

文章编号: 1004-0609(2005)08-1289-05

石灰中和-生物净化处理含铍废水^①

闵小波¹, 柴立元¹, 庄明龙¹, 王云燕¹, 彭 兵¹, 何德文¹, 李诚星²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 水口山有色金属有限责任公司, 衡阳 421513)

摘 要: 用以城市生活污水厂剩余污泥为主体的生物净化剂, 探讨了石灰中和-生物净化处理含铍废水的新工艺, 研究了石灰中和沉降及生物净化过程。结果表明: 中和过程的 pH 值为 8~10, 可将水中的铍含量降低到 100 $\mu\text{g/L}$ 左右; 铍的生物净化最优的 pH 值为 7~10, 温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 增大生物净化剂用量有利于铍的处理。采用净化柱连续实验, 中和水中铍浓度可降至 5 $\mu\text{g/L}$, 达到国家排放标准。净化柱中每克生物净化剂能够处理 814.71 μg 铍。

关键词: 含铍废水; 石灰中和; 剩余污泥; 生物净化

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Treatment of beryllium-containing wastewater by lime-neutralization and biosorption technique

MIN Xiao-bo¹, CHAI Li-yuan¹, ZHUANG Ming-long¹, WANG Yun-yan¹,
PENG Bing¹, HE De-wen¹, LI Cheng-xing²

(1. School of Metallurgy Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. Shuikoushan Nonferrous Metal Co., Ltd, Hengyang 421513, China)

Abstract: Beryllium-containing wastewater was disposed of by biosorption agent made mainly of residual activated sludge from sewerage treatment plants. The novel technique of lime-neutralization and biosorption process was provided for treatment of beryllium-containing wastewater. The effects of processes including lime neutralization, precipitation and biosorption on treatment of this wastewater were studied. The results show that the concentration of beryllium in wastewater can decrease to about 100 $\mu\text{g/L}$, if pH value of neutralization process was controlled to 8~10. When the optimized conditions of pH value and temperature in biosorption were 7~10 and 30 $^{\circ}\text{C}$, respectively, more quantities of biosorption agents can gain better effects. Furthermore, the content of beryllium decreases below the state standard of 5 $\mu\text{g/L}$ during continuous experiments in self-made biosorption reaction equipment. At the same time, disposal capacity of per gram agent for beryllium reaches over 814.71 μg .

Key words: beryllium containing wastewater; lime neutralization; residual activated sludge; biosorption

铍是原子能、火箭、导弹、航空以及冶金工业中不可缺少的重要材料。生产过程中产生的含铍废水毒性大, 对环境危害严重。国内外^[1~3]的研究主要集中在对含铍废水进行中和絮凝沉淀、活性炭吸

附、砂滤处理等。传统的物理化学方法存在处理效率低、成本高、运行不稳定和达标困难等缺点, 因此, 难以推广应用。近年来, 人们进一步研究改进传统物理化学法的同时^[4~7], 逐渐转向生物法, 生

① 基金项目: 湖南省科技厅科技计划重点资助项目(02CTY2003)

收稿日期: 2004-09-23; 修订日期: 2005-03-31

作者简介: 闵小波(1973-), 男, 博士, 副教授。

通讯作者: 闵小波, 博士; 电话: 0731-8830875; E-mail: mxh@mail.csu.edu.cn

物法具有高效、节能、环境友好等优点成为从废水中脱除微量金属和回收贵金属的潜在手段,并将逐渐替代常规物理化学法^[8-12]。Gatewood 等^[13]进行了由海藻、球藻去除溶液和废水中铍的研究。结果表明,在 pH 值为 6.5 条件下,对 NaOAc 体系最优去除率为 80%。Perriello^[14]的研究发现通过添加碳氢化合物刺激嗜碳氢化合物菌种的生长,从而达到降解金属污染物的目的,这些金属污染物包括重金属,如:砷、锑、铍、镉、铬、铜、铅、汞、铁、锰、镁、镭、镍、硒、银、铊、锌。Robles 等^[15]用固定化大肠杆菌和假单胞菌吸附铍(II)、铬(II)、硒(IV)、汞(II)和汞(I)。吸附主要影响因素为 pH 值。吸附反应由两步组成,即快速表面吸附及慢速的细胞内迁移转化。但对于现有的国内外采用生物法处理含铍废水还处于研究探索阶段,处理后水中的铍含量不能达到排放标准^[16]。

