



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202112084 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

何蕊, 康志超, 朱国鹏, 等. 海藻酸钠固定硫酸盐还原菌、镍-铁纳米粒子生物微球对污水中  $Cd^{2+}$  的去除[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1480-1489. [HE Rui, KANG Zhichao, ZHU Guopeng, et al. Removal of  $Cd^{2+}$  in sewage by sodium alginate immobilized sulfate-reducing bacteria and nickel-iron nanoparticle biological microspheres[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1480-1489.]

## 海藻酸钠固定硫酸盐还原菌、镍-铁纳米粒子生物微球对污水中 $Cd^{2+}$ 的去除

何蕊<sup>1</sup>, 康志超<sup>2</sup>, 朱国鹏<sup>2</sup>, 王琪荣<sup>1</sup>, 于洪文<sup>1,2,\*</sup>

1. 长春理工大学生命科学技术学院, 长春 130022; 2. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130102

**摘要** 为寻求一种高效去除高浓度含  $Cd^{2+}$  废水的方法, 本研究以海藻酸钠为载体固定硫酸盐还原菌 (SRB) 和镍铁双金属纳米粒子, 制备了高效去除  $Cd^{2+}$  的活性生物微球 (SSNF), 并通过对比不同的固定化材料来探讨其对废水中高浓度  $Cd^{2+}$  的去除效果。通过改变镍-铁添加量, pH, 反应时间, 初始  $Cd^{2+}$  浓度探讨了 SSNF 去除  $Cd^{2+}$  的能力, 并结合吸附动力学探究了 SSNF 对  $Cd^{2+}$  的去除过程及相关机制。结果表明, 当镍-铁添加量为 0.3 g、pH 为 7、反应时间 5 d、 $Cd^{2+}$  初始浓度为  $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, SSNF 去除率可达到 100%, 吸附量为  $103.86\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。镍-铁对 SRB 去除  $Cd^{2+}$  具有明显的协同促进作用, 且符合准二级动力学模型, 以化学吸附作用为主, 物理吸附为辅。离子交换或共价电子作用可能是 SSNF 吸附  $Cd^{2+}$  的主要机制。利用无菌生理盐水对活性生物微球进行洗涤, 重复使用 3 次后, 微球仍能保持较高的去除能力。该研究结果可为解决含有高浓度  $Cd^{2+}$  污染的废水问题提供技术参考。

**关键词** 固定化; 硫酸盐还原菌; 镍铁双金属纳米粒子; 生物微球;  $Cd^{2+}$  废水

据报道, 全球每年释放到环境中的金属镉有  $3.9\times 10^4\text{ t}$ <sup>[1,2]</sup>。镉作为毒性最强的重金属之一, 具有生物累积性和不可生物降解性, 可引起癌症、骨变性、肺功能障碍和高血压<sup>[3]</sup>。因此, 找到一个高效、彻底除去废水中  $Cd^{2+}$  的方法势在必行。

硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 作为一种绿色环保的去除  $Cd^{2+}$  的有效方法, 近年来已受到广泛关注<sup>[4]</sup>。SRB 通过将硫酸盐还原为硫化物, 硫化物可与重金属离子形成不溶性沉淀, 最终达到去除废水中  $Cd^{2+}$  的目的<sup>[5-7]</sup>。董净等<sup>[8,9]</sup> 通过从土壤中分离纯化出耐镉性较好的 SRB, 对  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $Cd^{2+}$  的去除率可达到 75%。SRB 虽然对废水中  $Cd^{2+}$  具有较好去除效果, 但存在固液相分离困难、高浓度金属毒性等问题, 使其受到限制<sup>[10]</sup>。

为了解决以上问题, 近年来许多研究者通过将 SRB 固定在合适的载体上<sup>[11-14]</sup>, 增加其比表面积, 提高物质表面的运输速率, 同时保护微生物的酶活性, 使得重金属对微生物的毒性减弱, 最终提高 SRB 的生物稳定性且易于分离<sup>[12-16]</sup>。海藻酸钠是一种从藻类中提取的天然多糖, 由于其对微生物的毒性低且价格低廉, 所以经常用于 SRB 的固定化技术中。此外, 为进一步提高 SRB 对  $Cd^{2+}$  的去除率, 近年来多采用零价铁纳米粒子 ( $Fe^0$ ) 修饰 SRB, 并用于原位控制受污染的地下水<sup>[15]</sup>。

收稿日期: 2021-12-13; 录用日期: 2022-03-30

基金项目: 黑土地保护与利用科技创新工程专项资助 (XDA28010502); 中国科学院科研仪器设备研制项目资助 (YJKYYQ20200013); 吉林省科技发展计划项目 (20210203007SF)

第一作者: 何蕊 (1995—), 女, 硕士研究生, 652352100@qq.com; \*通信作者: 于洪文 (1972—), 男, 研究员, yuhw@jga.ac.cn

PEDRO 等<sup>[16]</sup>使用零价铁纳米粒子(Fe<sup>0</sup>)与SRB复合后,其对Cd<sup>2+</sup>的去除率可达到99.8%。ZHANG 等<sup>[17]</sup>使用聚乙烯醇,海藻酸钠固定SRB和Fe<sup>0</sup>处理49 mg·L<sup>-1</sup>的Cd<sup>2+</sup>,去除率可达到99%。通过以上研究可发现,SRB与固定化材料的结合在处理低浓度的Cd<sup>2+</sup>时均具有较好的去除能力。然而,近年来工业废水中Cd<sup>2+</sup>含量越来越高,很难实现完全去除废水中高浓度的Cd<sup>2+</sup>。此外,传统的Fe<sup>0</sup>对Cd<sup>2+</sup>具有较好的处理能力,但其表面易产生聚集行为且易氧化,从而降低其使用寿命。

基于以上研究成果,为寻求一种高效去除高浓度含Cd<sup>2+</sup>废水的方法,本研究选用惰性金属镍与Fe<sup>0</sup>偶联形成的双金属纳米粒子参与反应,因其具有良好的腐蚀稳定性,可增加Fe<sup>0</sup>催化反应活性并有效降低Fe<sup>0</sup>的氧化,镍铁双金属纳米粒子通常与其他金属偶联以增加催化反应活性并有效降低铁的氧化<sup>[18]</sup>,所以,本研究构建了以海藻酸钠为载体固定镍-铁和SRB活性生物微球(SSNF),探讨了SSNF对Cd<sup>2+</sup>的吸附去除性能,考察了镍-铁添加量、pH、Cd<sup>2+</sup>初始浓度和吸附时间对SSNF吸附Cd<sup>2+</sup>能力的影响,以期为处理高浓度Cd<sup>2+</sup>污染废水提供参考。

