

生物吸附-沉降法去除电镀废水中镉

代淑娟¹, 魏德洲¹, 白丽梅², 周东琴¹, 王玉娟¹, 刘文刚¹

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110004;
2. 河北理工大学 资源与环境学院, 唐山 063009)

摘要: 以水洗废啤酒酵母为吸附剂, 采用吸附-沉降法, 研究水洗废啤酒酵母对电镀废水中镉的吸附规律及沉降效果。结果表明, 在废水中镉含量为 26 mg/L、pH 7、水洗废啤酒酵母用量 40 g/L(含水约 72%)、室温(约 18 °C)、搅拌速度 800 r/min、吸附时间 30 min、沉降 3.5 h 的条件下, 废水中镉的吸附率及吸附-沉降后镉的去除率均达 96%以上。并采用透射电子显微镜、电动电位及红外光谱分析手段, 分析水洗废啤酒酵母对镉的吸附机理。水洗废啤酒酵母对镉的吸附不仅发生在菌体表面, 也发生在菌体内部。吸附过程存在化学络合、静电吸引、氢键等作用。

关键词: 电镀废水; 镉; 水洗废啤酒酵母; 生物吸附; 沉降

中图分类号: X 703 文献标识码: A

Removing cadmium from cadmium-containing electroplating wastewater by biosorption-sedimentation

DAI Shu-juan¹, WEI De-zhou¹, BAI Li-mei², ZHOU Dong-qin¹, WANG Yu-juan¹, LIU Wen-gang¹

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China;
2. College of Resource and Environment, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The adsorption regular of water-washing waste *saccharomyces cerevisiae* on cadmium in the wastewater of electroplating factory and sedimentation effect were studied by adsorption-sedimentation method using water-washing waste *saccharomyces cerevisiae* as adsorbent. The experimental results show that the adsorption rate and removing rate of cadmium are both above 96% under conditions with cadmium concentration in cadmium-containing electroplating wastewater about 26 mg/L, pH of 7.0, the dosage of water-washing waste *saccharomyces cerevisiae* of 40 g/L (about 72% water) at 18 °C, the stirring revolution of 800 r/min, adsorption for 30 min and natural sedimentation for 3.5 h. The adsorption mechanism of water-washing waste *saccharomyces cerevisiae* to cadmium is analysized by TEM, Zeta potential and infrared spectroscopy of the cells. The results show that adsorbing effect occurs on the surface and inside of water-washing waste *saccharomyces cerevisiae*. The chemistry chelating, electrostatic force, hydrogen bonding and so on all fountion in the adsorption process.

Key words: electroplating wastewater; cadmium; water-washing waste *saccharomyces cerevisiae*; biosorption; sedimentation

含镉废水是对环境污染最严重和危害最大的工业废水之一, 其成分复杂, 处理达标要求非常严格, 传统的物理化学法各有优缺点。化学沉淀法^[1]虽能除去

废水中大部分镉离子, 但堆放的沉渣会造成二次污染; 铁氧体法^[2]具有一定竞争力。但铁氧体在形成过程中, 若通气时间或蒸汽温度没有控制好, 形成的铁氧体晶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174014); 辽宁省自然科学基金资助项目(20042021); 辽宁省科技计划资助项目(2006223002)

收稿日期: 2008-03-19; 修订日期: 2008-06-10

通讯作者: 代淑娟, 高级工程师, 博士研究生; 电话: 15942300922; E-mail: shujuandai@163.com

体将不理想。此外，铁氧体法不能单独回收重金属；离子交换法^[3]处理效果好，但树脂易受污染或氧化失效，再生频繁，操作费用高；膜分离法^[4]具有污染物去除率高，能回收废水中的镉盐，工艺简单等优点，但其投资较高，膜孔易堵塞。这些都限制了膜分离法的大规模应用。生物法因能耗少，成本低，效率高，而且容易操作，最重要的是没有二次污染，因此引起了环保工作者的广泛关注^[5-10]。

含重金属废水的生物吸附的过程是一个固-液接触的过程，要将生物吸附技术推向实际应用，必须使生物相和溶液能经济、有效地分离。据文献报导^[11]及探索实验，废啤酒酵母对废水中重金属具有良好的吸附性能，同时具有良好的沉降性能，可以采用生物吸附-沉降法去除废水中的重金属离子。