本文作者提出了石灰中和-生物净化新方法,先将废水用石灰中和后,然后以城市污水厂剩余污泥为主体的生物净化剂处理含铍废水。通过研究工艺过程中的主要影响因素,进行净化柱串联的连续实验,旨在彻底解决含铍废水处理难的问题,为含铍废水的处理开辟一条新途径。

1 实验

1.1 实验原料及装置

石灰中和剂:含 20% 氧化钙石灰乳悬浊液。

生物净化剂:将城市生活污水处理厂的剩余污泥作为主要组分,加入因子 S 调整后配成生物净化剂备用(以干质量计,生物净化剂中污泥的含量为 9.238 g/L),以下均以毫升数表示生物净化剂量。

含铍废水: pH 值为 1~2,水中铍的浓度为 0.01~0.50 g/L,由水口山有色金属公司第六冶炼厂提供。生物净化实验的原水为石灰中和水及稀释水,稀释水是将 pH 值为 6~8,浓度为 0.01 g/L 左右的含铍水稀释到预定倍数。中和水和稀释水在使用前分析确定水中铍浓度。

批式摇瓶实验装置:恒温水浴振荡箱

连续实验装置:自制圆柱形生物净化柱,有机玻璃材质,高径比为 20:1,有效容积为 0.2 L,可串联、并联实验。配备进水泵若干,通过砂层均匀布水。

1.2 实验方法

石灰中和沉降实验:分别取 200 mL 铍废水(铍

浓度 0.27 g/L)加到 8 个洗净的锥形瓶中,加入一定量石灰乳,进行磁力搅拌,待 pH 值稳定后,测定滤液中的铍含量。进行沉降实验时,添加 6 mL 石灰乳到 200 mL 浓度为 0.27 g/L 铍溶液中,用磁力搅拌,反应完全后,摇匀,取 100 mL 混合液放入 100 mL 的量筒中,观察沉淀面。

摇瓶实验:准备洗净 250 mL 锥形瓶,取一定量混合均匀的生物净化剂悬浮液,加入到 100 mL 一定浓度的铍废水中,置于水浴恒温振荡箱中振荡,转速为 120 r/min,控制相应温度和时间,用瓶点法取样,测定溶液中铍浓度。

净化柱连续实验:将一定量生物净化剂混合液装入净化柱中,连接管道及泵。控制泵的流速按预定条件进水。每隔一段时间用 250 mL 锥形瓶取样,分析水中的铍含量,每次取样量为 100 mL。多级实验将 3 柱用管道串联,废水依次由下而上通过 1、2、3 柱。每柱均设取样口取样。

铍分析方法:铬菁 R 分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 石灰中和-沉降实验

石灰中和实验结果如表 1 所列。从表 1 可看出,将初始浓度为 0.27 g/L 的含铍废水通过石灰中和后,可以将水中的铍含量降低到 100 $\mu\text{g/L}$ 以下。石灰中和最佳 pH 值为 8~10。当 pH 为 9.48 左右时,水中铍浓度可以降到 30.93 $\mu\text{g/L}$,石灰用量为 6 mg/L。在石灰中和过程中,随着 pH 值的升高,水中铍浓度降低。但由于在高 pH 下,沉淀的氢氧化铍返溶,导致水中铍浓度升高,因此,用石

