11.00 时颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除效果及对总 Cr 的吸附效果均略低于自然 pH 值时的情况. 当溶液的 pH 值为碱性时, 溶液中 Cr(III) 的含量较少, 表明溶液为碱性时颗粒污泥对 Cr(VI) 的还原作用弱于自然 pH 值及酸性时. 由于颗粒污泥更能适应偏碱性的环境, 且颗粒污泥所含的硫化物并不会受到碱性 pH 值的影响, 因此溶液为碱性时颗粒污泥对总 Cr 的吸附效果要优于酸性时, 但要比自然 pH 值时要差.

3 吸附平衡实验

分别以 Cr(VI) 初始浓度为 50、100、150、200、300 及 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液进行吸附平衡实验, 颗粒污泥投加量 2.00 g, 吸附时间为 12 h.

Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线是应用最为广泛的 2 种等温吸附数学模型. 其数学表达式分别为方程(1)和方程(2).

$$q_e = q_n K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (1)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2)$$

式中, q_n 为饱和时颗粒污泥对 Cr 的最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为吸附平衡时溶液中 Cr 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附系数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), 用以表示颗粒污泥对 Cr 的结合力的大小, K_F 为 Freundlich 吸附系数, n 为与温度有关的常数.

不同 Cr(VI) 初始浓度的平衡吸附结果如图 11 所示. 分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合, 拟合曲线如图 12 所示. 由图 11 可以看出, 颗粒污泥对总 Cr 的吸附量基本上是随着浓度的增加而增大, 直至达到颗粒污泥的饱和吸附容量为止. 实验测得颗粒污泥对总 Cr 的最大吸附量约为 $6.34 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 以 Langmuir 模型拟合所得方程为: $c_e/q_e =$

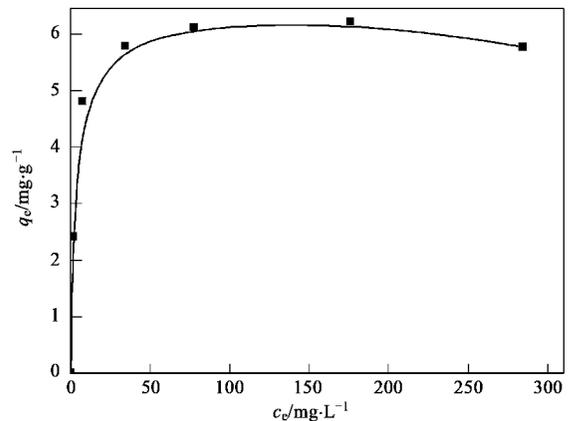


图 11 颗粒污泥吸附 Cr 的平衡吸附结果
Fig. 11 Cr equilibrium adsorption by granule sludge

$0.1697c_e - 0.299$, $R^2 = 0.9976$, $K_L = 0.358$; 而以 Freundlich 模型拟合所得方程为: $\lg q_e = 0.16102 \lg c_e + 0.44832$, $R^2 = 0.6811$. 从拟合方程的相关性来看, 以 Langmuir 模型拟合所得方程具有良好的相关性, 无论是在低浓度还是在高浓度情况下以 Langmuir 模型进行模拟均能符合平衡吸附实验的实测结果.

4 讨论

4.1 颗粒污泥投加量及 Cr(VI) 初始浓度的影响

随着颗粒污泥投加量的增加, 对总 Cr 的表面吸附位点的增多, Cr(VI) 的去除效率及对总 Cr 的吸附速率均有所增加. 但高浓度的吸附剂可能导致微生物的吸附位点未达到饱和, 并且由此引起吸附剂的凝聚而导致吸附有效面积的减少^[15], 因此, 虽然此时溶液中被吸附 Cr(VI) 的量增加, 但单位颗粒污泥吸附 Cr(VI) 的量反而减少. 而随着 Cr(VI) 初始浓度的增加, 单位颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除量及对总