本研究以水洗废啤酒酵母为吸附剂，以某电镀厂电镀废水为处理对象，采用吸附-沉降法去除电镀废水中的镉，获得较好的镉去除效果。

1 实验

1.1 实验材料及处理对象

处理对象为某电镀厂含镉废水，其主要成分为镉含量为 26 mg/L、铅 0.054 mg/L、锌 1.16 mg/L、铬 0.183 mg/L，密度约 1×10^3 g/m³，pH 为 8.15。

废啤酒酵母取自某啤酒厂，该废啤酒酵母性脆，片状，有香味，含水分 4.49。废啤酒酵母经简单水洗预处理后用作生物吸附剂。水洗条件：废啤酒酵母与水比例 5:100、搅拌转数 500 r/min、搅拌时间 10 min，洗后经 5 000 r/min 离心分离，可溶相占废啤酒酵母的 26.48%，固相即为生物吸附剂，其含水量约为 72%，称作水洗废啤酒酵母。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

在含镉电镀废水中，加入一定量的水洗废啤酒酵母，按不同的试验要求在一定条件下进行搅拌吸附，吸附后经 15 000 r/min 离心分离 5 min 除去菌体，测出上清液的镉浓度，按下式计算菌体对镉的吸附率 Q ：

$$Q = (1 - \rho / \rho_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ_0 和 ρ 分别为吸附前后溶液中镉的浓度，mg/L。

1.2.2 沉降实验

含镉电镀废水经水洗废啤酒酵母吸附后，静止沉淀一定时间，将上清液及沉淀物分别经 15 000 r/min

离心分离 5 min，分离后固相分别低温烘干、称量质量，按下式计算沉淀率 R ：

$$R = m_2 / (m_1 + m_2) \times 100\% \quad (2)$$

式中 m_1 和 m_2 分别为沉淀后上清液中及沉淀物中离心分离出的菌体的质量，mg。

按式下计算吸附沉降后镉的去除率 M ：

$$M = Q \times R \times 100\% \quad (3)$$

1.3 分析检测方法

金属分析采用日本岛津 AA-6300 原子吸收分光光度计测定。

透射电子显微镜的分析程序为^[12]：将吸附镉前、后的水洗废啤酒酵母用蒸馏水清洗 3 次；用戊二醛固定；酒精脱水；用包埋剂和脱水剂按浓度梯度分级换液浸透；用 Epon812 对浸透过的菌体进行包埋；用超薄切片切成共透射电镜测定用的薄片；镜检；拍照。

ζ 电位测定：将吸附镉前、后的水洗废啤酒酵母用蒸馏水洗涤 3 次后，再用蒸馏水配成浓度为 0.05 g/L 溶液，用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH，用纳米粒度及 ZRTA 电位分析仪测定菌体细胞的电动电位。

红外光谱测定：将吸附镉前、后的水洗废啤酒酵母用蒸馏水洗涤 3 次，在 50~60 °C 时烘干，在玛瑙研钵中细磨至粒度小于 2 μm，用光谱纯 KBr200 mg 压片制样，在 Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer 红外光谱仪上用漫反射法测定。

2 结果及分析

2.1 吸附实验

在电镀废水中镉的浓度约为 26 mg/L、温度为室温(约 18 °C)的条件下，系统地考察了 pH 值、吸附剂量、搅拌转数及吸附时间对吸附效果的影响。

2.1.1 pH 值对吸附效果的影响

采用 HCl 作 pH 值调整剂，调整电镀废水 pH 至所需值，再加入水洗后废啤酒酵母 40g/L，搅拌转数为 800 r/min，搅拌吸附时间为 10 min，pH 值对吸附效果的影响如图 1 所示。

由图 1 可以看出，pH 值对吸附效果的影响非常显著。当 pH 小于 4 时，吸附效果均较差；在 pH 值为 3.99 时，吸附率 88.57%；在 pH 值大于 4 较宽的范围内，均可获得较好的吸附效果。pH 值在 2~7 的范围内，吸附率随 pH 增大而增加。pH 值为 7 时，吸附率最大，

