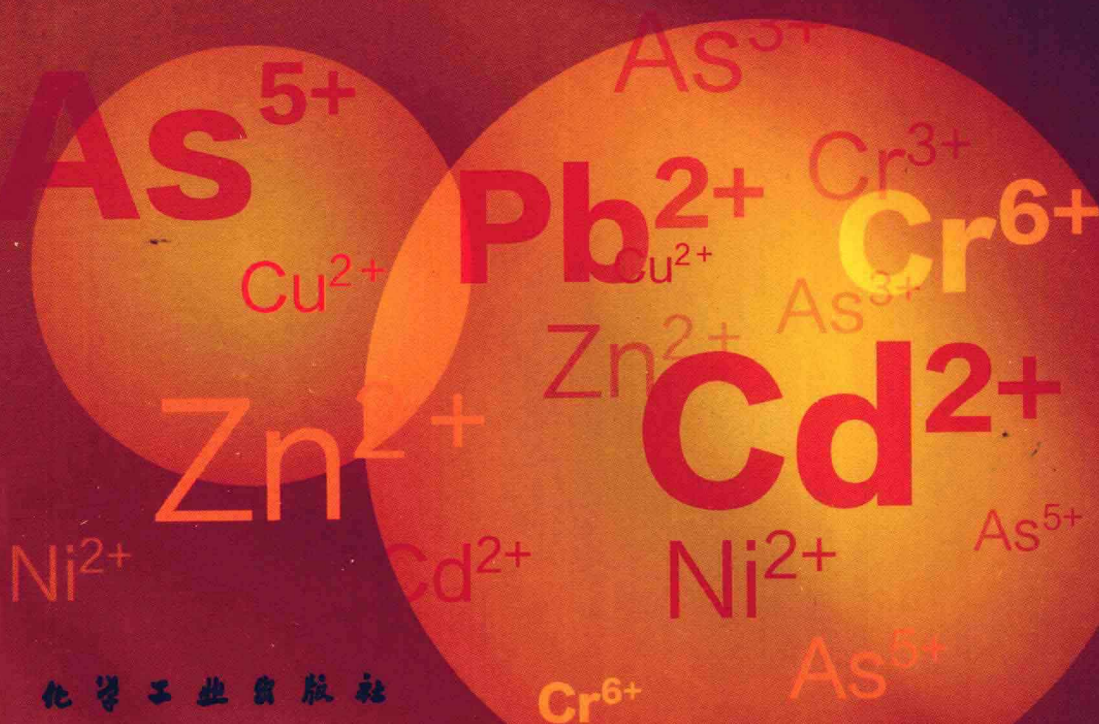


微生物 去除重金属和砷

——复合硫酸盐还原菌法的
机理与技术

李福德 李 昕 谢翼飞 吴全珍 等编著



化学工业出版社

微生物 去除重金属和砷

——复合硫酸盐还原菌法的
机理与技术

李福德 李 昕 谢翼飞 吴全珍 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了复合硫酸盐还原菌处理重金属和砷废水的研究和技术成果。内容包括硫酸盐还原菌去除铬(Cr^{6+} 、 Cr^{3+})、锌(Zn^{2+})、铜(Cu^{2+})、镍(Ni^{2+})、镉(Cd^{2+})和砷(As^{3+} 、 As^{5+})的机理与技术,去除重金属和砷等菌种的分离、筛选和驯化及诱导,脱硫弧菌的基因克隆和表达,亲和 Cr^{6+} 的噬菌体筛选研究,硫酸盐还原菌原位合成生物硫铁纳米材料及其应用基础研究,复合硫酸盐还原菌应用的卫生安全性研究,以及处理含重金属和砷废水的工程实例。

本书可供环境科学、环境工程、给排水、废水处理等专业的科研和工程设计人员及大专院校相关专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

微生物去除重金属和砷——复合硫酸盐还原菌法的机理与技术/李福德等编著. —北京:化学工业出版社, 2011.7

ISBN 978-7-122-11419-8

I. 微… II. 李… III. 微生物-应用-重金属废水-废水处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 100537 号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:焦欣渝

责任校对:吴 静

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 437 千字 2011 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:66.00 元

版权所有 违者必究

前言

水是生命之源，没有水就没有生命的存在。我国是一个水资源贫乏的国家，水环境污染加剧了水资源的短缺，其中重金属造成的水污染不断加重，给生态环境和人民生活带来严重的危害。世界各国对重金属和砷等的污染都给予了高度重视，通过不断研究开拓新方法、新技术、新工艺，以及与此有关的新理论、新思路，力求彻底解决重金属的污染，使其资源化，实现重金属回收，水再生利用。

2010年6月我国环保部牵头编制的《重金属污染综合防治规划（2010~2015年）》基本完成，7月9日重金属污染防治部际联席会议在北京召开，研究部署重金属污染防治工作，国务院批准该《规划》组织实施，有利于进一步优化涉重金属产业结构，完善重金属污染防治体系、事故应急体系及环境与健康风险评估体系等三大监管体系，使突发重金属污染事件显著减少，重金属污染得到有效控制，确保人民群众远离重金属污染危害。

在传统的物理法、化学法和物化法处理重金属废水的基础上，本着探索投资省、运行费用低、无二次污染的原则，本书编著者及所领导的研究小组开展了微生物处理重金属废水系统工作。20多年来，以复合硫酸盐还原菌去除重金属为重点，以去除六价铬（ Cr^{6+} ）为核心，以技术发展和实际应用为目标，在硫酸盐还原菌的分离筛选、生理生化遗传特征及还原酶基因克隆、去除重金属和砷的机理，原位合成生物硫铁纳米材料，廉价培养基开拓，重金属和砷废水治理工程中的应用及其卫生安全性等方面进行了翔实的研究和探索，提出了微生物处理含重金属和砷废水的原理和方法，在国内外发表了66篇研究论文，取得了7项发明专利，多项技术在实际工程中应用。本书是对这些研究工作的部分总结。

全书共10章。第1章在已有硫酸盐还原菌资料的基础上，结合水处理微生物学 and 无机化学、物理化学、给排水工程学及环境科学等学科，以及多年的微生物处理电镀废水的实际工程经验，提出了复合硫酸盐还原菌去除重金属和砷的机理与技术，目的是为其它各章节奠定知识基础。第2章内容包括：克隆脱硫弧菌亚硫酸盐还原酶基因并在大肠杆菌中表达，建立利用16S rDNA探讨分析复合硫酸盐还原菌的结构和遗传稳定性，利用噬菌体表面展示筛选对 Cr^{6+} 具有较强亲和力的噬菌体克隆，构建复合硫酸盐还原菌群的染色体库，这些研究为认识复合硫酸盐还原菌群还原去除 Cr^{6+} 的机理提供了新思路。第3章介绍复合硫酸盐还原菌原位合成长45~80nm、长宽比10~15的生物硫铁纳米材料，该纳米材料去除铬优于化学法合成的硫铁纳米材料，有较好的实用性。第4章分析了用透射电镜、X射线衍射和X射线电子能谱研究生物硫铁复合材料的特性，其复合材料中纳米硫铁化合物主要组分为无定形硫化亚铁和四方硫铁矿，该材料具有很好的耐铬（ Cr^{6+} ）性和再生性能，在此基础上研

