

# 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 负载的浮游球衣菌去除重金属离子的工艺研究

关晓辉<sup>1,2</sup>, 秦玉春<sup>1,2</sup>, 王立文<sup>1</sup>, 尹荣<sup>3</sup>, 鲁敏<sup>1</sup>, 杨迎军<sup>1</sup>

(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004; 3. 北华大学公共基础部, 吉林 132013)

**摘要:** 以纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载浮游球衣菌 (*Sphaerotilus natans*) 制备复合生物吸附剂, 对此吸附剂进行表征并考察了其吸附水中重金属离子的性能. 红外光谱分析表明, 此复合生物吸附剂表面的主要活性基团为酰胺基 ( $-\text{CONH}-$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ ). 吸附性能研究表明, 菌含量和流量是影响复合生物吸附剂吸附重金属离子的主要因素, 在  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度  $c_0 < 20 \text{ mg/L}$ , 菌含量  $1.5 \text{ g/L}$  (菌/  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3:2$ ), 流量  $0.96 \text{ L/h}$  时吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果最好; 用稀盐酸对复合生物吸附剂进行再生, 吸附剂可重复使用 10 次以上, 再生液可重复使用 3 次; 吸附选择性为:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

**关键词:** 浮游球衣菌; 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 复合生物吸附剂; 重金属离子

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0436-05

## Study on the Disposal Process for Removing Heavy Metal Ions from Wastewater by Composite Biosorbent of Nano $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /*Sphaerotilus natans*

GUAN Xiao-hui<sup>1,2</sup>, QIN Yu-chun<sup>1,2</sup>, WANG Li-wen<sup>1</sup>, YIN Rong<sup>3</sup>, LU Min<sup>1</sup>, YANG Ying-jun<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China; 2. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 3. Department of Common Courses, Beihua University, Jilin 132013, China)

**Abstract:** Composite biosorbent nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /*Sphaerotilus natans* was prepared when nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was used as carrier, then the composite biosorbent characterized by infrared instrument and investigated on adsorbing heavy metal ions from wastewater. Infrared spectrum analysis shows that  $-\text{CONH}-$  and  $-\text{OH}$  are principal activated groups of composite biosorbent. The experiment of adsorption shows that biomass concentration and flow velocity are main influencing factors. The composite biosorbent has best effect on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  under the conditions of biomass  $1.5 \text{ g/L}$  (*Sphaerotilus natans*/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3:2$ ), flow velocity  $0.96 \text{ L/h}$  and initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  was less than  $20 \text{ mg/L}$ . Composite biosorbent can be used for more 10 times when biosorbent was regenerated by HCl solution, and HCl solution can be used 3 times repeatedly. The selective sequence was  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

**Key words:** *Sphaerotilus natans*; nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; composite biosorbent; heavy metal ions

重金属污染一直是人们非常关注的问题, 而用生物吸附法处理重金属废水则是近 10 a 来发展起来的新技术. 与非生物法相比, 生物吸附法不仅原料来源丰富、品种多、成本低、设备简单, 而且具有吸附速度快、吸附量大、选择性好等优点, 尤其在处理较低浓度的重金属废水时优势更为明显. 目前用于生物吸附的微生物主要有细菌、真菌和藻类等<sup>[1~3]</sup>. 近年来的一些研究表明, 浮游球衣菌 (*Sphaerotilus natans*) 具有吸附重金属的能力<sup>[4~7]</sup>, 而关于 *Sphaerotilus natans* 吸附重金属的工艺研究, 仅有国外用超滤/微滤 (UF/MF) 膜反应器法<sup>[8~10]</sup> 进行生物吸附的相关报道. 本实验在前期研究工作的基础上<sup>[11~15]</sup>, 对纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /浮游球衣菌复合生物吸附剂吸附重金属离子进行了工艺研究, 并考察了共存离子的竞争吸附.

## 1 材料与方法

### 1.1 复合生物吸附剂的制备

游离细胞的生物吸附具有接触面积大、传质性能好、反应迅速等特点, 但固液分离困难. 本实验以自行合成的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子<sup>[12]</sup> 负载浮游球衣菌: 向一定量的菌悬液中加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 调节 pH 值为 5.0, 磁力搅拌吸附 30 min, 用磁座进行固液分离, 倾去上清液, 得到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载的浮游球衣菌复合生物吸附剂, 通过测定上清液的 COD 值来确定浮游球衣菌与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的最佳比例.

