

# 生物磁分离新技术处理含铬废水最佳条件的研究

宋慧平<sup>1</sup> 李鑫钢<sup>1,2</sup> 孙津生<sup>1,2\*</sup> 王艳红<sup>2</sup> 尹晓红<sup>3</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072;

3. 天津理工大学化学化工学院, 天津 300191)

**摘要** 为了探索新工艺“趋磁细菌-磁分离法”处理含铬废水的最佳条件, 首先进行了趋磁细菌对铬离子的去除影响因素试验, 研究了 pH、温度、时间和微生物量对吸附的影响; 其次进行了趋磁细菌的分离试验, 考查了磁分离器中悬丝摆放位置和磁场强度对溶液中菌体的去除效果的影响。试验结果表明, 体系的 pH 值对铬离子的去除效率影响最大, pH 值的最佳范围为 5~11; 在室温范围内, 温度对吸附的影响不大; 随着菌量的增加, 菌对 Cr(III) 的去除率略有提高, 而单位质量菌的吸附量却有明显下降。在分离趋磁细菌时, 磁场强度为 100 高斯时分离效果很高, 而超过 100 高斯以后, 效果不明显; 另外, 分离器中的金属丝和磁场方向垂直放置要比平行放置效果好, 并用扫描电镜放大 5 000 倍观察了金属丝上被捕集的趋磁细菌的形态和结构。

**关键词** 趋磁细菌 吸附 铬离子 磁分离

中图分类号 TQ085+.413 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)10-0022-05

## A novel technology for treatment of wastewater containing Cr(III) ions

Song Huiping<sup>1</sup> Li Xingang<sup>1,2</sup> Sun Jinsheng<sup>1,2</sup> Wang Yanhong<sup>2</sup> Yin Xiaohong<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology of Tianjin University, Tianjin 300072;

2. National Engineering Research Center of Distillation Technology in Tianjin University, Tianjin 300072;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191)

**Abstract** Magnetotactic bacteria (MTB)-magnetic separation method was put forward for treatment of wastewater containing Cr(III). The effects of performance parameters such as pH, temperature, sorption duration and biomass concentration in the process of removing Cr(III) by MTB were investigated, and intensity of magnetic field and the place of wire casing were also analyzed. The experimental results indicated that pH value and concentration of biomass exerted important influence on the sorption process, and their optimum scopes were 5~11 and 4.0~10.0 g/L, respectively. No significant effect of temperature had been observed in the discussed range, and the process could be finished within 5 min. The separation efficiency was very good when magnetic field intensity was 100 Gauss, and no distinct improvement with higher magnetic field intensity. Moreover, the separation efficiency was better when metal wires were vertical than parallel with magnetic force line. At the same time, the wires loading MTB were magnified 5 000 times by scanning electron microscope (SEM).

**Key words** magnetotactic bacteria; biosorption; Cr(III); magnetic separation

随着工农业生产的迅速发展, 含铬废水的排放量在逐年增加, 对自然水体造成污染, 对水生物、微生物和农作物都有毒害作用, 严重威胁着人体健康。铬对皮肤粘膜有刺激作用, 易引起皮炎、湿疹、气管炎和鼻炎, 引起变态反应并有致癌作用。饮用水中含铬浓度在 0.1 mg/L 以上时, 就会使人呕吐, 侵害肠道和肾脏<sup>[1]</sup>。因此, 对此进行无害化处理, 实属当务之急。

近年来, 工业废水中的铬离子的去除及回收问

题受到越来越多的关注。生物吸附法是其中备受青睐的一种, 即利用生物细胞作为吸附剂, 通过物理、化学作用吸附金属离子。活性或非活性的微生物

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (20206024); 天津市自然科学基金项目 (07JCYBJC06800)

**收稿日期:** 2006-10-29; **修订日期:** 2007-07-17

**作者简介:** 宋慧平 (1979~), 女, 博士研究生, 主要从事重金属离子废水处理方面的研究。E-mail: shp621@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: jssun2006@vip.163.com