表 1 石灰中和实验结果

Table 1 Results of lime neutralization experiments

Sample No.	Quantity of added lime milk/mL	Quantity of lime/(mg · L ⁻¹)	pH	Concentration of beryllium/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	1.0	1.0	1.91	16 140.00
2	3.0	3.0	4.14	18 216.00
3	5.0	5.0	6.60	642.40
4	5.6	5.6	8.36	66.13
5	6.0	6.0	9.48	30.93
6	6.5	6.5	10.45	83.20
7	8.5	8.5	11.76	148.74
8	14.0	14.0	12.18	689.27

灰中和法处理铍废水, pH 值应控制为 8~ 10。

表 2 所列为中和后混合液的沉降特性。从表 2 中可看出, 石灰乳与铍反应后形成淡黄色胶体沉淀, 其沉降量在前 3 h 随着沉降时间的延长迅速增多。当沉降时间达到 4 h 后, 胶体的沉降量增加速度减缓。由于生成的氢氧化铍沉淀颗粒细小, 所以沉降时间较长(需几个小时), 这在工业处理中不太现实, 因此, 在工业实验中建议采用混凝剂, 以加快沉降速度, 提高沉淀池的处理效率, 同时也可尽量避免由于沉淀不完全而导致出水铍浓度增高问题。由于铍废水混凝沉降研究报道较多, 本研究未进一步进行混凝实验。

表 2 中和后混合液沉降实验结果

Table 2 Results of neutralized mixed solutions sedimentation

Sedimentation time/min	Sedimentation amount/mL
15	4
30	8
60	17
120	31
180	44
240	49
300	50
360	51
960	54

2.2 调整因子的作用

调整因子对铍净化效果的影响如图 1 所示。由图 1 可看出, 对于初始浓度为 200 μg/L 铍废水的净化, 当所用净化剂有无 S 因子调整时, 其净化后水中铍含量分别为 3.92 和 20.10 μg/L。因此, 调整因子 S 的添加将会改善铍净化的效果。

