

微生物治理电镀废水的研究*

吴乾菁 李 昕 李福德 赵晓红

(中国科学院成都生物研究所, 成都 610041)

摘要 在微生物净化去除电镀废水中金属离子的基础研究、小试、中试的基础上, 设计了微生物治理电镀废水及污泥的新工艺, 建成日处理175t 电镀废水工程. 3年多的运行表明, 该系统稳定、安全可靠, 对各种金属离子的一次净化率达99.9%以上, 排放水中的Cr、Zn、Cu、Ni、Cd、Pb、COD、BOD、SS、pH、色度和NH₃-N等均优于国家GB8978-88污水综合排放标准, 水循环使用, 污泥中重金属用化学法回收, 回收率大于85%.

关键词 微生物, 电镀废水, 重金属, 治理工程, 污泥, 净化, 回收.

60年代以来, 国内外先后采用多种方法治理电镀废水^[1-3], 但不同程度地存在着投资大, 运行费用高, 治理后的水难以稳定达标等问题. 在微生物治理电镀废水方面, Romanenko等^[4]曾用脱色杆菌(*Bac. Dechromaticans*)厌氧处理含铬废水, 3d内每g干生物量可将2.1g K₂CrO₄中的Cr⁶⁺还原为Cr³⁺; 孙国玉等^[5]用假单孢菌81001号菌株加活性污泥处理电镀含铬废水有一定的效果. Kuhn^[6]用海藻酸钠固定生枝动胶菌(*Zoologica ramigera*), 可去除Cd²⁺溶液中95.95%的Cd²⁺; Norris^[7]报道酵母菌对Cu²⁺有吸附作用. 但这些研究仅限于采用单一菌株, 且属于实验室试验. 笔者从电镀污泥、废水及下水道铁管内分离筛选出35株菌株, 从中获得高效净化重金属的5株复合功能菌, 研究了该功能菌净化重金属的机理和动力学, 建成了微生物净化回收电镀废水和污泥中铬等金属的示范工程, 对Cr⁶⁺、Cr³⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺和Cd²⁺等金属离子的一次净化率达99.9%以上, 达标排放, 污泥量极少, 并且从中回收铬等金属, 回收率大于85%. 在几家工厂应用, 获得了满意的结果.

1 功能菌处理电镀废水的机理

微生物处理电镀废水的机理是依据获得的高效功能菌对重金属离子有静电吸附作用, 酶

的催化转化作用, 络合作用, 絮凝作用和共沉淀作用, 以及对pH的缓冲作用, 使得金属离子被沉集, 经固液分离, 废水被净化.

2 工艺流程

金属离子浓度的高低和废水量的大小决定了所需培菌池和反应池的大小. 工艺流程见图1.

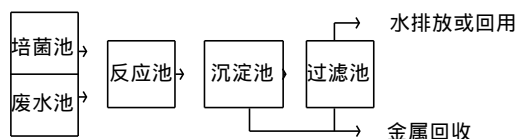


图1 微生物治理电镀废水工艺流程

2.1 工程主要构筑物

4个工程的构筑物见表1. 主要由培菌池、废水池、反应池和沉淀池组成. 金属离子浓度高、种类多、废水量大, 则培菌池要相应增大, 但不是按比例增大. 池容与日处理废水量的比例根据取样实际试验求得.

各工程的培菌池都用蒸汽加热, 温度采用自控式. 工程(1)反应池采用射流式. 工程(2)反应池采用静态混合, 喷流和池内大小循环式. 工程(3)反应池采用管道混合、翻滚折流、溢流式.