胞以及来自微生物的产物均能高效地聚集可溶的和颗粒形状的金属,尤其是低浓度的金属溶液,效率高,耗能少,且无二次污染<sup>[2]</sup>。然而,吸附后的菌体不易从溶液中分离是该方法的一大难题。据报道有一种趋磁细菌(MTB)<sup>[3]</sup>,细胞内含有尺寸为 30 ~ 100 nm 的铁磁性颗粒即磁小体,在微弱的地球磁场作用下呈链状排布,使细胞具有永磁偶极矩和磁定向性,在外加磁场作用下,MTB 能定向运动。而且,MTB 对金属离子具有很好的吸附作用,这样吸附了金属离子的 MTB 通过磁分离器可以有效地从溶液中得到分离。

目前,国内外关于 MTB 的研究仅限于生长条件<sup>[4,5]</sup>及其在磁场中的运动情况<sup>[6]</sup>,而关于 MTB 对重金属离子的吸附条件及分离器的效果等方面研究甚少。利用磁场分离技术和微生物复合技术处理金属离子溶液的相关报道,证明了用 MTB 从含金属离子的溶液中去重去除重金属的可行性。本文作者就 MTB 吸附 Cr(Ⅲ)的影响因素进行了系统的研究,并对吸附了铬离子的趋磁细菌的分离进行了研究,提出了全新的趋磁细菌-磁分离复合工艺处理含铬废水的方法。本实验利用趋磁细菌研究了其对 Cr(Ⅲ)的吸附性能,可在污水处理方面的开发应用上具有重要的指导作用。

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂

将分析纯  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,用二次去离子水配制母液,使用时按需要进行稀释。

### 1.2 仪器

HITACHI 180-80 型原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器厂),HQL150B 恒温冷冻摇床(中科院武汉科学仪器厂),800 型离心机(上海分析仪器厂),PHS-3C 数字酸度计(上海精密科学仪器有限公司),BT00-100M(恒流泵保定兰格恒流泵有限公司)。

### 1.3 MTB 的培养及收集

活性污泥采自天津市纪庄子污水处理厂的曝气池,经过生理盐水过筛洗涤,弃去上清液,按照污泥和培养基<sup>[7]</sup>为 2:1 的体积比装入带盖的玻璃瓶中,泥和培养基的总体积不超过瓶容积的 2/3,调节 pH 为 6.8,搅拌均匀后,室温条件下静置避光培养。大约 1 个月左右,当泥水界面出现红褐色时,用 Matsunaga 等<sup>[8]</sup>提出的“倒置法”收集趋磁细菌,再用蒸馏

水洗涤 2 次以去除培养基中的组分。用离心机 4 000 r/min 浓缩后备用。

### 1.4 实验流程与方法

趋磁细菌-磁分离法处理含 Cr(Ⅲ)废水主要包括趋磁细菌吸附 Cr(Ⅲ)和磁场分离趋磁细菌两部分:趋磁细菌先在一定的条件下吸附 Cr(Ⅲ),然后让吸附了 Cr(Ⅲ)的细菌通过磁分离器进行分离,出水可以排放。

实验方法:在锥形瓶中配制 100 mL Cr(Ⅲ)浓度为 40 mg/L 的人工废水,调节 pH 到所需值,加入一定量的 MTB,瓶口用棉塞塞住,固定于恒温冷冻摇床中,振荡速度为 150 r/min,恒温下吸附一定时间后,让吸附完 Cr(Ⅲ)的 MTB 通过磁场分离器(由有机玻璃盒外加磁场构成)进行分离,然后取上清液用原子吸收分光光度法(AAS 法)测定剩余 Cr(Ⅲ)的浓度。其中,分离器盒由有机玻璃粘结而成,呈长方体(如图 1 所示),进口方向设计了液体分布器,盒底部间隔均匀地分布着一些小槽,按顺序放置着有机玻璃框,在框上缠有悬丝。

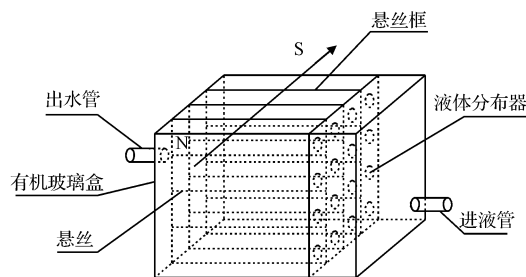


图 1 分离盒示意图

Fig. 1 Schematic layout of separator

## 2 结果与讨论

### 2.1 MTB 吸附 Cr(Ⅲ)的主要影响因素

#### 2.1.1 pH 值对吸附的影响

将浓度为 40 mg/L 的 Cr(Ⅲ)溶液分别调至 pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 和 14。在趋磁细菌量为 6 g/L,温度为 25 ℃,恒温冷冻床转速为 150 r/min 的条件下,进行 Cr(Ⅲ)的吸附实验(吸附时间为 1 h)。实验结果如图 2 所示。

