

纳米 Fe_3O_4 负载的浮游球衣菌去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的研究

关晓辉¹, 秦玉春¹, 秦玉华¹, 尹荣², 孙墨杰¹

(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012; 2. 北华大学公共基础部, 吉林 132013)

摘要:以纳米 Fe_3O_4 负载浮游球衣菌(*Sphaerotilus natans*)为复合生物吸附剂,考察了其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能,并对生物吸附机理进行了初步研究.结果表明,pH 值是影响复合生物吸附剂吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的主要因素,吸附的最佳 pH 为 2~3;用此复合生物吸附剂对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 进行吸附,其单位吸附量为 0.0217 mmol/g.用 HCl 对其进行再生,再生率在 90% 以上;— CONH_2 和 — NH — 是菌体吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的主要活性基团,静电吸引是复合生物吸附剂吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的主要机理之一.

关键词:浮游球衣菌;纳米 Fe_3O_4 粒子;复合生物吸附剂; $\text{Cr}(\text{VI})$;废水处理

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)09-2096-05

Removing $\text{Cr}(\text{VI})$ by Composite Biosorbent of Nano $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Sphaerotilus natans}$

GUAN Xiao-hui¹, QIN Yu-chun¹, QIN Yu-hua¹, YIN Rong², SUN Mo-jie¹

(1. School of Chemistry Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China; 2. Department of Common Courses, Beihua University, Jilin 132013, China)

Abstract: The process of biosorption and the adsorbing mechanisms of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Sphaerotilus natans}$ to $\text{Cr}(\text{VI})$ were studied. The experiment results showed that pH value was main influencing factors on adsorption to $\text{Cr}(\text{VI})$. In the range of pH 2 to 3, the adsorbance of the composite biosorbent to $\text{Cr}(\text{VI})$ is 0.0217 mmol/g. The regeneration efficiency is 90% when the composite biosorbent was regenerated by HCl solution. — CONH_2 — and — NH — were principal activated groups of composite biosorbent. $\text{Cr}(\text{VI})$ can primarily combine with the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Sphaerotilus natans}$ by electrostatic attraction.

Key words: *Sphaerotilus natans*; nano Fe_3O_4 particles; composite biosorbent; chromium(VI); wastewater treatment

近年来,利用微生物的吸附作用来处理含重金属离子废水已成为国内外一个重要的研究领域.研究表明多种微生物具有从外界环境富集重金属离子的能力^[1,2].微生物对金属离子的吸附具有速度快、选择性强、吸附容量大、成本低廉等优点.目前,常用的生物吸附剂有细菌、真菌、藻类等^[3~7].浮游球衣菌是由单细胞连成的呈丝状结构的一类细菌,对营养条件的要求不高,对工业废水有较强耐受和转化能力.一些研究人员对浮游球衣菌生物吸附重金属进行了大量深入细致的工作,这些研究主要集中在最佳吸附条件、动力学模型等方面^[8~11].本实验选取纳米 Fe_3O_4 负载浮游球衣菌作为生物吸附剂,在确定 $\text{Cr}(\text{VI})$ 最佳吸附条件的基础上,对其生物吸附的机理及工艺进行初步探讨,确定可行的含微量重金属离子废水的处理工艺.

1 材料与方法

1.1 生物吸附剂的菌种来源与制备

从吉林某污水厂生活污水中分离纯化出目的菌株,经鉴定确定该菌株为第 14 群鞘细菌球衣菌属浮游球衣菌^[12],并以制备的纳米 Fe_3O_4 粒子为载体制

备纳米 Fe_3O_4 负载浮游球衣菌的复合生物吸附剂^[13],其中浮游球衣菌与 Fe_3O_4 的质量比为 3:2.

1.2 实验方法

配制初始浓度为 c_0 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液,以纳米 Fe_3O_4 粒子负载浮游球衣菌为复合生物吸附剂,用自行设计、加工的生物反应器进行工艺实验研究^[13].用 AA-7000A 型原子吸收光谱仪(北京三雄科技公司)测定吸附后溶液中金属离子浓度 c_m ^[14],计算重金属离子的去除率 $Q(\%)$ 和浮游球衣菌的单位吸附量 $q(\text{mmol/g})$ ^[15].