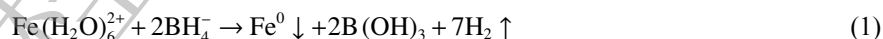
## 1 材料和方法

### 1.1 硫酸盐还原菌的培养

实验所用菌株为实验室筛选得到的SRB,使用改良的Postgate C培养基(0.5 g·L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1.0 g·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl, 1.0 g·L<sup>-1</sup> NaSO<sub>4</sub>, 0.1 g·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 2.0 g·L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 2.0 g·L<sup>-1</sup> DL-乳酸钠, 1.0 g·L<sup>-1</sup> 酵母提取物, 1.0 g·L<sup>-1</sup> Resazurin, 0.5 g·L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.1 g·L<sup>-1</sup> 巯基乙酸钠, 0.1 g·L<sup>-1</sup> 维生素C, pH为7.8, 121 °C 灭菌15 min)以10%的接种量接入菌株,在100 mL厌氧瓶中于37 °C恒温培养箱中对SRB进行培养。当菌液中产生大量黑色沉淀物后即可进行后续实验。

### 1.2 镍-铁的制备

在氮气气氛下,在含有0.2 mol·L<sup>-1</sup>的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶液的三口烧瓶中逐滴加入0.4 mol·L<sup>-1</sup>的NaBH<sub>4</sub>溶液,室温条件下,使用磁力搅拌器混合均匀。反应过程中亚铁可被还原为Fe<sup>0</sup>(式(1)),从而合成得到Fe<sup>0</sup>纳米粒子<sup>[18]</sup>。使用去离子水冲洗3次Fe<sup>0</sup>纳米颗粒,将湿Fe<sup>0</sup>纳米颗粒与0.03 mol·L<sup>-1</sup>的六水硫酸镍反应,制备得到镍铁双金属纳米颗粒(式(2))。用乙醇和去离子水分别冲洗纳米粒子清除多余的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Na<sup>+</sup>离子,再真空冷冻干燥24 h。



### 1.3 SSNF的制备

1) 活性生物微球(SSNF)的制备:取2.0 g海藻酸钠加入70 mL去离子水中加热搅拌至溶解,高压灭菌后冷却至室温,加入30 mL的菌液(菌数量约为4.18×10<sup>4</sup>个·mL<sup>-1</sup>),分别加入0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 g镍铁双金属纳米粒子,不断搅拌,用针筒逐滴加入到含有2%CaCl<sub>2</sub>的溶液中,形成1~2 cm的圆球,在37 °C恒温培养箱中硬化10 h后,用去离子水多次清洗小球,4 °C保存备用。

2) 海藻酸钠+硫酸盐还原菌微球(SS)的制备:取2.0 g海藻酸钠加入70 mL去离子水中加热搅拌至溶解,高压灭菌后冷却至室温,加入30 mL的菌液,不断搅拌,用针筒逐滴加入到含有2%CaCl<sub>2</sub>的溶液中,形成1~2 cm的圆球,在37 °C恒温培养箱中硬化10 h后,用去离子水多次清洗珠子,4 °C保存备用。

3) 海藻酸钠微球(S)的制备:取2.0 g海藻酸钠加入100 mL去离子水中加热搅拌至溶解,高压灭菌后冷却至室温,用针筒逐滴加入到含有2%CaCl<sub>2</sub>的溶液中,形成1~2 cm的球形,硬化10 h后,用去离子水多次清洗珠子,4 °C保存备用。

### 1.4 SSNF对Cd<sup>2+</sup>的吸附性能与表征

将制备的SSNF、SS、S微球分别取5.0 g加入到50 mL,含300 mg·L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>的合成液(0.5 g·L<sup>-1</sup>

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaSO}_4$ ,  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  DL-乳酸钠,  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  巯基乙酸钠,  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  维生素 C) 厌氧瓶中, 恒温振荡 ( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 分别在第 1、2、3、4、5、6、7 d 取样; 溶液通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤, 测定反应前后溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化。计算吸附量。实验均设置 3 组平行。

通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-5000) 测定反应前后溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度变化; 通过电感耦合原子发射光谱仪 (ICPS-7500) 测定反应前后溶液中 S 元素的变化。 $\text{Cd}^{2+}$  浓度和 S 元素前的测定需将溶液通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后进行测定。使用流式细胞仪 (BD Accuri C6 Plus, Flow Cytometer) 测定菌液中菌的数量。使用溴化钾压片法对反应前后的 SSNF 进行傅里叶红外光谱 (Spectrum Two) 分析表征; 扫描电镜 (JSM-IT500) 对反应前后的 SSNF, 镍-铁和 SRB 的表面的形貌进行分析; 采用 X 射线衍射图谱 (D8 Advance, Bruker, Karlsruhe) 分析 SSNF 反应前后体系的变化。实验样品需预先用去离子水冲洗, 真空冷冻干燥后进行傅里叶红外光谱、扫描电镜和 X 射线衍射图谱分析。

### 1.5 不同因素对 SSNF 去除效果的影响

分别取 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 g 镍-铁制备活性生物微球, 然后分别取 5.0 g 小球分别加入到 50 mL 含有不同质量梯度的  $\text{Cd}^{2+}$  ( $100$ 、 $200$ 、 $300$ 、 $400$ 、 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 合成液的厌氧瓶中, 通过使用 HCl 或 NaOH 调节 pH 至 4、5、6、7、8、9, 恒温振荡 ( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 并分别在第 1、2、3、4、5、6、7 天时取样, 溶液过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定反应前后  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。计算吸附量。实验均设置 3 组平行。

### 1.6 SSNF 的再利用实验

通过 3 个实验周期测定活性生物微球重复使用的可行性。测试均在最佳条件下进行。活性生物微球在 pH 为 7、50 mL  $\text{Cd}^{2+}$  ( $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 合成液的厌氧瓶中, 恒温振荡 ( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 5 d 后, 微球经过滤分离后, 用无菌生理盐水振荡洗涤 1 h, 再放入富集培养基中激活 12 h 后进行下一周期实验。如此重复 3 次, 并计算重复使用后活性生物微球对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率。实验均设置 3 组平行。

