

# 一种新型微生物絮凝剂的制备及对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除性能的探究

张云, 向地玖, 余玲

(西昌学院, 四川 西昌 615013)

**摘要:**以城市污水处理厂的脱水污泥为原料,通过超声波细胞破碎制备微生物絮凝剂。采用控制变量法考察污泥浓度、超声波破碎时间对絮凝剂絮凝效果的影响,并探究絮凝液的投加量、pH值、温度、振荡时间、振荡频率、共存金属等因素对  $5 \text{ mg/L Cu}^{2+}$  模拟废水的去除效果,分析了微生物絮凝剂去除  $\text{Cu}^{2+}$  的作用机理。结果表明:当污泥质量浓度为  $100 \text{ g/L}$ ,超声波破碎时间  $15 \text{ min}$  时,絮凝剂的絮凝效果最好;当pH值为  $6.5$ ,温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,絮凝液投加量  $40 \text{ mL}$ ,振荡时间  $1 \text{ min}$ ,振荡频率  $200 \text{ r/min}$  时去除效果最佳。

**关键词:** 铜;脱水污泥;超声波破碎;微生物絮凝剂;去除性能

中图分类号: X78

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2020)01-0053-03

## Preparation of A Novel Microbial Flocculant and Its Removal of $\text{Cu}^{2+}$

ZHANG Yun, XIANG Di-jiu, YU Ling

(Xichang University, Xichang, Sichuan 615013, China)

**Abstract:** Microbial flocculant was prepared from dewatered sludge from municipal sewage treatment plant by ultrasonic cell crushing. The effect of sludge concentration and ultrasonic crushing time on flocculation was studied by using control variable method, and the effect of flocculant dosage, pH value, temperature, oscillation time, oscillation frequency, coexistence metal and other factors on the removal of  $5 \text{ mg/L Cu}^{2+}$  simulated wastewater were studied, the mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  removal by microbial flocculant was discussed. The results showed that the flocculant had the best flocculation effect when the sludge concentration was  $100 \text{ g/L}$  and the ultrasonic crushing time was  $15 \text{ min}$ . The removal efficiency was the best when the pH value was  $6.5$ , the temperature was  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , the flocculant dosage was  $40 \text{ mL}$ , the oscillation time was  $1 \text{ min}$ , and the oscillation frequency was  $200 \text{ r/min}$ .

**Key words:** Copper; Dewatered sludge; Ultrasonic crushing; Microbial flocculant; Removal performance

铜是工业废水中常见的重金属<sup>[1]</sup>。目前处理重金属废水的方法主要有物理法、化学法、生物法。常用处理方法是在絮凝处理单元之前加化学沉淀处理,或在絮凝单元之后加离子交换、吸附、反渗透、电渗析等处理<sup>[2-4]</sup>。近年来,很多学者做了各种关于微生物絮凝剂的试验<sup>[5]</sup>,在文献[6]的基础上,将城市污水处理厂的脱水污泥溶液经过超声波破碎,制得絮凝液,用以处理铜模拟废水,结果在高效率的同时使得处理流程得到极大的简化。由于脱水污泥廉价,制作微生物絮凝剂成本低,同时其高效的性能与简洁的处理流程使得微生物絮凝剂有着很好的应用前景。通过 FTIR、元素分析等技

术对产物进行结构表征,分析絮凝剂去除重金属的作用机理。今研究污泥浓度、破碎时间对絮凝剂絮凝效果的影响,并探讨絮凝液的投加量、pH值、温度、振荡时间、振荡频率、溶剂浓度等因素对  $\text{Cu}^{2+}$  废水去除效果的影响。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

收稿日期: 2018-12-24; 修订日期: 2019-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(E08042)

作者简介: 张云(1988—),女,四川会理人,在读研究生,研究方向为环境生物技术。

JYD-650 智能型超声波细胞粉碎机, FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪, AFG 型原子吸收分光光度计。

1 000 mg/L 的铜贮备液(分析纯), 硝酸(优级纯), 试验用水为去离子水。5.00 mg/L 的铜标准液为实验室自制(现配现用), 取 5 mL 1 000 mg/L 的铜贮备液于 1 000 mL 容量瓶中, 定容至标线, 摇匀备用。脱水污泥取自某城市污水处理厂, 脱水污泥含水率约为 83%, 含固率约为 17%, 黑褐色, 细小颗粒凝聚状, 常温下久放后会有明显的腐臭味。

