

电场强化复合吸附塔处理重金属 Cd²⁺ 离子的研究^{*}

刘丽艳 李鑫钢 孙津生^{**}
(天津大学化工学院, 精馏技术国家工程研究中心, 天津, 300072)

摘 要 选择石英砂与枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)死菌体组成复合吸附剂, 在外加直流微电场的强化作用下, 对废水中 Cd²⁺ 离子进行穿透曲线测定, 结果表明, Cd²⁺ 在石英砂装填的电生物复合吸附 (EBA) 装置中吸附作用较差, 微电场的存在对重金属离子的吸附起到了明显的强化作用, 微电场 + 复合吸附剂对重金属离子的吸附效果优于其它两种条件.

关键词 镉, 复合吸附剂, 电场强化, 电生物复合吸附塔.

目前, 生物吸附金属的研究大多处于实验室实验阶段, 操作方法与常规吸附相近, 即采用间歇吸附的操作方式. 由于生物吸附剂强度较低, 不经特殊处理难以达到操作要求, 无机吸附剂所具有的优点能够弥补生物吸附剂在实际应用过程中的不足, 两者复合能增强生物体的强度和化学惰性. 是一个重要的发展方向^[1]. 另外, 电解法与生物法联合也是一种很有潜力的方法^[2-5]. 在处理低浓度废水方面, 电场能起到强化吸附的作用.

本文采用电生物复合吸附法 (Electro intensified combined bioadsorption, 简称 EBA). 在电场强化与生物复合吸附共同作用下对含重金属离子 Cd²⁺ 废水进行处理, 并研究了不同条件下的操作性能, 以实现工业废水中重金属离子高效去除的目标.

1 实验部分

1.1 实验材料

采用石英砂作为载体, 与枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)死菌体进行复合制成复合吸附剂.

石英砂为天然石英矿经粉碎、筛选、水洗、烘干、二次筛选而成. 采用渗透仪测定石英砂的物理性质: 水力传导系数为 $1.56 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 渗透率为 $1.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, 表观密度为 $1.605 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 堆积孔隙率为 0.336.

枯草芽孢杆菌培养基的组成为: 牛肉膏 $5.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, 蛋白胨 $10.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, 酵母膏 $5.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, 葡萄糖 $5.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, NaCl $15.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, 琼脂 $15.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. 将含培养基的菌体发酵液在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心分离, 去除上清液, 用去离子水洗涤后再离心分离, 反复进行 4 次, 然后将菌体在 80°C 下恒温烘干 12h, 研磨成粉, 冷藏备用.

含 Cd²⁺ 离子的废水中, Cd²⁺ 离子浓度为 $200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, 由 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按常规方法配制.

1.2 实验流程

在电生物复合吸附塔内填充复合吸附剂 (复合吸附剂由石英砂与枯草芽孢杆菌死菌体复合制成), 在径向施加微电场, 直流微电场由 3V 直流电压的电场形成.

分别采用有机玻璃和不锈钢两套装置 (操作流程完全相同)并行的实验流程.

将料槽中的清水以一定的流量送入进口高位料槽中, 待系统运行稳定后, 由双指示液压差计读取压降. 实验操作过程中采用一次脉冲进样, 在进样口处快速注入 1ml 预先配制好的含 Cd²⁺ 离子的溶液, 同时在取样口处开始取样, 用原子吸收分光光度计 (HITACHI 180-80)测定不同时刻所取样品中的 Cd²⁺ 离子浓度.

EBA 装置的工艺流程包括: 单一吸附剂装填, 不加电场情况下处理含 Cd²⁺ 离子废水; 单一

吸附剂装填，微电场强化情况下处理含 Cd²⁺ 离子废水； 复合吸附剂装填，微电场强化处理含 Cd²⁺ 离子废水。考察不同吸附剂对 Cd²⁺ 离子的吸附性能以及不同电极材料对过程传质吸附性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 石英砂

分别采用长 0.5m 的有机玻璃 (主体流速为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 和不锈钢 (主体流速为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 两套装置同时进行实验。

根据所测定的出口溶液浓度，得到含 Cd²⁺ 离子溶液通过两套装置的穿透曲线 (Break Through Curve 简称 BTC)，如图 1 所示。

从图 1 可以看出，采用一次脉冲进料方式将含 Cd²⁺ 离子废水通过有机玻璃和不锈钢装置。两套装置的出峰时间基本上相同，但是通过不锈钢装置的 BTC 峰值要低于有机玻璃装置，这是由于废水溶液通过两套装置的流量差别所导致。因为材质本身条件的限制导致两套装置的截面积稍有差别，因此，保证具有相同的线速度，流量上就会稍有差别。

2.2 电场 + 石英砂

在垂直主体流动方向上，Cd²⁺ 离子在微电场 (3V) 作用下会产生电迁移力，该迁移力起到延长重金属离子在介质内的停留时间和强化 Cd²⁺ 离子穿过吸附剂表面液膜的作用。外加微电场作用使一部分原来不能穿越吸附剂表面液膜的离子到达吸附剂表面，进而被吸附并从溶液中去。在 BTC 曲线上最直接的反映是峰值的降低。图 2 为含 Cd²⁺ 离子的废水溶液通过两塔的 BTC 曲线。