收稿日期: 2006-03-14; 修订日期: 2006-05-29

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (20050505); 吉林市科技发展计划项目 (2005-03)

作者简介: 关晓辉 (1962~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米材料合成和生物水处理技术, E-mail: guanxh@mail.nedu.edu.cn

1.2 实验方法

以纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子负载浮游球衣菌为复合生物吸附剂, 用自行设计、加工的生物反应器(结构如图 1 所示)进行工艺实验研究: 取 1.0 L 已知浓度的含重金属离子的溶液于生物反应器中, 再加入一定量的复合生物吸附剂, 调节 pH 值, 搅拌 30 min<sup>[13]</sup>, 打开进样阀连续运行, 采用倒 U 形管出水以防止吸附剂流失; 每隔一定时间在出水口处取样, 用原子吸收光谱仪(AA-7000A 型)测定吸附后溶液中重金属离子浓度<sup>[13]</sup>, 计算重金属离子的去除率  $Q(\%)$  和浮游球衣菌的单位吸附量  $q(\text{mmol/g})$ <sup>[16]</sup>.

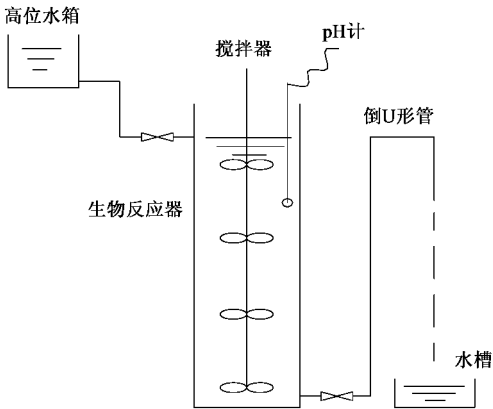


图 1 生物反应器流程  
Fig. 1 Flow diagram of bioreactor

2 结果与讨论

2.1 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对菌体的吸附分离效果

表 1 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  加入量对浮游球衣菌吸附分离的实验结果. 实验表明此复合生物吸附剂在磁场中能快速沉降, 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为载体进行固液分离, 分离效果好. 由表 1 可知, 当浮游球衣菌与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量比为 3:2 时, 上清液 COD 均很低, 溶液清澈.

表 1 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对菌悬液的吸附效果

| Table 1 Adsorption and separation results of nano $\text{Fe}_3\text{O}_4$ on suspended bacteria |                                                            |                                        |                                       |                                                            |                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 菌含量<br>/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$                                                           | $\text{Fe}_3\text{O}_4$<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | COD<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 菌含量<br>/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4$<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | COD<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| 0.15                                                                                            | 500                                                        | 8.64                                   | 0.3                                   | 150                                                        | 13.5                                   |
| 0.15                                                                                            | 300                                                        | 2.59                                   | 0.3                                   | 100                                                        | 23.4                                   |
| 0.15                                                                                            | 100                                                        | 4.32                                   | 0.6                                   | 800                                                        | 10.5                                   |
| 0.15                                                                                            | 50                                                         | 15.6                                   | 0.6                                   | 600                                                        | 9.9                                    |
| 0.15                                                                                            | 30                                                         | 12.1                                   | 0.6                                   | 400                                                        | 6.3                                    |
| 0.3                                                                                             | 600                                                        | 7.18                                   | 0.6                                   | 200                                                        | 20.7                                   |
| 0.3                                                                                             | 400                                                        | 6.8                                    | 0.6                                   | 100                                                        | 21.4                                   |
| 0.3                                                                                             | 200                                                        | 5.4                                    |                                       |                                                            |                                        |

