

特定污泥对铬(VI)的吸附容量研究

许燕滨,冯爱坤,孙水裕

(广东工业大学环境科学与工程学院,广东 广州 510090)

摘要 接种了高效菌种 A、B 的驯化污泥在前期的生物滤床系统中体现了良好的铬(VI)去除效率,为了解决系统放大后污泥再生与使用周期等问题,对污泥的铬(VI)吸附容量进行了测定,测定项目包括一次连续吸附总量、营养添加前后吸附容量的变化等。以铬(VI)质量浓度为 100 mg/L 的废水进行实验,得到该污泥吸附最佳时间为 40 min,此时污泥对铬的吸附能力为污泥自身干重的 14.94%。一次连续吸附总量为 27~28 mg/g 干污泥。营养液的加入使得污泥吸附能力提高了 29.68%。

关键词 铬(VI) 生物吸附 吸附容量 污泥

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2005)02-0027-04

Study on Cr(VI) adsorption capacity of specific sludge

XU Yan-bin, FENG Ai-kun, SUN Shui-yu

(Environmental Science and Engineering Institute, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract To solve the problems of sludge reproduction and useful period in a scale-up system, the Cr(VI) adsorption capacity of the acclimated sludge inoculated with efficient fungi A and B, which has shown good Cr(VI) removal rate in biofilter system, is tested. Parameters are measured, including the one-time continuous adsorption capacity, the variation of Cr(VI) adsorption capacity in the presence or absence of nutrients, etc.. The experiment on wastewater containing Cr(VI) with a concentration of 100mg/L indicates that the optimal adsorption time is about 40min, and the corresponding Cr⁶⁺ adsorption capacity is 14.94% of the sludge dry-weight. The one-time continuous adsorption capacity can reach 27~28 mg/(g dry sludge). In the presence of nutrients, the capacity gets an increase of 29.68%. The results can give some useful references to system scale-up.

Key words chromium(VI); biosorption; adsorption capacity; sludge

铬(VI)是重要的无机化工产品,高价铬化合物被广泛用于工业生产中,从电镀、皮革、木材防腐、染料、橡胶、陶瓷等厂所排出的废水中含有大量的铬(VI),严重污染环境,危害生态系统。铬是一种致癌剂和诱变剂,一般有机体能耐铬质量浓度为 10~20 mg/L^[1],水溶性离子状态的铬(VI)易被肠道吸收,引起消化道及皮肤溃疡,甚至造成畸形,导致癌症等多种病变^[2]。

微生物累积重金属是一种广泛受到人们关注的现象,也是目前的研究热点之一。生物对重金属的吸附作用取决于两个方面:一是生物吸附剂本身的

特性;另一方面取决于金属自身对生物体的亲合性。生物吸附包括络合、配位、离子交换、一般吸附剂以及无机物沉淀过程等物理-化学过程。目前,对此现象的研究涉及废水净化、稀有或贵重金属回收以及核工业等产生的污染物解毒等领域。用来解释重金属生物累积现象的机理有多种,如:代谢驱动、被动机理等。国内最早见诸报道的将微生物成功应用于含重金属废水实际处理的单位是中国科学院成都生物研究所。与传统的化学法相比,该法降低了处理成本,但在实际应用中仍然暴露出处理效率不稳定、菌种扩培耗时等缺点。为了进一步提高生物法在重

金属废水领域的应用范围,前期研究筛选得到 2 株高效铬(VI)吸附菌 A、B,并将其扩培、接种于小型厌氧生物系统(有效容积 7 L)中,当进水含铬(VI)质量浓度为 95.47 mg/L 时,在保证外排废水中铬(VI)残留浓度低于国家一级排放标准的前提下,系统的处理时间为 7.5 h。系统正常运行约 4 个月后,出现了连续运行处理效率下降的情况,这与系统中铬的累积所产生的毒性有关。