## 1.2 微生物絮凝剂的制备

称取 100 g 脱水污泥于烧杯中稀释, 稀释至一定程度后倒入 1 000 mL 容量瓶中, 并定容至标线, 此时脱水污泥溶液质量浓度为 100 g/L。摇匀后倒入 150 mL 的小烧杯中, 在智能型超声波细胞破碎仪中于冰水浴条件下将污泥溶液超声波破碎 15 min。完成后取出静置 15 min, 等待大颗粒固体物质沉淀, 取上层液作为微生物絮凝剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 表征结果

由絮凝液 FTIR 谱图可见, 在 700 cm<sup>-1</sup> 处有明显波动且透过率为 200%, 存在 C—H 变形振动吸收峰; 在 1 650 cm<sup>-1</sup> 处透过率明显上升至 200%, 存在 C=C 伸缩振动吸收峰; 在 2 800 cm<sup>-1</sup> 处透过率明显上升至 140%, 存在 C—H 伸缩振动吸收峰, 说明絮凝液中存在烯烃; 在 3 500 cm<sup>-1</sup> ~ 3 100 cm<sup>-1</sup> 处透过率有明显波动, 存在 N—H 吸收峰; 在 1 680 cm<sup>-1</sup> ~ 1 630 cm<sup>-1</sup> 处透过率为 200%, 存在 C=O 伸缩振动吸收峰, 故絮凝液中可能存在酰胺官能团; 在 3 650 cm<sup>-1</sup> ~ 3 600 cm<sup>-1</sup> 处透过率波动明显, 存在 O—H 伸缩振动吸收峰, 说明絮凝液中存在自由羟基。酰胺中的氨基能够与重金属离子发生螯合反应<sup>[9]</sup>, 吸附金属离子, 游离的羟基与 Cu<sup>2+</sup> 结合生成 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀, 从而达到去除的效果。

### 2.2 元素分析结果

将絮凝液和絮凝液处理过铜溶液后的沉降物质做比较, 结果表明, 微生物絮凝剂在处理铜溶液后碳、氮、硫占比从原来的 0.254%、0.136% 和 0.75% 降到 0.165%、0.096% 和 0.27%, 这是因为絮凝液中的有机分子(酰胺)大量吸附 Cu<sup>2+</sup> 形成沉淀物质。同时絮凝液中存在游离的 S<sup>2-</sup>, 与 Cu<sup>2+</sup> 反应形成 CuS 沉淀, 这些沉淀物被絮凝剂吸附并

沉降在溶液底部, 使得检测到的碳、氮、硫含量减少。试验还发现絮凝液在处理铜溶液后, Cu<sup>2+</sup> 从原来的 4.142 mg/L 增加到 58.370 mg/L, 这是 Cu<sup>2+</sup> 经絮凝液处理后大量沉降下来的表现, 说明用该絮凝剂处理水中 Cu<sup>2+</sup> 可行。

### 2.3 各因素对铜废水去除效果的影响

#### 2.3.1 污泥质量浓度

在超声波破碎时间为 15 min 条件下, 向 75 mL 5 mg/L 的 Cu<sup>2+</sup> 模拟废水投加絮凝液 40 mL, pH 值调为 5.3, 常温条件下(20 ℃), 200 r/min 振荡 1 min。试验表明, 随着脱水污泥质量浓度的增加, 絮凝液对 Cu<sup>2+</sup> 的去除率先增大后减小, 当污泥质量浓度为 100 g/L 时去除率达到最大(99.7%)。这是因为污泥质量浓度会影响液体的黏稠度, 进而影响超声波在液体中的空化效应, 当污泥质量浓度高于 140 g/L 时液体黏稠度大, 作用于单位菌体的冲击波能量少, 导致破碎率不高<sup>[5]</sup>; 当污泥质量浓度低于 100 g/L 时液体黏稠度小, 导致絮凝物质不足, 去除率不高。