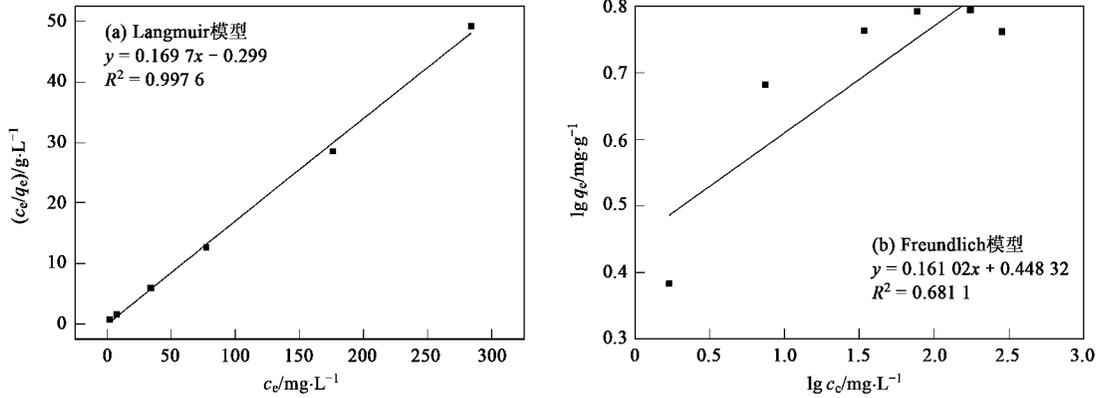


图 12 颗粒污泥吸附 Cr 的吸附等温模型

Fig. 12 Isotherm model of Cr biosorption by granule sludge

Cr 的吸附量均有所增加,但 Cr(VI) 去除效率及总 Cr 的吸附率均会有所降低。

4.2 振荡速度及温度的影响

颗粒污泥的电子显微照片显示其表面存在大量的微细孔隙,可为溶液中的总 Cr 提供截留的场所,但当振荡速度及温度过高时颗粒污泥自身的结构出现离散,微细孔隙同时被破坏,部分被颗粒污泥吸附的 Cr 会重新释放至溶液中,从而颗粒污泥对总 Cr 的吸附率随之降低.这与先前研究烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的去除作用的实验中的结果是相一致的^[4].吸附剂本身结构的完整性可能与物理吸附有一定联系,颗粒污泥结构的完整程度在一定程度上会影响其对总 Cr 的吸附作用。

4.3 pH 值的影响

颗粒污泥受 pH 值的影响较大. pH 值不仅影响颗粒污泥的吸附位点的存在状态,同时还会影响颗粒污泥表面的硫化物含量及 Cr(VI) 的价态.目前较多的报道认为生物去除 Cr(VI) 较佳的条件是酸性环境,此时主要的去除作用为还原作用^[4, 6, 16, 17],在本实验中颗粒污泥对 Cr(VI) 的最佳去除 pH 值为自然 pH 值(约 6.0 左右),这可能是由于颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除主要不是依靠还原作用而是通过吸附作用完成的。

颗粒污泥是硫酸盐还原菌的聚合物,还原硫酸盐的过程中其表面会沉积一层硫化物,而硫化物在 Cr(VI) 的去除过程中有着较为重要的意义,尤其是 S^{2-} 与 Cr 之间的共沉淀作用^[11].当溶液的初始 pH 值过低时,一方面,硫化物可与溶液中的 H^+ 发生反应形成 H_2S 逸出,削弱了 S^{2-} 与 Cr 之间的共沉淀作用^[11];另一方面, Cr(VI) 在低 pH 时具有强氧化性,可与颗粒污泥发生氧化还原反应,这一过程虽有利于 Cr(VI) 的还原,但会较大幅度地消耗颗粒污泥,

且影响颗粒污泥的生命活动,从而会较大幅度降低对总 Cr 的吸附量.当 $\text{pH} > 7.0$ 时, Cr(VI) 的氧化性很弱,被还原的 Cr(VI) 的量很少,导致 Cr(VI) 的总去除率有一定程度的下降.此外,部分 Cr(III) 与 OH 离子还可形成氢氧化物沉淀而影响颗粒污泥对 Cr(III) 的吸附,但由于实际 Cr(III) 的生成量相对较少,因而此方面的作用相对较小。

4.4 吸附平衡

分别用 Langmuir 及 Freundlich 模型研究颗粒污泥吸附溶液中总 Cr 的过程, Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合的 R^2 值分别为 0.9976 和 0.6811,说明颗粒污泥对总 Cr 的吸附平衡以 Langmuir 模型来描述较为准确. q_m 表示的是颗粒污泥对总 Cr 的最大吸附量,是颗粒污泥对总 Cr 的吸附性能的重要指标.颗粒污泥对总 Cr 的最大吸附量达到了 $6.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,显示其对总 Cr 有着良好的吸附性能. $K_L = 0.358$,说明颗粒污泥对总 Cr 的亲性能较佳.由于颗粒污泥为 EGSB 反应器间歇排泥的产物,容易获得.将其用于吸附废水中的总 Cr,可达到良好的处理效果,因此具有广阔的应用前景。