在强酸性条件(pH 为 2 左右)下,由于蛋白质中的氨基质子化程度增加,与其重金属配合能力减弱,而且溶液中大量游离的  $\text{H}^+$  会与 Cr(Ⅲ)竞争吸附位,趋磁细菌对 Cr(Ⅲ)的吸附率较低<sup>[9]</sup>。由图 2 可以看出,在酸性范围内,随着酸度的降低,趋磁细菌对 Cr(Ⅲ)的去除率逐渐增大。

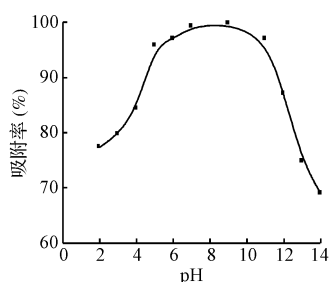


图2 pH对趋磁细菌吸附Cr(Ⅲ)的影响

Fig. 2 Effect of pH value on adsorbing chromium (Ⅲ) by MTB

在碱性范围(pH值为8~14)内,随着pH值的增大,趋磁细菌对Cr(Ⅲ)的去除率急速下降。这主要是因为弱碱条件下,趋磁细菌对Cr(Ⅲ)仍有一定吸附作用,并且由于部分Cr(Ⅲ)水解生成相应的氢氧化物菌体表面在沉积而产生聚合物,促进了氢氧化物的沉降,正是这些因素的共同作用,使趋磁细菌对碱性溶液中的Cr(Ⅲ)具有一定的去除效果;但是在强碱条件(pH为12以上)时,氢氧化铬转化为四羟基合三价铬而重新溶于水中,并且带负电荷,阻碍了细菌的吸附作用,所以导致了去除率的迅速下降。

从图2可以看出,趋磁细菌去除Cr(Ⅲ)的最佳pH值范围比较宽,pH为5~11之间去除率均在95%以上。因此,本实验研究中pH均采用9.0。

### 2.1.2 温度对吸附的影响

在Cr(Ⅲ)溶液的初始浓度为40 mg/L,pH为9.0,恒温冷冻床转速为150 r/min,吸附时间为1 h,趋磁细菌量为4 g/L的条件下,分别在温度为10、15、20、25和30℃的条件下,进行吸附实验。在试验选择的温度范围内,温度对Cr(Ⅲ)离子的吸附影响不大,吸附率都能达到99.6%以上(如图3所示),即在10~30℃范围内,该吸附过程是一个不依赖温度的过程。因为25℃接近室温,操作方便,故以下试验中均在25℃下进行。

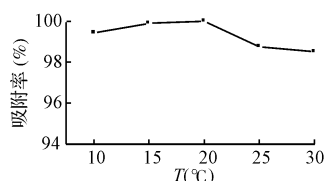


图3 温度对趋磁细菌吸附Cr(Ⅲ)的影响

Fig. 3 Effect of temperature on adsorbing chromium (Ⅲ) by MTB

### 2.1.3 MTB量对吸附的影响

Cr(Ⅲ)溶液浓度为40 mg/L,pH为9.0,恒温冷冻床转速为150 r/min,温度为25℃,吸附时间为1 h的条件下,趋磁细菌量(湿基)分别取2、4、6、8和10 g/L进行吸附实验。由图4和图5可以看出,随着MTB量的增加,溶液中的吸附率增大;而单位质量MTB的吸附量却下降。因此在一定的实验条件下,适当增加体系的MTB量,能缩短吸附时间,同时也可提高吸附率。MTB量为2 g/L时,对Cr(Ⅲ)的吸附率为65.8%,但是MTB量由4 g/L增加到10 g/L时,Cr(Ⅲ)的吸附率仅由99.55%增加到100%,可见一味增加生物量对Cr(Ⅲ)吸附率的提高并没有显著的促进作用,而单位吸附量却有着明显的下降,由1.801 mg/g降低到0.4 mg/g。所以在吸附处理时,并非菌量越大越好,MTB量浓度选择4 g/L即可达到很好的效果。

