

深圳市电镀废水微生物处理初步研究

曾岭岭¹, 姚敏杰^{2,3}, 连 宾²

1. 深圳市防洪设施管理处, 深圳 518000; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要:利用一株絮凝效果好的胶质芽胞杆菌所产的微生物絮凝剂进行了深圳市较具代表性电镀废水絮凝性实验。结果表明,微生物絮凝剂有较强的吸附作用,能降低电镀废水中重金属离子的浓度,对废水 pH 值有一定的调节作用。实验确定了处理综合电镀废水中重金属的条件,初步提出电镀废水的处理和回用工艺。

关键词:胶质芽胞杆菌;微生物絮凝剂;重金属废水;废水处理;中水回用

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2011)03-0345-05

Research on Microbial Treatment of Electroplating Wastewater from Shenzhen City

ZENG Ling-ling¹, YAO Min-jie^{2,3}, LIAN Bin²

1. Shenzhen Flood Defence Department, Shenzhen, 518000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: A treatment of electroplating wastewater from Shenzhen using microbial flocculants was studied. The microbial flocculants were produced by a strain of *Bacillus mucilaginosus*. Results showed that, after adding flocculant (FT), the concentrations of heavy metal ions decreased and the pH values of wastewater samples increased. The control groups, using autoclaved flocculants and adjusting pH by NaOH solution, were set up; the important role of bacteria in the microbial flocculants as well as the superiority of the microorganism method over the chemical method was highlighted. The optimum technical conditions and good effects were established according to the results of orthogonal experiments. This study put forward the optimum technological conditions for the treatment and the recycle processes.

Key words: *Bacillus mucilaginosus*; microbial flocculants; heavy metal wastewater; wastewater treatment; reuse of intermediate water

深圳市每天排出大量的工业废水,主要是含汞、铬、镉、镍、铜、铅、砷等的重金属废水,其危害极大,主要来自冶炼、电镀、化工、制革和造纸工业。如含 Cr⁶⁺ 废水毒性很强^[1~3],对人和温血动物肌体全身有致毒作用,经常吸入铬化合物会引起呼吸道疾病,肠胃道疾病,还可能会引起肺癌、支气管癌和消化道癌等^[4]。As³⁺ 和 As⁵⁺ 对生物体都是有害的,无机砷摄入人体后,通过氧化还原和甲基化作用,转化为

多种有机砷化合物。目前,虽然通过动物试验提供的致癌证据有限,但流行病学已有充分的证据证明无机砷是致癌的重要诱发因素^[5]。Cd 被美国农业委员会列为当前最重要的一种环境污染物质,吸入大量的高浓度含镉烟雾或粉尘,数小时内就会出现急性中毒症状,如咽痛、咳嗽、恶心、呕吐、头晕、头痛、胸痛和呼吸困难。即使摄入的量很少,也可能造成慢性中毒,当累积到一定程度就会对人体器官造

收稿日期:2011-03-11 收到;04-14 改回

基金项目:中国科学院知识创新工程资助项目(kzcx2-yw-135-2);贵州省优秀科教人才省长专项基金资助项目(黔省专合字 2005-356);中国科学院“百人计划”项目

第一作者简介:曾岭岭(1980—),女,硕士研究生,从事环境微生物方面的研究。

通讯作者:连宾. E-mail: bin2368@vip. 163. com.

成损伤,甚至引起癌变^[6]。Ni及其化合物也具有毒性,冶炼中产生的羰基镍毒性更强,因此镍及其化合物被确认为致癌物^[7]。Cu和Fe是生命所必需的微量元素,但过量后对生物也是有害的。目前深圳市的工业废水均由各厂自建的污水处理站进行处理,多采用无机聚合铝盐和有机聚丙烯酰胺助凝剂相结合的方式,这种方法存在安全性、沉降污泥和残留等二次污染问题,且往往达不到中水回用的标准^[8,9]。微生物絮凝剂作为第二代新兴的絮凝剂在处理废水方面具安全、无毒、可生物降解、无二次污染等特性,而且微生物絮凝剂还有种类多、易于扩大培养和实现工业化生产等优点^[10~15],因此,微生物絮凝剂的研究与应用对深圳水资源的可持续利用具有实际意义。近年在实验室利用微生物絮凝剂处理重金属废水领域已取得长足的进展^[2,16~19]。