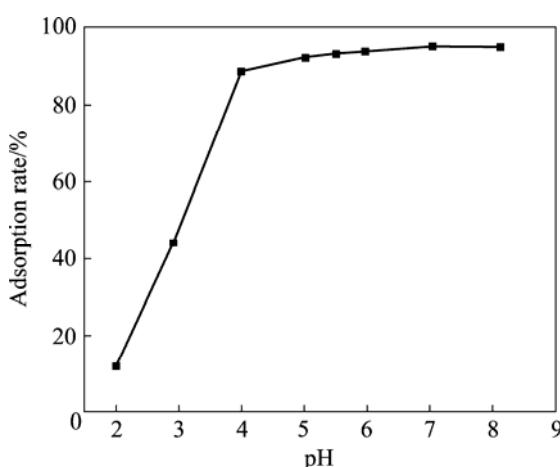


图 1 pH 值对吸附效果的影响

Fig.1 Effect of pH on adsorption results

达 95%，在 7~8.15 时，吸附率略呈降低趋势；不调整 pH，对废水直接进行吸附(pH 值为 8.15)，吸附率为 94.72%。由此可见，该吸附剂吸附镉可在较宽的 pH 值范围内有效完成，且中性 pH 值时，吸附效果最好。不调 pH 值时(pH 为 8.15)，吸附效果也十分理想，该特点对工艺的工业化实施十分有利，可节约成本、方便操作，利于设备维护和水的排放。

2.1.2 吸附剂用量对吸附效果的影响

调整废水 pH 值至 7，在搅拌转数为 800 r/min、搅拌吸附时间为 10 min 的条件下，研究吸附剂用量对吸附效果的影响。实验结果见图 2。

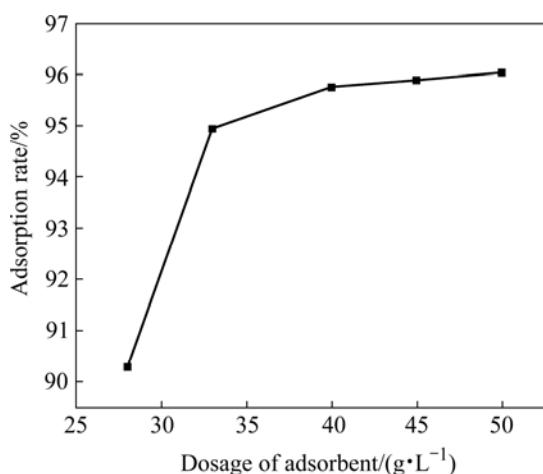


图 2 吸附剂用量对吸附效果的影响

Fig.2 Effect of adsorbent dosage on adsorption results

由图 2 可见，随着水洗废啤酒酵母菌用量的增加，镉的吸附率呈上升趋势。当吸附剂用量从 28 g/L 增至 40 g/L 时，吸附率增加较快；吸附剂用量超过 40 g/L，

吸附率增加缓慢。因此，综合考虑技术经济指标，吸附剂的适宜用量为 40 g/L，与之对应的镉的吸附率为 95%。

2.1.3 搅拌转数对吸附效果的影响

调整废水 pH 值至 7，在废啤酒酵母菌用量为 40 g/L、搅拌吸附时间为 10 min 的条件下，研究搅拌转数对吸附效果的影响，结果如图 3 所示。

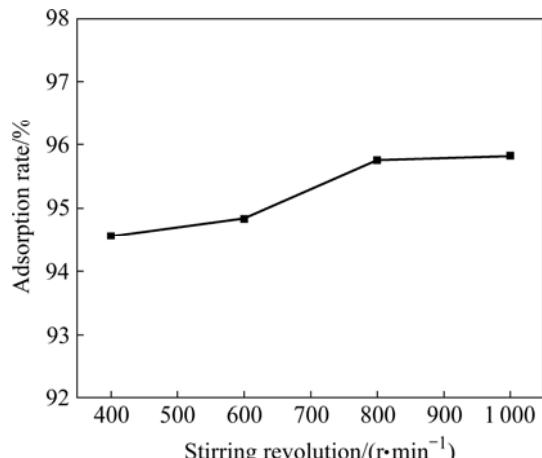


图 3 搅拌转数对吸附效果的影响

Fig.3 Effect of stirring revolution on adsorption results

由图 3 可见，随着搅拌速度的增加，水洗废啤酒酵母菌对电镀废水中镉的吸附率呈增加趋势，但影响不显著，搅拌速度从 400 r/min 增至 800 r/min，吸附率从 94.56% 增至 95.75%，搅拌速度从 800 r/min 增至 1 000 r/min 时，吸附率由 95.75% 增至 95.81%，增幅很小。可见，搅拌速度为 800 r/min 时较适宜。

