

微生物固定化吸附剂吸附 Pd(II)的研究

王国祯¹, 董海刚², 范炜¹, 肖勇¹, 武海艳¹, 刘新星¹, 邱冠周¹, 谢建平^{1*}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 教育部生物冶金重点实验室, 长沙 410083;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 微生物法在吸附处理重金属污染和回收贵金属方面具有广阔的发展前景。利用载体 A 固定化大肠杆菌开发了一种高效微生物固定化吸附剂, 研究其对 Pd(II)的吸附特性, 构建其对 Pd(II)的动态吸附模型, 并开展了循环再生实验。结果表明, 吸附柱的穿透时间和耗竭时间与大肠杆菌的浓度、微生物固定化吸附剂的填充量成正相关, 与溶液流速成负相关; 载体 A: 粘结剂: 大肠杆菌的质量比为 4:1:3, 固定化吸附剂添加量为 15 g、溶液流速 3 mL/min 时, 吸附柱对 Pd(II)有较好的吸附效率, 穿透时间和耗竭时间分别为 60 min 和 360 min; 使用 2 mol/L 的 HCl 对负载 Pd(II)后吸附剂进行解吸处理, 解吸率达到 99.32%; 吸附-解吸循环 5 次后, 固定化吸附剂对 Pd(II)的吸附量基本保持不变。

关键词: 大肠杆菌; 钯; 生物吸附; 固定化; 解吸附

中图分类号: TF18; TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0098-06

Study on Adsorption Characteristics of Microbial Immobilized Adsorbent for Pd(II)

WANG Guozhen¹, DONG Haigang², FAN Wei¹, XIAO Yong¹,
WU Haiyan¹, LIU Xingxing¹, QIU Guanzhou¹, XIE Jianping^{1*}

(1. Central South University, School of Minerals Processing and Bioengineering, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Microbial adsorption is a method that has broad prospects in dealing with heavy metal pollution and recovery of precious metal ions. In this paper, an efficient microbial immobilized adsorbent was prepared by immobilizing *E. coli* with carrier A. The adsorption characteristics, dynamic adsorption model for Pd(II), and the cyclic regeneration experiments were studied. The main results are as follows: The breakthrough time and depletion time of the adsorption column are positively correlated with the concentration of *E. coli* and the loading of the microbial immobilized adsorbent, and negatively correlated with the solution flow rate; When the carrier A: silicate binder: *E. coli* has a mass ratio of 4:1:3, the microbial immobilized adsorbent was added in an amount of 15 g and the solution flow rate was 3 mL/min, the adsorption column had a good adsorption efficiency for Pd(II) with breakthrough time and exhaustion time are 60 min and 360 min, respectively; The desorption rate of the adsorbent after loading Pd(II) with 2 mol/L HCl was 99.32%, which was the best. The adsorption amount of Pd(II) by the adsorbent is almost unchanged after running the adsorption-desorption cycle for 5 times.

Key words: *E. coli*; palladium; biosorption; immobilization; dynamic adsorption

收稿日期: 2019-08-31

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51871250, 51504106)、稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKLM-SPM-201809)、省部共建华南应用微生物国家重点实验室开发课题(SKLAM004-2016)、云南科技计划项目(2015FB204, 2016BA006, 2017FA030)

第一作者: 王国祯, 女, 博士研究生, 研究方向: 微生物吸附贵金属离子。E-mail: wangguozhen@csu.edu.cn

*通讯作者: 谢建平, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 微生物吸附贵金属离子、高浓度有机废水处理等。E-mail: xiejianping@csu.edu.cn

铂族金属(PGMs), 包括铂(Pt), 钯(Pd), 铑(Rh), 钌(Ru), 铱(Ir)和锇(Os), 因其独特优异的催化活性, 化学惰性, 耐腐蚀性, 热电稳定性等, 在工业领域中得到了广泛的应用, 被誉为“现代工业维生素”^[1]。但其储量有限、开采困难, 供需矛盾日益突出, 故从二次资源中回收铂族金属变得越来越重要。