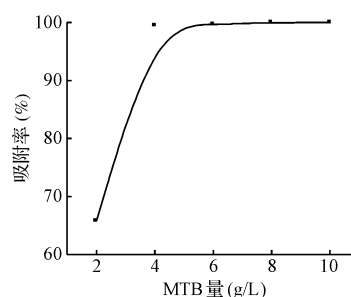


图4 菌量对趋磁细菌吸附Cr(Ⅲ)的影响

Fig. 4 Effect of MTB' amount on adsorbing chromium (Ⅲ) by MTB

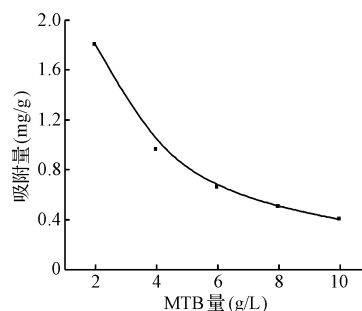


图5 趋磁细菌量对Cr(Ⅲ)吸附量的影响

Fig. 5 Effect of MTB' amount on uptake of chromium (Ⅲ)

### 2.1.4 吸附时间对吸附的影响

采用pH为9.0,初始浓度为40 mg/L的Cr(Ⅲ)溶液,在温度为25℃,恒温冷冻床转速为

150 r/min, 趋磁细菌量为 4 g/L 的条件下, 时间分别为 0.5、1、3、5、10、15、30、45 和 60 min 进行吸附实验。从吸附试验结果可以看出, MTB 对 Cr(Ⅲ) 的吸附进行的很快, 在 5 min 之内即可达到吸附极限, 吸附率达到 99.7% (如图 6 所示), 说明趋磁细菌对金属离子的吸附属于快速过程。

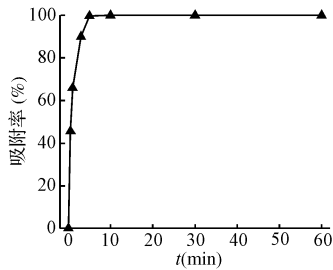


图 6 吸附时间对趋磁细菌吸附 Cr(Ⅲ) 的影响

Fig. 6 Effect of time on adsorbing chromium (Ⅲ) by MTB

## 2.2 悬丝分离器的分离实验结果

### 2.2.1 磁场强度对分离效果的影响

在 pH 为 9.0, 恒温冷冻床转速为 150 r/min, 温度为 25 ℃, 趋磁细菌量为 4 g/L, 吸附时间为 1 h, 初始浓度 100 mg/L 的条件下进行吸附实验, 然后让流出的废水经过磁场分离器进行分离。分离器中的悬丝与磁场方向垂直, 磁场强度分别为 50、100、150

和 200 高斯, 分离率分别为 95.5%、97.8%、97.9% 和 97.9%。可以看出, 当磁场强度达到 100 高斯的时候, 去除效率已经基本稳定, 再增大场强效果不是很明显。此时 Cr(Ⅲ) 浓度为 0.95 ~ 1.0 mg/L, 已达到国家污水综合排放标准 (1996 年 GB8978 污水综合排放标准为小于 1.5 mg/L)。

### 2.2.2 悬丝摆放位置对分离效果的影响

在 pH 为 9.0, 恒温冷冻床转速为 150 r/min, 温度为 25 ℃, 趋磁细菌量为 4 g/L, 吸附时间为 1 h, 初始浓度 100 mg/L 的条件下进行吸附实验, 然后让流出的废水经过磁场分离器进行分离。分离器的主要原理是由于有金属悬丝介入磁场中, 改变了磁场分布, 局部区域就会形成高磁场梯度, 从而提高分率效率。本分离实验中, 悬丝摆放位置分为两种情况: 与磁场方向垂直和与磁场方向平行。实验得知, 悬丝与磁场方向垂直和水平放置时的分离率分别为 99.8% 和 86.7%, 说明悬丝与磁场方向垂直放置时的分离效果比平时好。

为了更好地表征分离效果, 分别将经过分离处理后的与水流方向垂直放置的、水平放置的以及未使用过的悬丝用扫描电镜放大 5 000 倍观察其表面结构, 如图 7 所示。