本试验针对上述问题,对污泥的吸附容量进行测定,比较在不同运行方式及营养添加情况下对系统运行状况的影响。

1 实验材料与分析方法

1.1 实验材料

①污泥来源。广州某啤酒厂二沉池污泥,接种本研究室保藏优势菌种 A、B,经扩培、驯化得到。②污水。本实验的含铬(VI)废水为自行以重铬酸钾配制。③营养液: NH_4Cl 为 0.2 g/L; KH_2PO_4 为 0.1 g/L; NaHCO_3 为 0.4 g/L; MgSO_4 为 0.1 g/L。微量金属补充液 6 mL 葡萄糖 0.4 g/L。④仪器。本实验主要仪器: 721 分光光度计、搅拌器、离心分离器、显微镜、分析天平、烘箱、细菌培养箱、灭菌器和有关细菌操作用到的仪器等。

1.2 分析方法

六价铬的测定方法: 二苯碳酰二肼分光光度法。
总铬的测定方法: 二苯碳酰二肼分光光度法。

2 实验方法

2.1 最佳吸附时间

取 350 mL 待测污泥水溶液($SV_{30} = 15\%$),充分混均后分别量取 50 mL 放于 7 个烧杯中,静止 30 min 后,倾去上清液。每个烧杯中分别加入 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的含铬(VI)废水。在相同转速下,慢速搅拌进行吸附,时间分为 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min。吸附完后取出静置,收集上清液在离心机 3 000 r/min 下进行离心分离 10 min,最后求得上清液中剩余六价铬浓度。

六价铬的去除率计算公式:
$$\eta = [(C_1 - C_2)/C_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 为原水六价铬的质量浓度, mg/L; C_2 为吸附上清液中六价铬的质量浓度, mg/L。

2.2 污泥组成分析

对实验污泥干重进行测定。忽略上述实验过程中污泥的新生与减少,对最佳吸附时间下,实验污泥吸附前后挥发性有机物、非挥发性部分分别进行测定,比较其变化。

2.3 吸附容量

2.3.1 一次连续铬(VI)吸附量

取 50 mL 待测污泥水溶液($SV_{30} = 15\%$)于烧杯中,根据上述试验得出的最佳吸附时间,按照同样测定方法,连续向烧杯中加入 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的铬(VI)废水,在慢速搅拌下吸附 40 min,然后静置澄清,再把上清液倒出,如果上清液没有明显变黄色就表明该优势菌种仍然有吸附能力,继续往污泥中加入等量同浓度含铬废水,直到上清液呈现明显黄色,此时认为吸附饱和,分别测定每次上清液中铬(VI)的量以及上清液混合后的总量。

通过公式(2)计算污泥一次连续铬(VI)吸附量:

$$Q_{Cr} = \sum q_i/m = \sum (C_{i1} - C_{i2}) \times V_i/m \quad (2)$$

式中: Q_{Cr} 为单位污泥一次连续铬(VI)吸附量, mg/g; V_i 为上清液体积, L; q_i 为第 i 次铬(VI)吸附的污泥吸附容量, mg; m 为污泥干重, g; C_{i1} 为铬的原始质量浓度, mg/L; C_{i2} 为铬的最终质量浓度, mg/L。

2.3.2 营养的添加对铬(VI)吸附总量的影响

向两个等量新鲜污泥样品 A 和 B 中加入质量浓度为 100 mg/L 的含铬(VI)废水,如上节所述方法进行连续吸附,得到一次连续铬(VI)吸附量,样品 A 没有另外加入营养液,静置至次日,再进行一次连续铬(VI)吸附试验,直到污泥基本上没有吸附能力为止。样品 B 在每天吸附完后,就加入营养液静置,次日测其 1 次连续铬(VI)吸附容量,直到污泥基本上没有吸附能力为止。分别计算样品 A、B 的每日 1 次连续吸附量和吸附总量。