* 国家“八五”科技攻关项目(85-909-02-04)
收稿日期: 1997-03-11

表1 微生物治理电镀废水的4个工程的构筑物及处理效果

工程 厂名	日处理废 水量 / m ³	金属离子浓度 / mg · L ⁻¹	培菌池 / m ³	反应池 / m ³	沉淀池 / m ³	处理效果
(1) 锦江 电机厂	50	Cr ⁶⁺ 30—80, Zn ²⁺ 3—20, Ni ²⁺ 3—10, Cu ²⁺ 2—12, Cd ²⁺ 1.5—20	49	14	93	Cr、Zn、Ni、Cd、Cu 达国标, 金属回收.
(2) 红光实 业公司	1	总 Cr 1500—4500 Cr ⁶⁺ 800—3200	17	12	过滤器	Cr 达国际, 水回用, Cr 回收.
(3) 解放军 5701厂	175	Cr ⁶⁺ 3—120, Cu ²⁺ 4—12, Zn ²⁺ 2—35, Ni ²⁺ 3—15, Cd ²⁺ 2—20, pb ²⁺ 4—30	170	103	22	Cr、Cu、Cd、Zn、Ni、Pb 达国标, 水回用, 金属回收.
(4) 双流 冶金厂	120	Cr ⁶⁺ 8—40, Zn ²⁺ 35—70	192	163	22	Cr、Zn 达国标, 水回用, 金 属回收.

工程(4) 反应池采用静态混合, 翻滚折流、溢流式, 该法可减小池容, 降低投资.

2.2 运行结果

4个工程运行的日检测结果见图2、3、4.

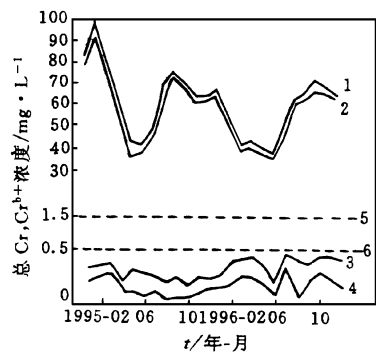


图2 5701厂总Cr、Cr⁶⁺ 治理运行结果

1. 进水总Cr
2. 进水Cr⁶⁺
3. 出水总Cr
4. 出水Cr⁶⁺
5. 国标总Cr
6. 国标Cr⁶⁺

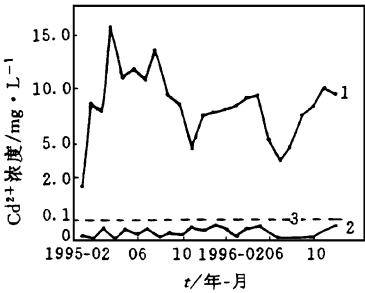


图3 5701厂 Cd²⁺ 治理运行结果

1. 进水 Cd²⁺
2. 出水 Cd²⁺
3. 国标 Cd²⁺

由图2、3、4可见, 处理前废水中总 Cr 1—4026mg/L, Cr⁶⁺ 1—2482mg/L, Zn²⁺ 1—37mg/L, Ni²⁺ 1—6mg/L, Cu²⁺ 1—9mg/L, Cd²⁺ 1—10mg/L 和 Pb²⁺ 1—5mg/L, pH 1—11; 经处理后, 排放水中总 Cr、Cr⁶⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 及pH等都优于国家GB8978-88污

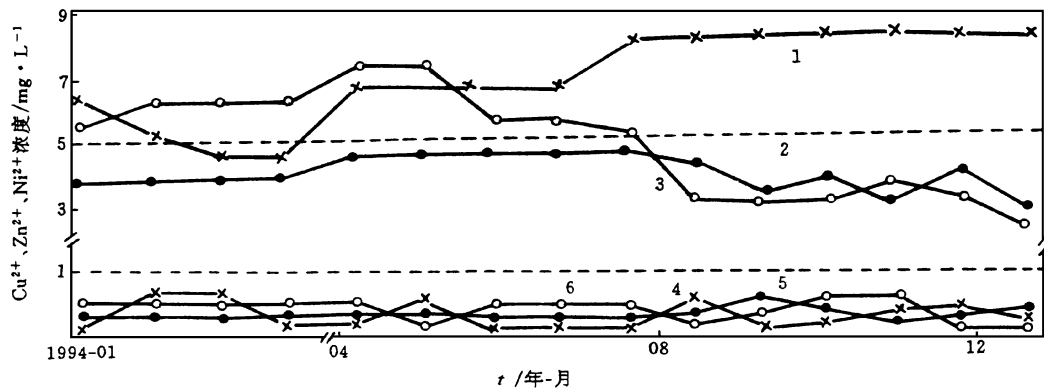


图4 锦江电机厂含 Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 混合电镀废水治理运行结果

- 水 Zn²⁺
2. 进水 Ni²⁺
3. 进水 Cu²⁺
4. 出水 Zn²⁺
5. 出水 Ni²⁺
6. 出水 Cu²⁺
7. 国标 Zn²⁺
8. 国标 Ni²⁺、Cu²⁺