本文利用一株胶质芽孢杆菌所产的微生物絮凝剂进行了深圳市某电镀废水的絮凝性处理实验,提出了初步的处理方案和回用工艺。

1 废水来源及特征

本实验所处理废水取自深圳市某金属表面处理厂。该厂主要从事装饰五金件的生产,产品包括化学镀镍、不锈钢钝化、不锈钢电抛光、不锈钢着黑色、铜合金发兰、铬酸盐氧化和镀硬铬等。生产过程中排放的电镀废水含有多种重金属元素和其他化合物。

该厂电镀废水来源于镀前处理、漂洗、后处理,以及容器、地面等的冲洗。该厂每天产生的电镀废水可分为综合废水和含铬废水。其中综合废水排放总量为580 t/d,含铬废水排放总量为220 t/d。X射线原子分析法显示,该厂的电镀综合废水和含铬废水都主要含有Cr、Fe、Ni和Cu等。

2 材料与方法

2.1 水质分析方法

(1)pH值测定:使用pHS-3C数字式酸度计,将水样静置15 min,自然沉降。按GB6920-86方法取其上清液进行测定。

(2)光密度(OD)值测定:用721-100型分光光度计将水样静置15 min,自然沉降后,测定水样在560 nm下的OD值。

(3)水样中元素定量分析:水样处理前后分别取上清液,使用PE5100PC型原子吸收光谱仪测定各元素含量。

2.2 微生物絮凝剂的获得及废水处理

实验所用菌种的特性和培养方法同以前报

道^[2,16,20,21]。当培养液下部出现稳定的絮状沉淀物,即产生细菌-矿物复合体时,将含沉淀物的细菌培养液摇匀,作为实验备用材料,即絮凝剂(Flocculant,以FT表示)。

(1)取100 mL废水样置于150 mL三角瓶中,加15 mL FT,在28~30℃条件下静止处理,处理时间为12 h。

(2)取100 mL废水样置150 mL三角瓶中,加15 mL灭活FT(采用高压蒸汽灭菌锅,灭菌温度121℃,灭菌时间20 min),在28~30℃条件下静止处理,处理时间为12 h。

(3)取100 mL废水样置150 mL三角瓶中,加NaOH溶液(1 mol/L),调节水样pH至与加FT处理后相同,处理时间为12 h。

3 结果与讨论

3.1 废水处理分析

3.1.1 水质pH值调节 采用2.2中方法(1)处理该厂电镀废水,废水处理前后的OD值和pH值两项水质指标见表1。

表1 水样处理前后的水质对比分析

Table1 The qualities of water before and after the treatment

水样	含铬废水		综合废水	
	处理前	处理后	处理前	处理后
pH	2.01	4.26	3.10	6.55
OD	0.007	0.001	0.004	0.000

注:表中数据均为3次重复之平均值

电镀废水的pH值和OD值均较低,水体透明,酸度较高。用胶质芽孢杆菌制作的微生物絮凝剂处理水样后,对水体pH值有一定中和作用,这可能与细菌产生的代谢产物有关,通过离子交换及电性中和等作用调节了电镀废水的pH值。

3.1.2 微生物絮凝法处理电镀废水 两种废水的原子吸收分析结果表明,Cr、Fe、Ni和Cu四种重金属元素都有不同程度的超标。用微生物絮凝剂处理后的水样,可用如下公式^[2,17]计算Cr、Fe、Ni和Cu的去除率:

$$C = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

式中,C为重金属元素去除率;C₀为处理前废水重金属离子浓度;C_e为处理后水样上清液中的重金属离子浓度。

计算结果显示,微生物絮凝剂对电镀废水中的重金属离子有一定吸附作用,综合废水的pH值有

较大改善,相应的重金属元素含量也有所降低。综合电镀废水中 Cr、Fe、Ni 和 Cu 的去除率分别为: 28.03%、66.75%、14.05%和 41.42%(图 1)。而含铬废水中相应元素的去除率分别仅为 12.33%、3.10%、10.66%和 13.12%。除了因为含铬废水的 pH 值 2.01 低于综合废水 3.10 外,还因为经微生物絮凝剂处理后的综合废水的 pH 上升较大,有利于提高细菌对重金属元素的吸附效果。

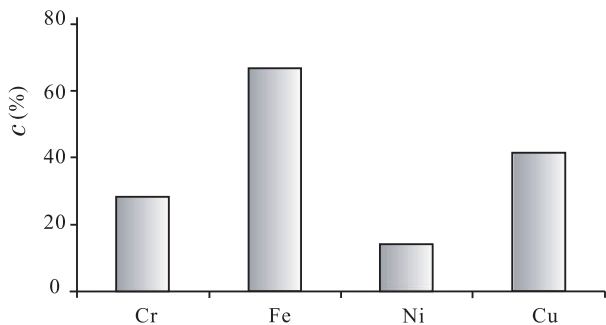


图 1 FT 对综合废水中各元素的去除率

Fig.1 The elements elimination rates of the general wastewater with or without microbial treatment