2.4 吸附价态分析

以 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液作为解吸剂,以体积比为 1:1 的剂量,对已经吸附重金属的污泥进行解吸实验,解吸时间 15 min,收集上清液,继续加入 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液解吸,如此重复,共 3 次。最后用同样体积的蒸馏水反复冲洗污泥 3 次,离心分离,测定收集的上清液中六价铬和总铬的浓度,得到解吸后的液相中六价铬和总铬的量。

则铬(VI)和总铬的解吸率均用下式得出:
$$\eta = [(Q_2 - Q_1)/Q_2] \times 100\% \quad (3)$$

式中: Q_1 为解吸前液相中铬(VI)或总铬的量, mg; Q_2 为解吸后液相中铬(VI)或总铬的浓度, mg。

根据解吸前后金属铬不同价态的量的变化,推测吸附的可能机理。

3 实验结果与讨论

3.1 最佳吸附时间

由图 1 知,该污泥对铬(VI)质量浓度为 100 mg/L

废水的吸附时间在 15 ~ 45 min 时,铬(VI)的去除率在 98% 以上;吸附时间为 40 min 左右时,铬的去除率可以达到 99% 以上,且吸附后污泥表现出良好的沉降性能。但如果搅拌时间过长,已经被吸附的铬又会被解吸,而脱离污泥表面返回废水中去,其去除率反而大大降低。后续实验将采用 40 min 的吸附时间。

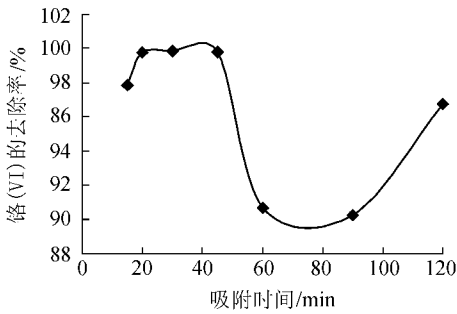


图1 吸附时间与铬(VI)去除率的关系

3.2 污泥干重与组成

经过测定,本实验采用的污泥量为 0.52 g(干重)。其中新鲜污泥中的挥发性成分占污泥干重的 60.59%,非挥发性成分占污泥干重的 39.41%。而吸附后的污泥中挥发性成分占污泥干重的 52.83%,非挥发性成分占污泥干重的 47.17%。设新鲜污泥干重为 Q ,其中挥发性成分干重 A ,非挥发性成分干重 B ,则 $A = 60.59\%Q$, $B = 39.41\%Q$ 。吸附后污泥干重 Q' ,其中所吸附的重金属铬干重 q ,挥发性成分干重 A' ,非挥发性成分干重 B' ,则 $Q' = Q + q$, $A' = A = 52.83\%Q' = 60.59\%Q$, $B' = B + q = 39.41\%Q + q = 47.17\%Q'$ 。由此,经过计算,污泥所吸附的重金属铬的量占新鲜污泥干量的 14.94%,即本污泥吸附含铬质量浓度为 100 mg/L 的废水时,污泥对铬的一次吸附能力为污泥自身干重的 14.94%。

3.3 吸附容量

3.3.1 一次连续铬(VI)吸附容量

实验中,污泥连续吸附 4 次后,上清液明显变黄,此时停止吸附,每次吸附量见图 2,可见,第 1 次、第 2 次吸附完成时,上清液中铬的去除率均在 95% 以上,第 4 次吸附后上清液的铬去除率降至 20.96%,此时上清液残留明显黄色。将前 4 次吸附