传统从废液中回收铂族金属的方法主要有物理法如蒸发、萃取、膜过滤等方法。化学法有离子交换、氧化还原法、化学沉淀等方法; 物理法有超滤膜、反渗透膜技术等方法^[2-4]。但是, 上述方法存在贵金属回收效率较低、能耗高、投资成本高等缺点, 从而限制其大规模应用。生物吸附法是利用有活性或已经失活的生物质作为吸附剂, 对溶液中金属离子进行吸附, 最终使溶液中金属离子浓度减少的吸附方法^[5]。其原理利用生物质中的官能基团或特定配体与金属离子之间的螯合作用、络合、离子交换、氧化还原等作用^[6-8]。对重金属离子的吸附效率的程度取决于各种外部操作因素如 pH, 接触时间, 温度, 生物质和金属离子的浓度, 和含水环境的性质等^[9-11]。与传统回收方法相比, 生物吸附法具有成本低、工艺简单、环境危害小、适合处理低浓度废液等优点^[12]。然而由于微生物难以回收再利用, 吸附系统不易长期自然维持稳定等因素, 限制了微生物吸附技术的实际应用。

1959年, Hattori 首次提出大肠杆菌的固定化, 此后固定化技术迅速发展, 从 20 世纪 70 年代开始慢慢走向正轨^[13]。微生物固定化是指利用物理或化学方法将游离或分散的微生物限定在特定区域内, 使微生物浓度提高, 并保持其生物活性能且能循环再生使用的方法^[14]。相比于游离的微生物细胞, 微生物固定化具有富集生物量大、可重复利用、机械强度高、微生物稳定性和活性高等优点^[15]。

随着微生物吸附研究的深入, 其应用范围逐渐扩大。国内外已有利用微生物菌体吸附回收贵金属的报道。Brierley 等人用微生物菌体从珠宝生产厂的金氰化液中回收金, 金的吸附率大于 99%; 从 10 mg/L 的 Pd(II) 的水溶液中回收钯, 钯吸附率达 99%^[16]。刘月英等使用巨大芽孢杆菌吸附溶液中的金离子, 在起始金离子浓度与菌体浓度之比为 305 mg/g 时, 吸附率可达 99.1%^[17]。但生物吸附技术中仍存在缺乏高效吸附菌种, 固定化载体吸附量低, 后期技术不成熟等问题, 目前尚未实现大规模工业化应用。

本研究基于生物吸附法, 结合生物固定化技术,

制备高效稳定的微生物固定化吸附剂, 评估其对 Pd(II) 的吸附性能, 构建其对 Pd(II) 的动态吸附原型, 并进行循环再生试验, 旨在为钯废液的回收提供新的技术思路及理论探索。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验所用的固定化载体为沸石、膨润土、硅藻土、海藻酸钠、以及载体 A 均采自不同公司。试验菌株大肠杆菌(*E. coli*)保存于中南大学生物冶金重点实验室菌种保藏中心, 使用 LB 培养基培养。

使用单向双值电容异步电动机(YL-80-4, 上海凯日大电器有限公司丹崖分公司)制作固定化吸附剂, 使用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-AES)测定溶液中的离子浓度。

1.2 微生物固定化吸附剂的制备及优化

1.2.1 微生物固定化吸附剂的制备

按载体 A: 粘结剂: 大肠杆菌为 4:1:1、4:1:2、4:1:3 的质量比, 分别称取并干拌均匀, 随后加入水玻璃再次搅匀, 置于单向双值电容异步电动机中旋转制球。养护两周, 即可得到机械强度较高的微生物固定化吸附剂。

1.2.2 微生物固定化剂吸附 Pd(II) 的 pH 条件优化

在 pH 值分别为 1、2、3、4 时, 测定微生物固定化吸附剂对 Pd(II) 的吸附量。表达式为:

$$q=(c_0-c)/m \quad (1)$$

式(1)中, c_0 为初始溶液中的 Pd(II) 浓度(mg/L); c 为样品溶液中 Pd(II) 的浓度(mg/L); V 表示溶液体积(L); m 为吸附剂的干重。

1.2.3 微生物固定化吸附剂吸附量检测

在 Pd(II) 初始浓度为 200 mg/L, 固定化吸附剂的添加量为 2.0 g/L, 溶液 pH 值为 2.0, 温度为 30 °C 和转速为 170 r/min 条件下振荡吸附 Pd(II), 于 2、5、10、20、30、60、90、120 min 取样分析, 用 ICP-AES 测定不同时刻 Pd(II) 的浓度, 并计算其吸附量。表达式同公式(1)。