表2 工程验收监测结果 / mg•L⁻¹

工程 序号	监测日期	进 水						出 水					
		总 Cr	Cr ⁶⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	总 Cr	Cr ⁶⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
1	1993-07-26	45.3	31.0	17.5	4.6	5.2	2.24	0.12	ND	0.3	0.03	0.2	0.003
	1993-08-03	51.1	48.5	6.1	6.0	4.2	4.8	0.25	ND	0.1	0.06	0.1	0.005
	1993-08-04	66.9	61.7	4.6	6.6	5.7	7.1	0.07	0.01	0.5	0.05	0.1	0.004
2	1994-11-15	2492.0	1342.3					0.67	0.005				
	1994-11-17	4026.1	2482.0					0.85	0.02				
	1994-11-24	3287.5	1441.0					0.59	ND				
3	1995-04-24	7.82	4.12	1.57	9.13 ¹⁾	6.27 ¹⁾	10.44	0.05	0.01	0.06	0.01	ND	0.01
	1995-04-25	12.55	7.39	6.18	6.17 ¹⁾	4.37 ¹⁾	2.21	0.04	0.01	0.16	ND	0.14	0.01
	1995-04-26	13.51	10.11	8.23	5.16 ¹⁾	3.38 ¹⁾	2.18	0.07	0.01	0.17	ND	0.15	0.02
4	1995-06-17	15.1	10.7	37.2				0.02	0.01	0.01			
国家 GB8978-88 污水综合排放标准								1.5	0.5	5.0	1.0	1.0	0.1

1) 为车间流出口取样, 'ND' 示未检出.

水综合排放标准. 微生物法对废水组分和金属离子浓度以及 pH 的变化适应性很强.

2.3 监测结果

4个工程运行期间, 由成都市环境监测中心和四川联大分析测试中心在治理工程的进出口 随机取样对各种金属离子浓度和 pH 等监测, 结果见表2、3、4.

表3 运行中随机监测
COD、BOD 和 SS 的结果^{b)} / mg•L⁻¹

日期 (1993)	COD _{Cr}		BOD ₅		SS	
	进口	出口	进口	出口	进口	出口
03-02	36.32	70.32	23.00	48.98	106.00	186.00
03-04	23.82	55.40	18.00	39.54	85.00	204.00
03-05	22.20	54.89	8.35	30.65	81.00	152.00
03-09	21.48	37.90	31.96	28.06	119.00	213.00
03-10	12.24	42.66	8.50	22.12	76.00	174.00
03-11	14.32	36.48	10.91	18.14	90.00	183.00
04-16	13.25	88.05	6.52	42.48	92.80	185.50
均值	20.52	54.97	12.75	32.85	92.83	185.00
GB8978-88	200		60		200	

1) 样品取自1号工程, 因用生活污水培菌, 出口 COD、BOD 和 SS 比进口高, 但在国家标准 GB8978-88之下, 改为工业培养基培菌后, 无此现象

监测结果表明, 每个治理工程出水中的总 Cr、Cr⁶⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的浓度,

COD, BOD, SS, 色度和 NH₄⁺-N 均优于国家 GB8978-88污水综合排放标准.

表4 1号工程色度和 NH₃-N 的监测结果

日期 (1993)	色度/ 度		NH ₃ -N/ mg•L ⁻²	
	进口	出口	进口	出口
03-02	8	10	10.80	2.50
03-04	10	12.5	9.99	1.98
03-05	10	12.5	17.60	5.95
03-09	8	10	11.50	3.60
03-10	6	8	5.10	0.50
03-11	4	6	3.00	0.20
均值	7.7	9.8	9.67	2.46
GB8978-88	80		25	

2.4 电镀污泥中金属的回收

工程运行后, 用化学法和微生物法对污泥中金属进行了回收.

(1) 污泥中金属的化学法回收 锦江电机厂电镀废水微生物治理工程运行5个月, 分析测量了功能菌对总 Cr、Zn、Ni 和 Cu 的滞留率分别为99.0%, 90.2%, 99.2% 和87.2%; 收集总的湿污泥, 烘干, 得干污泥为2.57kg, 用化学法对污泥中金属的提取结果见表5. 对 Cr、Cu、Ni 和 Zn 的提取率均在95% 以上; 经提取后, 污泥中这些金属的残留量均在国家 GB4284-84 农用污泥中污染物控制标准以下.