2.1.4 吸附时间对吸附效果的影响

在 pH 7、废啤酒酵母菌用量为 40 g/L、搅拌速度为 800 r/min 的条件下，研究搅拌吸附时间对吸附效果的影响，结果如图 4 所示。

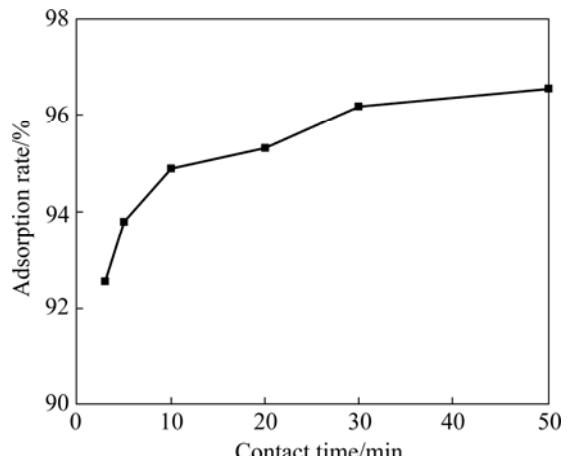


图 4 吸附时间对吸附效果的影响

Fig.4 Effect of adsorption time on adsorption results

由图4可见,水洗废啤酒酵母菌对电镀废水中镉的吸附速度很快,吸附3 min后,吸附率已达到92.55%以上。随着吸附时间的增加,镉吸附率呈增加趋势,在3~10 min时,镉吸附率增加幅度较大,吸附10 min时,镉吸附率达95%;吸附10~30 min时,镉吸附率增加的幅度相对较小,吸附30 min时,镉吸附率达96.18%。随着吸附时间的进一步延长,对镉的吸附率增加比较缓慢。

2.2 沉降实验

将40 mL pH 7、镉浓度为26 mg/L的电镀废水及1.6 g水洗废啤酒酵母菌加入容积为100 mL的烧杯中,在800 r/min下磁力搅拌30 min,静止沉淀,测定不同沉淀时间的沉降率,实验结果如图5所示。

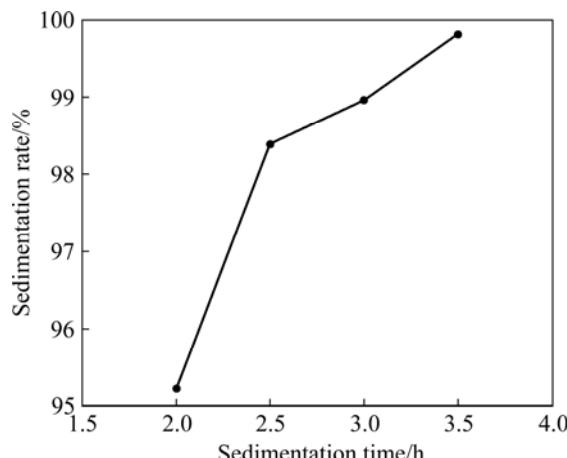


图5 沉降率与沉淀时间的关系

Fig.5 Relationship between sedimentation rate and sedimentation time

由图5可见,该吸附剂沉降性能很好,沉淀2 h时,沉淀率已达95.23%以上。随着沉淀时间的增加,水洗废啤酒酵母沉降率呈上升趋势。沉降3.5 h时,沉降率增加至99.81%,此时废水中镉的去除率达96.00%,废水中的镉浓度从26 mg/L下降到1.04 mg/L。可见,以水洗废啤酒酵母为吸附剂,采用吸附-沉降法去除电镀废水中的镉,可获得较好的指标。

2.3 结果分析

分别取吸附镉前后的水洗废啤酒酵母进行相应分析,吸附条件为:电镀废水镉浓度约为26 mg/L、废啤酒酵母菌用量为40 g/L、废水pH值为7、室温约18 °C、吸附时间为30 min。

