

## 微生物法处理电镀铬废水的应用\*

孙国玉 沈世泽

(中国科学院海洋研究所)

姜如昇

(青岛台东环保监测站)

孙克军

(青岛科技情报研究所)

迄今国内还未见到用微生物方法处理含铬工业废水的报道,国外有关这方面的报道很少且十分简短<sup>[2,4]</sup>。这些文献对菌种的描述与我们自青岛市娄山后海边河口处分离到的、编号为81001的铬酸盐还原菌种<sup>[1]</sup>也不同。我们对菌种进行了室内生物学试验,根据该菌种抗杂菌能力强等特点而设计了投资少、操作简便的净化含铬废水工艺流程<sup>[1]</sup>,对青岛崂山县惜福镇公社电镀厂的含铬废水进行了净化处理试验。现将一年多的试验情况报道如下。

### 一、原理

将含铬酸盐或重铬酸盐的工业废水与生活污水进行厌氧混合,在有铬酸盐还原菌参与作用的条件下,还原Cr(VI)的同时氧化生活污水中的还原性物质,使Cr(VI)还原成Cr(OH)<sub>3</sub>的形式,自溶液中沉淀出来,达到净化的目的。

### 二、材料和方法

在微生物学试验方法方面,除特殊说明者外,主要是根据Conn氏著的《微生物学方法手册》进行<sup>[3]</sup>。

1. 菌种分离自娄山后海边河口区,编号为81001的铬酸盐还原菌<sup>[1]</sup>。

2. 生活污水取自青岛市南区生活污水中继站。

3. 含铬废水为青岛市崂山县惜福镇公社电镀厂的镀铬槽中的电镀废液。

4. 生长因子试验。将生活污水约230毫升注入250毫升带玻璃塞的细口试剂瓶中,分别加入不同量的铬酸盐,而后注满生活污水,盖好瓶塞。总共进行了六个处理,每个处理重复三份,Cr(VI)浓度都是40ppm,除I号处理是用自然生活污水进行外,其余五个处理都是用15磅/英寸<sup>2</sup>蒸汽压灭菌20分钟的生活污水,VI号处理不用菌液接种,是用20毫升自然生活污水接种,其余都是用20毫升培养24小时的铬酸盐还原菌富集液接种。II号处理加1%牛肉膏,III号处理加1%酵母膏,IV号处理加1%陈。培养温度为20°C。

5. 不同浓度的Cr(VI)试验。将生活污水注入5升的细口试剂瓶中,接种培育24小时的铬酸盐还原菌液500毫升,加进不同量的K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶液,使含Cr(VI)量为:50, 100, 200, 387ppm四个浓度。培养温度为28°C,按硫酸亚铁铵容量法<sup>[1]</sup>分别测定Cr(VI)的变化,按“水和废水化学分析方法”<sup>[2]</sup>测定BOD及

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1141号。

1) 环境监测标准分析方法编写组编,环境监测标准分析方法(试行),沈阳市环境保护科学研究所翻印。

2) 中国科学院环境化学研究所情报资料研究室编,1978.水和废水化学分析方法(内部资料)。

COD 的变化。

6. 介质的pH值对还原 Cr(VI) 的影响。方法同上, 用HCl 和 NaOH将自然生活污水调节为五个不同的pH值: 6.8, 7.4, 8.3, 8.5, 8.7。每个pH值又分为三个不同浓度的Cr(VI): 40, 80, 120ppm。

7. 微生物还原  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  与  $\text{CrO}_4$  能力的比较试验。方法同上, 是用自然生活污水进行的实验, 分为两组:  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ 组介质的pH值为6.4;  $\text{CrO}_4$ 组介质的pH值为8.4。两组的Cr(VI) 浓度均为140ppm。