2 结果与讨论

2.1 浮游球衣菌表面 ζ 电位

用 ECP3000 型微电泳仪,在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 NaCl 溶液中,测定菌体细胞在不同 pH 值下的电泳速度,计算菌体细胞的 ζ 电位^[16].浮游球衣菌表面 ζ 电位随 pH 变化曲线如图 1 所示.从图 1 中可以看

收稿日期:2006-10-08;修订日期:2006-12-13

基金项目:吉林省科技发展计划资助项目(20050505);吉林市科技发展计划资助项目(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

出,浮游球衣菌细胞的等电点 $pI = 3.78$. $pH < 3.78$ 时,浮游球衣菌细胞表面带正电荷, $pH > 3.78$ 时,浮游球衣菌细胞表面带负电荷.

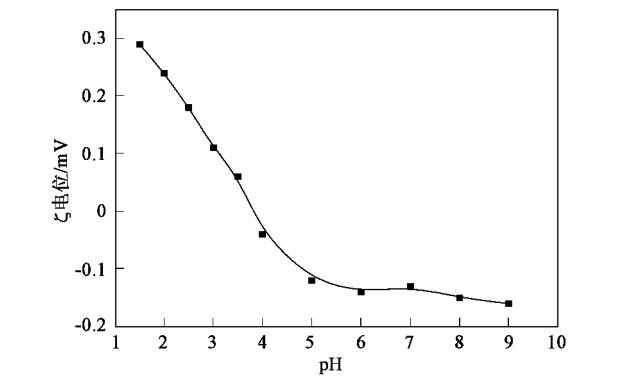


图 1 不同 pH 值下浮游球衣菌的表面 ζ 电位
Fig.1 ζ potential of *Sphaerotilus natans* at different pH value

2.2 pH 对浮游球衣菌吸附 Cr(VI) 的影响

在菌含量 0.6 g/L 、 Cr(VI) 初始浓度 10 mg/L 条件下考察 pH 对 Cr(VI) 去除的影响,结果如图 2 所示.由图 2 可知,在 $pH = 2$ 时浮游球衣菌对 Cr(VI) 的吸附效果最好, pH 再增大,吸附效果变差.这是因为浮游球衣菌细胞的等电点 $pI = 3.78$, $pH < 3.78$ 时,浮游球衣菌细胞带正电荷,对阴离子的吸附效果较好; $pH > 3.78$ 时,浮游球衣菌细胞带负电荷,对阴离子的吸附效果相对较差;当体系 pH 小于 2 时, Cr(VI) 阴离子的分布系数降低,从而导致浮游球衣菌对 Cr(VI) 的吸附性能有所减弱.pH 对浮游球衣菌吸附 Cr(VI) 的变化规律,说明静电吸引是菌体吸附 Cr(VI) 的主要机理之一.

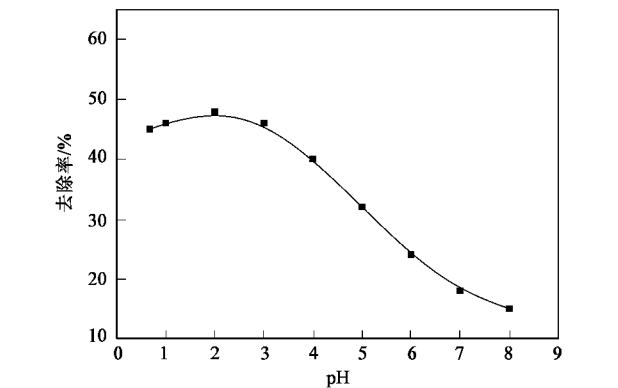


图 2 pH 对 Cr(VI) 吸附效果的影响
Fig.2 Influence of pH on adsorption

在 Cr(VI) 初始浓度 $10 \sim 80\text{ mg/L}$ 、菌含量 0.6 g/L 、 pH 为 $1 \sim 4$ 条件下进行吸附实验,结果如表 1 所

示.由表 1 可知,在 pH 为 $2 \sim 4$ 时, Cr(VI) 的去除率和菌体的单位吸附量均随 pH 的升高而降低,吸附的最佳 pH 为 $2 \sim 3$.

表 1 不同 pH 下 Cr(VI) 的吸附实验结果
Table 1 Experiment results obtained for Cr(VI) biosorption experiments with pH

pH	c_0 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	c_m / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Q / $\%$	q / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
1	10	6.11	38.90	0.124 6
	20	14.1	29.50	0.189 1
	40	29.3	26.75	0.3429
	60	45.2	24.66	0.474 3
	80	64.1	19.87	0.509 6
2	10	5.3	47.00	0.150 6
	20	12.9	35.50	0.227 5
	40	27.1	32.25	0.413 4
	60	42.2	29.66	0.570 5
	80	60.2	24.75	0.634 6
3	10	5.81	41.90	0.134 2
	20	13.2	34.00	0.217 9
	40	28.9	27.75	0.355 7
	60	44.1	26.50	0.509 6
	80	62.6	21.75	0.557 6
4	10	7.21	27.90	0.089 4
	20	16.1	19.50	0.125 0
	40	33.2	17.00	0.217 9
	60	51.2	14.66	0.282 0
	80	72.1	9.87	0.253 2