#### 2.3.2 超声波破碎时间和 pH 值

在污泥质量浓度为 100 g/L 的条件下, 向 75 mL 5 mg/L Cu<sup>2+</sup> 模拟废水投加絮凝液 40 mL, pH 值调为 5.3, 常温条件下, 200 r/min 振荡 1 min。试验表明, 随着超声波破碎时间的增加, 絮凝液对 Cu<sup>2+</sup> 的去除率先增大后减小, 破碎时间在 15 min 时去除率达到最大; 当超声波破碎时间 < 10 min 时破碎率较低, 絮凝效果差; 当破碎时间 > 15 min 时, 空化效应会相应增强, 使污泥中的絮体结构被破坏<sup>[8]</sup>, 导致絮凝物质的絮凝活性降低。

在污泥质量浓度为 100 g/L, 超声波破碎时间为 15 min 的条件下, 向 75 mL 5 mg/L 的 Cu<sup>2+</sup> 模拟废水中投加絮凝液 40 mL, 常温条件下, 200 r/min 振荡 1 min。试验表明, 微生物絮凝剂对 Cu<sup>2+</sup> 的去除率随溶液 pH 值的增大先增加后减小。pH 值在 2 ~ 5 范围内去除率较低且不断增大, 这是因为在 pH 值较低时, 削弱了酰胺中氨基的螯合作用, 同时降低了原络合物的条件稳定常数<sup>[9]</sup>, 从而不利于絮体的形成和沉降; 在 pH 值为 5 ~ 8 范围内去除率变化趋于平缓, 当 pH 值为 6.5 时, 对 Cu<sup>2+</sup> 去除率达到最大, 此时溶液中的 Cu<sup>2+</sup> 主要以螯合沉淀物、CuS 和 Cu(OH)<sub>2</sub> 形式存在。当 pH 值为 7.32 ~ 10.68 时, Cu<sup>2+</sup> 的溶解度最小, Cu<sup>2+</sup> 易发生水解, 且碱性较强时絮凝剂的絮凝吸附效果下降, 不利于金

属离子的沉降。

### 2.3.3 振荡时间和频率

在污泥质量浓度为100 g/L,超声波破碎时间为15 min的条件下,向75 mL 5 mg/L的Cu<sup>2+</sup>模拟废水中投加絮凝液40 mL,pH值调为5.3,常温条件下,200 r/min振荡。试验表明,随着振荡时间的增加,絮凝剂对Cu<sup>2+</sup>的去除率缓慢降低,并且在振荡时间为1 min时去除率最大。当Cu<sup>2+</sup>与絮凝剂在一定的时间内充分混合时,发生螯合反应迅速沉降,同时生成CuS和Cu(OH)<sub>2</sub>沉淀。当振荡时间较长时,会影响絮凝体的形成,改变絮体的表面积和密度,进而削弱絮凝沉淀的网捕和卷扫去除重金属离子的作用,故Cu<sup>2+</sup>的去除率有所下降。

在污泥质量浓度为100 g/L,超声波破碎时间为15 min的条件下,向75 mL 5 mg/L的Cu<sup>2+</sup>模拟废水中投加絮凝液40 mL,pH值调为5.3,常温条件下振荡1 min,改变振荡频率探究其对Cu<sup>2+</sup>废水的去除效果。试验表明,随着振荡频率的增加,絮凝液对Cu<sup>2+</sup>的去除率不断增加,并在200 r/min时去除率达到最大,当振荡频率>200 r/min时去除率变化趋于平缓,甚至有下降的趋势。这是因为在一定的振荡时间内,振荡频率越大,絮凝剂与金属离子的接触更充分,促进了相关化学反应的进行,并加快了絮体的生长,因而去除率更大。可振荡速度过快会打碎矾花,反而不利于絮体的沉降<sup>[10]</sup>,从而导致絮凝剂对Cu<sup>2+</sup>的去除率降低。