8. 不同浓度的生活污水与Cr(VI) 还原作用关系的实验。方法同上, 以自然生活污水的浓度为1, 用蒸馏水分别稀释为自然生活污水浓度的1/5, 2/5, 3/5, 4/5四个浓度。每个浓度所含Cr(VI) 均为80ppm。

9. 电镀废液与生活污水混合后, 在铬酸盐还原菌作用下, 形成的沉淀物的组份用ICP 二米光栅摄谱仪半定量方法进行了分析并测定了用600°C 灼烧两小时的失重。

### 三、结果和讨论

加到生活污水中 $\text{CrO}_4$ 形式的Cr(VI) 含量为40—150ppm, pH7.5—8.5, 20°C 条件下, 24—70小时便还原为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式自溶液中沉淀出来, 溶液中Cr(VI) 的残留量在0.5ppm 以下, 达到国家排放标准。

铬酸盐在酸性介质中是一种强的氧化剂

(Cr(VI) 被还原成Cr(III))。是否生活污水中没有微生物参与作用也可以完成这一氧化还原反应呢? 我们在富集铬酸盐还原菌实验中知道, 在初次富集时, 生活污水中Cr(VI) 浓度为40ppm, 20°C 条件下要三天以上的时间才能出现由黄绿色变为乳白色或灰兰色的还原现象。而在连续富集时, 用上次生长活泼的富集液约20毫升接种时, 在24小时便出现灰兰色的还原现象。这说明在自然生活污水中铬酸盐还原菌的量是稀少的, 经过富集以后, 铬酸盐还原菌大量繁殖起来, 促进反应的进行, 缩短了还原作用的时间。

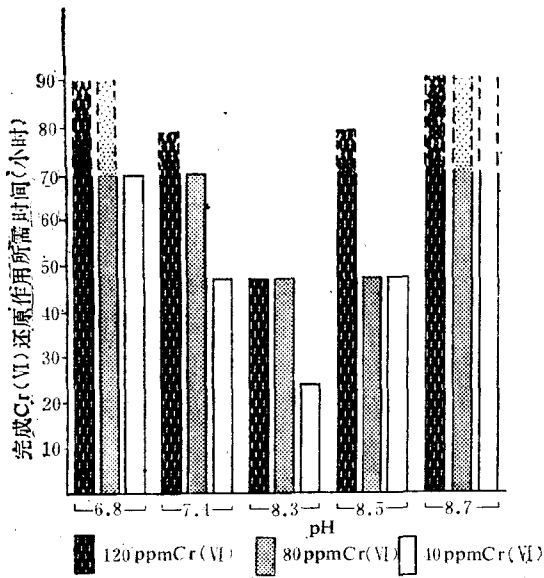
在生长因子试验中我们知道, 用未灭菌生活污水进行的I号试验24小时便呈现了还原现象; 用灭菌的生活污水加1%牛肉膏进行的II号试验70小时才呈现还原现象。用加1%酵母膏的III号试验一周以后亦未完成Cr(VI) 的还原作用。加1%豚的IV号试验6天才完成Cr(VI) 的还原作用。不加任何营养物质, 用富集的铬酸盐还原菌液接种V号试验和用未灭菌生活污水接种的VI号试验, 一周以上也未呈现还原现象。兹将试验结果总结于表1。

自表1可以看出, 自然生活污水是铬酸盐还原菌的良好培养液, 将自然生活污水灭菌后, 加了牛肉膏或豚(供给蛋白类、氨基酸类、少量糖类和磷酸盐等) 或酵母膏(供给维生素和微量元素等) 都不及自然生活污水能使铬酸盐还原菌良好地进行还原Cr(VI) 的代谢活动。由此可知, 铬酸盐还原菌对生长因子的

表 1 不同种类的生活污水对还原 $\text{CrO}_4$ 的影响

试验编号	生活污水	接种“种子液”的种类	完成还原 $\text{CrO}_4$ 作用的时间(小时) <sup>1)</sup>
I	未灭菌生活污水	富集的铬酸盐还原菌液20毫升	24
II	灭菌的生活污水+1%牛肉膏	同上	70
III	灭菌的生活污水+1%酵母膏	同上	>168
IV	灭菌的生活污水+1%豚	同上	144
V	灭菌的生活污水	同上	>168
VI	同上	自然生活污水	>168