### 1.7 吸附动力学

SSNF 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附动力学分析: 取 5.0 g SSNF 微球 (镍-铁加入量为 0.3 g) 加入到 pH 为 7, 50 mL 的  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$  合成液的厌氧瓶中,  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  下恒温振荡 ( $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 分别在第 1、2、3、4、5、6、7 天取样。溶液通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤, 通过电感耦合等离子体发射光谱仪测定反应前后  $\text{Cd}^{2+}$  浓度, 分析其动力学特征。采用准一级动力学方程 (式 (3)) 和准二级动力学方程 (式 (4)) 分析实验数据, 再进一步使用颗粒内扩散模型方程 (式 (5)) 分析吸附机理<sup>[19]</sup>。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (5)$$

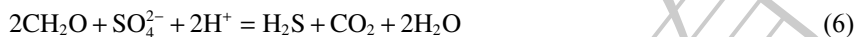
式中:  $q_t$  为某时刻的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡时的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间, d;  $k_1$  为准一级动力学模型速率常数,  $\text{d}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学模型速率常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{d})^{-1}$ ;  $k_p$  为颗粒扩散速率,  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d}^{1/2})^{-1}$ ;  $C$  为厚度、边界层的常数,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同微球对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附性能

不同微球对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量随时间变化如图 1(a) 所示。在不同微球间存在显著差异。其中 SSNF 对  $\text{Cd}^{2+}$  的最大吸附量达到  $80.40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 高于 SS( $74.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和 S( $50.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。但当初始

Cd<sup>2+</sup>含量为 400 mg·g<sup>-1</sup> 时, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的最大吸附量达到 103.86 mg·g<sup>-1</sup>, 高于 SS(90.6138 mg·g<sup>-1</sup>), 具有显著差异。这是由于 SRB 可以将硫酸盐还原成硫化氢, 硫化氢与 Cd<sup>2+</sup> 形成 CdS 沉淀<sup>[8]</sup>。反应过程如式 (6) 和式 (7) 所示。



式中, CH<sub>2</sub>O 是有机物, M 是重金属离子。镍-铁具有促进 SRB 与重金属反应的作用。Fe<sup>0</sup> 在厌氧条件下很容易在水中氧化生成 H<sub>2</sub>(式 (8)), 从而提供电子促进 SRB 还原硫酸盐 (式 (9) 和式 (10))。当 Ni<sup>0</sup> 与 Fe<sup>0</sup> 偶联时, Ni<sup>0</sup> 可作为原电池的负极, 从而加速电子转移<sup>[20]</sup>。式 (11) 是基于式 (8) 和式 (10) 得到的。镍-铁对 SRB 具有协同促进作用, 使得 SSNF 相较于 SS 和 S 处理废水中的 Cd<sup>2+</sup> 更具优势。



硫酸根浓度可作为 SRB 活性的参考指标。由图 1(b) 可见, 硫酸根浓度随时间的变化呈先下降后稳定的趋势。这是由于 SRB 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附起主要作用, 金属的快速吸附不仅取决于细菌细胞表面的物理吸附和镍-铁与 Cd<sup>2+</sup> 的化学反应, 海藻酸钠对 Cd<sup>2+</sup> 也具有一定的吸附能力。以上结果表明, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 具有很好的去除能力, 因此, 选择 SSNF 进行后续实验。

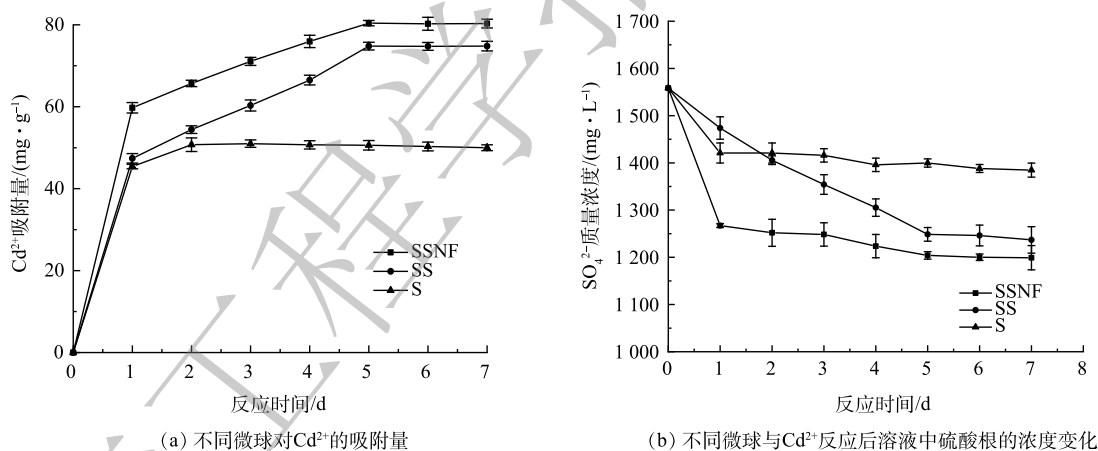


图 1 不同微球对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量和硫酸根的影响

Fig. 1 Influence of different microspheres on Cd<sup>2+</sup> adsorption capacity and sulfate

## 2.2 SSNF 的结构表征

1) FTIR 表征分析。图 2 为 SSNF 与 Cd<sup>2+</sup> 反应前后的 FTIR 光谱图。在 3 434~3 435 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰为蛋白质的 -NH 基团和葡萄糖的羟基基团<sup>[21]</sup>。在 2 972~2 974 cm<sup>-1</sup> 和 621~592 cm<sup>-1</sup> 处观察到是 CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动, 与蛋白质中的烷基和海藻酸钠的脂肪酸或 CH<sub>2</sub> 基团相对应<sup>[22]</sup>。1 629~1 627 cm<sup>-1</sup> 处的峰可能是蛋白质或胺的 C=O 伸缩振动。在 1 420~1 380 cm<sup>-1</sup> 附近的强峰表明羧基的存在, 其弯曲振动与 C=O 基团一致。1 088~1 091 cm<sup>-1</sup> 处的峰是多糖的 C—O 伸缩振动。结果表明, SSNF 的特征峰伸缩位于 1 420、1 629 和 3 435 cm<sup>-1</sup> 附近, 当 SSNF 处理 Cd<sup>2+</sup> 溶液后, FTIR 光谱图中相应的峰发生了强度变化或位移。红外光谱从 1 380 cm<sup>-1</sup> 到 1 420 cm<sup>-1</sup> 有明显的峰强度变化, 表明羧基上的 C=O 参与了 SSNF 与 Cd<sup>2+</sup> 的反应。峰从 1 627 cm<sup>-1</sup> 到 1 629 cm<sup>-1</sup> 表明海藻酸钠或