### 2.3.4 温度和絮凝剂投加量

在污泥质量浓度为100 g/L,超声波破碎时间为15 min的条件下,向75 mL 5 mg/L的Cu<sup>2+</sup>模拟废水中投加絮凝液40 mL,pH值调为5.3,200 r/min振荡1 min。试验表明,随着温度的升高,絮凝剂对Cu<sup>2+</sup>的去除率先增加后降低,并在温度为50℃时对Cu<sup>2+</sup>的去除率达到最大。絮凝剂的絮凝能力逐渐增加,一个可能的原因是温度的升高增加了Cu<sup>2+</sup>的动能,提高了Cu<sup>2+</sup>被絮凝剂吸附的可能<sup>[11]</sup>,同时也促进了相关化学反应的进行。当温度进一步升高且高于60℃时,一些Cu<sup>2+</sup>会离开吸附剂,再次溶解到溶液中<sup>[12]</sup>,相关沉淀物质也会发生溶解,导致去除率降低。

在污泥质量浓度为100 g/L,超声波破碎时间为15 min的条件下,向75 mL 5 mg/L的Cu<sup>2+</sup>模拟废水中投加絮凝剂,pH值调为5.3,常温条件下,200 r/min振荡1 min。试验表明,随着絮凝剂投加

量的增加,絮凝剂对Cu<sup>2+</sup>的去除率不断增大,当絮凝剂的投加量增加到30 mL时,去除率逐渐趋于稳定,并在40 mL时去除率最大达到99.0%。

正交试验表明,微生物絮凝剂去除Cu<sup>2+</sup>的最佳条件为pH值6.5、温度50℃,振荡时间1 min,振荡频率200 r/min,该条件下去除率可达96.8%。其中pH值对去除率的影响最大,振荡时间、振荡频率、温度对去除率的影响相对较小。

## 3 结语

综上,以脱水污泥为原料制备的絮凝剂在最佳条件下能有效处理Cu<sup>2+</sup>。目前的污水处理,活性污泥一部分回用,其余的进行脱水然后填埋,这会污染环境及占用土地。脱水污泥处理Cu<sup>2+</sup>这种工艺若能开发应用于各种工业废水处理,则不仅可以减少对环境的影响,同时可以降低污水处理成本。

### [参考文献]

- [1] 李燕,张新艳,张晓霞. 浊点萃取-原子吸收光谱法测定水和花粉中痕量铜、铅、镉[J]. 环境监测管理与技术,2016,28(3):37-40.
- [2] 贾晋,栾胜基,吴爱华. 聚乙烯亚胺对重金属离子的吸附和应用[J]. 高分子通报,2014,11(1):34-44.
- [3] 王秀莉,尚玉俊,宋丹丹. 新型吸附剂处理重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理,2014,34(7):5-9.
- [4] 唐雪芳,罗雪梅. 电镀重金属废水处理技术的研究进展[J]. 能源环境保护,2014,28(14):6-10.
- [5] 姚敏杰,连宾. 微生物絮凝剂对高浓度重金属离子废水絮凝作用研究[J]. 环境科学与技术,2009,32(11):1-4.
- [6] 王春燕,周集体,金若菲. 利用脱水污泥制备微生物絮凝剂及其絮凝条件研究[J]. 中国给水排水,2007,23(21):105-108.
- [7] 刘宛宜,杨璐泽,于萌,等. 聚丙烯酸盐-丙烯酰胺水凝胶的制备及对重金属离子吸附性能的研究[J]. 分析化学,2016,44(5):707-715.
- [8] 申晓娟,邱珊,李光明,等. 超声波对污泥脱水的影响研究[J]. 中国给水排水,2018,34(3):122-124.
- [9] 刘立华,吴俊,李鑫,等. 重金属螯合絮凝剂对废水中铅、镉的去除性能[J]. 环境工程学报,2011,5(5):1029-1034.
- [10] 高万超,杨朝晖,黄斌,等. 微生物絮凝剂捕集Cu(II)的响应面优化及机理研究[J]. 环境工程学报,2011,5(11):2411-2416.
- [11] CHEN J, SONG D, YANG P. Study on adsorption of Cu(II)-Cr(VI) binary system by carbonized Eupatorium adenophorum[J]. Separation Science & Technology,2016,51(5):749-758.
- [12] XIE R, WANG H, CHEN Y, et al. Walnut shell-based activated carbon with excellent copper(II) adsorption and lower chromium(VI) removal prepared by acid-base modification[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy,2013,32(3):688-696.

本栏目编辑 吴珊