2.2 红外光谱分析

将离心分离后的菌体和复合生物吸附剂用蒸馏水洗涤, 50℃ 恒温干燥; 分别取干燥的菌体和复合生物吸附剂与光谱纯 KBr 一起研磨, 然后取适量粉末压片, 制备样品, 用红外光谱仪(510PFT-IR 型)对样品进行分析测定. 图 2 和图 3 分别为浮游球衣菌和复合生物吸附剂的红外光谱图. 由图 2 可知, 3 420  $\text{cm}^{-1}$  为  $\nu_{\text{NH}}$  和  $\nu_{\text{OH}}$  共同作用形成的宽吸收峰,  $\nu_{\text{CH}}$  (次甲基,  $-\text{CH}_2-$ ) 在 2 929  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收, 酰胺 I 带  $\nu_{\text{C=O}}$  在 1 655  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收, 酰胺 II 带  $\delta_{\text{NH}}$  与  $\nu_{\text{C-N}}$  在 1 540  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收, 酰胺 III 带耦合振动在 1 234  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收,  $\delta_{\text{OH}}$  在 1 384  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收,  $\nu_{\text{C-O}}$  在 1 061  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收,  $\nu_{\text{C-Br}}$  在 559  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收. 浮游球衣菌体表面的主要基团为: 酰胺基 ( $-\text{CONH}-$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ ).

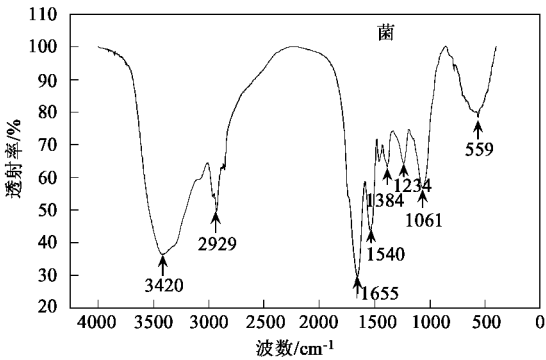


图 2 浮游球衣菌的红外光谱  
Fig. 2 IR spectra of *Sphaerotilus natans*

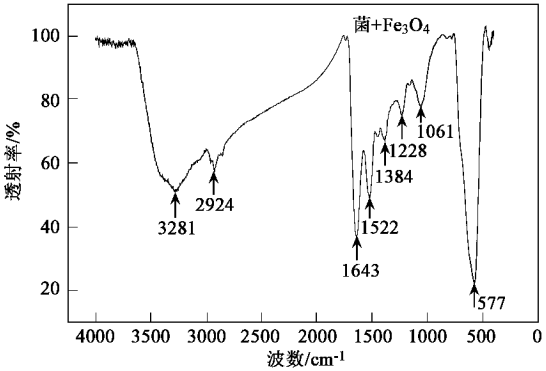


图 3 复合生物吸附剂的红外光谱  
Fig. 3 IR spectra of composite biosorbent

图 3 与图 2 相比, 吸收峰的强度减弱, 并发生红移. 这可能是因为菌体细胞与纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子相互作用的结果, 说明菌体细胞吸附到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子表面

上,形成了复合体.纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子在不同 pH 值水溶液中可带正电、负电或呈电中性.当 pH 值较低时,粒子表面形成  $\text{Fe}-\text{OH}_2^+$ ,带正电,能有效地吸附阴离子;当 pH 值较高时,粒子表面形成  $\text{Fe}-\text{O}^-$  键,带负电,对阳离子的吸附效果较好;pH 值处在中间值时,粒子呈电中性.在中性及偏碱性条件下重金属离子可形成氢氧化物絮凝体附着在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子表面.前期实验结果表明,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对重金属离子具有较好的辅助吸附作用,复合生物吸附剂吸附重金属离子的效果比单独使用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或浮游球衣菌时吸附效果都好<sup>[12]</sup>.

### 2.3 复合生物吸附剂对重金属离子的吸附

#### 2.3.1 菌量的选择

在  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度 10 mg/L,室温, pH 5.5, 流量 0.96 L/h条件下,考察菌含量( $X$ )对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响,结果如图 4 所示.