SRB 中蛋白质或胺基参与了  $\text{Cd}^{2+}$  的反应。位于  $3\,434\text{ cm}^{-1}$  的峰强度增强, 表明海藻酸钠或 SRB 中羟基和胺基参与了  $\text{Cd}^{2+}$  的反应<sup>[23]</sup>。因此, 可以合理地假设海藻酸钠和 SRB 中羧基、羟基、胺基是与  $\text{Cd}^{2+}$  结合的主要官能团。

2) SEM 分析。由图 3(a) 可见, 因镍-铁具有磁性, 故呈串珠状结构<sup>[24]</sup>, 尺寸为  $80\sim 100\text{ nm}$ 。由图 3(b) 可见, SRB 呈棒状结构, 尺寸为  $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。对比图 3(c) 和图 3(d) 可以看出, 在与  $\text{Cd}^{2+}$  反应前, SSNF 表面粗糙, 具有较大的比表面积, 且 SRB 含量较少; SSNF 与  $\text{Cd}^{2+}$  反应后表面孔隙减少且产生大量的不规则沉淀, 镍-铁周围的 SRB 含量显著增多。由此可推测, 沉淀物是通过镍-铁与 SRB 的氧化还原作用产生的  $\text{CdS}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[25]</sup>。海藻酸钠可以保护 SRB 的活性, 降低  $\text{Cd}^{2+}$  对其产生的毒性; 同时, 镍-铁可以制造适宜 SRB 生长的厌氧环境, 使其可以在 SSNF 表面大量生长, 从而实现 SSNF 对高浓度  $\text{Cd}^{2+}$  的去除。

3) XRD 分析。图 4 中 JCPDS 37-0474 为镍-铁的标准卡片, JCPDS 10-0454 为  $\text{CdS}$  的标准卡片。由图 4 可见, 反应前的样品有 1 个最明显的特征峰在  $44.74^\circ$ , 属于镍-铁的 (110) 衍射晶面。反应后在  $27.31^\circ$ 、 $44^\circ$  和  $81.09^\circ$  有 3 个明显的特征峰, 分别属于  $\text{CdS}$  的 (111)、(226) 和 (422) 衍射晶面。这表明 SRB 可将溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为  $\text{S}^{2-}$ , 使溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  转化为  $\text{CdS}$  沉淀, 且在反应后镍-铁的特征峰高变低。这说明反应后样品中镍-铁的量降低, 推测可能产生  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup>。以上结果表明, SSNF

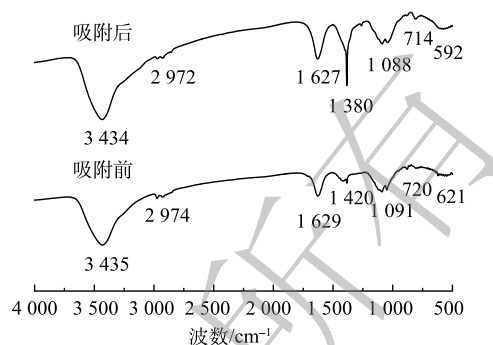
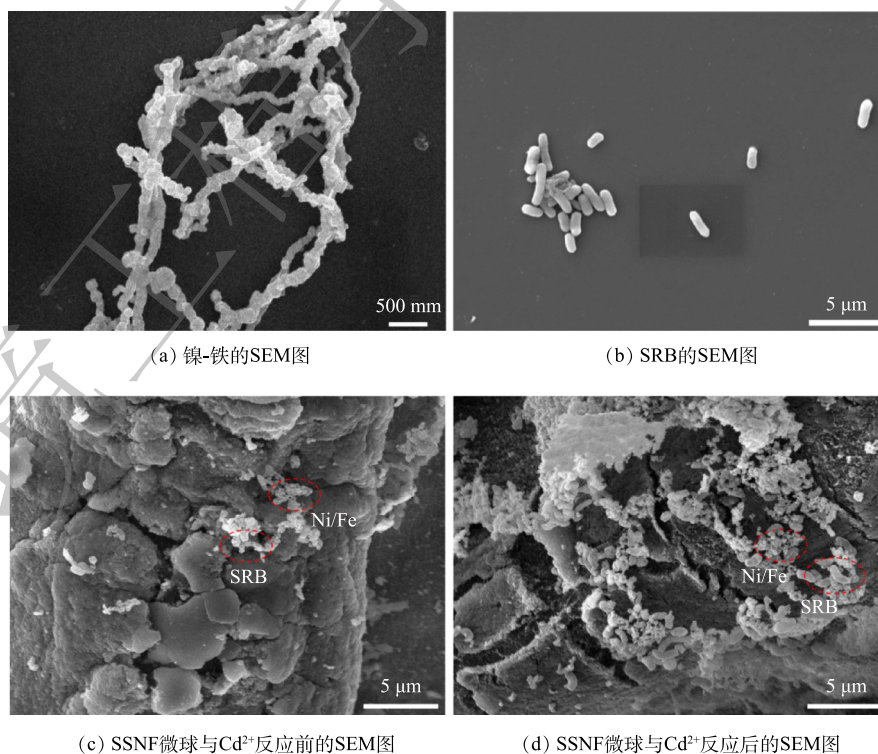


图 2 SSNF 与  $\text{Cd}^{2+}$  反应前后的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra before and after the reaction between SSNF and  $\text{Cd}^{2+}$



(c) SSNF 微球与  $\text{Cd}^{2+}$  反应前的 SEM 图 (d) SSNF 微球与  $\text{Cd}^{2+}$  反应后的 SEM 图