发了处理高浓度铬废水及铬资源化的还原-再生循环处理工艺，污泥中铬达冶金和化工级铬矿标准。第5章介绍了传统的物化法处理含铬废水的方法。第6章介绍从含重金属或含砷的污泥中分离筛选获得脱硫弧菌、脱硫杆菌、脱硫球菌、脱硫肠状菌、脱硫单胞菌、脱硫叶状菌、脱硫八叠球菌、志贺菌和阴沟肠杆菌等菌株，将其组合成复合菌，在含重金属废水和含砷废水处理工程中的应用的基础研究。第7章研究和评估了应用复合硫酸盐还原菌的卫生安全性。第8章论证复合硫酸盐还原菌处理含 Cr^{6+} 废水的研究结果，并建立冷轧高浓度铬废水处理工程。第9章介绍复合硫酸盐还原菌处理含砷废水的研究和应用工程实例。第10章介绍复合硫酸盐还原菌处理含铬、锌、铜和镍废水的部分工程实例，供同行借鉴和纠偏及创新参考。本书除概述和文献综述外，绝大部分是编著者及其研究小组的工作结果。

全书由李福德统稿、修约。谢洪章对全书的整理编排、图表编辑和文稿校对做了大量工作。

本书课题获国家自然科学基金重点基金（50130030）、国家“八五”科技攻关项目（859090204，9253206）、国家“九五”科技攻关计划（969200902）、中科院“九五”课题（KZ951A120103，KZ9570503）和四川省“七五”科研课题（8710314）的支持；以及国家“十一五”科技支撑计划项目（2006BAC02A09）和国家“863”项目（2008AA06A409）的支持。

本书在编写过程中得到张懿院士的关心与指导，中国科学院成都生物所领导给予了大力支持，在此向他们表示衷心的感谢。衷心感谢所有参加研究和开发工作的同事和朋友们。在本工作研究和本书写作过程中，参考了大量国内外有关文献，并在书中引用，在此向这些文献的作者一并表示感谢。

科技发展日新月异，限于编著者学识水平，这些结果还只是初步的，不系统、不完善的，一些认识和结论会受到现阶段研究结果和知识水平的限制，可能存在疏漏和偏颇，敬请同行专家和读者批评指正。

编著者
2011年2月

目录

第1章 复合硫酸盐还原菌去除重金属和砷的机理研究

1.1 复合硫酸盐还原菌去除 Cr^{6+} 的机理	1
1.2 复合硫酸盐还原菌去除重金属的机理	3
1.3 复合硫酸盐还原菌去除砷的机理	5
1.4 硫酸盐还原菌的生境条件	5
1.4.1 硫酸盐还原菌简介	5
1.4.2 复合硫酸盐还原菌的生境条件	8
1.5 复合硫酸盐还原菌的还原反应与代谢作用	9
1.5.1 复合硫酸盐还原菌的还原反应	9
1.5.2 复合硫酸盐还原菌的代谢作用	9
1.6 复合硫酸盐还原菌去除重金属的相关条件	11
1.6.1 复合硫酸盐还原菌与基质的关系	11
1.6.2 不同负荷厌氧反应器产生硫酸盐还原菌的细菌计数	11
1.6.3 不同负荷复合硫酸盐还原菌厌氧反应器中 S^{2-} 和 Fe^{2+} 浓度	11
1.6.4 对复合硫酸盐还原菌的代谢产物 H_2S 毒性的抑制与利用	12
1.6.5 复合硫酸盐还原菌的吸附和絮凝作用	12
参考文献	12

第2章 脱硫弧菌基因克隆和表达及亲和六价铬的噬菌体筛选

2.1 <i>dsrA</i> 基因的原核表达研究	14
2.1.1 N 端克隆载体的构建和蛋白诱导表达及分析	14
2.1.2 N 端表达蛋白的分离和抗血清制备	15
2.1.3 N 端表达产物的免疫印迹试验 (Western blot)	15
2.1.4 全长 <i>dsrA</i> 的构建和表达	15
2.1.5 <i>dsrA</i> -N 端表达和 Western blot 分析	16

2.1.6 全长 <i>dsrA</i> 的诱导表达	18
2.1.7 全长 <i>dsrA</i> 的分离纯化和活性研究	18
2.2 噬菌体展示库筛选对铬酸根具有结合力的多肽的研究	19
2.2.1 实验材料与试剂	19
2.2.2 实验方法	19
2.2.3 筛选效果	19
2.2.4 多肽分析	22
2.3 复合硫酸盐还原菌的 16S rRNA 分析	22
2.3.1 细菌来源	22
2.3.2 细菌 DNA 提取	23
2.3.3 DNA 纯化	23
2.3.4 PCR 扩增	23
2.3.5 基因克隆和重组 DNA 的检测	23
2.3.6 数据分析	23
2.3.7 混合样品中菌株的 16S rDNA 序列测定	23
2.3.8 混合样品细菌的鉴定和分类	23
参考文献	25

第3章 复合硫酸盐还原菌合成生物硫铁纳米材料的研究

3.1 化学法和微生物法制备纳米 FeS 的研究	26
3.1.1 均相沉淀法制备纳米 FeS	26
3.1.2 微乳液法制备纳米 FeS	28
3.1.3 复合硫酸盐还原菌原位生成纳米 FeS 的表征及形成机理的探讨	32
3.2 纳米 FeS 处理含 Cr^{6+} 废水及反应机理探讨	35
3.2.1 含 Cr^{6+} 废水 FeS 处理对比	35
3.2.2 纳米 FeS 处理含 Cr^{6+} 污水机理的探讨	36
3.2.3 纳米 FeS 材料处理含铬、锌、镍、钒废水的影像	36
3.3 纳米 TiO_2 对水中 Cr^{6+} 的去除	39