3.2 对比微生物法和化学法处理综合电镀废水

为进一步提高微生物法处理酸性电镀废水的效果,分析了体系 pH 值改变和重金属去除的原因。分别取综合废水进行投加 FT、灭活 FT 和 NaOH 溶液进行处理。废水不同投加方式时的 pH 值分别为:原水 3.10,投加 FT 6.48,投加灭活 FT 3.77,滴加 NaOH 溶液 6.48(均为三次重复之平均值)。不同投加方式的重金属离子浓度变化见表 2。

表 2 综合废水在不同投加方式下重金属离子浓度的变化值

Table 2 The concentrations of heavy metal ions in the general wastewater under different adding ways

元 素	mg/L			
	Fe	Ni	Cu	Cr
处理前	0.397	44.789	1.574	1.741
投加 FT	0.132	38.498	0.922	1.253
投加灭活 FT	0.397	44.578	1.273	1.732
滴加 NaOH	0.313	43.567	1.341	1.543

根据多次实验结果,水样在投加微生物絮凝剂和滴加 NaOH 溶液达到相同 pH 值 6.48 后,后者的重金属元素的去除效果明显不及前者,如含量相对较高的 Fe 和 Cu 废水在投加 FT 后,去除率分别达 66.75%和 41.42%,而直接加 NaOH 溶液时仅 21.16%和 14.8%;这表明采用微生物处理电镀之类的工业废水要优于直接加碱处理法。此外,向水

样中分别投加 FT 和灭活 FT 后,活菌絮凝剂比灭活菌液处理的效果更好。说明处理过程中,一方面是细菌产生的代谢产物形成阴离子型絮凝剂,具有较大的比表面积,能与水溶液充分接触,通过电性中和、吸附等多种形式,在较短的时间内与水中的重金属离子发生作用;另一方面,可能是絮凝剂菌体生长过程中吸收了部分微量元素,以供自身生长代谢所需^[16]。

3.3 电镀废水综合治理的工艺流程

电镀废水含有大量的重金属元素,采用微生物絮凝剂对重金属元素吸附后,出水中重金属离子浓度明显降低。

影响微生物絮凝剂处理废水的主要因素有:废水 pH 值、静置时间、絮凝剂用量等^[16]。实验在 28~30℃时采用 L16(46)正交表进行实验,确定最佳处理工艺条件为:pH 值 8.5、静置时间 8 h、絮凝剂用量为 10 mL。在此条件下,综合电镀废水中 Cr、Fe、Ni 和 Cu 的去除率分别达到了 78.46%、75.31%、47.72%和 92.06%;含铬废水中相应元素的去除率也大为提高,分别为 73.91%、66.29%、51.68%和 83.63%。为了减少耗水量和废水的排放量,并可将处理后的废水回用,考虑到该厂的原有处理工艺,增加一些废水深度处理工艺,使废水达到中水回用的水质标准。具体方法是,投加微生物絮凝剂的工段可增加曝气装置,增大微生物絮凝剂和其他好氧性微生物的活性和处理能力;选用活性炭吸附或反渗透膜处理作为二级处理工艺,去除废水中残留重金属元素。处理后的中水可以用于清洗、冷却和车间地板冲洗等。另外,沉降后的微生物絮凝剂也可作为副产品回收利用。工艺流程见图 2。

4 小 结

胶质芽孢杆菌制作的微生物絮凝剂有良好的絮凝处理效果。添加微生物絮凝剂能明显起到加速沉降、降低工业废水出水浊度和无二次污染等优点。在实际工艺中可采取先调 pH 值,再用微生物絮凝剂处理废水,并结合一些常用的废水处理工艺,以获得较理想的效果。

为了保证处理后水质达到中水回用标准,需选择合适的二级处理工艺,得到的中水可用于对水质要求不高的区域(建议采取原位回用的方式,即直接回用到本厂)或其他生产环节,以减少用水量和排污(水)量,既保护环境,又能提高经济效益。