图 3 镍-铁、SRB 和 SSNF 微球的 SEM 分析

Fig. 3 SEM images of ferronickel, SRB and SSNF microspheres

处理含 Cd<sup>2+</sup> 废水发生了氧化还原和共沉淀, 溶液中 Cd<sup>2+</sup> 最终以 CdS 沉淀的形式被去除。

### 2.3 活性生物微球的影响因素分析

1) 镍-铁添加量对 SSNF 去除 Cd<sup>2+</sup> 能力的影响。在 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 300 mg·L<sup>-1</sup>、pH 为 7、反应时间为 5 d 时的反应条件下, 通过添加不同质量的镍-铁制备 SSNF 微球, 考察了其对 Cd<sup>2+</sup> 去除能力的影响。由图 5(a) 可见, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率随镍-铁添加量的增加呈先增加后减少的趋势。当镍-铁添加量由 0 增加到 0.3 g 时, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率由 75.79% 增加到 99.41%; 当继续增加镍-铁时, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率却呈下降的趋势。由此可确定 SSNF 中

镍-铁的最佳添加量为 0.3 g。其原因可能是: 当镍-铁添加量过少时, 其对 SRB 处理 Cd<sup>2+</sup> 的协同促进作用较小, SRB 生长密度过大, 导致 SRB 对营养物质的竞争, 从而阻碍微生物生长, 降低 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除效果; 此外, 由于镍-铁具有磁性, 会产生团聚现象<sup>[25]</sup>, 所以当镍-铁的添加量过多时, 会包裹在 SRB 的表面, 减少了 SRB 与硫酸盐的接触面积, 影响微生物的正常生长, 从而降低了 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率。

2) 反应时间对 SSNF 去除 Cd<sup>2+</sup> 的影响。在 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 300 mg·L<sup>-1</sup>、pH 为 7、SSNF 微球中镍-铁添加量为 0.3 g 时, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率随时间变化如图 5(b) 所示。可以看出, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率呈先增加, 然后趋于平衡的变化特征。其吸附过程分为 2 个阶段: 0~1 d 为快速去除阶段, 去除率达到 77.53%; 2~5 d 为慢速去除阶段, 在第 5 d 基本达到平衡, 去除率达到 99.98%。0~1 d 时, 由于镍-铁具有促进 SRB 还原硫酸盐的作用, SSNF 微球具有足够的反应位点, 使其达到快速去除 Cd<sup>2+</sup> 的效果; 1~5 d 时, SRB 进入对数生长期和稳定期, 由于重金属的毒性作用使得部分菌死亡, 而有研究证明, 死菌对 Cd<sup>2+</sup> 的去除能力显著低于活菌<sup>[8]</sup>, 导致 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率增长缓慢; 5~7 d 时, SRB 进入衰亡期, 镍-铁由于在反应过程中发生氧化反应导致其还原能力下降<sup>[18]</sup>, 所以 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率基本趋于平衡。因此, SSNF 与 Cd<sup>2+</sup> 反应的最佳平衡时间为 5 d。

3) pH 对 SSNF 去除 Cd<sup>2+</sup> 的影响。在 Cd<sup>2+</sup> 初始质量浓度为 300 mg·L<sup>-1</sup>、反应时间为 5 d 时、镍-铁添加量为 0.3 g 时, 不同 pH 对 SSNF 去除 Cd<sup>2+</sup> 的影响结果见图 5(c)。可见, 随 pH 的增加, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除率呈先增大后减小的趋势。当 pH 为 4~7 时, 去除率由 88.59% 增大到 99.31%; 当 pH 为 7~9 时, 去除率由 99.31% 减小到 97.21%。由此可知, 当 pH 为 7 时, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除效果最好。这可能与溶液中的离子与相应的官能团的静电结合作用有关。在较高 pH 条件下, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除能力高于较低 pH 条件下, 因为在较低 pH 条件, 溶液中 H<sup>+</sup> 含量较高, 其会与 Cd<sup>2+</sup> 竞争 SSNF 的反应位点, 同时 H<sup>+</sup> 会与 SSNF 表面的 -OH 基团结合形成 -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 从而使 SSNF 表面官能团带正电, 从而减少 SSNF 与 Cd<sup>2+</sup> 的反应位点<sup>[26]</sup>。当溶液 pH 为 9 时, Cd(OH)<sub>2</sub> 的浓度商大于溶度积常数, 说明溶液中存在 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀, 所以此时的去除率相较于 pH 为 8 时有所提升。在较高 pH 条件下, SSNF 表面的 -OH 被电离成带负电的氧 (-O<sup>-</sup>), 其可排斥能够吸附 Cd<sup>2+</sup> 的 SSNF 上的带负电的基团<sup>[18]</sup>, 从而降低 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup> 的去除能力。

4) Cd<sup>2+</sup> 初始浓度对 SSNF 去除 Cd<sup>2+</sup> 的影响。在 SSNF 中镍-铁添加量为 0.3 g、反应时间为 5 d、pH 为 7 时, 考察了不同的 Cd<sup>2+</sup> 初始浓度对 SSNF 去除能力的影响。如图 5(d) 所示, 随着 Cd<sup>2+</sup> 浓度的增加, 其去除率呈先平稳后下降的趋势。当 Cd<sup>2+</sup> 质量浓度为 100~400 mg·L<sup>-1</sup> 时, SSNF 对其的去除

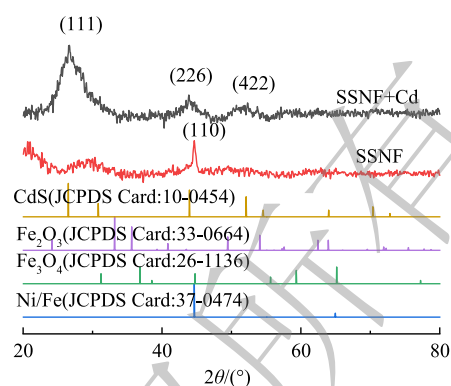


图 4 SSNF 与 Cd<sup>2+</sup> 反应前后的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns before and after the reaction between SSNF and Cd<sup>2+</sup>