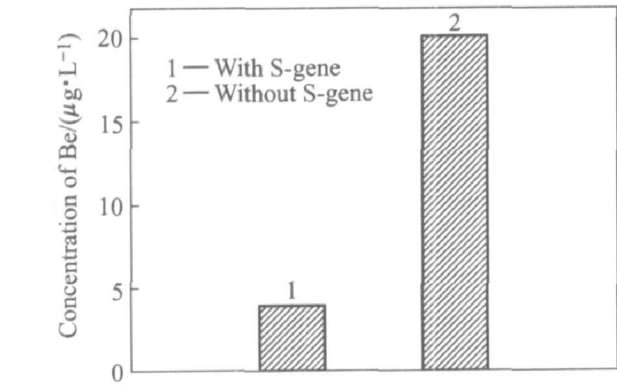


图 1 调整因子 S 对铍净化的影响

Fig. 1 Effect of S-gene on beryllium removal

图 2 所示为污泥的 SEM 像。从图 2 中可看出, 加入调整因子 S 后, 净化剂表面状态得到了改善。

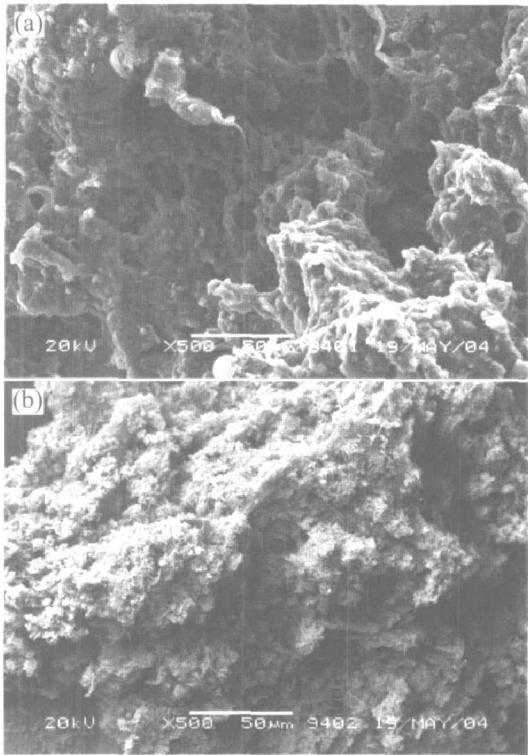


图 2 污泥的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of sludge

(a) —Without S-gene; (b) —With S-gene

2.3 摇瓶批式实验

2.3.1 pH 值

废水的 pH 值对铍净化的影响如图 3 所示。实验中考察了 pH 在 3、5、7、9、11 时处理后铍浓度的变化。从图 3 中可看出, 在酸性条件下(pH < 7), 随着 pH 值的升高, 处理后的铍浓度迅速下降。而在碱性条件下(pH 为 7~ 12), pH 值的变化对铍的净化影响较小。对于铍的净化最优的 pH 值为 7~ 10, 正好与石灰中和后废水的 pH 值相符, 为石灰中和后进行有效的生物净化奠定了基础。

2.3.2 温度

温度对铍净化的影响如图 4 所示。实验中考察了在 20、25、35、40 ℃时的处理效果。由图 4 可看出, 随着温度的升高, 水中铍的浓度先降低后上升, 最佳的净化温度应在 30 ℃左右。

2.3.3 净化剂用量

生物净化剂的用量对铍净化的影响如图 5 所示。由图 5 可看出, 净化剂用量分别为 5、10、15、20 mL 时, 净化后铍浓度的变化规律并没有随净化剂用量增大而增大, 而是呈 S 形出现波动, (见图 5 中的曲线 2), 这可能与振荡箱中锥形瓶内净化条件

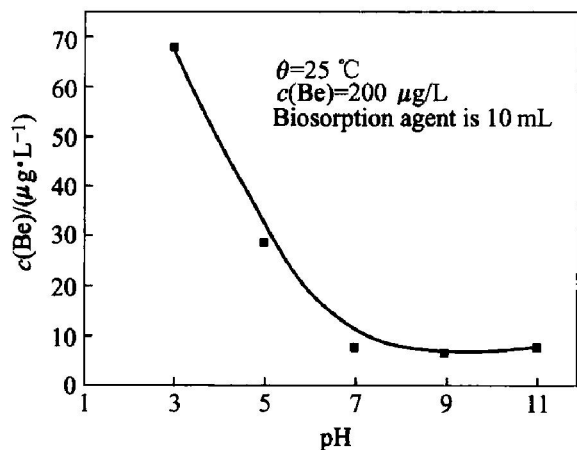


图 3 废水的 pH 值对铍净化的影响

Fig. 3 Effect of pH of wastewater on beryllium removal

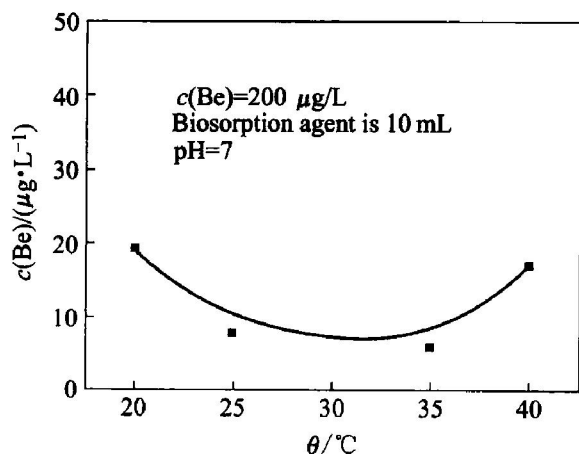


图 4 温度对铍净化的影响

Fig. 4 Effect of temperature on beryllium removal

有关。从图 5 中的曲线 1 可看出, 随着净化剂用量的增大, 净化剂的单位净化量也随之降低。净化剂用量为 20 mL 时, 单位净化量最低。这表明在锥形瓶内净化, 由于条件所限, 净化剂净化能力并未得到充分利用。若使用净化柱进行连续实验, 影响规律明显。不同净化剂量的净化柱的连续实验影响如图 6 所示。由图 6 可看出, 对于净化剂量分别为 15、35、50 mL 时, 随着净化剂用量越大, 铍的净化效果越好。但由于净化柱的有效容积一定, 净化剂量越多, 净化柱内净化剂层悬浮效果越差, 就会影响到净化效果。