3.4 纳米 FeS 与纳米 TiO ₂ 协同作用对水中 Cr ⁶⁺ 的去除	39	4.4.5 本节小结	64
3.4.1 纳米 FeS 与纳米 TiO ₂ 协同去除水中 Cr ⁶⁺	39	4.5 生物硫铁处理含铬废水与资源化新工艺研究	64
3.4.2 TiO ₂ 与不同量的 FeS 协同去除水中 Cr ⁶⁺ 的效果	41	4.5.1 生物硫铁处理后的含铬污泥中 SRB 活性	65
3.4.3 FeS 与不同类型的 TiO ₂ 协同去除水中 Cr ⁶⁺ 的效果	42	4.5.2 含活性 SRB 污泥对 Cr ⁶⁺ 的还原能力	66
3.4.4 FeS 与不同量的金红石型 TiO ₂ 协同去除水中 Cr ⁶⁺ 的效果	43	4.5.3 生物硫铁单系统处理模拟含铬废水	67
参考文献	45	4.5.4 生物硫铁单系统处理提钒废水	68
		4.5.5 生物硫铁双系统处理模拟含铬废水	69
		4.5.6 生物硫铁双系统处理提钒废水	70
		4.5.7 小结	73
		参考文献	74

第 4 章 生物硫铁复合材料特性及其在含铬废水处理与资源化中的应用研究

4.1 生物硫铁复合材料制备和特性分析	46
4.1.1 实验材料与仪器	46
4.1.2 生物硫铁制备和特性分析	47
4.1.3 生物硫铁处理高浓度含铬废水的性能	48
4.1.4 生物硫铁处理含铬废水与传统方法比较	50
4.1.5 生物硫铁的耐铬性能及机制探讨	51
4.1.6 生物硫铁的再生性能	53
4.1.7 本节结论	53
4.2 生物硫铁生成规律研究	54
4.2.1 生物硫铁的生成规律	54
4.2.2 生物硫铁生成过程不同阶段产量与 pH 的关系	54
4.2.3 生物硫铁生成过程不同阶段产量与菌量的关系	55
4.2.4 生物硫铁生成过程不同阶段产量与除 Cr ⁶⁺ 量的关系	55
4.2.5 提高生物硫铁浓度的方法	56
4.2.6 本节小结	57
4.3 生物硫铁廉价培养基筛选	57
4.3.1 试验的复合菌和培养基	57
4.3.2 传统乳酸钠-酵母汁培养基的改良	57
4.3.3 天然碳氮源培养基的筛选	58
4.3.4 高浓度有机废液作为培养基的试验	59
4.3.5 本节小结	60
4.4 生物硫铁处理含铬钒废水产生的污泥资源化研究	61
4.4.1 试验材料	61
4.4.2 含铬污泥的铬铁含量分析	62
4.4.3 利用高温灼烧提高铬含量	62
4.4.4 控制反应 pH 提高污泥中的铬含量和铬铁比	63

第 5 章 含铬废水的处理技术

5.1 化学还原沉淀法	75
5.1.1 FeSO ₄ -石灰法	76
5.1.2 SO ₂ 还原法	76
5.1.3 Mg(OH) ₂ 法	77
5.1.4 稻草黄原酸酯处理法	77
5.1.5 铁屑还原法	77
5.1.6 钡盐沉淀法	78
5.1.7 铁氧体法	78
5.2 物理化学法	79
5.2.1 离子交换法	79
5.2.2 液膜法	79
5.2.3 活性炭吸附法	80
5.2.4 沸石吸附法	80
5.2.5 工业废弃物处理法	80
5.2.6 电解法	81
5.2.7 电渗析法	81
5.3 含铬废水的生物处理技术	81
参考文献	81

第 6 章 去除重金属的硫酸盐还原菌的分离筛选和应用基础研究

6.1 脱硫弧菌 I 还原 Cr ⁶⁺ 的研究	82
6.1.1 脱硫弧菌 I 的分离纯化	82
6.1.2 脱硫弧菌 I 的生长	83
6.1.3 脱硫弧菌 I 对几种重金属离子的抗性	83
6.1.4 脱硫弧菌 I 净化 Cr ⁶⁺ 的条件	84
6.1.5 阴阳离子对脱硫弧菌 I 净化 Cr ⁶⁺ 的干扰	85
6.1.6 脱硫弧菌 I 对电镀含铬废水的净化效果	87
6.1.7 本节结论	87
6.2 脱硫弧菌 II 还原 Cr ⁶⁺ 的研究	87
6.2.1 菌株的分离	87

7.1.8 失活复合硫酸盐还原菌对小鼠的耳肿致敏试验	135	8.2.2 试验流程和结果	149
7.1.9 课题组成员过敏史调查	135	8.2.3 W/BN 比例的影响	150
7.1.10 复合硫酸盐还原菌在体内的转归试验	135	8.2.4 pH 的影响	151
7.1.11 复合硫酸盐还原菌对金鱼藻生长的影响试验	137	8.2.5 振荡与静止反应的影响	151
7.1.12 复合硫酸盐还原菌对紫露草微核率影响试验	138	8.2.6 振荡时间的影响	151
7.2 排放水对动植物的影响观察	138	8.2.7 温度的影响	152
7.2.1 试验材料	138	8.2.8 氧含量的影响	152
7.2.2 排放水对小鼠的急性毒性试验	138	8.2.9 本节小结	152
7.2.3 排放水对墨龙井金鱼的急性毒性试验	139	8.3 复合硫酸盐还原菌处理冷轧含铬废水的中试研究	153
7.2.4 排放水对墨龙井金鱼急性毒性的验证试验	139	8.3.1 中试工艺流程和装置	153
7.2.5 排放水对家兔的感染性试验	139	8.3.2 BN 的扩大培养	154
7.2.6 排放水对紫露草微核率的影响试验	140	8.3.3 初级试验	154
7.3 卫生管理措施及应急预案研究	141	8.3.4 初级试验废水来源	154
7.3.1 试验材料	141	8.3.5 初级试验结果	154
7.3.2 硫酸盐还原菌在不同生存环境条件下的存亡时间观察	141	8.3.6 初试小结	155
7.3.3 减少或杀灭硫酸盐还原菌的方法研究	141	8.3.7 不同冷轧含铬废水的中试试验	155
7.4 复合硫酸盐还原菌在重金属污染治理工程中应用的卫生管理及应急措施	142	8.3.8 彩涂高浓度含铬废水处理效果	156
7.4.1 推荐卫生管理措施	142	8.3.9 硅钢高浓度含铬废水处理效果	157
7.4.2 应急措施	143	8.3.10 废水高浓度 COD 的去除效果	157
7.5 本研究的特点	143	8.3.11 废水低浓度 COD 的去除效果	158
7.6 复合硫酸盐还原菌在重金属污染工程中应用的风险分析及风险控制	143	8.3.12 投加絮凝剂对 COD 去除率的影响	158
7.6.1 复合硫酸盐还原菌的生物学特性与风险分析	143	8.4 中试工艺参数的确定	159
7.6.2 复合硫酸盐还原菌及代谢产物对人和健康及生态环境的影响及潜在风险分析	144	8.4.1 BN/W 比例与原废水中 Cr^{6+} 浓度的关系	159
7.7 《复合硫酸盐还原菌卫生安全性研究》的后评估	145	8.4.2 BN 的培养条件	159
7.8 本章小结	145	8.4.3 复合硫酸盐还原菌处理含铬废水成本核算	160
参考文献	146	8.4.4 与其它除铬工艺处理成本的比较	160
		8.4.5 非连续运行对生物法除铬工艺成本的影响	161
		8.4.6 复合硫酸盐还原菌处理铬渣山渗出的含铬废水成本的核算	161
		8.4.7 污泥产出量	162
		8.4.8 中试小结	162
		8.5 含铬生物污泥资源再利用的研究	163
		8.5.1 含铬污泥的基本性质	163
		8.5.2 含铬生物污泥的酸浸试验	163
		8.5.3 含铬生物污泥的碱浸试验	164
		8.5.4 含铬生物污泥的无钙碱性氧化焙烧提铬工艺研究	164
		8.5.5 无钙碱性氧化焙烧工艺主要配方成分	164
		8.5.6 无钙碱性氧化焙烧工艺配方的比例	165
		8.5.7 灰化处理对焙烧效果的影响	167
		8.5.8 不同填料的焙烧效果	168
		8.5.9 填料的加入量对焙烧的影响	168
		8.5.10 焙烧温度和时间的影响	169
		8.5.11 NaOH 用量对焙烧的影响	169