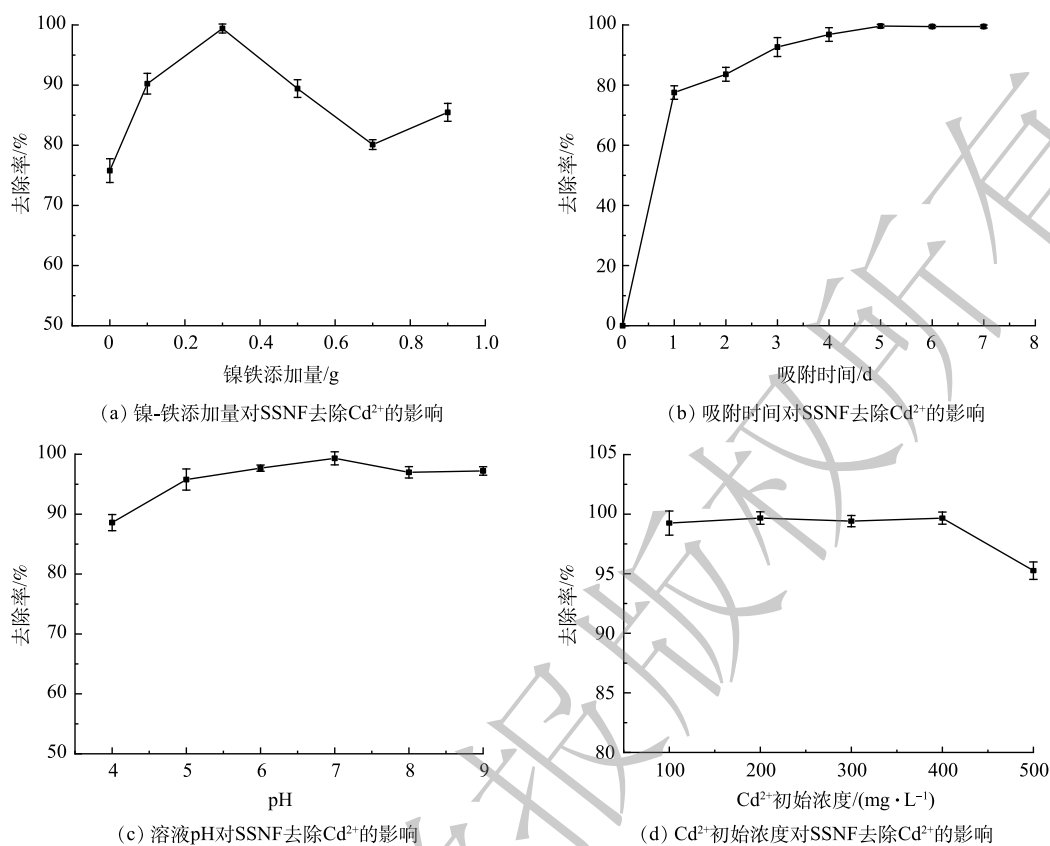


图5 不同因素对SSNF去除能力的影响

Fig. 5 Influence of different factors on Cd<sup>2+</sup> removal by SSNF

率几乎达到 100%，其最大吸附量达到 103.86 mg·g<sup>-1</sup>；当 Cd<sup>2+</sup>质量浓度为 500 mg·L<sup>-1</sup> 时，SSNF 对其的去除率下降至 95.25%。当 Cd<sup>2+</sup>浓度较低时，SSNF 具有足够的反应位点，且容易与 Cd<sup>2+</sup>结合<sup>[27]</sup>，此外，镍-铁可制造 SRB 适宜生长的厌氧环境，从而形成较高的 Cd<sup>2+</sup>去除率。当 Cd<sup>2+</sup>浓度过高时，SSNF 的反应位点逐渐饱和<sup>[28]</sup>，且高浓度的 Cd<sup>2+</sup>会对 SRB 产生毒性作用，干扰核酸和酶活性位点，SRB 的生长受到抑制，导致 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup>的去除率下降<sup>[29]</sup>。

#### 2.4 SSNF 的再利用

活性生物微球经过 3 次循环再利用后，对 Cd<sup>2+</sup>的去除率和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的消耗情况如图 6 所示。SSNF 对 Cd<sup>2+</sup>始终保持较高的去除率，而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的消耗较最初仅降低了 4.4%。在每个周期结束后，使用硫酸盐还原菌培养基激活 SRB，SSNF 在下 1 个周期仍能对 Cd<sup>2+</sup>保持较高的去除能力。这说明，活性微球可以保护 SRB，从而降低 Cd<sup>2+</sup>对其产生的毒性作用，同时，不易被氧化的镍-铁仍可促进 SRB 与 Cd<sup>2+</sup>发生还原反应，从而保持较高的去除能力。在第 1 个周期后，微球没有发生断裂；但在后 2 个周期中，微球发生部分断裂，可能造成微珠内的物质泄露，从而降低活性微球对

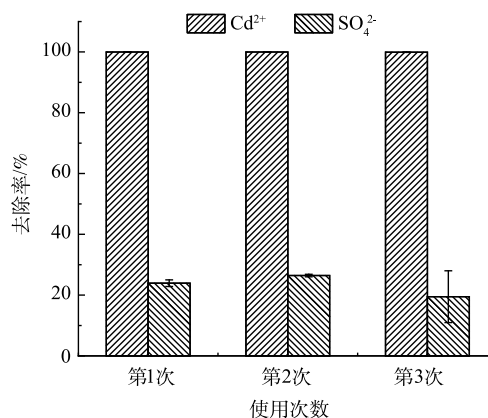


图6 重复实验对活性生物微球的影响

Fig. 6 Influence of reuse experiment on active biomicrospheres

Cd<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的去除率。同时, 3个周期实验中释放的 Ni 质量浓度均小于 1 mg·L<sup>-1</sup>。由此可见, SSNF 具有良好的循环再利用性能。

## 2.5 吸附动力学

由图 7(b)、图 7(c) 和表 1 可以看出, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附更加符合准二级动力学。其准一级动力学模型和准二级动力学模型的  $R^2$  分别为 0.914 和 0.998, 均大于 0.9, 但准二级动力学方程所得的理论平衡吸附量  $q_e$  (88.50 mg·g<sup>-1</sup>) 相比于准一级动力学方程所得的理论平衡吸附量  $q_c$  (43.14 mg·g<sup>-1</sup>) 更加接近实验所得吸附量 (80.40 mg·g<sup>-1</sup>), 说明 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附主要受化学吸附控制, 而物理吸附作用为辅<sup>[19]</sup>。颗粒内扩散模型的拟合曲线未通过原点, 说明吸附过程不符合颗粒内扩散模型, 其吸附过程受其他吸附阶段的共同控制。这可能是由于吸附过程是通过离子交换或共价电子对形成的共价力即化学吸附起主要作用。SRB 还原硫酸盐产生的硫化物与重金属形成的金属硫化物沉淀是发生在 SSNF 外部, 所以重金属离子不易进入 SSNF 内部<sup>[24]</sup>。所以, SSNF 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附过程为: 第 1 步是硫酸盐扩散, 被 SSNF 中的 SRB 还原生成硫化物; 第 2 步是硫化物与 Cd<sup>2+</sup>形成金属硫化