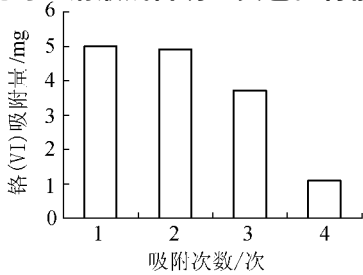


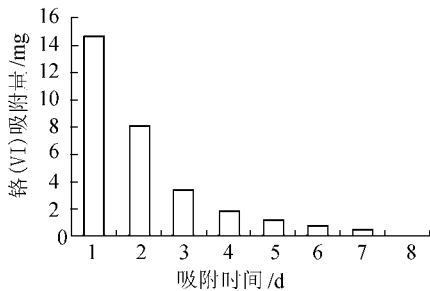
图2 连续吸附实验中铬(VI)吸附量变化

量的总和计为此污泥一次连续铬(VI)吸附总量,则单位干重此污泥吸附铬的量为 27.97 mg。平行实验表明,此污泥一次连续铬吸附容量为 27 ~ 28 mg/g 干污泥。

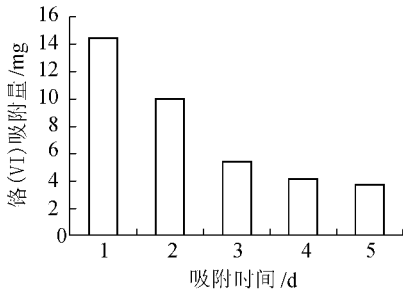
3.3.2 营养的添加对铬(VI)吸附总量的影响

样品 A 吸附铬(VI)量的变化趋势如图 3(a)。由图可见,污泥前 3 天的吸附量下降很快,第 2 天和第 3 天的吸附量分别降至第 1 天吸附量的 55.42% 和 23.19%,到了第 4 天其吸附量虽然还呈下降趋势,不过其下降幅度已不明显。由于第 6,7 两天的吸附量已经很低,故未算入污泥的吸附容量,视该污泥已经达到饱和吸附状态。吸附基本达到饱和后,尽管污泥吸附能力明显下降,但污泥的沉降性能却很好,不加营养的情况下总吸附容量为 55.59 mg/g 干污泥。

样品 B 铬(VI)吸附量的变化趋势如图 3(b)。向吸附污泥中加入营养液,经一夜的培养后,污泥恢复黑色,次日继续进行吸附实验。样品 B 吸附容量在前 3 天下降很快,这与样品 A 的结果一致,但每次吸附效果高于样品 A,第 2 天和第 3 天的吸附量分别降至第 1 天吸附量的 69.31% 和 36.98%。同样,到了第 3 天后其吸附量也稍有下降,但是其下降的幅度不是很大。样品 B 的 5 天吸附总量为 72.09 mg/g 干污泥。即营养液的加入使得污泥吸附能力提高了 29.68%。



(a) 样品A



(b) 样品B

图3 样品的铬(VI)吸附量变化

同时,实验中还发现,污泥所吸附的铬的量越接近其饱和量,污泥吸附能力的恢复所需要的培养时间就越长,因此,在实际应用过程中适当降低 F/M ,

有助于污泥吸附能力的再生,即污泥系统的使用寿命也能延长。

3.4 吸附价态分析

经过实验分析结果所得,解吸前污泥中的铬(VI)的质量浓度为 0.024 mg/L ,总铬的质量浓度为 0.789 mg/L 。解吸后污泥中的铬(VI)的质量浓度为 0.005 mg/L ,解吸后污泥中的总铬的质量浓度为 0.163 mg/L 。通过计算得:

铬(VI)的解吸率:

$$\eta = [(0.024 - 0.005)/0.024] \times 100\% = 79.2\%$$

总铬的解吸率:

$$\eta = [(0.789 - 0.163)/0.789] \times 100\% = 79.3\%$$

解吸前后,固相中六价铬占总铬分别为 3.04% 和 3.07% 。综合以上结果,可知 铬主要以三价的形式存在于生物膜/污泥中,也有很少部分以六价的形式存在,而在解吸过程中没有出现明显颜色变化,所以 铬以单质的形式存在可以认为没有可能。