第 8 章 复合硫酸盐还原菌处理冷轧含铬废水的研究与应用

8.1 宝钢含铬废水处理现状	147
8.2 复合硫酸盐还原菌处理宝钢冷轧含铬废水的实验室研究	148
8.2.1 菌种和废水来源	148

8.5.12	NaNO ₃ 用量对焙烧的影响	170	9.2.1	物理吸附法	194
8.5.13	Na ₂ CO ₃ 用量对焙烧的影响	170	9.2.2	化学沉淀法	194
8.5.14	本节小结	171	9.2.3	化学氧化法	195
8.6	铬盐产品制备工艺研究	171	9.2.4	离子交换法	195
8.6.1	铬酸钠浸出液除磷	171	9.2.5	膜分离法	195
8.6.2	反应时间对除磷效果的影响	172	9.2.6	电解分离法	195
8.6.3	Ca(OH) ₂ 投加量对除磷效果的影响	172	9.2.7	生物处理法	195
8.6.4	溶液 pH 对除磷效果的影响	173	9.3	复合硫酸盐还原菌处理含砷废水的实验室研究	196
8.6.5	本节小结	174	9.3.1	含砷工业废水水质分析	197
8.7	浅铬黄的制备	174	9.3.2	BN/W 比例对去除砷的影响	197
8.7.1	反应时间对浅铬黄制备的影响	174	9.3.3	pH 对去除砷的影响	198
8.7.2	pH 对浅铬黄制备的影响	175	9.3.4	振摇时间对去除砷的影响	198
8.7.3	Pb(NO ₃) ₂ 用量对浅铬黄制备的影响	176	9.3.5	静置时间对去除砷的影响	198
8.7.4	pH 对中铬黄制备的影响	177	9.3.6	用 NaOH 与 Ca(OH) ₂ 调废水 pH 对去除砷的比较	199
8.7.5	Pb(NO ₃) ₂ 用量对中铬黄制备的影响	178	9.3.7	用 H ₂ SO ₄ 调废水 pH 对去除砷的影响	200
8.7.6	本节小结	179	9.3.8	废水浓度变化对去除砷的影响	200
8.8	无钙碱性氧化焙烧工艺二次污染的防治	179	9.3.9	废水浓度和 pH 变化对去除砷的影响	200
8.8.1	铬渣解毒	179	9.3.10	高浓度砷废水的两级处理	201
8.8.2	含铅废水的处理	181	9.3.11	最佳条件下去除砷的试验	202
8.8.3	工艺排气对环境的影响分析	182	9.3.12	渣中砷的含量	202
8.8.4	铬的物料衡算	182	9.3.13	本节小结	202
8.9	产品质量检测	182	9.4	复合硫酸盐还原菌处理含砷废水的中试研究	203
8.9.1	浅铬黄国家标准	182	9.4.1	废水和 BN 来源	203
8.9.2	产品质量检测	182	9.4.2	中试试验工艺流程	203
8.10	铬污泥资源化利用工艺流程	183	9.4.3	试验规模和要求达到的指标	203
8.10.1	安全影响分析	183	9.4.4	检测方法	204
8.10.2	经济成本核算	184	9.4.5	中试工艺 I:“石灰→BN→A”试验	204
8.10.3	工艺实施费用估算	185	9.4.6	工艺 II:“A→石灰→BN”试验	204
8.10.4	本节小结	186	9.4.7	工艺 III:“BN→A→石灰”试验	205
8.11	从泥饼中回收砷的研究	187	9.4.8	最佳工艺 III 考察验证试验	206
8.11.1	含砷泥饼的主要成分	187	9.4.9	考察验证试验结果的范围值和平均值	207
8.11.2	泥饼中回收砷的机理	188	9.4.10	最佳工艺 III 验证试验渣成分分析	208
8.11.3	从含砷泥饼中制取砷产品的试验工艺流程	188	9.4.11	讨论	208
8.11.4	含砷泥饼制取砷产品的试验结果	188	9.4.12	本节结论	209
8.12	结论与建议	189	9.5	复合硫酸盐还原菌处理含砷废水的工程实例	209
参考文献		190	9.5.1	工程概况	209

第 9 章 复合硫酸盐还原菌处理含砷废水的研究与应用

9.1	环境中的砷与其毒性	191	9.5.2	含高浓度砷废水处理工艺流程	209
9.1.1	早期对砷的认知	191	9.5.3	主要构筑物和设备	210
9.1.2	环境中砷来源及其水平	191	9.5.4	处理结果	210
9.1.3	砷的毒性	193	9.5.5	技术经济分析	211
9.2	含砷废水处理技术	194	参考文献		211

