

水洗废啤酒酵母去除 电镀废水中镉的工艺试验研究

代淑娟¹, 魏德洲¹, 白丽梅², 崔宝玉¹

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

摘要: 以水洗废啤酒酵母为吸附剂,采用自制试验装置,对电镀废水中重金属镉进行吸附—沉降工艺试验研究。结果表明,在废水处理量1 L,废水中镉质量浓度为26 mg/L,pH=7,吸附剂量40 g/L(湿重),室温约25 ℃,搅拌速度1 000 r/min,吸附时间30 min,沉降240 min的条件下,废水中镉的吸附率及吸附—沉降后镉的去除率分别达96.59%和94.25%。三级处理后废水中镉达到排放标准(<0.1 mg/L)。连续处理效果比间歇处理效果略差。采用扫描电子显微镜及表面能谱,分析了水洗废啤酒酵母对镉的吸附机理。结果表明,水洗废啤酒酵母对镉的吸附过程中细胞结构受到破坏,吸附过程有化学络合和静电吸附作用存在。

关键词: 工艺试验;电镀废水;水洗废啤酒酵母;连续试验;生物吸附

中图分类号: X 703 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2010)01-0127-05

Experimental Investigation on Removing Cadmium from Electroplating Wastewater by Water-Washing Process with Waste *Saccharomyces cerevisiae*

DAI Shujuan¹, WEI Dezhou¹, BAI Li-mei², CUI Bao-yu¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. College of Resource and Environment, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China. Correspondent: DAI Shujuan, professor, E-mail: shujuandai@163.com)

Abstract: The biosorption-sedimentation process for removing the heavy metal cadmium from electroplating wastewater was experimentally investigated taking the waste *Saccharomyces cerevisiae* as biosorbent on a self-making experimental setup. The results showed that biosorption rate and removed rate of Cd are 96.59% and 94.25% respectively on conditions that wastewater processed is 1 L, Cd concentration in the wastewater about 26 mg/L, pH value 7.0, the dose of the waste *Saccharomyces cerevisiae* 40 g/L(in wet weight), at room temperature about 25 ℃, stirring speed 1 000 rpm, adsorbing time 30 min and time for natural sedimentation 240 min. The Cd concentration in wastewater after three-step biosorption comes up to China's national standard on effluents (<0.1 mg/L). With respect to the processing effect, the continuous process is relatively poorer than the intermittent one. The biosorption mechanism of the water-washing process with waste *Saccharomyces cerevisiae* for Cd removal was analyzed by SEM and EDS. The results showed that the cell structure of the bacteria used is destroyed in such a water-washing process, and the effects of chemical complexing and electrostatic adsorption are found in the biosorption process.

Key words: technological experiment; electroplating wastewater; water-washing waste *Saccharomyces cerevisiae*; continuous experiment; biosorption

收稿日期: 2008-12-23

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); 辽宁省科技计划项目(2006223002)。

作者简介: 代淑娟(1967—),女,辽宁新民人,东北大学博士研究生,河北理工大学教授; 魏德洲(1956—),男,河南南阳人,东北大学教授,博士生导师。

微生物吸附法处理重金属废水,有一重要环节是载重金属菌体与水的分离,即固液分离。这就要求微生物吸附剂对重金属具有较好的吸附性能,同时还要使载重金属菌体与水能够经济有效地分离,常用的固液分离手段有过滤、沉降、浮选及离心^[1-2]。

据报道,啤酒酵母对废水中重金属具有良好的吸附性能^[3-7]。啤酒酿造后产生的废啤酒酵母同样是含重金属废水中重金属的良好吸附剂。废啤酒酵母是啤酒生产重要的副产物,大部分啤酒厂将废酵母排掉或作为饲料,不但污染了环境,也造成了资源的浪费。为此,对废啤酒酵母加以综合利用有着节约资源、保护环境的双重意义。以水洗废啤酒酵母为生物吸附剂处理电镀废水,可以实现以废治废,且其来源广泛,成本低廉。据估算,我国每年废啤酒酵母的排放量为3~4.5万t^[8]。废啤酒酵母为死菌体,比活菌体性能稳定,适应环境能力较强。