1.3 微生物固定化吸附剂对 Pd(II) 的动态吸附研究

1.3.1 大肠杆菌用量对穿透曲线的影响

将 3 种含不同质量的微生物固定化吸附剂分别填充于不同吸附柱中, 每根吸附柱内添加 10 g 固定化小球, 填充均匀, 然后将初始浓度 100 mg/L、pH=2 的 Pd(II) 溶液以一定流速流经吸附柱, 分别在 1、3、5、10、30、60、90、120、180、240、300 min 时

取出 3 mL 样品, 用 ICP-AES 测定样品中 Pd(II) 的浓度。

1.3.2 溶液流速对穿透曲线的影响

向吸附柱中加入 10 g 微生物固定化吸附剂小球 (载体 A: 粘结剂: 大肠杆菌 = 4:1:3), 填充均匀, 备用。然后将初始浓度 100 mg/L、pH=2 的 Pd(II) 溶液, 利用恒流泵以不同流速 (3、5、8 mL/min) 输送到吸附柱内, 分别在 1、3、5、10、30、60、90、120、180、240、300 min 时取出 3 mL 用 ICP-AES 测定样品中 Pd(II) 的浓度。

1.3.3 吸附剂的填充量对穿透曲线的影响

分别将 10、15 和 20 g 的微生物固定化吸附剂 (载体 A: 粘结剂: 大肠杆菌 = 4:1:3) 在吸附柱内填充均匀。将初始浓度为 100 mg/L 的 Pd(II) 溶液作为实验溶液, 调节 pH=2, 利用恒流泵以 3 mL/min 的流速将 Pd(II) 初始溶液泵入到吸附柱中。从溶液流出开始计时, 定点取样, 用 ICP-AES 测定 Pd(II) 浓度。

1.4 微生物固定化吸附剂的循环再生

配制初始浓度为 100 mg/L、pH 为 2 的溶液, 加入微生物固定化吸附剂 0.2 g 于 20 mL 的 Pd(II) 溶液中, 在 30°C、170 r/min 的条件下放入空气浴振荡器中反应 2 h, 静止 1 h, 取上层清液 3 mL 定量分析 Pd(II) 浓度 C_m 。然后过滤取出微生物固定化吸附剂, 去离子水冲洗干净。向其中加入 20 mL 不同浓度的盐酸作为解吸剂, 在 30°C、170 r/min 的条件下振荡解吸 2 h 后取样测定溶液中的 Pd(II) 含量 C_n , 按公式(2)计算解吸率 D。重复上述实验, 测定固定化吸附剂的循环再生能力。

$$D = c_n / (100 - c_m) \quad (2)$$

将上述经 HCl 解吸后的固定化吸附剂, 加入 50 mL 浓度为 100 mg/L 的 pH=2 的 Pd(II) 溶液吸附 3 h, 然后过滤, 再用盐酸解吸后将吸附剂移至同样的 Pd(II) 溶液再吸附 3 h。重复上述步骤 5 次, 并取每次过滤后的上清液 3 mL, 用 ICP-AES 测定上清液中 Pd(II) 离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 微生物固定化吸附剂的制备及优化

2.1.1 吸附 Pd(II) 的 pH 条件优化

表 1 为 pH 对固定化吸附剂吸附 Pd(II) 的影响。根据表 1, 当 pH 为 1 时, 其对 Pd(II) 的吸附量最小, 为 43 mg/g, 当 pH 值为 2 时, 其对 Pd(II) 的吸附量最大, 为 83 mg/g。

表 1 pH 对微生物固定化吸附剂吸附 Pd(II) 的影响

Tab.1 Effect of pH on adsorption Pd(II) of microbial immobilized adsorbent

pH 值	1	2	3	4
Pd(II) 的吸附量/(mg/g)	43	83	72	65

2.1.2 吸附量检测

吸附动力学结果如表 2 所示, 在 Pd(II) 初始浓度为 200 mg/L 的初始阶段, 固定化吸附剂对 Pd(II) 的吸附速率很快, 在 15 min 时单位吸附量达 78 mg/g, 为实验平衡吸附量的 58%, 在 60 min 时, 吸附实验基本达到平衡, 此时单位吸附量为 135 mg/g, 在 120 min 时, 单位吸附量最大, 达到了 147 mg/g。