2.4 净化柱串联连续实验

图 7 所示为 3 柱串联实验后铍浓度。各柱中填充生物净化剂为 50 mL, 上升流速为 6 L/h, 进水为石灰中和水, 铍的浓度为 310.12 μg/L。从图 7 中

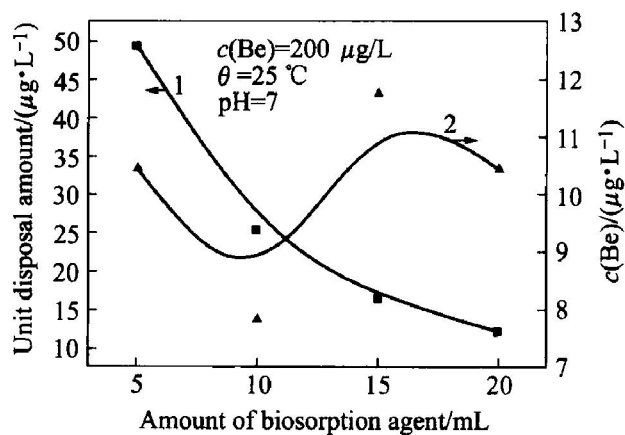


图 5 生物净化剂用的量对铍净化的影响

Fig. 5 Effect of biosorption agent amount on beryllium removal

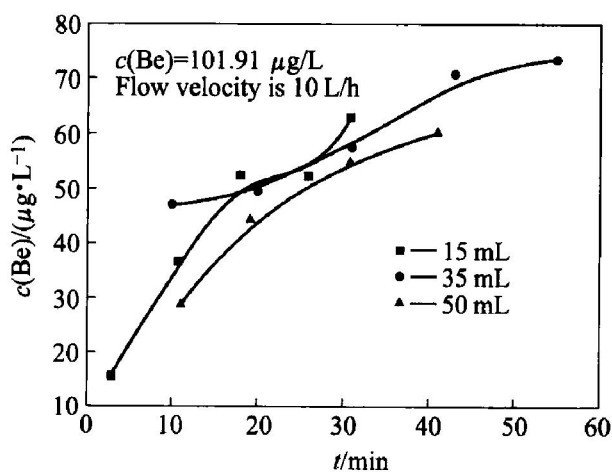


图 6 净化剂用量对铍净化的影响

Fig. 6 Effect of biosorption agent amount on beryllium removal

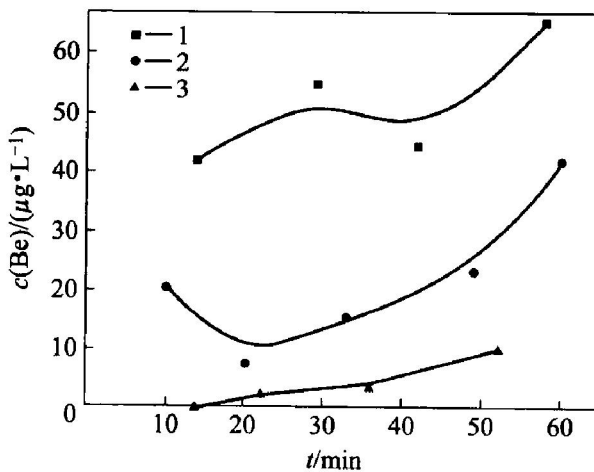


图 7 3 柱串连实验

Fig. 7 Experiment of 3 purification columns in series

(Biosorption agent is 50 mL, flow velocity is 6 L/h, $c(\text{Be})$ is 310.12 μg/L)