2.3 复合生物吸附剂对 Cr(VI) 的吸附

前期研究结果表明^[17], pH 为 $1 \sim 4$ 时纳米 Fe_3O_4 负载的浮游球衣菌吸附 Cr(VI) 的效果比单独使用 Fe_3O_4 或浮游球衣菌都更佳,纳米 Fe_3O_4 对 Cr(VI) 具有较好的辅助吸附作用.本实验在最佳工艺参数和最佳再生参数[菌含量 1.5 g/L 、 Cr(VI) 初始浓度为 2 mg/L 、 $pH = 2$ 、流量为 0.96 L/h]的条件下^[13],进行 12 次 Cr(VI) 的生物吸附及再生实验.吸附完成后,复合生物吸附剂用 500 mL 、 1.0 mol/L 的 HCl 溶液再生 1 h ,再生剂重复使用 4 次后,更换新的再生剂.用再生后的复合生物吸附剂再进行 Cr(VI) 的吸附实验,考察其再生率 $u(\%)$,具体实验结果如图 3 ~ 5 和表 2 所示.

由图 3 ~ 5 和表 2 可知,复合生物吸附剂对 Cr(VI) 具有较好的吸附效果,其单位吸附量的平均

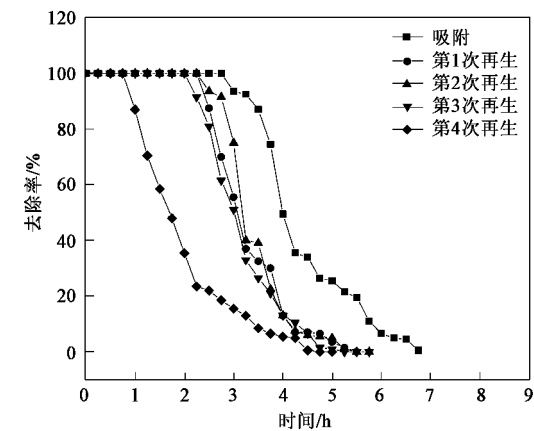


图3 Cr(VI)的生物吸附工艺实验(第1~4次再生)
Fig.3 Process experiment of Cr(VI) adsorption

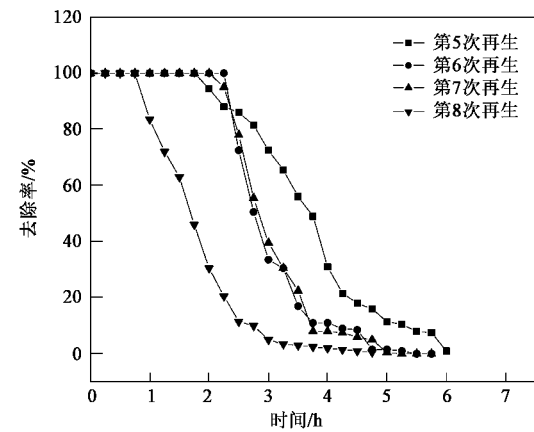


图4 Cr(VI)的生物吸附实验(第5~8次再生)
Fig.4 Process experiment of Cr(VI) adsorption

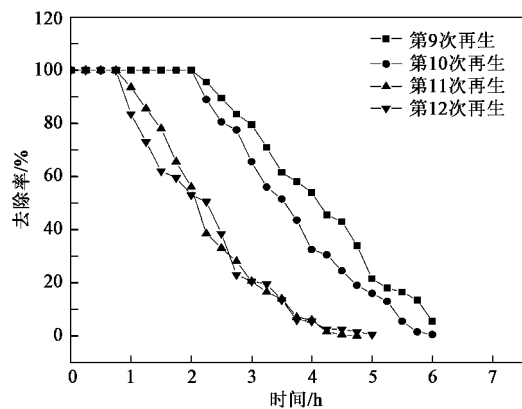


图5 Cr(VI)的生物吸附实验(第9~12次再生)
Fig.5 Process experiment of Cr(VI) adsorption

值为 0.0217 mmol/g .第1~3次吸附实验,前 2.75 h , Cr(VI) 的去除率保持在 100% ;前 3.5 h , Cr(VI) 去除率在 75% 以上,出水 Cr(VI) 含量达到国家一类污染物排放标准.用 HCl 对复合生物吸附剂进行再生,除4、8、11、12次再生外,其它8次再生的再生率都在 80% 以上,再生率的平均值在 90% 以上.此复合生物吸附剂可重复使用10次以上,再生液可以重复使用3次.