沉降法进行固液分离,沉降速度快,固液分离效果好;设备简单,无需动力装置,可节省基建投资,降低处理成本;不需添加药剂,不会带来二次污染。

因废啤酒酵母成本低,且主要为生物有机体,采用焚烧或焙烧法烧失菌体,回收金属,获得较好重金属回收效果的同时,消除菌渣堆积带来的二次污染。

1 材料和方法

1.1 试验材料及处理对象

试验用废啤酒酵母菌取自沈阳某啤酒厂,性脆,片状,淡黄色,水质量分数为4.4%,有香味。将废啤酒酵母溶于水,用滴管取少许菌悬液,滴于载玻片上,盖上盖玻片,在生物显微镜下观察,由镜下观察知,该菌形状为圆形或椭圆形,大小不均,短径约为2~4μm,长径约为4~8μm。且该菌在镜下静止不动,接种于固体培养基中培养,没有菌落生成,说明该菌体为死菌体。

对该废啤酒酵母进行简单水洗预处理后用做吸附剂。预处理条件:废啤酒酵母与水的比例为5:100,在500 r/min 搅拌转速下磁力搅拌10 min后在5 000 r/min条件下离心分离,水洗分离后的固相在废啤酒酵母中质量分数为69.03%,称为水洗废啤酒酵母。

处理对象为某电镀厂的含镉电镀废水,水中含镉量约为26 mg/L,并含有少量铅、锌、铬等离子,pH值为8.0左右。该水无色、无味、透明,密度

约为1×10³ g/m³。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附试验

试验在自制装置中进行,示意图见图1。将适量水洗废啤酒酵母加入生物反应器(内径200 mm),保持高位水池中水位高度一致,给水时,打开给水阀、进水阀,废水经高位水池进入生物反应器,吸附时,打开搅拌器,按不同的试验要求在一定条件下进行搅拌吸附。在生物反应器的不同高度有6个出水阀,吸附后废水经出水阀流出,并用15 000 r/min 离心分离5 min除去菌体,测出镉浓度,按式(1)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质量浓度,mg/L。

1.2.2 沉降试验

吸附完成后,关掉搅拌器,静止沉淀一定时间,上清液经出水阀排出,吸附后菌体经排菌阀排出,将上清液及吸附后沉淀菌体分别经15 000 r/min 离心分离5 min,分离后固相分别于60 °C下低温烘干、称重,按式(2)计算沉淀率R。

$$R = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \times 100\% . \quad (2)$$

式中: m_1 和 m_2 分别为沉淀后上清液及沉淀中菌体的质量,mg。

吸附沉淀后镉的去除率为 $M = Q \times R \times 100\%$ 。

1.2.3 连续吸附试验

连续试验在自制装置中进行,示意图见图1。保持高位水池水位在同一水平高度,因此水压一定,以保证给水速度的均匀。菌体间歇式均匀给入生物反应器。废水从搅拌沉降装置下部进水阀连续给入,在上部出水阀连续排出,防止水未经菌体充分作用而排出,即防止通常称为“短路”的现象发生。因排水与搅拌吸附同时进行,排出的废水中

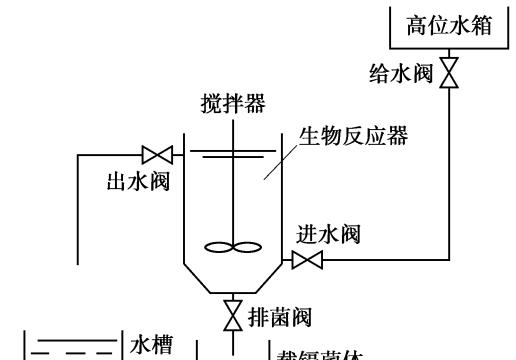


图1 自制试验装置示意图
Fig.1 schematic of self-making experimental setup

含有菌体,即菌悬液,在出水阀处定时取出水样,在15 000 r/min条件下离心分离5 min除去菌体,测出镉浓度,按式(1)计算菌体对镉的吸附率Q.