表 2 固定化微生物吸附剂对 Pd(II) 的吸附能力

Tab.2 Adsorption capacity of Pd(II) by microbial immobilized adsorbent

吸附时间/min	Pd(II) 的吸附量/(mg/g)
3	18
5	32
7	56
15	78
30	114
60	135
120	147
180	142

2.2 微生物固定化吸附剂对 Pd(II) 的动态吸附研究

2.2.1 大肠杆菌用量对穿透曲线的影响

大肠杆菌用量对穿透曲线的影响结果如图 1 和表 3 所示。由图 1 和表 3 可以看出, 在试验的 3 种比例下, 随着大肠杆菌的用量的增加, 其耗竭时间也随之增加。当使用的载体 A: 粘结剂: 大肠杆菌的质量比例为 4:1:3 时, 吸附柱的穿透时间和耗竭时间均最长, 分别为 40 min 和 360 min。这表明增加大肠杆菌用量, 可增加了吸附剂表面吸附位点的数量, 延长了吸附柱的运行时间。但由于粘结剂粘合力有限, 如果加入过多的大肠杆菌, 所制备的固定化吸附剂不成球形, 因此选择载体 A: 粘结剂: 大肠杆菌质量比为 4:1:3 的比例所制备的固定化吸附剂进行后续研究。

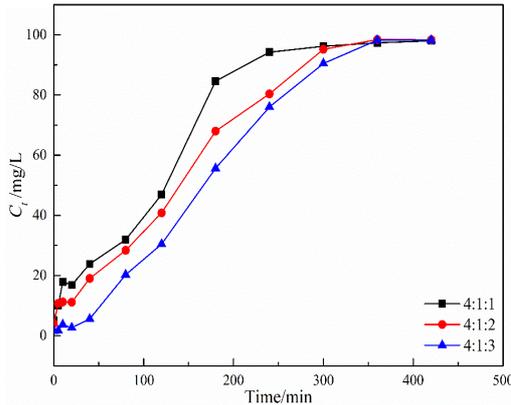


图 1 大肠杆菌添加量对吸附柱穿透曲线的影响

Fig.1 Effect of *E. coli* addition amount on the breakthrough curve of adsorption column

表 3 不同大肠杆菌添加量下吸附柱的运行时间

Tab.3 Operating time of adsorption column with different amount of *E. coli*

吸附剂制备比例	穿透时间(t_a)/min	耗竭时间(t_b)/min
4:1:1	10	250
4:1:2	20	320
4:1:3	40	360

2.2.2 溶液流速对穿透曲线的影响

如图 2 所示，当溶液流速为到 5 mL/min、8 mL/min 时，出水浓度在短时间迅速上升，固定化吸附剂不在有效的吸附钯离子。当溶液流速降低至 3 mL/min 时，穿透曲线在前 90 min 慢慢上升，这说明固定化吸附剂在此流速下对钯离子较好的吸附效果，随后出水浓度迅速上升，320 min 时出水溶液中的 Pd(II)浓度达到 99.3 mg/L，达到吸附平衡，耗竭时间也最长(表 4)。这说明溶液流速与穿透时间和耗竭时间成反比。

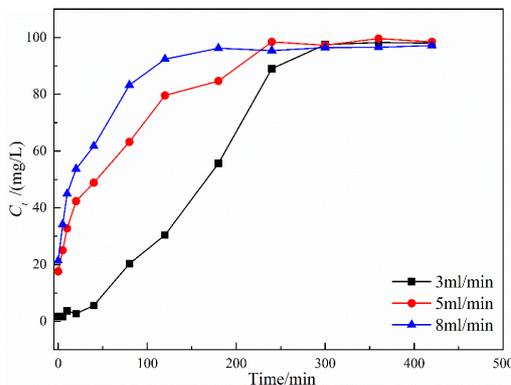


图 2 溶液流速对吸附柱穿透曲线的影响

Fig.2 Effect of solution flow rate on the breakthrough curve of adsorption column