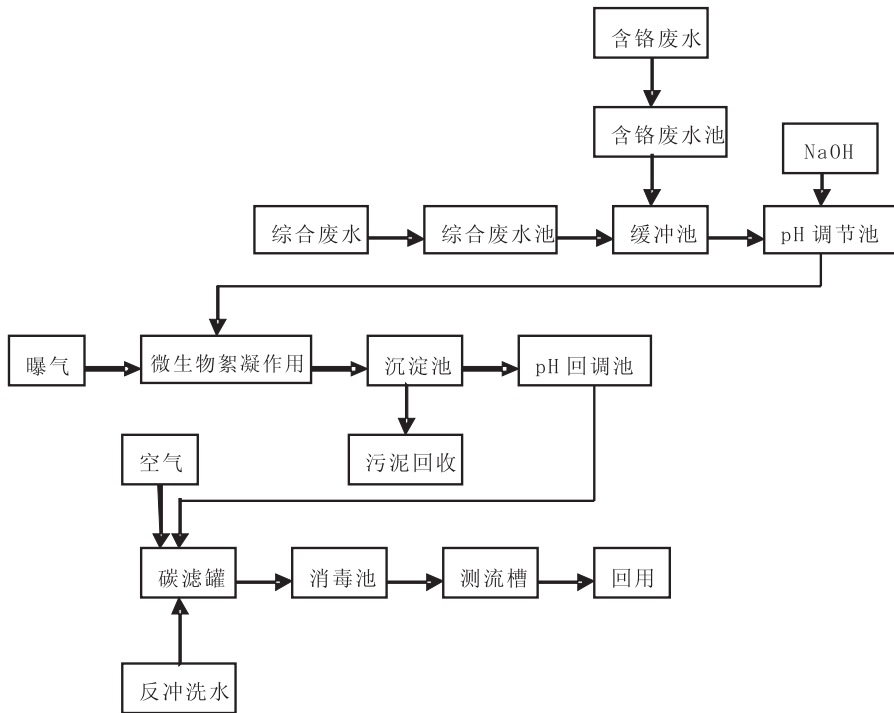


图2 电镀废水微生物絮凝剂处理工艺流程

Fig. 2 The technical process of treating electroplating wastewater by microbial flocculants

参考文献 (References):

- [1] 黄炳辉. 用液膜技术处理含铬废水的研究[J]. 环境与开发, 1999, 14(2): 31-32.
Huang Binghui. Research for treatment of wasted water containing chromium with liquid surfactant membrane[J]. Environment and Exploitation, 1999, 14(2): 31-32. (in Chinese with English abstract)
- [2] Chen Y, Lian B. Ability of *Bacillus mucilaginosus* GY03 strain to adsorb chromium ions[J]. Pedosphere, 2005, 15(2): 225-231.
- [3] 颜和祥, 魏无际. 电镀含铬废水的处理技术及资源利用[J]. 江苏化工, 2001, 29(2): 36-39.
Yan Hexiang, Wei Wuji. Progress on the technology of treating wastewater from electroplating and resource recovery[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2001, 29(2): 36-39. (in Chinese with English abstract)
- [4] 王敦球. 城市污水污泥中重金属去除与污泥农用资源化试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005: 61280.
Wang Dunqiu. Study on heavy metal removal from urban sewage sludge and utilization[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005, 03: 61280. (in Chinese with English abstract)
- [5] 李艳红, 博晓真. 砷的致癌性研究进展[J]. 中国地方病防治杂志, 2007, 22(4): 264-267.
Li Yanhong, Bo Xiaozhen. Review on the mechanism of carcinogenesis of arsenic[J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2007, 22(4): 264-267. (in Chinese with English abstract)

- [6] 葛俊森, 梁渠. 水中重金属危害现状及处理方法[J]. 广州化工, 2007, 35(5): 69-80.
Ge Junsen, Liang Qu. The Status and treatment of water heavy metal pollution[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2007, 35(5): 69-80. (in Chinese with English abstract)
- [7] Pedersen E, Hgetveit A C, Andersen A. Cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery in Norway[J]. International Journal of Cancer, 1973, 12: 32-41.
- [8] Leslie G C P, Daigger G T, Lim H C. Biological wastewater treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 584-609.
- [9] Neu K E. Upgrading of rotating biological contactor(RBC) systems to achieve higher effluent quality, including biological nutrient enrichment and reduction technique[C]. Proceeding of the 2nd International Specialized Conference Oil Upgrading of Wastewater Treatment Plant, Berlin, Germany, 1993, 231-241.
- [10] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Zheng Huaili. Biological flocculant and flocculation technology [M]. Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [11] 夏忠欢, 董伟, 王东升, 鲁毅强. 新型混凝剂应用于中水处理的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 92-95.
Xia Zhonghuan, Dong Wei, Wang Dongsheng, Lu Yiqiang. Application of new coagulants on wastewater reuse: A case study[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(3): 92-95. (in Chinese with English abstract)