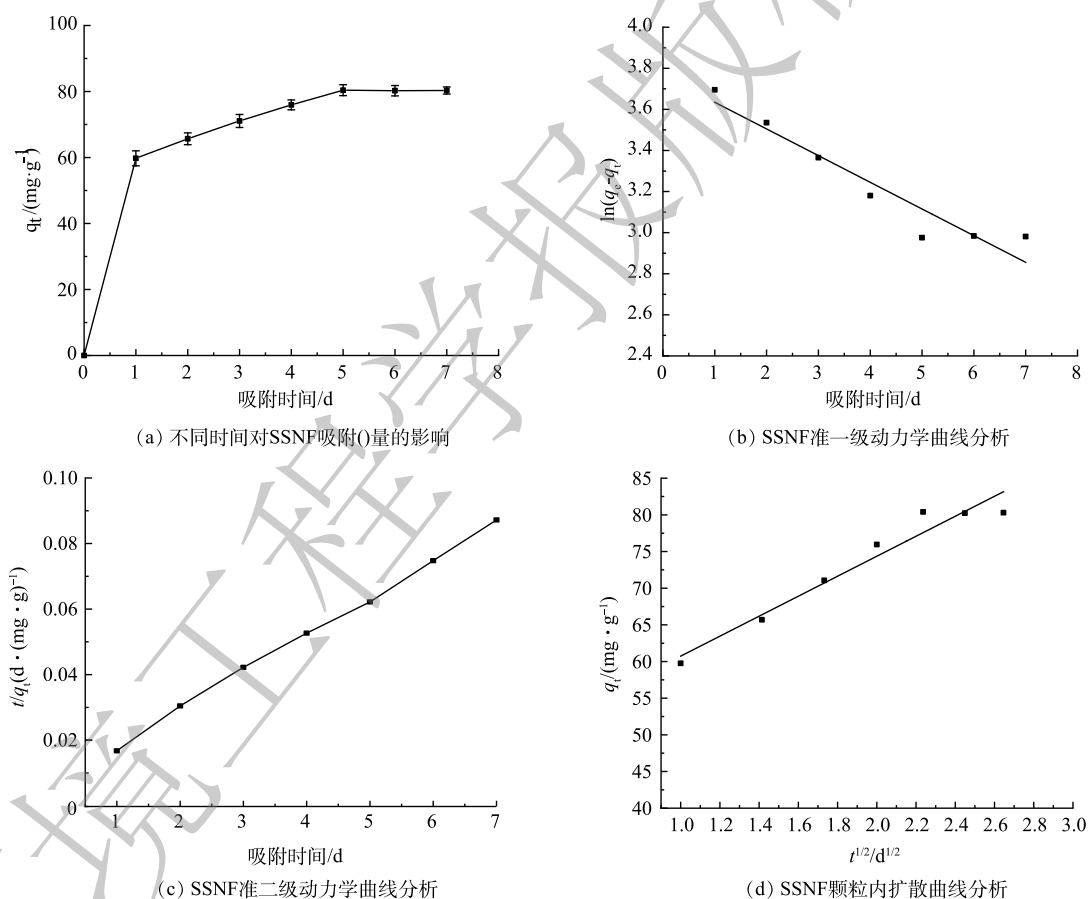


图 7 SSNF 的动力学分析

Fig. 7 Kinetic analysis of SSNF

表 1 SSNF 对 Cd<sup>2+</sup>的动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters of SSNF to Cd<sup>2+</sup>

准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散模型		
$q_c$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$K_1$ /d <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$K_2$ /(g·(mg·d) <sup>-1</sup> )	$R^2$	$C$ /(mg·g <sup>-1</sup> )	$K_p$ /(mg·(g·d <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup> )	$R^2$
43.1421	0.1299	0.914	88.50	0.0113	0.998	47.106	13.626	0.949



物, 沉淀到 SSNF 表面。

### 3 结论

1) SSNF 对废水中高浓度的  $\text{Cd}^{2+}$  具有较好的去除能力, 镍-铁对 SRB 具有协同促进作用。SSNF 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的最佳条件为: 镍-铁添加量为 0.3 g, pH 为 7, 反应时间 5 d,  $\text{Cd}^{2+}$  初始质量浓度为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此时  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率达到 100%, 吸附量为  $103.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2) SSNF 与  $\text{Cd}^{2+}$  反应前后物质组成的变化说明: 反应过程中存在离子交换作用, 羧基、羟基、胺基是与  $\text{Cd}^{2+}$  结合的主要官能团, 溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  转化为  $\text{CdS}$  沉淀的形式被去除。

3) SSNF 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  符合准二级动力学模型, 以化学吸附作用为主, 物理吸附为辅; 离子交换或共价电子可能是 SSNF 去除  $\text{Cd}^{2+}$  的主要机制。