第 10 章 复合硫酸盐还原菌处理重金属 废水工程实例

10.1 复合硫酸盐还原菌处理含高浓度铬废水工程	212
10.1.1 复合硫酸盐还原菌处理高浓度铬废水工艺流程	212
10.1.2 高浓度铬废水水质	212
10.1.3 主要设施和设备	213
10.1.4 处理运行效果	213
10.1.5 投资及效益分析	213
10.1.6 本节小结	213
10.2 复合硫酸盐还原菌处理含锌铬废水工程	214
10.2.1 工程概况	214
10.2.2 含锌铬废水处理工艺流程	214
10.2.3 主要构筑物和设备	214
10.2.4 工程运行处理监测结果	215
10.2.5 技术经济分析	215
10.3 复合硫酸盐还原菌处理含铜废水工程	215
10.3.1 工程概况	215
10.3.2 含铜线路板废水处理工艺流程	216
10.3.3 破络合物的加药量	217
10.3.4 显影脱膜废液和棕化废液及废水氧化处理投加药量	217
10.3.5 非络合酸碱废水处理的加药量	217
10.3.6 含氰废水处理的加药量	218
10.3.7 综合废水处理的投药量	218
10.3.8 污泥系统	218
10.3.9 工程运行费用	218
10.3.10 监测结果	219
10.4 复合硫酸盐还原菌处理含镍废水工程	220
10.4.1 工程概况	220
10.4.2 设计进出水水质	220
10.4.3 主要含镍废水的处理工艺流程	221
10.4.4 主要构筑物	221
10.4.5 主要设备用电负荷	222
10.4.6 投资和运行成本	222
10.4.7 环境监测结果	222
10.5 复合硫酸盐还原菌处理含铬铜镍和氰化物废水工程	225
10.5.1 工程概况	225
10.5.2 含铬铜镍和氰化物废水处理工艺流程	225
10.5.3 工程主要设施和设备	226
10.5.4 工程运行监测结果	226
10.6 复合硫酸盐还原菌处理含多种重金属废水工程	226
10.6.1 废水水质水量情况	227
10.6.2 复合硫酸盐还原菌处理多镀种电镀废水工艺流程	227
10.6.3 工程主要设施和设备	228
10.6.4 工程运行和日常检测结果	228
10.6.5 工程效益	228
10.6.6 工程验收监测结果	229
10.6.7 本节结语	229
10.7 生物硫铁材料处理电镀工业园重金属废水工程	229
10.7.1 设计处理水质水量	229
10.7.2 园区电镀废水处理工艺流程	230
10.7.3 运行成本	230
10.7.4 工程运行监测结果	231
10.7.5 本节小结	231
参考文献	231

第1章

复合硫酸盐还原菌去除重金属和砷的机理研究

1.1 复合硫酸盐还原菌去除 Cr^{6+} 的机理

经过一系列的分离筛选和优化组合，最后确定从硫酸盐还原菌（SRB）中选出：脱硫弧菌（*Desulfovibrio* sp.，图 1-1）、脱硫杆菌（*Desulfovibrio* sp.）、脱硫肠状菌（*Desulfotomaculum* sp.，图 1-2）和脱硫球菌（*Desulfococcus* sp.）等菌株组成复合硫酸盐还原菌（图 1-3），对其除去废水中 Cr^{6+} 的机理进行了详细的研究。

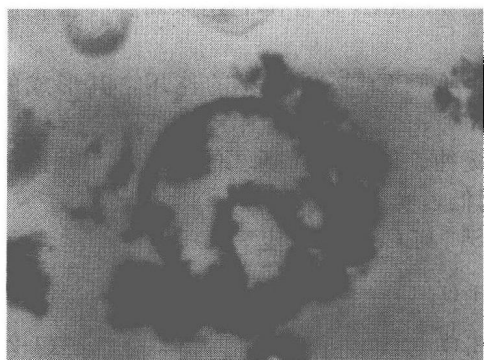


图 1-1 脱硫弧菌的透射电镜图（HRTEM）
放大 111020 倍

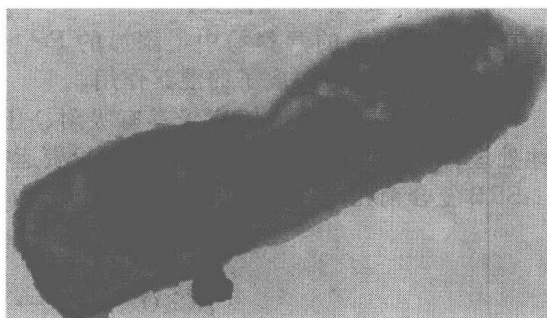


图 1-2 脱硫肠状菌的透射电镜图（HRTEM）
放大 111020 倍

研究表明，SRB 复合菌菌体外壳含有羟基、羧基、酰胺基、氨基、磺酸基、巯基、甲氧基、羰基等基团，使外壳带负电荷，其氧化还原电位为 $-50 \sim -300\text{mV}$ ，能吸附带正电荷的 Cr^{3+} 和二价的其它金属离子。

SRB 复合菌能将硫酸根离子（ SO_4^{2-} ）和有机硫还原为负二价的硫离子（ S^{2-} ）， S^{2-} 与重金属离子生成溶度积很小的硫化物沉淀，重金属离子被除去。

SRB 复合菌菌体外壳含羟基和羧基，因而具有一定的缓冲作用，如用 SRB 复合菌菌液处理 pH 为 4.5 的含铬废水，菌液与废水作用后， Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} ，pH 能上升到 6，一

步操作就能使 Cr^{6+} 和 pH 达标，而传统的化学还原沉淀法处理含铬废水先要用硫酸将废水 pH 调为 3 左右，接着加还原剂还原 Cr^{6+} 为 Cr^{3+} ，再用碱将 pH 调为 8~9，沉淀 Cr^{3+} ，过滤排放，这需要三步操作才能完成含铬废水的处理。

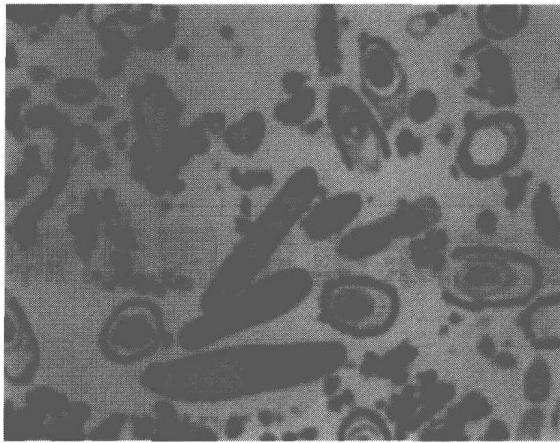


图 1-3 脱硫弧菌、脱硫杆菌、脱硫肠状菌、
脱硫球菌和阴沟肠状菌等组成的 SRB 复合菌
的透射电镜图 (HRTEM)
放大 17470 倍

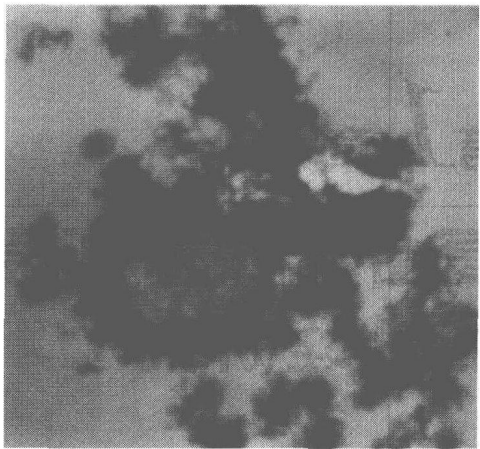


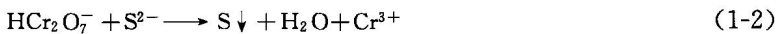
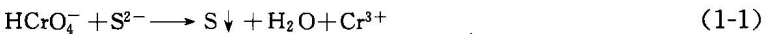
图 1-4 去除 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、
 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的共生硫酸盐还原菌的
透射电镜图 (HRTEM)
放大 69120 倍
 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 部分穿过细胞壁进入细胞内 (胞内黑点)，大部分的 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附在细胞外壳 (胞壁上的黑点)，极少部分 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 包裹在培养基基质中 (胞内絮凝状物)