1) 完成 $\text{CrO}_4$ 还原作用后, 溶液中含 $\text{CrO}_4$ -Cr的浓度在0.5ppm以下, 用二苯碳酰二肼法测定。



基质的pH值对铬酸盐还原菌还原Cr(VI)的影响图

要求是复杂的, 生活污水灭菌后, 有些生长因子被破坏, 加了牛肉膏、豚或酵母膏等仍不能

完全满足铬酸盐还原菌还原Cr(VI)的代谢活动需要。因此, 探索此类菌的生长因子将是我们今后深入一步的工作。

介质的pH值对Cr(VI)的还原作用有明显的影响, 见图。

从图中看出, 铬酸盐还原菌还原Cr(VI)的最适pH范围是在7.5—8.5之间。铬酸盐在酸性介质中是一种强的氧化剂, 如果是一个不需要有微生物参加的氧化还原反应时, Cr(VI)的还原作用应当在酸性介质中进行的较快, 在碱性介质中进行的较慢; 而在有微生物参与的实验结果, 则是在碱性介质中进行的较快, 在

表 2 电镀铬废液与生活污水混合后, 在铬酸盐还原菌的作用下形成的沉淀物组份的百分比

元素名称	Zn	Pb	Fe	Cr	Cu
百分比(%)	17—20	<0.5	6.8—8.0	30—40	0.2—0.3

表 3 不同浓度 Cr(VI) 的还原速率变化 (1984年2月8日10时—16日10时)

日期	铬量 (ppm)	I		II		III		IV	
		加入 Cr(VI)量	还原为 Cr(III)量	加入 Cr(VI)量	还原为 Cr(III)量	加入 Cr(VI)量	还原为 Cr(III)量	加入 Cr(VI)量	还原为 Cr(III)量
9	50	50	16	100	17	200	12	387	10
		50	74						
10	50	50	74	100	30	200	14	387	14
		50	110						
11	55	55	110	100	70	200	68	387	52
		50	105						
12	65	65	105	100	102	200	98	387	68
		50							
		50							
13	50	50	124	100	81	200	84	387	55
		50	47						
14	50	50	47	100	86	200	47	387	67
		50	23						
15	50	50	23	100	50	200	30	387	45
		50	15						
16	50	50	15	100	24	200	20	387	15
合计		520	514	500	460	400	373	387	326

酸性介质中进行的较慢。

在铬酸盐还原菌还原 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 能力的比较实验中我们知道,在pH6.4的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 组中,始终看不出有还原现象;而在pH8.4的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 组中,70小时即完成了Cr(VI)的还原作用。pH值对铬酸盐与重铬酸盐的影响是:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightleftharpoons[\text{H}^+]{\text{OH}^-} \text{CrO}_4^{2-}$$

由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性介质中是一种强的氧化剂,比在碱性介质中的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 对微生物可能有较强的毒害作用,抑制或杀死了微生物,以致没有还原Cr(VI)的现象显示出来。

Cr(VI)还原作用完成后,是形成灰兰色或灰绿色的混浊及沉淀,此种沉淀在600°C灼烧2小时失重为46.61%。分析结果如表2。

所产生的沉淀主要是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,而不是由于硫酸盐还原菌及腐生菌等,在厌氧条件下的代谢活动所生成的硫化氢与生活污水中的重金属离子作用形成黑色的硫化物等沉淀。

自表2可以看出,在还原Cr(VI)的作用中,还有较大量的Zn沉淀,我们初步试验,可能是在碱性溶液中形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,我们将进一步试验证实。