2.3.1 透射电镜分析

水洗废啤酒酵母菌及水洗废啤酒酵母菌吸附电镀废水前、后的TEM像如图6所示。

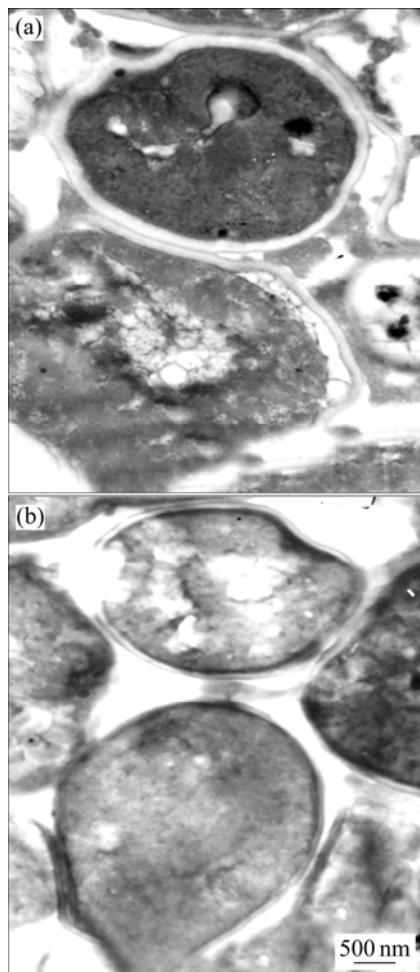


图6 水洗废啤酒酵母的TEM像

Fig.6 TEM images of water-washing waste *saccharomyces cerevisiae*: (a) Before adsorption; (b) After adsorption

图6(a)所示为水洗废啤酒酵母像。由图6(a)可以看出,水洗废啤酒酵母形状不规则,有凹陷部位,近似椭圆形,菌细胞大小不均,总体上较大,直径3~8 μm,细胞壁厚约100~200 nm且薄厚不均,并见有细胞壁脱落现象。其原因是废啤酒酵母来源于啤酒废菌体,生产过程中菌细胞受到不同程度的破坏。图6(b)所示为吸附电镀废水后的像。与图6(a)比较,细胞壁及与接近细胞壁的部分细胞质颜色变深变暗。认为在菌体表面、细胞壁内部均发生水洗废啤酒酵母对电镀废水中镉的吸附作用。因而,透射电镜分析中颜色变暗是由于菌体吸附镉所致,而颜色变化也发生在细胞壁与细胞质间隙及细胞质中,可见,也有镉吸附于细胞壁与细胞质间隙及细胞质中。

2.3.2 电动电位分析

水洗废啤酒酵母吸附电镀废水中镉吸附前后的电位分析如图7所示。

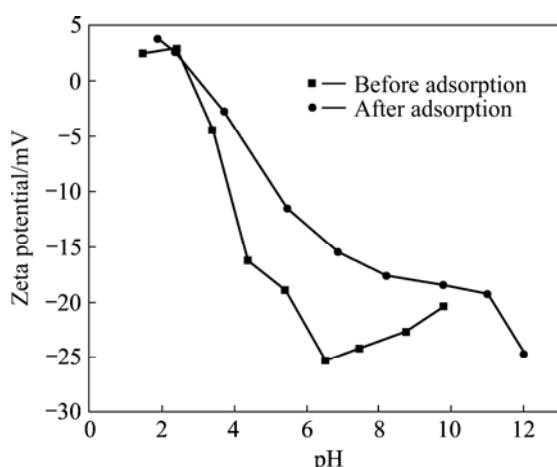


图 7 水洗废啤酒酵母电位与 pH 值的关系

Fig.7 Relationship between Zeta potential of water-washing waste *saccharomyces cerevisiae* and pH