表 4 不同溶液流速下吸附柱的运行时间

Tab.4 Operating time of adsorption column with different flow rates

溶液流速/(mL/min)	穿透时间(t_a)/min	耗竭时间(t_b)/min
3	40	320
5	10	230
8	4	200

2.2.3 吸附剂填充量对穿透曲线的影响

如图 3 所示，固定化吸附剂对 Pd(II)的吸附效果随着吸附剂的填充量的增加而增加。当小球填充量为 15 g 时，吸附柱出水浓度为 0.35 mg/L，耗竭时间缓慢上升至 360 min(表 5)。表明，在吸附条件一定的情况下，吸附柱的穿透时间和耗竭时间与吸附剂填充量成正比。这可能是随着微生物固定化吸附剂填充量的增加，其吸附位点也随之增多，吸附效果更好。

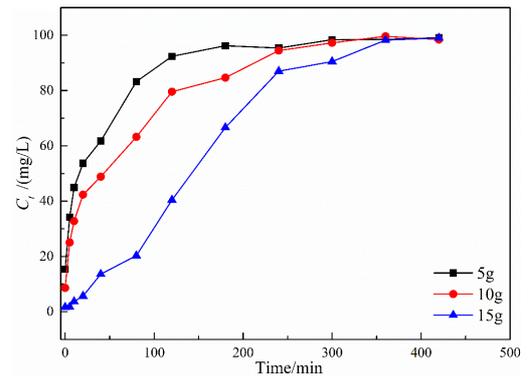


图 3 吸附剂填充量对吸附柱穿透曲线的影响

Fig.3 Effect of immobilized adsorbent filling amount for breakthrough curve

表 5 不同填充量下吸附柱的运行时间

Tab.5 Operating time of adsorption column for different bed height

吸附剂添加量/g	穿透时间(t_a)/min	耗竭时间(t_b)/min
5	5	180
10	10	320
15	40	360

2.3 微生物固定化吸附剂的循环再生

2.3.1 酸浓度对 Pd(II)解吸率的影响

使用不同浓度的盐酸作为解吸剂，洗脱负载 Pd(II)的微生物固定化吸附剂，结果如图 4 所示。

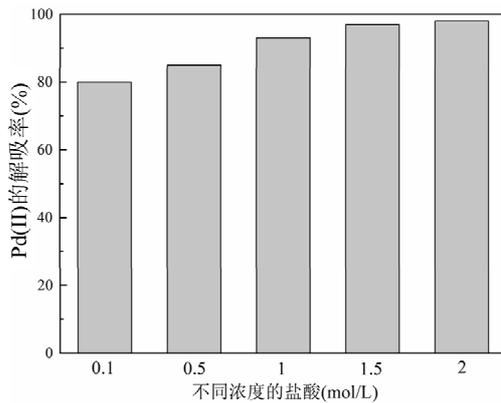


图 4 不同浓度的盐酸对 Pd(II)解吸率的影响

Fig.4 Effects of HCl at different concentrations on the desorption rate of Pd(II)

由图 4 可见, HCl 对负载 Pd(II)后的微生物固定化吸附剂解吸效果良好, 当盐酸浓度为 0.1 mol/L 时, 解吸率为 80.23%, 随着盐酸浓度的增加, 其解吸效率也随之上升, 最高可达 99.32%。后续进行循环再生时, 采用 2 mol/L 的盐酸作为解吸剂进行对负载 Pd(II)后的吸附剂进行解吸。

2.3.2 微生物固定化吸附剂的循环再生

循环再生实验结果如图 5 所示。第一次吸附时, 微生物固定化吸附剂能够吸附溶液中 99%的 Pd(II), 随着吸附-解吸循环次数的增加, 其对溶液中 Pd(II)的吸附能力保持基本不变, 表明所制得微生物固定化吸附剂对 Pd(II)有较好的吸附效果。

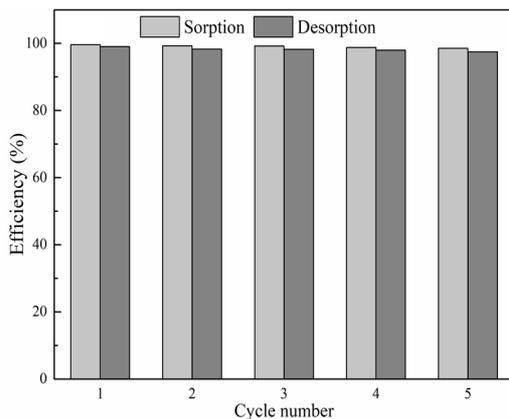


图 5 循环次数对微生物固定化吸附剂吸附能力的影响

Fig.5 Effect of cycle number on adsorption capacity of microbial immobilized adsorbent