由图 4 可知,随着菌含量的增加  $\text{Cu}^{2+}$  去除率逐渐增加,菌含量由 1.2 g/L增至 1.5 g/L去除率增加缓慢,菌含量为 1.5 g/L时,前 6.5 h 的  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达到 95%以上,出水  $\text{Cu}^{2+}$  含量达到国家一级排放标准;前 7.5 h 的  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达到 90%以上,出水  $\text{Cu}^{2+}$  含量达到国家二级排放标准<sup>[16]</sup>;菌含量大于 1.5 g/L 时,生物吸附剂易聚集使得部分吸附位点被掩盖,去除率略有下降.

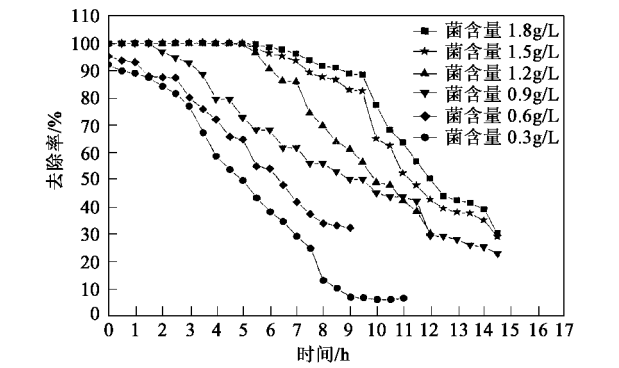


图 4 菌含量对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响

Fig.4 Effect of biomass concentration on adsorption of copper

#### 2.3.2 流量对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

在菌含量 1.5 g/L,  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度 10 mg/L, pH5.5 条件下,考察流量( $F$ )对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的影响,结果如表 2 所示.

由表 2 可知,  $F$  为 1.92 L/h、0.96 L/h、0.48 L/h 时,前 8 次取样  $\text{Cu}^{2+}$  去除率均为 100%;  $F$  为 1.92 L/h,第 14 次取样  $\text{Cu}^{2+}$  去除率降至 80% 以下,此后

去除率迅速下降;  $F$  为 0.96 L/h和 0.48 L/h,第 14 次取样  $\text{Cu}^{2+}$  去除率仍保持在 90% 以上,且去除率下降缓慢.这是因为,反应器运行初期,菌体表面有大量吸附位点,  $\text{Cu}^{2+}$  易吸附到菌体表面上,去除效果好;运行一段时间后,吸附位点减少,去除率开始下降.流量过大,停留时间太短,吸附过程还没有达到平衡就开始出水,导致  $\text{Cu}^{2+}$  去除率迅速下降;流量过小,停留时间太长,可能有部分复合生物吸附剂随出水流失,导致  $\text{Cu}^{2+}$  去除率略有下降.  $F$  为 0.96 L/h,  $\text{Cu}^{2+}$  有较好的去除效果,所以流量应控制在 0.96 L/h.