不同的浓度的Cr(VI)试验证实,初始加到生活污水中Cr(VI)量愈少,还原的速度愈快,最终还原成Cr(III)的累积量亦愈多,兹将不同浓度Cr(VI)的还原速率变化列于表3。

试验中生活污水的 $\text{BOD}_5$ 及COD分别有不同程度的下降,兹将其变化列于表4。

表4 在生活污水中Cr(VI)还原为Cr(III)过程中生活污水的 $\text{BOD}$ 、 $\text{COD}$ 变化

	BOD(毫克/升)	COD(毫克/升)
初 始	1100	1984
终 止	134.5	764
去除率	87.8%	61.5%

#### 四、建 议

在正常情况下,生活污水已良好地满足了

铬酸盐还原菌还原Cr(VI)代谢活动的需要,无需添加其他营养成分及微量元素,更不要灭菌。我们分离到的81001菌种,抗杂菌能力强,用一般的常规培养方法即可大量培养,操作简单,便于生产应用。

接种用的铬酸盐还原菌的富集液最好是用该菌的对数生长期的富集液,如富集液中的Cr(VI)含量为40—50ppm时,用约24小时的富集液接种较好,这时细菌的繁殖代谢活动旺盛,促使反应较快的进行,缩短还原作用的时间。

生活污水的pH值十分重要,在pH7.5—8.5范围内,约为生活污水的pH值,高于或低于此pH值范围,都不利于铬酸盐还原菌还原Cr(VI)的代谢活动。

在Cr(VI)还原为Cr(III)的这一氧化还原反应中,接受Cr(VI)化合物中结合态氧的是生活污水中的还原性物质,即以生活污水的BOD为基础。随着生活污水进入微生物还原器中的能被氧化的还原性物质要比工业废水中的铬酸盐的结合态氧至少要高1.2倍<sup>[4]</sup>。1980年7月24日我们用青岛市市南区生活污水中继站水样,进行的不同浓度的生活污水与Cr(VI)还原作用关系的实验中,4/5浓度的生活污水,在70小时便可还原80—150ppm $\text{CrO}_4^{2-}$ 形式的Cr(VI)。因此,在实际应用中,实测一下当地生活污水的实际还原Cr(VI)的能力,比测定生活污水的BOD值更为简便。

在实际应用时,分批加到生活污水中Cr(VI)的浓度为50—100ppm较为合适,不但其还原速度远较初始一次加到400ppm快得多,而且其还原的总量亦多。

#### 参 考 文 献

- [1] 沈世泽、孙国玉,1983.含铬废水的微生物净化实验.海洋科学2:22—24.
- [2] 谢志平译,1981.含铬废水的生物处理.环境污染治理译文集3:54—58.
- [3] Conn H. J., 1957. Manual of Microbiological Method. McGRAW-HILL Book Co., New York. pp. 1—315.
- [4] Romanenko, V. I. et al., 1977. Improvements in or Relating to the

Purification of Aqueous Industrial Effluent Containing Chromate and/or Bichromate as Impurity. Patent

Specification (11) 1 475 369, the Patent Office, London.

**PURIFICATION OF INDUSTRIAL CHROMIC WASTES BY  
CHROMATEREDUCING BACTERIA IN FACTORY**

Sun Guoyu and Shen Shize

*(Institute of Oceanology, Academia Sinica)*

Jiang Rusheng

*(Qingdao Municipal Taidong Region Station  
of Environmental Protection and Detection)*

Sun Kejun

*(Qingdao Municipal Institute of Scientific &  
Technological Information)*

**Abstract**

This paper reports the experiments of purifying the industrial chromic wastes from a small electroplating factory by the chromatereducing bacteria №81001 isolated from marine mud, with a result of the Cr (VI) concentration being dropped to  $<0.5$ ppm.

Thus, this simple and inexpensive process for purification industrial chromic wastes which we recommended about two years ago can be used in factory.

Some characteristics of these bacteria have also been studied.