由此推测,废水中铬(VI)的去除方式可能是由厌氧微生物将六价铬还原为三价铬,吸附在固体物质表面而沉积,或是生物还原作用形成的三价铬盐在厌氧系统中性或弱碱溶液中水解,生成不溶解于水的氢氧化铬沉淀。

4 结 论

a. 本实验采用的高效污泥对铬(VI)质量浓度为 100 mg/L 的废水的吸附时间在 $15 \sim 45 \text{ min}$ 时,铬(VI)的去除率在 98% 以上,吸附时间为 40 min 左右时,铬的去除率最佳,可以达到 99% 以上,且吸附后的污泥表现出良好的沉降性能。

b. 本污泥吸附含铬质量浓度为 100 mg/L 的废水时,污泥对铬的一次吸附能力为污泥自身干重的 14.94% 。

c. 实验中,污泥连续吸附 4 次后,上清液明显变黄,将前 4 次吸附量的和计为此污泥一次连续铬(VI)吸附总量,则单位干重此污泥吸附铬的量为 27.97 mg/g 。平行实验表明:此污泥一次连续铬吸附容量为 $27 \sim 28 \text{ mg/g}$ 干污泥。

d. 样品 A、B 的比较实验表明:污泥完成吸附实验后,加入营养液静置一夜,有利于污泥吸附能力的恢复。尽管两样品在前 3 天吸附容量下降趋势基本一致,但加入营养的样品 B 每次吸附量的绝对值高于样品 A,且样品 A 和样品 B 的铬(VI)吸附总量分别为 55.59 mg/g 干污泥和 72.09 mg/g 干污泥,即营养液的加入使得污泥吸附能力提高了 29.68% 。适当降低污染负载与生物量之比值,有助于污泥吸附能力的再生,即污泥系统的使用寿命也能延长。

e. 由解析实验可知 铬主要以三价的形式存在于生物膜/污泥中,也有很少部分以六价的形式存在。废水中铬(VI)的去除方式可能是由厌氧微生物将六价铬还原为三价铬,吸附在固体物质表面而沉积,或是生物还原作用形成的三价铬盐在厌氧系统中性或弱碱溶液中水解,生成不溶解于水的氢氧化铬沉淀。

f. 根据试验结果,在后续的系统放大实验中,应考虑适当降低 F/M ,在非进水期继续补充营养,摸索提高污泥吸附的再生能力,即延长污泥系统使用寿命的最佳工艺条件,这样才能提高污泥的重复利用率,缓解污泥扩培周期长对处理过程所带来的不利影响。

参考文献:

- [1] 汪频,李福德,刘大江,等. 硫酸盐还原菌还原铬(VI)的研究[J]. 环境科学,2000,14(6): 1~5.
- [2] 尹华,叶锦韶,彭辉,等. 掷孢酵母吸附去除铬的性能研究[J]. 环境化学,2003,22(5): 469~473.
- [3] 许燕滨,邓耀杰,高振宁,等. 厌氧工艺对六价铬的去除效果研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2004,5(12): 76~78,86.
- [4] 黄民生,施华丽,郑乐平,等. 曲霉对水中重金属的吸附去除[J]. 上海环境科学,2002,21(2): 39~91.
- [5] 黄民生,郑乐平,朱莉,等. 微生物对重金属的吸附与解吸[J]. 化工装备技术,2000,21(2): 17~22.
- [6] 张建梅,韩志萍,王亚军,等. 重金属废水生物处理技术[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(4): 75~78.
- [7] Rehman A, Shakoori A R. Heavy metal resistance *chlorella* spp. isolated from tannery effluents and their role in remediation of hexavalent chromium in industrial wastewater [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2001 (66): 542~546.
- [8] De lima A C F, Goncalves M M, Granato M, et al. Anaerobic sulphate-reducing microbial process using UASB reactor for heavy metals decontamination [J]. Environ Technol (Lett), 2001,22(3): 261~270.

(收稿日期:2004-11-18 编辑:高渭文)