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。

将废啤酒酵母及吸附镉的废啤酒酵母分别用蒸馏水洗涤3次,自然晾干后,用戊二醛固定,酒精脱水,喷金后在SSX-550型扫描电子显微镜下观察细胞表面微观特征及进行表面能谱分析。

2 结果及分析

2.1 吸附试验

小型试验在100 mL烧杯中进行,废水加入量40 mL,在pH=7、水洗废啤酒酵母用量40 g/L(含水约72%)、室温(约18℃)、吸附时间30 min、搅拌速度800~1 000 r/min下磁力搅拌,静止后沉降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。为了考察扩大规模后水洗废啤酒酵母对废水中镉的吸附及沉降效果,在自制装置中进行废水处理量为1 L的扩大试验研究。

扩大试验(1 L)取搅拌速度为1 000 r/min,从搅拌10 min开始,每隔5 min,在出水阀取样10 mL,离心后测镉离子浓度,考察吸附时间对吸附效果的影响。试验结果见图2。

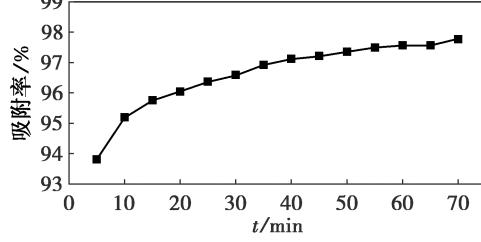


图2 吸附时间对吸附效果的影响

Fig.2 Effect of the adsorption time on adsorption benefits

由图2可以看出,随着吸附时间的增加,水洗废啤酒酵母对电镀废水中镉吸附率呈上升趋势,吸附5~30 min时,上升幅度相对较大,吸附率从93.82%升至96.59%,吸附5 min时,吸附率已达93.82%。可见,在较短的吸附时间内,已获得较好的吸附效果;吸附30~70 min,吸附率增加缓慢,吸附率从96.59%升至97.85%。这种吸附速度快和有效吸附时间范围较宽的特点,对实践中的操作与控制十分有利。且处理规模扩大后,对吸附效果影响不大,这也与水洗废啤酒酵母吸附电镀废水中镉的吸附pH值、吸附搅拌转数、吸附温度及吸附时间等的有效吸附范围较宽有关。同时,吸附

条件在较宽范围内,均可获得较好吸附效果,也具有投资少、利于操作的优点。

2.2 沉降试验

水洗废啤酒酵母质量浓度40 g/L(湿重),pH值为7,搅拌速度1 000 r/min,温度为室温(25℃),搅拌30 min后,关掉搅拌电机,沉降一定时间,上清液从溢流排水口放出,沉淀菌体从底流口排出,将溢流与沉降菌体分别以10 000 r/min离心,60℃下低温烘干,分别称出固相质量,计算沉降率。考察不同沉降时间的沉降率,试验结果见图3。

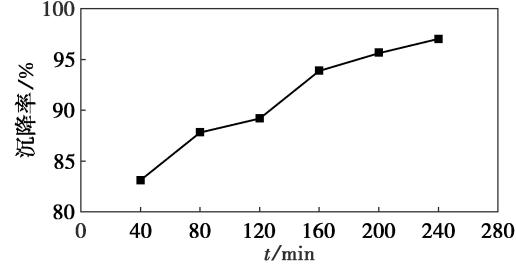


图3 不同沉淀时间的沉降率

Fig.3 Time-dependent sedimenting rate

由图3可以看出,水洗废啤酒酵母的沉降效果较好,沉降40 min时,水洗废啤酒酵母的沉淀率为83.09%,且随着沉降时间的增加,水洗废啤酒酵母的沉淀率呈上升趋势;沉降时间超过120 min时,沉淀率达90%以上;沉降时间为240 min时,水洗废啤酒酵母的沉淀率为97%。此时,废水中镉的去除率达93%以上。