2.4 红外光谱分析

分别用510PFT-IR型红外光谱仪对浮游球衣菌、复合生物吸附剂和吸附了 Cr(VI) 的复合生物吸附剂进行分析,结果如图6~8所示.

由图6可知,浮游球衣菌细胞表面成分中含有一 CONH_2 、 —OH 、 —SH 、 —NH_2 、 P=S 、 C=O 等基团.

表2 吸附Cr(VI)时复合生物吸附剂的再生
Table 2 Regenerated result of composite biosorbent

参数	再生次数											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$q/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.021 8	0.021 6	0.020 0	0.014 4	0.022 5	0.019 4	0.019 3	0.014 0	0.025 0	0.022 3	0.017 6	0.016 1
$u/\%$	92.4	91.5	84.7	61.0	95.3	82.2	81.8	59.3	100	94.5	74.6	68.2

图7和图6相比,吸收峰的强度减弱并发生红移,这可能是菌体细胞与纳米 Fe_3O_4 粒子表面发生吸附作用的结果.图8和图7相比, ν_{NH} 和 $\nu_{\text{OH}}\cdot\delta_{\text{NH}}$ 与 $\nu_{\text{C—N}}$ 的吸收峰位置和强度发生了变化,表明在生物吸附过程中 Cr(VI) 与 —CONH_2 和 —NH— 发生了作用.

2.5 扫描电镜分析

用S-520型扫描电镜对浮游球衣菌、复合生物吸附剂及已吸附 Cr(VI) 的复合生物吸附剂样品固

定、脱水、喷金后进行分析,结果如图9~11所示.从图9~11可以看出,浮游球衣菌以单个细胞的形式存在,是游离的、未变形的、完整的细胞体;复合生物吸附剂的颗粒则以堆积状态存在(成群簇状态).复合生物吸附剂吸附 Cr(VI) 后,在其颗粒周围有大量的片状物质存在,说明 Cr(VI) 在复合生物吸附剂表面形成了金属沉积物.由于其吸附重金属离子 Cr(VI) 后,菌体间结合力减弱,故比吸附前显得分散.

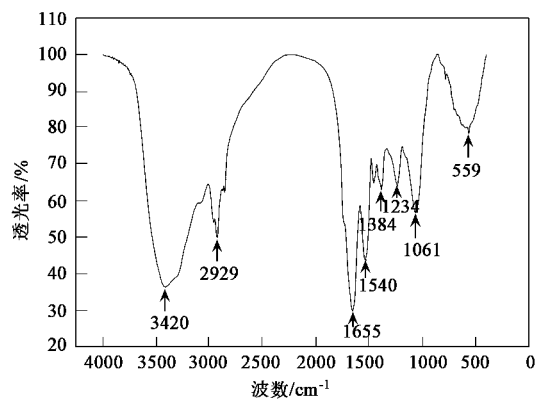


图 6 浮游球衣菌的红外光谱
Fig.6 IR spectra of *Sphaerotilus natans*

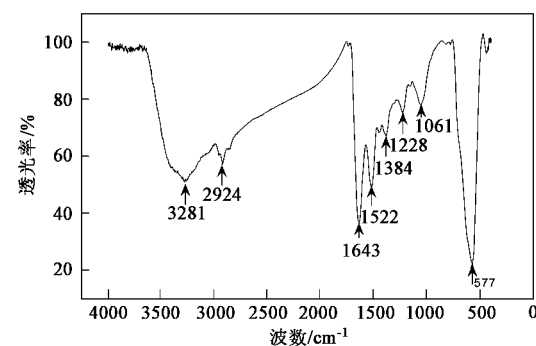


图 7 复合生物吸附剂的红外光谱
Fig.7 IR spectra of composite biosorbent

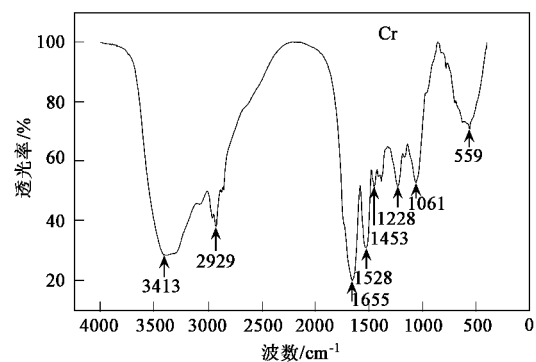


图 8 吸附 Cr(VI) 的复合生物吸附剂的红外光谱
Fig.8 IR spectra of composite biosorbent with Cr(VI)