表 2 流量对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效果的影响

| Table 2 Effect of flow velocity on adsorption of copper |                |                                            |              |                                            |              |
|---------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|--------------|
| $F = 1.92$<br>$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$              | HRT =<br>0.5 h | $F = 0.96$<br>$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ | HRT =<br>1 h | $F = 0.48$<br>$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ | HRT =<br>2 h |
| 运行时间<br>/h                                              | 去除率<br>/%      | 运行时间<br>/h                                 | 去除率<br>/%    | 运行时间<br>/h                                 | 去除率<br>/%    |
| 0.125                                                   | 100            | 0.25                                       | 100          | 0.5                                        | 100          |
| 0.25                                                    | 100            | 0.5                                        | 100          | 1.0                                        | 100          |
| 0.375                                                   | 100            | 0.75                                       | 100          | 1.5                                        | 100          |
| 0.5                                                     | 100            | 1.0                                        | 100          | 2.0                                        | 100          |
| 0.625                                                   | 100            | 1.25                                       | 100          | 2.5                                        | 100          |
| 0.75                                                    | 100            | 1.5                                        | 100          | 3.0                                        | 100          |
| 0.875                                                   | 100            | 1.75                                       | 100          | 3.5                                        | 100          |
| 1.0                                                     | 100            | 2.0                                        | 100          | 4.0                                        | 100          |
| 1.125                                                   | 95.4           | 2.25                                       | 99.7         | 4.5                                        | 99.6         |
| 1.25                                                    | 92.2           | 2.5                                        | 99.7         | 5.0                                        | 99.6         |
| 1.375                                                   | 90.1           | 2.75                                       | 99.6         | 5.5                                        | 99.5         |
| 1.5                                                     | 85.7           | 3.0                                        | 98.9         | 6.0                                        | 98.8         |
| 1.625                                                   | 81.9           | 3.25                                       | 96.8         | 6.5                                        | 98.5         |
| 1.75                                                    | 77.9           | 3.5                                        | 96.6         | 7.0                                        | 94.8         |
| 1.875                                                   | 74.8           | 3.75                                       | 96.1         | 7.5                                        | 91.6         |
| 2.0                                                     | 70.2           | 4.0                                        | 90.1         | 8.0                                        | 79.5         |
| 2.125                                                   | 68.1           | 4.25                                       | 83.7         | 8.5                                        | 71.0         |
| 2.25                                                    | 59.0           | 4.5                                        | 79.9         | 9.0                                        | 69.2         |
| 2.375                                                   | 54.3           | 4.75                                       | 65.8         | 9.5                                        | 56.9         |
| 2.5                                                     | 49.3           | 5.0                                        | 59.4         | 10.0                                       | 52.9         |
| 2.625                                                   | 48.9           | 5.25                                       | 50.5         | 10.5                                       | 51.9         |
| 2.75                                                    | 42.5           | 5.5                                        | 49.5         | 11.0                                       | 30.3         |
| 2.875                                                   | 39.6           | 5.75                                       | 47.0         | 11.5                                       | 29.8         |
| 3.0                                                     | 38.2           | 6.0                                        | 45.9         | 12.0                                       | 29.5         |
| 3.125                                                   | 33.3           | 6.25                                       | 41.2         | 12.5                                       | 27.7         |
| 3.25                                                    | 32.3           | 6.5                                        | 32.7         | 13.0                                       | 27.2         |
| 3.375                                                   | 30.2           | 6.75                                       | 30.3         | 13.5                                       | 26.4         |
| 3.5                                                     | 26.1           | 7.0                                        | 30.2         | 14.0                                       | 25.8         |

#### 2.3.3 吸附剂的可再生性

菌量(干重)为 1.5 g 时,用 2 000 mL 0.05 mol/L 盐酸、1 000 mL 0.10 mol/L 盐酸、500 mL 0.20 mol/L 盐酸对失效的复合生物吸附剂进行再生,再生时间 1 h,再生液重复使用 4 次.用再生后的吸附剂进行  $\text{Cu}^{2+}$  吸附实验,实验条件同 2.3.1,考察再生液浓度对吸附剂再生效果的影响,包括再生后吸附剂

的单位吸附量  $q$  及再生率  $u(\%)$ , 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 盐酸物质的量为  $0.10\text{ mol}$  时, 再生

表 3 不同浓度再生液再生情况

| Table 3 Regenerated result of different concentration of regenerated agent |                                         |                                   |        |                                   |        |                                   |        |                                   |        |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| $c_{\text{HCl}}$<br>/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$                       | 吸附<br>$q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | 1 次再生                             |        | 2 次再生                             |        | 3 次再生                             |        | 4 次再生                             |        |
|                                                                            |                                         | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ |
| 0.05                                                                       | 0.540 6                                 | 0.520 6                           | 96.3   | 0.530 3                           | 98.1   | 0.520 9                           | 96.4   | 0.450 8                           | 83.4   |
| 0.10                                                                       | 0.536 2                                 | 0.520 7                           | 97.1   | 0.529 5                           | 98.8   | 0.508 5                           | 94.8   | 0.451 5                           | 84.2   |
| 0.20                                                                       | 0.531 5                                 | 0.522 1                           | 98.2   | 0.527 5                           | 99.2   | 0.520 2                           | 97.9   | 0.436 8                           | 82.2   |

液浓度对再生效果影响不大, 从操作方便的角度考虑, 选用  $500\text{ mL } 0.20\text{ mol/L}$  盐酸对复合生物吸附剂进行再生. 再生后用于  $\text{Cu}^{2+}$  吸附实验, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 复合生物吸附剂经 3 次再生后, 运行的前  $4\text{ h}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达  $100\%$ , 前  $6.5\text{ h}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达  $80\%$  以上; 第 4 次再生后, 吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  去除效果较差, 更换再生液再生, 吸附剂仍具有较好的吸附性能, 故每再生 3 次后需重新更换再生液, 吸附剂可重复使用 10 次以上. 吸附后出水 COD 小于  $16\text{ mg/L}$ , 说明以纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子为载体, 有机组分流失少, 对出水水质影响甚微.