表5 污泥中金属的化学法提取 /mg•kg⁻¹(干)

金属	原始含量	提取量	残渣中余量	去除率/%	国家 GB4284-84农用标准
Cr	5.01×10 ⁴	4.99×10 ⁴	155.9	99.69	600-1000
Cu	2.99×10 ³	2.86×10 ³	131.1	95.62	250-500
Ni	1.10×10 ³	1.04×10 ³	45.5	95.04	100-200
Zn	5.72×10 ⁴	5.69×10 ⁴	311.9	99.45	500-1000

(2) 污泥中重金属的微生物法提取 采用硫细菌对红光公司电镀废水微生物治理工程产生的污泥中的 Cr 进行提取,振荡作用污泥15d,1号菌对 Cr 的提取率为7%,2号菌对 Cr 的提取率达42%,1号与2号菌联合作用,对 Cr 的提取率为84%,高于目前国外文献报道的提取率.

3 投资与效益分析

典型规模:按日处理100t 废水计算.
(1) 投资运行费 总投资30万元.其中钢筋水泥池15万元;设备费10万元;其他5万元.运行费约0.35元/ t.

(2) 社会、环境、经济效益 按每年运行300d,废水中 Cr, Zn, Cu, Ni 和 Cd 金属的浓度依次为50, 30, 60, 100和100/ mg•L⁻¹, 菌泥中金属的回收率为80% 计算, 每年可回收 Cr、Zn、Cu、Ni 和 Cd 依次为1.2, 0.72, 1.44, 2.4和2.4t.即每年少向环境排放这几种金属合计8.16t.若每天回用水80t, 全年可回用水2.4万 t,即每年少向环境排放污水2.4万 t.

4 微生物法与气浮法的比较

微生物法与气浮法的比较见表6,表明微生物法投资小,操作简易,无二次污染,水回用,金属回收,消耗材料少,运行费和能耗均低.

5 适用性

本技术适用于新的或老的大、中、小型电镀厂的废水治理,也适用于铬盐厂、矿山、皮革厂、印染厂等及其它含金属废水的治理.本技术适应废水中金属离子浓度: Cr, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Sn 和 As 1—3000/ mg•L⁻¹, 废水的 pH 可

在4—11范围内变化.

表6 微生物法与气浮法的比较

项 目	气 浮 法	微生物法
处理水量/m ³ •d ⁻¹	100	100
投资/ 万元	150	21
操作人员/ 个	3	2
电耗/kW	72	1.8
用气	压缩空气	蒸汽尾气
投药/kg•d ⁻¹	FeSO ₄ 50, NaOH 120	培养基50
出水	排放	回用, 部分排放
污泥	大量污泥, 有二次污染	法泥量很少, 且污泥中金属回收, 无二次污染
治理效果	部分未达标	全部达标
操作管理	烦琐	简易
运行费/ 元•t ⁻¹	2.35	0.35

6 结语

微生物法是治理电镀废水的高新生物技术,建成的年处理0.03—4.6万 t 电镀废水的微生物治理工程,运行稳定,安全可靠,处理效果很好,各项技术指标远优于国家 BG8978-88污水综合排放标准,水回用,金属回收.功能菌安全无毒.本技术有重大的实用价值及显著的社会、环境和经济三效益,易于推广应用.

参 考 文 献

1 涂锦葆等.电镀废水治理手册.北京:机械工业出版社,1989
2 Lanoutte K H. Chem. Eng., 1987, **84**(22): 73—80
3 Anon. Chem. Eng., 1978, **85**(3): 47—48
4 Romanenko V I et al.. Patent specification (11) 1475369, The patent office, London, 1977
5 孙国玉等.海洋科学,1985, **9**(2): 44—48
6 Kuhn S P. Appol. Microbiol. Biotechnol., 1989, **31**(5—6): 613—618
7 Norris P R and Kelly D P. Dev. Ind. Microbiol., 1979, **20**: 299—308