由图 7 可以看出, 水洗废啤酒酵母的零电点约为 pH=2.8, 其细胞表面主要含葡萄糖酸或含其它与羧基相关的多糖。当 pH 值小于 2.8 时, 菌表面带正电; 当 pH 值大于 2.8 时, 菌表面带负电。当 pH 值小于 7 时, 随着 pH 增大, 菌表面动电电位呈减小趋势, 带负电荷呈增加趋势, 对带正电的镉离子的吸附能力增强。由图 1 可知, pH=4~8, 水洗废啤酒酵母对电镀废水中镉吸附效果均较好, 而 pH=4~8 正是水洗废啤酒酵母带负电位较大的区间, 这与图 1 的实验结果一致。可见吸附过程有静电吸引作用存在。

由图 7 还可看出, 菌体吸附镉后, 等电点增加到 3.08, 原因是菌体吸附溶液中镉等阳离子, 使菌体所带正电量增加, 从而导致菌体表面带负电绝对值减少, 等电点增大。

2.3.3 红外光谱分析

水洗废啤酒酵母的红外光谱表明: 3 419 cm⁻¹为中心的宽带为—NH₂和—OH的伸缩振动吸收峰; 2 930 cm⁻¹的峰为—CH₃、—CH₂反对称伸缩振动吸收峰; 在 1 653 cm⁻¹的强峰的是酰胺基RCONH₂的伸缩振动酰胺 I 峰; 在 1 528 cm⁻¹的峰是酰胺基CONH₂的伸缩振动酰胺 II 峰; 在 1 458 cm⁻¹的峰为—CH₂剪式振动吸收和—CH₃反对称弯曲振动吸收重叠峰; 1 404 cm⁻¹为—O=C—NH—弯曲振动酰胺 III 峰; 1 242 cm⁻¹处是可能C—N胺基的或多糖中的—OH振动吸收峰; 1 047 cm⁻¹的峰是糖环中的—C—O伸缩振动吸收峰; 550 cm⁻¹的峰可能是硫代磷酰基P=S的伸缩振动吸收峰, 还有P—O—(C)的伸缩振动吸收峰。

水洗废啤酒酵母吸附镉后的红外光谱图表明: 水洗废啤酒酵母吸附镉前后, 部分峰形、峰位发生变化。

3 419 cm⁻¹的—NH₂和缔合—OH峰向高波数位移约 4 cm⁻¹, 且峰形变宽, 表明—NH₂和—OH在吸附过程中起作用; 烃基峰 2 930 cm⁻¹向高波数位移 4 cm⁻¹和 1 458 cm⁻¹向低波数位移 4 cm⁻¹, 表明有氢键和弱的分子间作用力产生; 1 528 cm⁻¹的酰胺峰向高波数位移约 13 cm⁻¹, 说明酰胺基团在细胞对镉的吸附过程中起主要作用; 1 047 cm⁻¹的—C—O峰位向高波数漂移 8 cm⁻¹, 说明菌细胞的多糖参与了对镉的吸附过程。550 cm⁻¹的P=S、P—O峰位向高波数漂移 16 cm⁻¹, 说明菌细胞中含磷基团P=S、P—O也参与了对镉的吸附作用。基团 P=S、P—O、—NH₂—、—C=O—、—C=O—NH—、—C—O—、—OH 中 S、O、N 等原子可提供孤对电子对与有空轨道的镉离子发生化学络合。可见, 化学络合是吸附形式之一。

3 结论

1) 以水洗废啤酒酵母作为吸附剂, 对电镀废水中镉进行吸附研究, 在常规条件下, 可获得吸附率 96.18% 吸附指标, 沉降 3.5 h, 镉去除率达 96%。经 3 级处理, 废水可达排放标准。

2) 透射电镜分析结果表明, 水洗废啤酒酵母细胞壁薄厚不均, 且有脱落现象。说明其受到一定的破坏, 因此, 废水与细胞壁、细胞质均有接触机会, 吸附作用发生细胞壁、细胞壁与细胞质间隙及细胞质中。

3) Zeta 电位测试结果表明, 水洗废啤酒酵母的等电点为 2.8, 吸附镉后细胞等电点变为 3.08, 细胞等电点低主要与细胞多糖含量较多有关, 吸附作用发生后, 细胞等电点增加, 是由于细胞吸附了带正电的镉离子等。

4) Zeta 电位及红外光谱分析结果表明: 水洗废啤酒酵母与镉的吸附过程主要与细胞蛋白质及多糖成分中—NH₂、—OH、—COOH 等基团有关, P=S、P—O 也参与了吸附作用。吸附过程存在化学络合、静电吸引、氢键和范德华力作用。