5 结论

(1) 颗粒污泥能有效去除 Cr(VI),自然 pH 值下 (pH 约 6.0), Cr(VI) 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时颗粒污泥对 Cr(VI) 的去除率及对总 Cr 的吸附率均可接近 100%。

(2) 振荡速度及温度可通过影响 Cr(VI) 与颗粒污泥之间的传质过程,从而影响 Cr(VI) 的去除;较高的振荡速度和温度会对颗粒污泥的结构有所破坏,从而降低其对总 Cr 的吸附效果。

(3) Cr(VI) 在较低的 pH 值时氧化性较强,有利于 Cr(VI) 的还原但会较大幅度消耗颗粒污泥,且会

与颗粒污泥中含有的硫化物发生反应形成 H_2S 逸出,并较大程度上降低颗粒污泥对总 Cr 的吸附量。

(4) 颗粒污泥对总 Cr 的最大吸附量约为 $6.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以 Langmuir 模型拟合所得方程为: $c_e/q_e = 0.1697c_e - 0.299$, $R^2 = 0.9976$, $K_L = 0.358$ 。颗粒污泥对溶液中的总 Cr 有着较佳的吸附能力。

参考文献:

- [1] Garbisu C, Alkorta I, Llama M J, *et al.* Aerobic chromate reduction by *Bacillus subtilis* [J]. *Biodegradation*, 1998, **9** (2): 133-141.
- [2] Murti C R K, Viswanathan P. Toxic Metal in the Indian environment [M]. New Delhi: Tata McGraw-Hill, 1991. 7.
- [3] 何宝燕, 尹华, 彭辉, 等. 酵母菌吸附重金属铬的生理代谢机理及细胞形貌分析 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 194-198.
- [4] 罗隽, 胡勇有, 仲海涛. 烟束曲霉菌丝球对 Cr(VI) 的去除——还原与吸附作用 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (10): 1585-1592.
- [5] 彭康, 胡勇有, 王宝娥. 预处理烟束曲霉死菌体与 Cr 的相互作用及机理 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28** (9): 1751-1757.
- [6] Park D, Yun Y S, Park J M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically treated biomass of *Ecklonia* sp. [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**: 1356-1364.
- [7] Park D, Yun Y S, Jo J H, *et al.* Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger* [J]. *Water Research*, 2005, **39**: 533-540.
- [8] Rajender K, Narsi R B, Garima, *et al.* Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **135**: 202-208.
- [9] 瞿建国, 申如香, 徐伯兴, 等. 硫酸盐还原菌还原 Cr(VI) 的研究 [J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2005, **1**: 105-110.
- [10] 吴淑杭, 周德平, 吕卫光, 等. 硫酸盐还原菌修复铬(VI)污染土壤研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(2): 467-471.
- [11] 马小珍, 费保进, 金楠, 等. 脱硫弧菌 SRB7 对重金属铬 Cr(VI) 的还原特性 [J]. *微生物学通报*, 2009, **36**(9): 1324-1328.
- [12] Somasundaram V, Philip L, Bhallamudi S M. Experimental and mathematical modeling studies on Cr(VI) reduction by CRB, SRB and IRB, individually and in combination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**: 606-617.
- [13] Parsons J G, Hejazi M, Tiemann K J, *et al.* An XPS study of the binding of copper (II), zinc (II), chromium (III) and chromium(VI) to hops biomass [J]. *Microchemical Journal*, 2002, **71**: 211-219.
- [14] Arica M Y, Tüzün I, Yalçın E, *et al.* Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**: 2351-2358.
- [15] 王宝娥, 胡勇有, 谢磊, 等. CMC 固定化灭活烟曲霉小球吸附活性艳蓝 KN-R——批式实验与热力学 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(1): 83-88.
- [16] Park D, Yun Y S, Lee D S, *et al.* Column study on Cr(VI)-reduction using the brown seaweed *Ecklonia* biomass [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B137**: 1377-1384.
- [17] Alejandro C A, Francisco J A A, Georgina E R, *et al.* Cr(VI) reduction by an *Aspergillus tubingensis* strain: Role of carboxylic acids and implications for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**: 43-47.