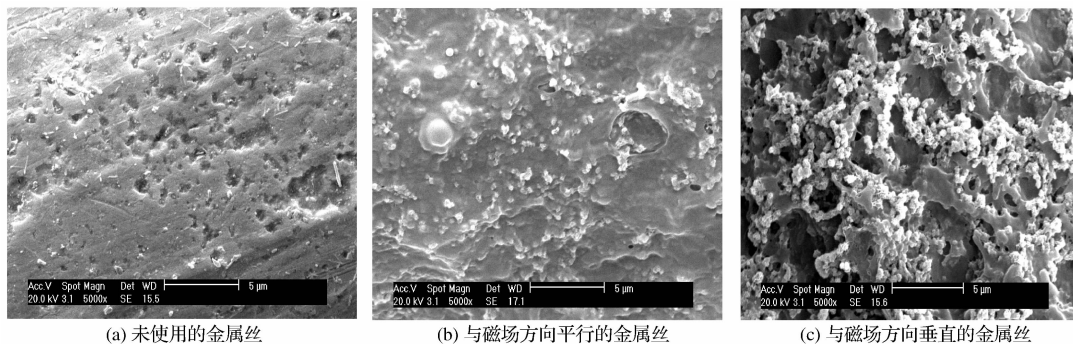


图 7 金属丝扫描电镜图 (放大 5 000 倍)

Fig. 7 The SEM image of the wire (magnify 5 000 times)

从图 7(a) 中可以看出未使用的金属丝表面相对比较光滑, 无菌团出现, 测得直径为 65 μm; 图 7(b) 是与磁场方向平行放置的金属丝, 直径为 70.7 μm, 其表面已经因一些菌团的出现而显得粗糙不平; 直径最大的是与磁场方向垂直放置的金属丝, 如图 7(c) 所示, 多达 75 μm, 且表面长有很多菌团, 粗糙程度明显比平行放置的金属丝大, 直观地看出分离器中的金属丝与磁场方向垂直放置时的分离效果

比平时好。

## 3 结 论

(1) 趋磁细菌吸附 Cr(Ⅲ) 的适合吸附条件为: pH 为 9.0, 温度为室温, 微生物量为 4 g/L, 吸附时间为 5 min。在此条件下 MTB 对 Cr(Ⅲ) 的吸附率可达到 99.7% 以上。

(2) 由 MTB 的分离实验得出, 磁分离器中的悬

丝与磁场方向垂直放置时的分离效果比平行放置时的效果好,分离率达到 99.8%。

(3) 分离过程中,磁场强度为 100 高斯时分离效果最佳,分离器出水中 Cr(Ⅲ) 含量完全符合国家污水综合排放标准。

趋磁细菌-磁分离相结合来处理含铬废水,具有高效、便捷和无污染等优点,是一种很有经济价值及发展前途的废水净化手段。

### 参考文献

- [1] 孟祥和,胡国飞. 重金属废水处理. 北京:化学工业出版社,2000. 25~27
- [2] Veglio F., Beolchini F. Removal of metals by biosorption: A review. *Hydrometallurgy*, **1997**, 44: 301~316
- [3] Blackmore R. P. Magnetotactic bacteria. *Science*, **1975**, 19(2): 377~379
- [4] Heyen U., Schüler D. Growth and magnetosome formation by microaerophilic magnetospirillum strains in an oxygen-controlled fermentor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2003**, 61: 536~544
- [5] Tatyana Polyakova, Vitalii Zablotskii. Magnetization processes in magnetotactic bacteria systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, 293(1): 365~370
- [6] Bahaj A. S., James P. A. B., Moeschler F. D. Low magnetic-field separation system for metal-loaded magnetotactic bacteria. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1998**, 177(2): 1453~1454
- [7] Blackmore R. P., Maratea D., Wolfe A. S. Isolation and pure culture of a freshwater magnetic spirillum in chemically defined medium. *Journal of Bacteriology*, **1979**, 140(2): 720~729
- [8] Matsunaga T., Kamiya S. Use of magnetite particles isolated from magnetotactic bacteria for enzyme immobilization. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **1987**, 26: 328~332
- [9] U. 弗斯特纳, G. T. W. 维特曼, 王忠玉, 姚重华主译. 水环境的金属污染. 北京:海洋出版社,1987. 174