2.3 多级试验

一级处理后,废水中镉离子质量浓度在1 mg/L左右,没有达到排放标准,应对其进行多级处理。

2.3.1 二、三级试验

试验中发现,影响吸附效果的因素中,吸附剂用量、吸附pH值及吸附时间对吸附效果均有较重影响。二、三级处理的搅拌转数、溶液pH值以一级处理确定条件为依据,吸附温度为室温(约25℃),水洗废啤酒酵母对电镀废水中镉吸附速度快,对二、三级处理,吸附时间确定为10 min,二、三级处理水洗废啤酒酵母用量分别为25 g/L和15 g/L(湿重)。

废水经二级处理后,水中镉质量浓度约0.24 mg/L,经三级处理后,水中镉浓度小于0.1 mg/L。

2.3.2 二、三级吸附后菌体用于一级吸附试验

废水经一级处理后,水中镉浓度较低,但仍达不到排放标准,需对其进行二、三级处理。二、三级处理中,菌浓度需达一定值,才能获得较好的吸附

效果。用于二、三级吸附的菌体负载的镉量非常低,平均约 0.08 mg/g。为提高吸附剂的利用效率,将其返回一级处理,即逆流吸附,考察二、三级使用过的菌体对一级处理的影响。

用水洗废啤酒酵母为吸附剂,对废水中镉进行一级处理,镉的去除率达 96%,而用二、三级使用过的菌体,吸附率仍在 95% 以上(取三次平均结果)。可见,二、三级吸附后的菌体用于一级处理,对吸附效果影响不大。原因是,废水经一级处理后,剩余镉含量很低,二、三级处理后,菌体的载镉量很少,因而对其吸附效果未产生较大影响。

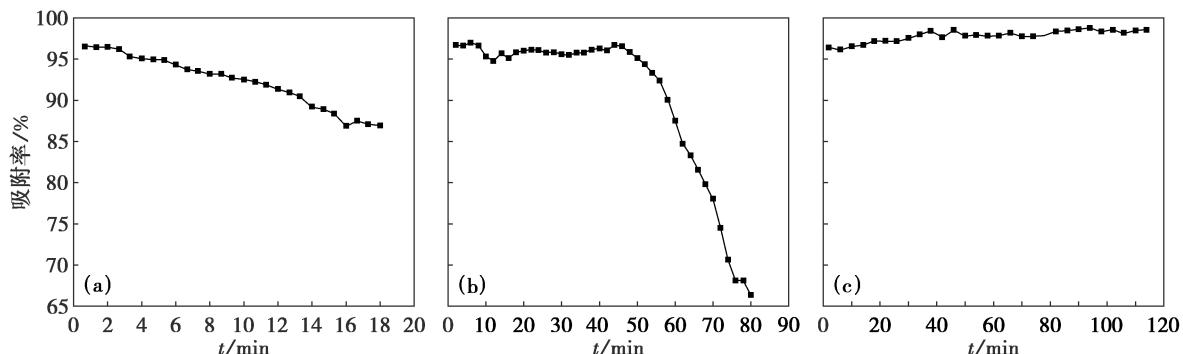


图 4 给水速度试验结果
Fig.4 Experimental results of different water supplying rates

(a)—流速 167 mL/min; (b)—流速 40 mL/min, 50 min 前按 40 g/L 补加菌, 50 min 后水流速未变, 未补加菌;
(c)—流速 10.8 mL/min.