可看出, 经前两柱处理后, 铍浓度仍高于 $5 \mu\text{g/L}$, 经过第 3 柱净化后, 水中铍浓度可以达到国家排放标准($5 \mu\text{g/L}$), 且持续时间为 37 min, 即处理水量为 3.7 L。根据这一实验结果, 可以推算出主要参数: 每克生物净化剂处理石灰中和铍废水的单位净化能力为 $814.71 \mu\text{g}$ 铍, 每天 100 t 含铍 $100 \mu\text{g/L}$ 的废水, 净化处理后使铍含量达到 $5 \mu\text{g/L}$ 需净化剂量最多为 1.16 kg。

REFERENCES

- [1] 吴源道. 铍——性质、生产和应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. 86-88.
WU Yuan-dao. Beryllium—Property, Production and Application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986. 86-88.
- [2] 谷存礼. 用聚合氯化铝去除废水中的 Be [R]. 90218637.
GU Cun-li. Removal of Beryllium in Waste Water by Polymerized AlCl_3 [R]. 90218637.
- [3] 顾名洽, 钱维光, 徐殿梁. 电解-铁氧体法治理含铬电镀废水新技术[J]. 科学技术研究成果公报, 1985(8): 48-49.
GU Ming-qia, QIAN Wei-guang, XU Dian-liang. New technique on treatment of galvanizing wastewater containing chromium by means of electrolysis-ferrite [J]. Bulletin on Scientific & Technological Achievement, 1985(8): 48-49.
- [4] Lawrence K. 从废物流中回收和分离金属的方法[P]. CN 1242719, 1999.
Lawrence K. Method for Recovering and Separating Metals from Waste Streams [P]. CN 1242719. 1999.
- [5] Lawrence K. Method for Recovering and Separating Metals from Waste Streams [P]. US 6254782 B1.3, 2001.
- [6] Taylor T P, Quyen T H. Beryllium binding by functionalized polyethyleneimine water-soluble polymers [J]. Separation Science and Technology, 2003, 38 (5): 1141-1160.
- [7] Salvito D T. Comparison of trace metals in the intake and discharge water of power plants using “clean” techniques [J]. Water Environ Res, 2001, 73(1): 24-29.
- [8] 闵小波, 于霞, 柴立元, 等. 生物法处理重金属废水研究进展[J]. 中南工业大学学报, 2003, 33(2): 90-91.
MIN Xiao-bo, YU Xia, CHAI Li-yuan, et al. Progress of treatment of wastewater containing heavy metal by biological process [J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 33(2): 90-91.
- [9] 王建龙, 韩英健, 钱易. 微生物吸附金属离子的研究进展[J]. 微生物学通报, 2000, 27(6): 449-451.
WANG Jian-long, HAN Ying-jian, QIAN Yi. Progress of the study of microorganism adsorbing metal ions [J]. Microbiology, 2000, 27(6): 449-451.
- [10] Viger F. 综述回收金属的生物吸附法[J]. 国外金属矿选矿, 1998, 35(12): 27-35.
Viger F. Introduction of recovering metals by means of microorganism adsorption [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1998, 35(12): 27-35.
- [11] Glombitza F. Treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulfate reduction [J]. Waste Management, 2001, 21(2): 197-201.
- [12] Valls M, de Lorenzo V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution [J]. FEMS Microbiology Review, 2002, 53(7): 1-15.
- [13] Gatewood P L, Sneddon J. Removal and recovery of beryllium in waters by chlorella vulgaris [J]. J Environ Sci Health, 1990, 25(1): 21-28.
- [14] Perriello F A. Remediation of Metal Contaminants with Hydrocarbon-utilizing Bacteria [P]. US 2003062306, 2003.
- [15] Robles L C, Aller A J. Immobilized bacterial cells as bio-sorbents for toxic elements [J]. Quimica Analitica, 1996, 15(1): 21-31.
- [16] 中南大学图书馆. 生物制剂处理含铍废水查新报告 [R]. 200443Z1100024. 长沙: 教育部科技查新站 2004.
Library of Central South University. Research Report of Treatment of Be-containing Wastewater by Biological Preparations [R]. 200443Z1100024, Changsha: Technological Research Site of Ministry of Education, 2004.

(编辑 李艳红)