### 参考文献

- [1] ZHOU Q, CHEN Y, YANG M. Enhanced bioremediation of heavy metal from effluent by sulfate-reducing bacteria with copper-iron bimetallic particles support[J]. *Bioresour Technology*, 2013, 136(5): 413-417.
- [2] 朱晓丽, 寇志健, 王军强. 生物炭固定化硫酸盐还原菌对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附及作用机制分析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2682-2690.
- [3] KUMAR R, CHAWLA J, KAUR I. Removal of cadmium ion from wastewater by carbon-based nanosorbents: a review[J]. *Journal of Water and Health*, 2015, 13(1): 18-33.
- [4] 苗雅慧, 祁诗月, 陈吉. 硫酸盐还原菌在酸性矿山废水处理中的应用[J]. *应用化工*, 2021, 50(11): 3074-3078.
- [5] 徐师, 张大超, 吴梦. 硫酸盐还原菌在处理酸性矿山废水中的应用[J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 9(1): 92-97.
- [6] 孟琛, 杨宏, 王少伦. 硫酸盐还原菌包埋固定化及微生物群落分析[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(8): 1995-2003.
- [7] 朱煜. 硫酸盐还原菌对重金属污染土壤的处理研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(8): 952-955.
- [8] 董净, 代群威, 赵玉连. 硫酸盐还原菌的分纯及对  $\text{Cd}^{2+}$  钝化研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 34-40.
- [9] 姚琪, 黄建洪, 杨磊. 硫酸盐生物还原过程中涉硫组分代谢特性[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10): 2783-2790.
- [10] RAMRAKHIANI L, GHOSH S, MAJUMDAR S. Surface modification of naturally available biomass for enhancement of heavy metal removal efficiency, upscaling prospects, and management aspects of spent biosorbents: A review[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2016, 180(1): 41-78.
- [11] WANG J, CHEN C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(2): 195-226.
- [12] 狄军贞, 王明昕, 赵微. 麦饭石固定化 SRB 污泥颗粒处理模拟煤矿酸性废水的适应性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(7): 3985-3990.
- [13] 张颖, 李致格, 张磊. 纳米  $\text{ZrO}_2$ -SRB 颗粒对铬和氟污染地下水修复的动态实验[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(9): 2548-2559.
- [14] 童辉, 乔江涛, 周继梅. 硫酸盐还原菌介导针铁矿表面硫的转化及铜固定脱毒效应[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(5): 1069-1075.
- [15] LI X, DAI L, ZHANG C, et al. Enhanced biological stabilization of heavy metals in sediment using immobilized sulfate reducing bacteria beads with inner cohesive nutrient[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 340-347.
- [16] 张雅琳, 胡学伟, 夏丽娟. 甘蔗渣为缓释碳源负载 SRB 处理模拟矿山淋滤水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2355-2360.
- [17] ZHANG M, WANG H, HAN X. Preparation of metal-resistant immobilized sulfate reducing bacteria beads for acid mine drainage treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 215-223.
- [18] WU M, YAN X, LIU K, et al. Application of activated biomaterial in the rapid start-up and stable operation of biological processes for removal cadmium from effluent[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, 228(1).
- [19] WANG N, XU X, LI H, et al. High performance and prospective application of xanthate-modified thiourea chitosan sponge-combined pseudomonas putida and talaromyces amestolkiae biomass for Pb(II) removal from wastewater[J]. *Bioresour Technology*, 2017, 233: 58-66.
- [20] LI Y, LI X, HAN D. New insights into the role of Ni loading on the surface structure and the reactivity of nZVI toward tetrabromo- and tetrachlorobisphenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 173-182.
- [21] HE S, RUAN B, ZHENG Y, et al. Immobilization of chlorine dioxide modified cells for uranium absorption[J]. *Environmental Radioactivity*, 2014, 137: 46-51.
- [22] BAI J, YANG X, DU R, et al. Biosorption mechanisms involved in immobilization of soil Pb by bacillus subtilis DBM in a multi-metal-contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(10): 2056-2064.
- [23] CARPIO I E, MACHADO-SANTELLI G, SAKANOV S K, et al. Copper removal using a heavy-metal resistant microbial consortium in a fixed-bed reactor[J]. *Water Research*, 2014, 62: 156-166.
- [24] GOPI KIRAN M, PAKSHIRAJAN K, DAS G. Heavy metal removal from aqueous solution using sodium alginate immobilized sulfate reducing bacteria: Mechanism and process optimization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 218: 486-496.

- [25] LIANG S, GUO F, DU S, et al. Synthesis of sargassum char-supported Ni-Fe nanoparticles and its application in tar cracking during biomass pyrolysis[J]. *Fuel*, 2020, 275(C): 117923.
- [26] YAN G, VIRARAGHAVAN T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus mucor rouxii[J]. *Water Research*, 2003, 37(18): 4486-4496.
- [27] LI X, LAN S M, ZHU Z P, et al. The bioenergetics mechanisms and applications of sulfate-reducing bacteria in remediation of pollutants in (责任编辑: 曲娜)
- drainage: A review[J]. *Ecotoxicology & Environment Safety*, 2018, 158: 162-170.
- [28] GREENLEE L F, TORREY J D, AMARO R L, et al. Kinetics of zero valent iron nanoparticle oxidation in oxygenated water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3): 12913-12920.
- [29] 文晓凤, 杜春艳, 袁瀚宇. 改性磁性纳米颗粒固定内生菌Bacillus nealsonii吸附废水中Cd<sup>2+</sup>的特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(12): 4376-4383.

## Removal of Cd<sup>2+</sup> in sewage by sodium alginate immobilized sulfate-reducing bacteria and nickel-iron nanoparticle biological microspheres

HE Rui<sup>1</sup>, KANG Zhichao<sup>2</sup>, ZHU Guopeng<sup>2</sup>, WANG Qirong<sup>1</sup>, YU Hongwen<sup>1,2,\*</sup>

1. College of Life Science and Technology, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130102, China

\*Corresponding author, E-mail: yuhw@iga.ac.cn

**Abstract** In order to find an efficient method to remove high-concentration Cd<sup>2+</sup> contained in wastewater, sodium alginate was used as a carrier to immobilize sulfate-reducing bacteria (SRB) and nickel-iron bimetallic nanoparticles, and a type of active biological microspheres(SSNF) that can efficiently remove Cd<sup>2+</sup> was prepared. Through the comparison of different immobilized materials, its effect on high-concentration Cd<sup>2+</sup> removal from wastewater was explored. The Cd<sup>2+</sup> removal ability by SSNF was discussed with the variations of the amount of ferronickel, pH, reaction time, and initial Cd<sup>2+</sup> concentration, and the adsorption kinetics was combined to study the Cd<sup>2+</sup> removal process and related mechanisms by SSNF. The results showed that when ferronickel addition was 0.3 g, pH=7, reaction time was 5 d, and Cd<sup>2+</sup> initial concentration was 400 mg·L<sup>-1</sup>, Cd<sup>2+</sup> removal rate by SSNF reached 100 % with the adsorption capacity of 103.86 mg·g<sup>-1</sup>. Ferronickel has an obvious synergistic promotion effect on Cd<sup>2+</sup> removal by SRB, and it conforms to the quasi-second-order kinetic model, and was dominated by chemical adsorption with physical adsorption as supplement. Ion exchange or covalent electron interaction may be the main mechanism for Cd<sup>2+</sup> adsorption onto SSNF. The research results can provide a technical reference for solving the problem of high concentration-Cd<sup>2+</sup> wastewater treatment.

**Keywords** immobilization; sulfate-reducing bacteria; nickel-iron bimetallic nanoparticles; biological microspheres; Cd<sup>2+</sup> wastewater