由图 4 知,给水速度对吸附效果影响较大。图 4a 中开始吸附效果较好,由于先在适宜条件搅拌 30 min 后,才不断加入废水,而给水速度较快,致使吸附指标下降幅度较大。16 min 后,吸附率维持在 86% 左右的水平,此即为流速 167 mL/min 时的吸附率。图 4c 中水开始进入循环状态,吸附率呈上升趋势,吸附 100 min 后,吸附率维持在 97% 以上,此即为流速 10.8 mL/min 时的吸附率。而图 4b 介于图 4a 和图 4c 之间。另外,图 4b 中,吸附 40 min 后,吸附率维持在 96% 以上,此即为流速 40 mL/min 时的吸附率。吸附 50 min 后,未补加菌体,吸附率下降非常明显,可见,吸附剂用量是影响吸附效果的重要因素。

水的流速对吸附指标影响较大,当流速为

2.4 连续吸附试验

前面的试验是间歇式的,即一次性加入废水和吸附剂,在给定条件下搅拌吸附。实际生产中,连续作业更具优势,为此,进行连续试验研究。

调废水 pH 值至 7,打开给水阀、进水阀,关闭排菌阀、出水阀,当进水量达 1 L 时,关闭进水阀。加入水洗废啤酒酵母 40 g(湿重),搅拌速度为 1 000 r/min,温度为室温(25 °C),搅拌 30 min。打开进水阀和出水阀,调节阀门大小,以控制流速,在水洗废啤酒酵母用量 40 g/L 条件下,考察不同给水速度的吸附效果。试验结果见图 4。

167 mL/min,即处理 1 L 水约需 6 min 时,吸附率达 86% 的较好指标;不过,静止吸附时,吸附 5 min,吸附率在 93% 以上。可见,连续处理效果比间歇处理效果差。原因是,水的连续给人,影响吸附剂与废水的作用效果,降低了菌体对废水中镉的吸附率。

2.5 结果分析

分别取吸附镉前后的水洗废啤酒酵母进行扫描电镜分析,吸附条件为:电镀废水镉质量浓度约为 26 mg/L,废啤酒酵母菌用量为 40 g/L(湿重),废水 pH 值为 7,室温(约 25 °C),吸附时间为 30 min。水洗废啤酒酵母吸附镉前、后的表面元素分析结果见表 1,扫描电子显微照片见图 5。

表 1 水洗废啤酒酵母的表面元素含量(质量分数)

Table 1 Composition of waste *Saccharomyces cerevisiae* washed with water by EDS analysis

菌细胞	C	N	O	Na	P	S	Cd	%
水洗废啤酒酵母	49.192	29.893	18.069	0.123	2.447	0.276		
水洗废啤酒酵母吸附镉后	37.332	27.227	34.165	0.150	0.473	0.450	0.203	

由图 5a,水洗废啤酒酵母细胞表面呈现疏松、多孔结构。由图 5b,水洗废啤酒酵母吸附镉后,细胞表面出现较深凹陷,说明细胞膜结构受到

破坏,同时,细胞表面比吸附前致密、平滑,微孔已被充填,又由表 1,水洗废啤酒酵母吸附镉后,表面出现了镉元素,说明有镉等吸附于细胞表面。

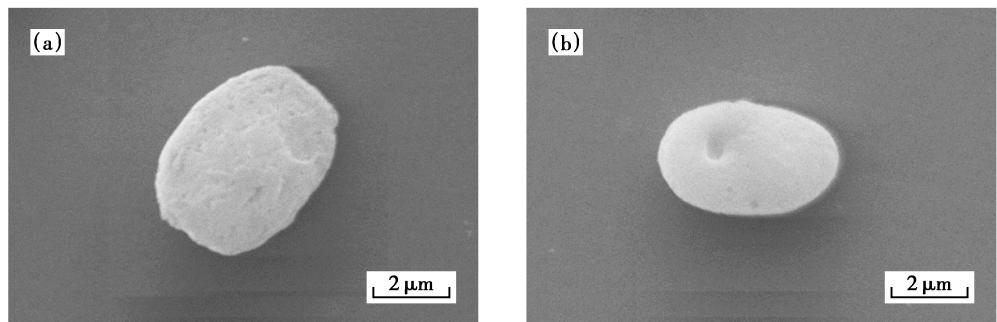


图 5 水洗废啤酒酵母的扫描电子显微照片
Fig.5 SEM images of waste *Saccharomyces cerevisiae* washed with water
(a)—吸附前; (b)—吸附后。