on *Pagrosomus major* and *Rhabdosargus sarba*. The acute toxicities of the four pollutants were in the sequence of isofenphos-methyl > Mn > Cu > methamidphos. Mn and methamidphos were equivalently toxic to *P. major* and *R. sarba*, Cu was almost equivalently toxic to them, while the 96h median lethal concentrations of isofenphos-methyl were 0.02mg/L for *P. major*, and 0.0014mg/L for *R. sarba*, respectively. The toxicity of isofenphos-methyl for *P. major* was 13 times higher than that for *R. sarba*. The toxicity of isofenphos-methyl were 174 times higher than that of methamidphos for *P. major*. The toxicity of isofenphos-methyl was 2500 times that of methamidphos for *R. sarba*. The additive toxicity of Cu-Mn and Cu-isofenphos-methyl for two species fishes was shown to be antagonistic, while that of methamidphos-isofenphos-methyl was synergism.

Key words: *P. major*, *R. sarba*, Cu, Mn, methamidphos, isofenphos-methyl, joint toxicity.

Microbial Treatment Technology for the Electroplating Wastewater. Wu Qianjing et al. (Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 47—50

This paper has reported the new technology of electroplating wastewater and sludge treated by microbes on the basis of fundamental research, experiment and pilot scale. The demonstration project built on Chengdu Jinjiang Electronic Machine Factory has got a good result. Since then, four processes whose treating capacity ranged from 1 to 175 tons/d in Chengdu Hong Guang Industry Limited Company, Chinese People Liberation Army 5701 Factory etc. were established. The processes have run steadily, safely and reliably for two years. The level of chromium, zinc, copper, nickel, cadmium, lead, COD, BOD, SS, pH, color degree and $\text{NH}_3\text{-N}$ in effluent is below the national GB8978-88 discharge standard. The water of effluent can be reused, the recovery of heavy metal of sludge can reach above 85%.

Key words: microbe, electroplating wastewater, heavy metal, treatment technology, sludge, reused, recovery.

Denitrification of Landfill Leachate by *Thiobacillus denitrificans*. Koenig Albert (Dept. of Civil and Structural Eng., The Univ. of Hong Kong), Liu Linghua (Water Quality Research Center, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100044): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 51—54

The feasibility of nitrate removal from nitrified

landfill leachate in reactors with different sulfur particle size was studied. The results indicate that ① the reactor with sulfur particle size of 2.8—5.6 mm can effectively remove nitrate from nitrified leachate up to a concentration of 400 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ at a hydraulic retention time of 5.71h; ② the minimum hydraulic retention time necessary for complete denitrification depends on sulfur particle size and influent nitrate concentration; ③ the maximum volumetric loading rate of $\text{NO}_3\text{-N}$ depends on sulfur particle size and is approximately 594, 278 and 175.4g/(m³·d) for sulfur particle size of 2.8—5.6mm, 5.6—11.2mm and 11.2—16mm, respectively; ④ the maximum area loading rate of $\text{NO}_3\text{-N}$, approximately 0.68g/(m²·d), appears to be the process limiting factor and is practically independent of sulfur particle size.

Key words: autotrophic denitrification, biofilm, *Thiobacillus denitrificans*, sulfur, landfill leachate, nitrate removal.

A Study on Treatment of Chemithermo-mechanical Pulping Wastewater with the New Technology by Combining ICZs and Activated Sludge Method. Chen Min (Guangdong Univ. of Tech., Environ. & Resource Eng. Dept., Guangzhou, 510090), Songnien Lou and H C laude Lavallée (Université du Québec à Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 55—58

It is investigated that the treatment of Chemithermomechanical Pulping (CTMP) wastewater with new technology by combining Zone of Biological Population selection (ICZs) and activated sludge method. The control of sludge bulking in activated sludge system of CTMP treatment with this technology is discussed. The three month experiments showed that the slowness of filamentous microorganism growth is achieved and the sludge bulking is controlled with ICZs pretreatment by controlling DO below 0.06 mg/L and pH 7—7.6. The biological treatment system with combining ICZs and activated sludge method can obtain efficient treatment. Removal of BOD₅, COD and TSS is above 97%, 80% and 90% respectively. ICZs pretreatment can remove 49.0%—62.5% BOD₅ and 18.5%—21.9% COD with only 20 minutes of HRT.

Key words: activated sludge, chemithermo-mechanical pulping wastewater, sludge bulking control, filamentous microorganism, zone of biological population selection, BOD₅, COD, TSS.

Numerical Simulation and Prediction for