SRB 复合菌分泌的胞外聚合物具有螯合与包藏金属阳离子的生物絮凝作用；部分金属离子还能穿过细胞壁在胞内蓄积而被沉集去除 (图 1-4)；SRB 复合菌的还原酶具有催化产生 S^{2-} 的作用，加速 S^{2-} 的生成。

在 SRB 复合菌的营养物中，添加的 Fe^{2+} 有辅助还原 Cr^{6+} 为 Cr^{3+} 的作用，其形成的 Fe^{3+} 有增加共沉淀金属离子的混絮作用。

可见，SRB 复合菌对铬离子具有吸附、还原、缓冲、催化、絮凝、包藏等作用，能较好地处理含铬废水，其操作管理简便，投资运行费用低，受到人们的关注。

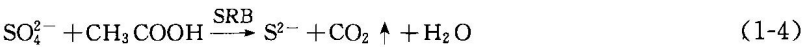
SRB 复合菌在厌氧代谢反应中产生 S^{2-} 和 H_2 。 S^{2-} 与 Cr^{6+} 的反应为：



H_2 与 SO_4^{2-} 反应产生 S^{2-} ：

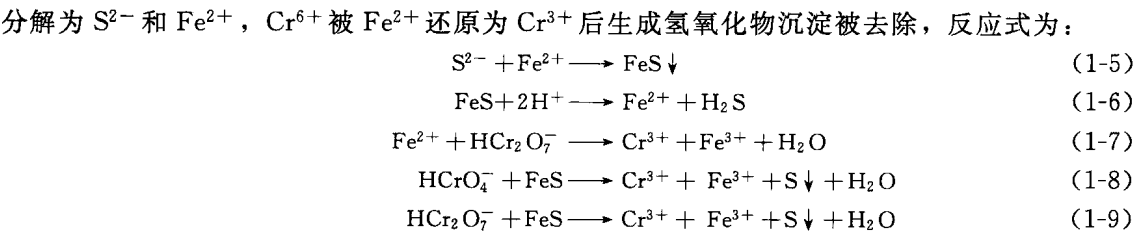


SO_4^{2-} 与有机物 (CH_3COOH) 反应产生 S^{2-} ：



式(1-1)~式(1-4)表明 SRB 复合菌在厌氧代谢中会产生足够的 S^{2-} ， S^{2-} 还原 Cr^{6+} 为 Cr^{3+} ， Cr^{3+} 与 OH^- 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀，经固液分离， Cr^{3+} 被去除。

SRB 复合菌在厌氧代谢中产生的 S^{2-} 与营养物中的 Fe^{2+} 生成 FeS ， FeS 在酸性条件下



在 pH 7.0~7.5， Cr^{3+} 沉淀完全，溶液中残存的 $Cr^{3+} < 8.4 \times 10^{-4} \text{mg/L}$ ，因而 SRB 复合菌对 Cr^{6+} 的去除率为 99.99%。

SRB 复合菌产生的生物硫铁纳米材料经高分辨透射电镜（HRTEM）和 X 射线能谱仪等分析鉴定：为长 45~80nm，长宽比 10~15 的生物硫铁纳米材料，该生物硫铁纳米材料对 Cr^{6+} 的去除率比传统化学还原沉淀法显著提高。

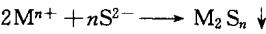
1.2 复合硫酸盐还原菌去除重金属的机理

H_2S 是 SRB 复合菌的代谢产物，溶液中的 H_2S 能与铜、锌、镍、镉、铅、汞等离子生成难溶于水的硫化物沉淀，使这些重金属离子被除去，某些硫化物的溶度积见表 1-1。

表 1-1 某些重金属离子的硫化物溶度积

硫化物	温度/℃	K_{sp}	$\lg K_{sp}$	硫化物	温度/℃	K_{sp}	$\lg K_{sp}$
Ag_2S	25	1.6×10^{-49}	-48.8	MnS	25	2.8×10^{-13}	-12.55
As_2S_3	18	4×10^{-29}	-28.4	$NiS(\alpha)$	25	2.8×10^{-21}	-20.55
Bi_2S_3	18	1.6×10^{-72}	-71.8	PbS	25	9.3×10^{-28}	-27.03
CdS	25	7.1×10^{-27}	-26.15	Sb_2S_3	18	1×10^{-30}	-30
$CoS(\alpha)$	25	1.8×10^{-22}	-21.74	SnS	25	1×10^{-23}	-23
CuS	25	8.9×10^{-36}	-35.05	Tl_2S	18	4.5×10^{-23}	-22.35
Cu_2S	18	2×10^{-47}	-46.7	$ZnS(\beta)$	25	8.9×10^{-25}	-24.05
FeS	25	4.9×10^{-18}	-17.31	In_2S_3		5.7×10^{-74}	-73.24
HgS	18	1×10^{-47}	-47				

当废水中有重金属离子 M^{n+} 存在时，它将与 SRB 复合菌产生的 S^{2-} 作用，发生沉淀反应如下：



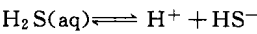
对二价重金属离子的沉淀反应，平衡时：

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] = K_{sp}(MS) \tag{1-10}$$

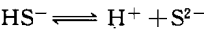
或

$$[M^{2+}] = \frac{K_{sp}(MS)}{[S^{2-}]}$$

而溶液中 $[S^{2-}]$ 决定于下列电离反应：



其电离常数 $K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S(aq)]}$ ；



其电离常数 $K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]}$ ；



其电离常数 $K(H_2S) = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S(aq)]}$ 。

$$\text{故} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K(\text{H}_2\text{S}) \cdot [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]}{[\text{H}^+]^2}$$

将其代入式(1-10) 可得:

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MS}) \cdot [\text{H}^+]^2}{K(\text{H}_2\text{S}) \cdot [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]}$$

$$\lg[\text{M}^{2+}] = \lg K_{\text{sp}}(\text{MS}) - \lg K(\text{H}_2\text{S}) - \lg[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})] - 2\text{pH} \quad (1-11)$$