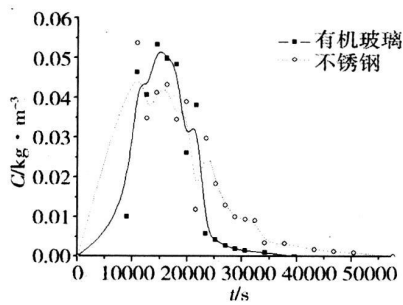


图 1 无电场 EBA 装置的 BTC 曲线

Fig. 1 The BTC of Cd²⁺ ion through the different equipments without electro migration

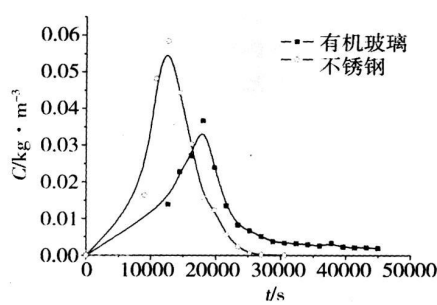


图 2 电场强化 EBA 装置的 BTC 曲线

Fig. 2 The BTC of Cd²⁺ ion through the different equipments by electro migration intensification

比较图 1 和图 2，从含 Cd²⁺ 离子废水溶液通过有机玻璃装置的 BTC 曲线可以看出，在电场强化下 BTC 峰值较无电场作用时降低了，降幅大概在 45% 左右。这说明电场对重金属离子在 EBA 装置中的吸附过程起到了明显的强化作用。但是在图 2 中，含 Cd²⁺ 离子废水溶液通过不锈钢装置的 BTC 曲线较其无电场情况下的 BTC 峰值升高了。反应完成后，发现装置内部的吸附剂中存在大量黄褐色物质。分析该悬浮物的成分主要为 Fe³⁺ 离子，实验所用废水溶液中只含有 Cd²⁺ 离子，操作过程也没有引入其它离子，表明该 Fe³⁺ 离子来源于装置内部。装置反应所产生的大量 Fe³⁺ 离子在溶液中的浓度高于 Cd²⁺ 离子，抑制了 Cd²⁺ 离子在装置中的吸附作用，直接导致 BTC 曲线峰值较无电场时升高。这表明在采用电场强化吸附时，如果装置材质选择不当，不但不能强化操作，还会影响装置本身的操作性能。因此，在电场强化吸附时要尽量避免采用影响目标操作的材质，或者将装置的内壁进行钝化处理。鉴于此，后续实验中只采用有机玻璃材质的装置。

2.3 电场 + 生物体 + 石英砂

由图 3 可见，Cd²⁺ 离子在单一石英砂装填的 EBA 装置中吸附作用较差，电场强化后，吸附作用得到加强，而电场强化 + 复合吸附剂对吸附的强化作用较明显。

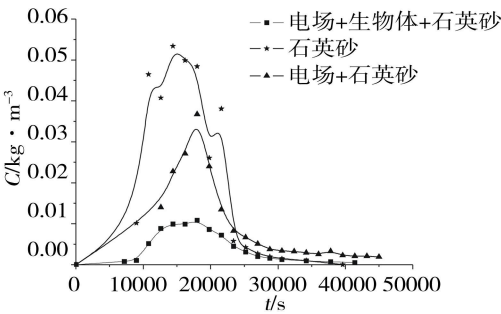


图 3 不同操作条件下有机玻璃塔内的 BTC 曲线
Fig 3 The BTC of Cd²⁺ ion through the EBA in different conditions

3 结论

- (1) 重金属离子在单一石英砂装填的 EBA 装置中吸附作用较差.
- (2) 微电场的存在对重金属离子的吸附过程起到了明显的强化作用.
- (3) 微电场 + 复合吸附对重金属离子的吸附效果优于其它两种条件.

参 考 文 献

[1] 刘丽艳, 孙津生, 李鑫钢, 复合吸附剂吸附废水中重金属离子的动力学研究. 化工机械, 2005 32 (5) : 267—270
[2] 张乐华, 朱又春, 李勇, 电解法在废水处理中的应用及研究进展. 工业水处理, 2001 21 (10) : 5—8
[3] 孙晓慰, 朱国富, 电吸附水处理技术及设备. 工业水处理, 2002 22 (8) : 1—4
[4] 冯霞, 孙津生, 姜斌等, 微电解-生物膜法处理含 Cr³⁺ 有机废水. 环境化学, 2002 21 (6) : 599—603
[5] 王大为, 姜斌, 李天成等, 新型工艺处理含金属离子的有机废水. 化学工业与工程, 2003, 20 (5) : 270—274

REMOVAL OF CADMIUM BY ELECTRO-INTENSIFIED
COMBINED BIOADSORPTION

LIU Li-yan LIX in-gang SUN Jin-sheng

(National Engineering Research Center for Distillation Technology, School of Chemical Engineering and Technology,
Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

ABSTRACT

A method to removal heavy metal ions from wastewater by electro-intensified combined bioadsorption column has been developed. The combination of dead *Bacillus subtilis* and silica sand was chosen as the sorbent by considering the characteristic of biomass and inorganic sorbent. The removal performance of silica sand sorbent, electromigration intensified silica sorbent and electromigration intensified combined bioadsorption was compared by inspecting the breakthrough curve of Cd²⁺ in the column. The experiment result shows that the sorption capacity of combined bioadsorbent is higher than silica and electromigration significantly can significantly intensify the sorption capacity of the combination sorbent.

Keywords cadmium, combined biosorbent, electro-intensification, electro-intensified combined bio-adsorption.