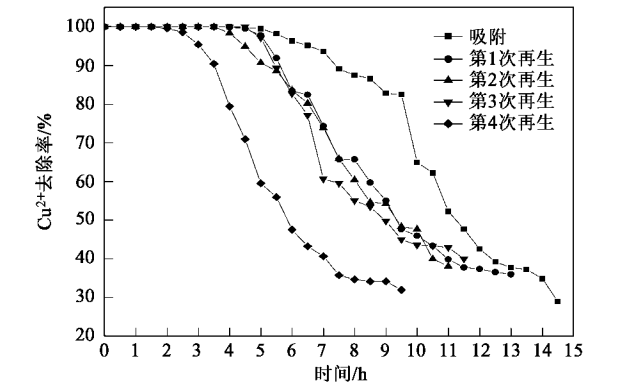


图 5 吸附剂的再生对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效果的影响

Fig.5 Effect of regeneration of biosorbent on adsorption of copper

2.3.4 4 种离子竞争吸附

在菌含量  $1.5\text{ g/L}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度均为  $5.0\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH } 5.5$ , 流量  $0.96\text{ L/h}$  条件下, 进行 4 种离子竞争吸附实验, 吸附剂用  $500\text{ mL } 0.20\text{ mol/L}$  的盐酸再生  $1\text{ h}$ , 再生液重复使用 4 次, 实验结果如图 6 和表 4 所示.

由图 6 和表 4 可看出, 复合生物吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  有很好的吸附效果, 对  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的吸附效果相对较差. 复合生物吸附剂对重金属离子的吸附选择性为:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ , 这与生物吸附剂表面有机基团的性质及重金属离子的电荷、核外电子层结构、离子半径大小等因素有关<sup>[15]</sup>.

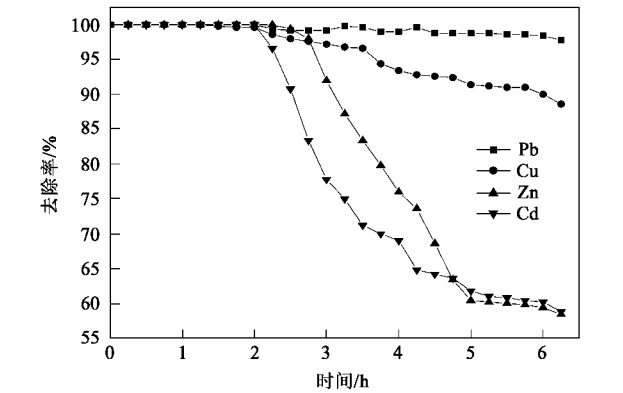


图 6 4 种离子竞争吸附

Fig.6 Competitive adsorption of four kinds of ions

表 4 4 种离子竞争吸附实验结果

| Table 4 Experiment on competitive adsorption of four kinds of ions |                                         |                                   |        |                                   |        |                                   |        |                                   |        |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| 离子<br>种类                                                           | 吸附<br>$q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | 1 次再生                             |        | 2 次再生                             |        | 3 次再生                             |        | 4 次再生                             |        |
|                                                                    |                                         | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ | $q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | $u/\%$ |
| $\text{Pb}^{2+}$                                                   | 0.095 9                                 | 0.095 8                           | 99.9   | 0.095 8                           | 99.9   | 0.094 8                           | 98.9   | 0.092 1                           | 96.0   |
| $\text{Cu}^{2+}$                                                   | 0.301 7                                 | 0.286 0                           | 94.8   | 0.282 9                           | 93.8   | 0.275 9                           | 91.4   | 0.244 8                           | 81.1   |
| $\text{Zn}^{2+}$                                                   | 0.256 4                                 | 0.253 2                           | 98.8   | 0.253 7                           | 98.9   | 0.243 3                           | 94.9   | 0.222 0                           | 86.6   |
| $\text{Cd}^{2+}$                                                   | 0.143 0                                 | 0.137 0                           | 95.8   | 0.137 1                           | 95.9   | 0.137 3                           | 96.0   | 0.098 9                           | 69.2   |