溶液中硫的总浓度 $[\text{S}]_{\text{T}}$ 为 $[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$ 、 $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 之和, 据 K_1 、 K_2 计算, 在常温下, 当 $\text{pH} < 6$ 时, $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 很小, 可忽略, 故可近似认为 $[\text{S}]_{\text{T}} \approx [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$, 代入式(1-11) 得:

$$\lg[\text{M}^{2+}] = \lg K_{\text{sp}}(\text{MS}) - \lg K(\text{H}_2\text{S}) - \lg[\text{S}]_{\text{T}} - 2\text{pH} \quad (1-12)$$

已知 25°C 时, $K_1 = 1.32 \times 10^{-7}$, $K_2 = 7.08 \times 10^{-15}$, $K(\text{H}_2\text{S}) = 9.35 \times 10^{-22}$, 故 25°C 时:

$$\lg[\text{M}^{2+}] = \lg K_{\text{sp}}(\text{MS}) + 21.03 - \lg[\text{S}]_{\text{T}} - 2\text{pH} \quad (1-13)$$

同理, 对 M_2S 型硫化物在 25°C 时:

$$\lg[\text{M}^+] = 0.5\lg K_{\text{sp}}(\text{M}_2\text{S}) + 10.51 - 0.5\lg[\text{S}]_{\text{T}} - \text{pH} \quad (1-14)$$

对 M_2S_2 型硫化物, 在 25°C 时:

$$\lg[\text{M}^{2+}] = 0.5\lg K_{\text{sp}}(\text{M}_2\text{S}_2) + 31.54 - 1.5\lg[\text{S}]_{\text{T}} - 3\text{pH} \quad (1-15)$$

从式(1-11)~式(1-15) 知, 沉淀后影响残留重金属离子浓度因素主要有溶液 pH 、溶液中硫的浓度和温度三个因素:

① pH 增加, 则残留重金属离子浓度降低, 当 25°C , $[\text{S}]_{\text{T}}$ 为 0.1mol/L 时, 重金属离子浓度可降到 10^{-7}mol/L 以下。

② 溶液中硫的浓度 $[\text{S}]_{\text{T}}$ 增加, 则重金属离子的残留浓度降低, 但在一定的 pH 下, 溶液中 $[\text{S}^{2-}]$ 以及 $[\text{S}]_{\text{T}}$ 与气相 H_2S 分压有一定比例关系, 常温下为正比例。

③ 温度对重金属离子的残留浓度有着复杂的影响。一方面, 温度升高, 硫化物的溶度积 K_{sp} 增加, 同时 H_2S 在水中的溶解度减小, 这对沉淀不利; 另一方面, 溶液中 H_2S 的电离常数增加, 对沉淀有利。因而, 其综合影响应视其具体金属离子而异。从动力学分析, 升温有利于加快沉淀的速度, 也有利于沉淀过滤, 但可能导致过滤液中残留金属离子浓度增加。

以上分析是金属硫化物从水溶液中成为简单硫化物沉淀的过程, 而实际上有的硫化物在一定条件下能形成 H_2MS_2 , 如 H_2PbS_2 等, 其溶解度远超过相应的简单硫化物。如按溶度积计算, 在 pH 为 1 和 5.5 时, PbS 在饱和 H_2S 溶液中的溶解度分别为 0.4mg/L 和 $4 \times 10^{-10}\text{mg/L}$, 而生成 H_2PbS_2 时, 溶解度达 $3 \sim 5\text{mg/L}$, 在这种情况下, 沉淀效果差, 应根据实际废水的复杂组分进行实验, 再修改处理的条件。

重金属硫化物的溶度积比重金属氢氧化物的溶度积小很多, 因而硫化物处理法较中和沉淀法对废水中重金属离子的去除更为彻底。

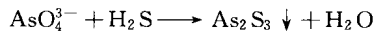
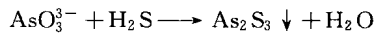
例如, 用石灰中和法处理含镉废水, 其 pH 应在 11 才能使氢氧化镉的溶解度最小, 用 SRB 复合菌产生的 S^{2-} 处理, 在 pH 为 6.5 时, 可使处理的镉降到 0.01mg/L 。但当废水中存在较高浓度的氧离子时, 则会产生复盐(四氧化镉), 使处理效果变差, 这时应考虑二级处理或三级处理确保处理出水达标。

另外, 应控制 SRB 复合菌的投加量, 避免排水中硫离子浓度超标, 否则, 应加亚铁盐, 使过剩的硫离子以硫化铁的形式沉淀下来, 再经混凝和过滤, 使出水达标排放。

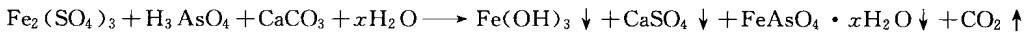
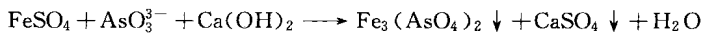
1.3 复合硫酸盐还原菌去除砷的机理

砷及含砷化合物都是剧毒的, As^{3+} 的毒性强于 As^{5+} , 有机砷的毒性强于无机砷, 积累在体内的砷及其化合物具有致癌、致畸作用。因此, 砷的污染备受关注。

废水中的砷以亚砷酸根离子 (AsO_3^{3-}) 和砷酸根离子 (AsO_4^{3-}) 的形式存在, SRB 复合菌能使砷转化, 使 As^{3+} 转化为 As^{5+} 。它代谢产生的 H_2S 与废水中的砷作用, 在弱酸性、中性和碱性条件下, 能使砷生成硫化砷沉淀, 从废水中除去, 处理后可以使废水中含砷量降至 0.05mg/L 。处理工艺过程包括: SRB 复合菌的生产、硫化砷的沉淀、过滤、干燥、包装、计量、干燥物送外加工、制造白砷。硫化砷沉淀可在 $1\sim 2\text{h}$ 内间歇或连续进行, 不需加热, 所得滤饼含砷 $15\%\sim 50\%$ 。反应式为:



SRB 复合菌生产中加入了铁盐作培养基, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 能与亚砷酸盐、砷酸盐形成稳定的络合物, 这种络合物被菌胶团或氢氧化物凝聚物所吸附共沉淀, 将砷除去。反应式为:



在 $\text{As}/\text{Fe} \geq 3$ 时, 在 $\text{pH } 9\sim 11$ 范围内, 沉淀后砷的含量均小于 0.01mg/L 。

用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节废水 pH 时, Ca^{2+} 与 AsO_4^{3-} 能生成砷酸钙沉淀, 再经过滤可除去废水中砷, 反应式为:

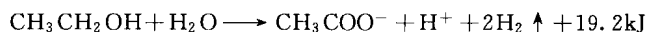


SRB 复合菌菌体外壳的多糖层能吸附砷沉淀物, 外壳的多种基团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 PO_4^{3-} 和 $-\text{SH}$ 等能与砷螯合, 螯合物能被 SRB 复合菌菌胶团絮凝沉淀, 砷被去除; 此外, 菌胶团对砷的包藏和细胞内对砷的富集等作用, 可进一步辅助除去废水中的砷。