REFERENCES

- [1] 王璞, 闵小波, 柴立元. 含镉废水处理现状及其生物处理技术的进展[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(8): 14~17.
WANG Pu, MIN Xiao-bo, CHAI Li-yuan. The status of treatment technology on wastewater containing cadmium and the development of its bio treatment technology[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2006, 32(8): 14~17.
- [2] 邱廷省, 成先雄, 郝志伟, 罗仙平. 含镉废水处理技术现状及

- 发展[J]. 四川有色金属, 2002(4): 38~41.
- QIU Ting-sheng, CHENG Xian-xiomg, HAO Zhi-wei, LUO Xian-ping. Present situation and development for wastewater containing cadmium treatment technology[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2002(4): 38~41.
- [3] 张德强, 康海彦, 杨莉丽, 李 娜, 高丽荣. 离子交换树脂吸附 Cd(II) 和 Pb(II) 的研究[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(增刊): 4~5, 23.
- ZHANG De-qiang, KANG Hai-yan, YANG Li-li, LI Na, GAO Li-rong. The study on adsorption of cadmium and lead by ion exchange resin[J]. Environment Science and Technology, 2003, 26(Supp1): 4~5, 23.
- [4] 邓娟利, 胡小玲, 管 萍, 曾 盛, 赵亚梅, 王广东. 膜分离技术及其在重金属废水处理中的应用[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 23~26.
- DENG Jian-li, HU Xiao-ling, GUAN Ping, ZENG Sheng, ZHAO Ya-mei, WANG Guang-dong. Membrane technology and its application in heavy metal wastewater treatment[J]. Material Guiding Report, 2005, 19(2): 23~26.
- [5] IQBAL M, SAEED A, ZAFAR S I. Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1/2/5): 47~55.
- HASHIM M A, CHU K H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 97: 249~255.
- [7] HUANG Sui-liang. Cadmium adsorption by sediment in a turbulencetank[J]. Wat Res, 2001, 35(11): 2635~2644.
- [8] LODEIRO P, BARRIADA J L, HERRERO R, M E DE VICENTE S. The marine macroalga *Cys-toseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies[J]. Environmental Pollution, 2006, 142(2): 264~273.
- [9] SAYGIDEGER S, GULNAZ O, ISTIFLI E S, YUCEL N. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *lemon minor* L: Effect of physicochemical environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 126(1): 96~104.
- [10] 苏秀娟, 朱一民, 沈岩柏, 魏德洲, 韩 聰. 悬浮酵母菌对重金属 Cd²⁺ 的吸附研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(11): 1107~1110.
- SU Xiu-juan, ZHU Yi-min, SHEN Yan-bai, WEI De-zhou, HAN Cong. Effect of Biosorption of Cd²⁺ by suspended saccharomyces biomass[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2005, 26(11): 1107~1110.
- [11] 刘振扬, 刘 超. 啤酒酵母在处理含镉工业废水中的应用研究[J]. 酿酒科技, 2006(7): 85~88.
- LIU Zhen-yang, LIU Chao. Research on the application of beer yeast in the treatment of Cd-containing wastewater[J]. liquor-making Science and Technology, 2006(7): 85~88.
- [12] 王金发, 何炎明. 细胞生物学实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- WANG Jin-fa, HE Yan-ming. Experimental tutorial of cell biology[M]. Beijing: Science Publishing Company, 2004.
- [13] 何金兰, 杨克让, 李小戈. 仪器分析原理[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- HE Jin-lan, YANG Ke-rang, LI Xiao-ge. Apparatus analysis principle [M]. Beijing: Science Publishing Company, 2002.
- [14] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析[M]. 第二版. 武汉: 武汉大学出版社, 2003.
- MENG Ling-zhi, GONG Shu-ling, HE Yong-bing. Organic spectrum analysis[M]. Secondly Edition. Wuhan: Wuhan University Press, 2003.
- [15] SMITH R W, MISRA M, CHEN S. Hydrophobic bacteria as flocculating agents for mineral suspensions[J]. Engineering Foundation, 1994, 2: 499~456.

(编辑 陈爱华)