3 结论

本文利用载体 A 固定化大肠杆菌开发一种高效微生物固定化吸附剂, 研究其对 Pd(II)的吸附特性及其机理, 并探讨了负载 Pd(II)后微生物固定化吸附剂的解吸工艺。具体结论如下:

1) 动态吸附结果表明, 吸附柱的穿透时间和耗竭时间与大肠杆菌的浓度、微生物固定化吸附剂的填充量成正相关, 与溶液流速成负相关。

2) 当载体 A: 粘结剂: 大肠杆菌的质量比为 4:1:3, 固定化吸附剂添加量为 15 g、溶液流速 3 mL/min 时, 吸附柱对 Pd(II)有较好的吸附效率, 穿透时间和耗竭时间分别为 60 min 和 360 min。

3) 使用 2 mol/L 的 HCl 对负载 Pd(II)后吸附剂解吸效果最好, 解吸率达到 99.32%。吸附-解吸循环 5 次后, 微生物固定化吸附剂对 Pd(II)的吸附量基本保持不变。

参考文献:

- [1] DONG H, ZHAO J, CHEN J, et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review[J]. International journal of mineral processing, 2015, 145: 108-113.
- [2] MASUDA C, YONEZU K, WATANABE K, et al. Recovery of platinum from spent reforming catalyst by acid leaching and coprecipitation[J]. Procedia earth and planetary science, 2013(6): 435-440.
- [3] JHA M K, LEE J, KIM M, et al. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 23-32.
- [4] XIAO Z, LAPLANTE A R. Characterizing and recovering the platinum group minerals - A review[J]. Minerals engineering, 2004, 17(9/10): 961-979.
- [5] ARYAL M, LIAKOPOULOUKYRIAKIDES M. Bioremoval of heavy metals by bacterial biomass[J]. Environmental monitoring & assessment, 2015, 187(1): 1-26.

- [6] TAMAOKI K, SAITO N, NOMURA T, et al. Microbial recovery of rhodium from dilute solutions by the metal ion-reducing bacterium *Shewanella algae*[J]. Hydrometallurgy, 2013, 139(3): 26-29.
- [7] CUI J, ZHU N, KANG N, et al. Biorecovery mechanism of palladium as nanoparticles by *Enterococcus faecalis*: From biosorption to bioreduction[J]. Chemical engineering journal, 2017, 328: 1051-1057.
- [8] WON S W, LIM A, YUN Y S. Recovery of high-purity metallic Pd from Pd(II)-sorbed biosorbents by incineration[J]. Bioresour technol, 2013, 137(11): 400-403.
- [9] LIANG S, GUO X, LAUTNER S, et al. Removal of hexavalent chromium by different modified spruce bark adsorbents[J]. Journal of wood chemistry & technology, 2014, 34(4): 273-290.
- [10] CHATHURANGA P K D, DISSANAYAKE D M R E, PRIYANTHA N, et al. Biosorption and desorption of lead(II) by *Hydrilla verticillata*[J]. Bioremediation journal, 2014, 18(3): 192-203.
- [11] GUPTA V K, BHUSHAN R, NAYAK A, et al. Biosorption and reuse potential of a blue green alga for the removal of hazardous reactive dyes from aqueous solutions[J]. Bioremediation journal, 2014, 18(3): 179-191.
- [12] PUJA P, KUMAR P. A perspective on biogenic synthesis of platinum nanoparticles and their biomedical applications[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy. 2019, 211: 94-99.
- [13] HATTORI T, FURUSAKA C. Chemical activities of *E. coli* absorbed on a resin, 'dowex-1'[J]. Nature, 1959, 184(S20): 1566-1567.
- [14] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [15] KLEIN J, ZIEHR H. Immobilization of microbial cells by adsorption[J]. Journal of biotechnology, 1990, 16(1): 1-15.
- [16] 胡洪波, 梁洁, 刘月英, 等. 微生物吸附贵金属的研究与应用[J]. 微生物学通报, 2002, 29(3): 94-97.
- [17] 刘月英, 傅锦坤, 陈平, 等. 巨大芽孢杆菌 D01 吸附金 (Au^{3+}) 的研究[J]. 微生物学报, 2000, 40(4): 425-429.