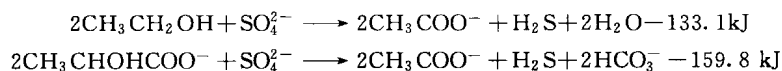
1.4 硫酸盐还原菌的生境条件

1.4.1 硫酸盐还原菌简介

硫酸盐还原菌 (sulphate reducing bacteria, 简称 SRB) 是一类能把硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等硫化合物中硫还原, 形成 H_2S 的细菌的统称, 属专性厌氧细菌。1895 年由 Beijerinck 首先发现, 1903 年 Delden 发表有关海水的耐盐 SRB 菌种, 1925 年 Elion 发现一种嗜热的 SRB, 1930 年 Baars 系统讨论 SRB, 1936 年 Buqker 和 1949 年 Butiin 进行总结: SRB 不能以氧为电子受体, 生长速度慢, 但生存能力强、分布广泛。若厌氧反应过程中不存在硫酸盐, SRB 中的脱硫弧菌 (*Desulfovibrio*、*Desulfuricans*、*Desulfovibrio vulgaris*) 等可将乙醇和乳酸氧化为乙酸和 H_2 , 以及将乳酸氧化为乙酸、 CO_2 和 H_2 , 从中获得能量。反应式为:



若厌氧反应过程中存在硫酸盐, 则将乙醇和乳酸盐降解为乙酸和 CO_2 , 无 H_2 积累, 其产生的 H_2 以硫酸盐为电子受体而还原成 H_2S , 不形成 CH_4 。反应式为:



SRB 在进行硫酸盐还原过程中，除少量硫用于合成微生物细胞（称为同化硫酸盐还原作用），大部分是在厌氧氧化有机物时被用作为电子受体，将其转化为 S^{2-} 释放到细胞外（称为异化硫酸盐还原作用）。Widdel 和 Pfennig 根据 SRB 对有机质利用特性和形态特征的不同，将 SRB 分为 8 个属 21 种（见表 1-2）。2002 年 Loya 等用 16S rRNA 分析，将 SRB 分为 18 个属 40 多个种。从细菌革兰染色的角度可以分为以下几种：①嗜温革兰阴性 SRB，如 *Desulfoarculus* 属、*Desulfobotulus* 属、*Desulfobacterium* 属和其它 4 个种 *Desulfobulbus marinus*、*Desulfovibrio piger*、*Desulfovibrio alcoholovorans*、*Desulfovibrio carbinolicus*；②嗜热革兰阴性 SRB，主要包括嗜热脱硫杆菌属（*Thermodesulfo bacterim*）的两个种，即 *T. commune* 和 *T. mobilis*，模式种 *T. commune* 首先是由 Zeikus 等在 1983 年描述的，这是一种生活于美国黄石国家公园的热浆和海藻沉淀中的革兰阴性菌；③革兰阳性 SRB，包括 *Dm. accioidans*、*Dm. aniarcticum* 和 *Dm. guttoideum*；④硫酸盐还原古菌，从厌氧的地下热水区域中分离出来的 *Archaeoglobus*(A.) *fulgidus* 和 *A. profundus*，是至今描述的仅有的两株异化型的硫酸盐还原古菌。

表 1-2 SRB 的分类及其特征

属	种	碳 源	特 征
脱硫弧菌 (<i>Desulfovibrio</i>)	<i>Desulfovibrio</i>	乳酸盐、丙酮酸盐、苹果酸盐	S 状弯曲，不形成孢子，运动
	<i>Desulfurfuralis</i>		
	<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	乳酸盐、甲酸盐、丙酮酸盐、醇等	
	<i>Desulfovibrio gigas</i>	乳酸盐、丙酮酸盐、苹果酸盐	大的弯杆菌，常连成螺旋状，丛生极毛，运动缓慢
	<i>Desulfovibrio a fricans</i>	乳酸盐、丙酮酸盐、苹果酸盐	长的 S 形杆菌、丛生极毛，运动迅速，耐盐
	<i>Desulfovibrio salexigen</i>	乳酸盐、丙酮酸盐、苹果酸盐	S 状弯曲，不形成孢子，生长需要氯离子($\text{NaCl} > 0.6\%$)，运动
	<i>Desulfovibrio baculrus</i> 321	乳酸盐、丙酮酸盐、苹果酸盐	
	<i>Desulfovibrio thermop Hilus</i>	乳酸盐、甲酸盐、丙酮酸盐	
	<i>Desulfovibrio baarsii</i>	乙酸盐、甲酸盐、丙酸盐	长弧状，有的有 2 个弧
	<i>Desulfovibrio sapovorans</i>	乳酸盐、丙酮酸盐	
脱硫肠状菌 (<i>Desulfotomaculum</i>)	<i>Desulfotomaculum nigrifican</i>	乳酸盐、丙酮酸盐、葡萄糖、乙醇	椭圆，生极毛，运动，有孢子
	<i>Desulfotomaculum orientis</i>	乳酸盐、丙酮酸盐	运动，有圆形孢子
	<i>Desulfotomaculum ruminis</i>	乳酸盐、丙酮酸盐、甲酸盐	大小 $0.5\mu\text{m} \times (3 \sim 6)\mu\text{m}$ ，运动，形成孢子
	<i>Desulfotomaculum acetoxidans</i>	乙酸、丁酸	有孢子，运动，生长需要维生素
	<i>Desulfotomaculum antarcticum</i>	乳酸盐、葡萄糖	运动，有孢子
脱硫丝菌 (<i>Desulfonema</i>)	<i>Desulfonema limicola</i>	乳酸盐、丙酮酸	长丝状
	<i>Desulfonema magnum</i>	乳酸盐、丙酮酸	长丝状
脱硫单胞菌 (<i>Desulfomonas</i>)	<i>Desulfomonas pigra</i>	葡萄糖	
脱硫杆菌 (<i>Desulfobacter</i>)	<i>Desulfobacter postgatei</i>	乳酸盐、乙醇、乙酸盐	卵形或杆形，无孢子，多生极毛
脱硫球菌 (<i>Desulfococcus</i>)	<i>Desulfococcus multivorans</i>	乳酸盐、丙酸盐、乙酸盐	球状时有两球相叠
脱硫叶状菌 (<i>Desulfobulbus</i>)	<i>Desulfobulbus propionicus</i>	乳酸盐、乙醇、丙酸盐	椭圆形，有的细胞首尾相连，需生长因子
脱硫八叠球菌 (<i>Desulfosarcina</i>)	<i>Desulfosarcina variabilis</i>	乳酸盐、丙酸盐、乙酸盐	许多细菌重叠，不能承受光照