由表 1 看出,未吸附镉时,菌细胞仅含 C,N,O,Na,P,S 等元素,C 质量分数高达 49.192%,说明菌体表面以多糖成分为主。吸附了镉后,细胞表面出现了镉元素,镉质量分数为 0.203%。

从表 1 还可看出,吸附了镉后细胞中 S 含量明显增加,这可能是由于细胞吸附了镉后暴露出了一些隐藏的含硫基团^[9];P 含量明显降低,推测是细胞膜内的磷脂可能参与了镉的吸附,生成镉的磷酸盐,细胞吸附镉后影响了细胞膜的稳定,镉的磷酸盐向细胞内运输,这与水洗废啤酒酵母吸附镉后,细胞表面出现较深凹陷结论一致;此外,N 峰的减弱可能与细胞表面氨基(—NH₂)和乙酰氨基(—NHCOCH₃)中 N 与镉的络合作用有关,而 C 峰的减弱及 O 峰的增强可能与细胞表面羧基阴离子(—COO—)和镉的静电作用有关^[10]。

3 结 论

1) 以水洗废啤酒酵母为吸附剂,扩大规模后,电镀废水中镉的吸附效果与小规模试验指标相当,吸附工艺条件也基本相同;在相同条件下,水洗废啤酒酵母在自制装置中的沉降速度远比在烧杯中的快,原因是自制装置底部是斜面,可增加沉降面积。

2) 连续试验结果表明,连续处理比间歇处理在接近的条件下,处理效果较差。原因是,水洗废啤酒酵母与废水的接触效果受影响。降低水的给入速度,增加处理时间,可以达到相同效果。

3) 水洗废啤酒酵母吸附镉前后的扫描电镜及表面能谱分析结果表明:菌细胞表面以多糖为主要成分,水洗废啤酒酵母与镉的吸附过程中,菌细胞结构受到破坏,吸附过程有静电吸引及化学络合形式存在。

参考文献:

- [1] Dai S J, Wei D Z, Zhou D Q, et al. Removing cadmium from electroplating wastewater by waste *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(4):1008—1013.
- [2] Dai S J, Wei D Z, Bai L M, et al. Removing cadmium from cadmium-containing electroplating wastewater by biosorption-flotation [C] // *Progress in Environment Science and Technology*. Beijing: Science Press, 2009 :1558—1662.
- [3] Stanislav V, Tomas R, Pavel K. Biosorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by cell surface-engineered *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *International Biodegradation & Biodegradation*, 2007, 60(2):96—102.
- [4] Wang J L, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review [J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24(5):427—451.
- [5] Dostalek P, Patzak M, Matejka P. Influence of specific growth limitation on biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *International Biodegradation & Biodegradation*, 2004, 54(2/3):203—207.
- [6] Huang J P, Huang C P, Morehart A L. The removal of Cu (II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Water Research*, 1990, 24(4):433—439.
- [7] Han R P, Li H K, Li Y H, et al. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3):1569—1576.
- [8] 孙伟峰,周素梅,王强. 废啤酒酵母综合利用研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(7):990—994。
(Sun Weifeng, Zhou Su-mei, Wang Qiang. Research progress of integrated utilization of spent brewer's yeast [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 27(7): 990—994.)
- [9] Kapoor A, Viraraghavan T. Heavy metal biosorption sites in *aspergillus nige* [J]. *Bioresource Technology*, 1997, 61(3): 221—227.
- [10] 周东琴,魏德洲. 沟戈登氏菌对重金属的生物吸附—浮选和解吸性能[J]. 环境科学, 2006, 27(5):961—964。
(Zhou Dong-qin, Wei De-zhou. Biosorptive-flotation and desorption operation of heavy metals from wastewater effluents by *Gordona amarae* [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5):961—964.)