3 结论

(1)浮游球衣菌对低浓度的 Cr(VI) 有很好的吸附效果, pH 是影响浮游球衣菌吸附 Cr(VI) 的主要因素, 吸附的最佳 pH 为 2 ~ 3; 用复合生物吸附剂对 Cr(VI) 进行吸附工艺研究, 其单位吸附量的平均值为 0.021 7 mmol/g; 用 HCl 对复合生物吸附剂进行再



图 9 浮游球衣菌的 SEM 图
Fig.9 SEM images of *Sphaerotilus natans*

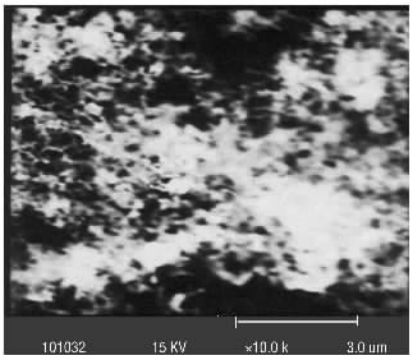


图 10 复合生物吸附剂的 SEM 图
Fig.10 SEM images of composite biosorbent

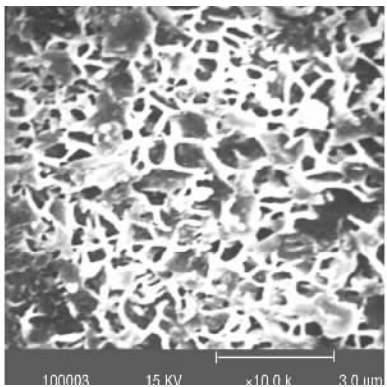


图 11 复合生物吸附剂吸附 Cr(VI) SEM 图
Fig.11 SEM images of composite biosorbent with Cr(VI)

生, 再生率的平均值为 90.3%; 再生液可以重复使用 3 次, 吸附剂可以重复使用 10 次, 此方法具有较好的工业应用前景。
(2)浮游球衣菌以单个细胞的形式存在, 是游离的、未变形的、完整的细胞体, 复合生物吸附剂的颗粒则以堆积状态存在 (成群簇状态); $-\text{CONH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 是菌体吸附 Cr(VI) 的主要活性基团, 静电吸引是复合生物吸附剂吸附 Cr(VI) 的主要机理之一。

参考文献:

- [1] 李霞, 李凤亭, 张冰如. 生物吸附法去除水中重金属离子[J]. 工业水处理, 2004, **24**(3): 1 ~ 5.
- [2] 张建梅. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 西安联合大学学报, 2003, **6**(2): 55 ~ 59.
- [3] Yin Y Y, Fu J K, Chen P, *et al.* Study on biosorption of Au^{3+} by *Bacillus megaterium*[J]. Acta Microbiol Sin, 2000, **40**(4): 425 ~ 429.
- [4] Yin P H, Yu Q M, Jin B, *et al.* Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater[J]. Wat Res, 1999, **33**(8): 1960 ~ 1963.
- [5] Texier A C, Andres Y, Leclourec P. Selecting biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(3): 489 ~ 495.
- [6] Bayhan Y H, Keskilner B, Cakici A, *et al.* Removal of divalent heavy metal mixtures from water by *Saccharomyces cerevisiae* using crossflow microfiltration [J]. Water Research, 2001, **35**: 2191 ~ 2200.
- [7] Bayramo L G, Bektas S, Arica M Y. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **101**(3): 285 ~ 300.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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 ~ 41.
- [12] 秦玉春, 关晓辉, 魏德洲, 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
- [13] 关晓辉, 秦玉春, 王立文, 等. 纳米 Fe_3O_4 负载的浮游球衣菌去除重金属离子的工艺研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(3): 143 ~ 147.
- [14] 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.
- [15] 关晓辉, 秦玉春, 赵洁. 浮游球衣菌去除废水中 Pb^{2+} 的初步研究[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 94 ~ 96.
- [16] 罗澄源. 物理化学实验[M], 北京: 高等教育出版社, 1997. 185 ~ 191.
- [17] 关晓辉, 赵洁, 秦玉春. 纳米 Fe_3O_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**(7): 409 ~ 412.