3 结论

(1) 当菌体与纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量比为  $3:2$  时, 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载的浮游球衣菌在磁场中能快速沉降,

固液分离效果好. 红外光谱分析表明, 浮游球衣菌菌体表面的主要基团为酰胺基 ( $-\text{CONH}-$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ ), 菌体细胞能吸附到纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子表面上并形成复合体.

(2)以纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负载的浮游球衣菌为复合生物吸附剂,在 pH 5.5、金属离子初始浓度小于 20 mg/L 时,吸附的最佳工艺参数是菌含量 1.5 g/L,流量 0.96 L/h(HRT = 1 h).复合生物吸附剂对重金属离子的吸附选择性为:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

(3)用稀盐酸对复合生物吸附剂进行多次再生,吸附剂可以重复使用 10 次以上,再生液可重复使用 3 次,再生效果良好;经复合生物吸附剂吸附后的出水 COD 小于 16 mg/L.

#### 参考文献:

- [1] Benguella B, Benguella H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin[J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, **201**: 143 ~ 150.
- [2] Groudey S N, Bratcova S G, Komnitsask K. Treatment of waters polluted with radioactive elements and heavy metal by means of a laboratory passive system[J]. Materials Engineering, 1999, **12**(3): 261 ~ 270.
- [3] Taniguchi J. Zinc biosorption by a zinc-resistant bacterium, *Brevibacterium* sp. Strain JIZM I [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2000, **54**: 581 ~ 588.
- [4] Solisio C, Lodi A, Converti A, et al. The effect of acid pretreatment on the biosorption of chromium(Ⅲ) by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater[J]. Wat. Res., 2000, **34**(12): 3171 ~ 3178.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Esposito A, Pagnanelli F, Lodi A, et al. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations[J]. Hydrometallurgy, 2001, **60**: 129 ~ 141.
- [8] Pagnanelli F, Beolchini F, Biase A D, et al. Biosorption of binary heavy metal systems onto *Sphaerotilus natans* cells confined in an UF/MF membrane reactor: dynamic simulations by different Langmuir-type competitive models[J]. Wat. Res., 2004, **38**: 1055 ~ 1061.
- [9] Beolchini F, Pagnanelli F, Toro L, et al. Continuous biosorption of copper and lead in single and binary systems using *Sphaerotilus natans* cells confined by a membrane: experimental validation of dynamic models[J]. Hydrometallurgy, 2005, **76**: 73 ~ 85.
- [10] Veglio' F, Biase A D, Beolchini F, et al. Heavy metal biosorption in binary systems: simulation in single- and two-stage UF/MF membrane reactors[J]. Hydrometallurgy, 2002, **60**: 107 ~ 115.
- [11] 秦玉春,关晓辉,魏德州,等.浮游球衣菌的分离及其对铅离子的吸附性能[J].东北大学学报,2005, **26**(7): 687 ~ 690.
- [12] 关晓辉,赵洁,秦玉春.纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备及其辅助吸附重金属离子的特性[J].环境化学,2005, **24**(4): 409 ~ 412.
- [13] 关晓辉,秦玉春,赵洁.浮游球衣菌去除废水中  $\text{Pb}^{2+}$  的研究[J].环境科学,2005, **26**(6): 94 ~ 96.
- [14] Qin Yuchun, Guan Xiaohui, Wang Liwen, et al. Preliminary Research on  $\text{Cd}^{2+}$  Removal from Wastewater by *Sphaerotilus natans* [J]. Chem. Res. Chinese U., 2005, **21**(6): 654 ~ 657.
- [15] 秦玉春,关晓辉,王立文,等.浮游球衣菌对重金属  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能研究[J].环境污染与防治,2005, **27**(9): 648 ~ 651.
- [16] 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.