

清洁生产

生物法处理电镀废水技术的研究进展

曾 睿 王 熙

(西北工业大学理学院化学工程系,陕西西安,710072)

摘 要 针对目前较受关注的生物法处理电镀废水技术,综述了该方法的处理机理和工艺流程,介绍了该方法的研究热点,指出了该方法的优缺点并展望了该技术的前景。

关键词 生物法;电镀废水;功能菌

1 前言

电镀废水中含有大量重金属,是严重危害环境的工业废水之一。目前应用于电镀废水处理的方法主要有化学法、离子交换法、电解法、活性炭吸附法等技术。这些方法在不同程度上具有费用较高、易产生二次污染等缺点,因此,近年来人们试图找到高效环保型的废水处理技术。

利用微生物处理重金属工业废水的研究源于 20 世纪 80 年代,生物吸附作为一种重要的净化手段,可将废水中的重金属离子吸附到廉价的生物介质上,如淡水或海水中的藻类、酵母菌、真菌和细菌上。生物法适应性很强,具有设备简单,无二次污染、吸附材料来源广泛等优点,在去除水中重金属方面有广阔应用前景,因而受到人们的关注。

2 原理

2.1 作用机制

生物法处理电镀废水主要是依靠人工培养的复合功能菌来完成的。这种功能菌具有静电吸附作用、酶的催化转化作用、络合作用、絮凝作用、包藏共沉淀作用和对 pH 值缓冲作用。功能菌首先将废水中的 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,然后 Cr^{3+} 、锌、镍、镉、铜、铅等离子被菌体吸附和络合成团,经固液分离,使废水达标排放或回用,而重金属离子则沉淀成为污泥。

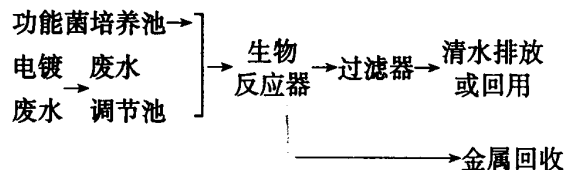
功能菌在一定条件下靠养分不断繁殖生长,从而长期产生废水处理所需的菌源。

2.2 功能菌

微生物功能菌是一种厌氧菌,生长适宜温度为 30 - 40 ,它能够不断地自身繁殖,再生周期为 24 小时。微生物功能菌的外壳带有一定负电荷,易吸附带正电荷的金属离子,其菌体胶团本身有较强的生物絮凝作用,可使重金属吸附络合于其表面。它可以处理的重金属包括铬(Cr^{6+} 、 Cr^{3+})、铜(Cu^{2+})、镍(Ni^{2+})、锌(Zn^{2+})、铅(Pb^{2+})、镉(Cd^{2+})、砷(As^{5+} 、 As^{3+})、锡(Sn^{2+} 、 Sn^{4+})等。

2.3 基本工艺流程

生物法处理电镀废水的工艺方法与化学法很相似,只是用生物菌代替化学药剂,基本工艺流程如下:



电镀废水进入调节池,缓冲 pH 值,与微生物功能菌按一定比例混合后进入反应器反应,然后经生物沉降塔沉降,清水达标排放或回用。污泥经压滤后,可用作重金属的回收。必要时,还可在排放前通过砂滤,以改善排放水的色度和浊度。

收稿日期:2006-04-14

作者简介:曾睿(1982-),男,湖南衡阳人,在读硕士研究生,研究方向为水污染处理。

3 研究概况

生物法处理电镀废水有了一定进展,然而单纯使用生物法还存在不足,如何提高微生物的吸附性能也是必须解决的问题。目前研究的主要方向在功能菌分离,工艺优化以及提高生物吸附性能等方面。

3.1 功能菌的分离

生物法处理电镀废水直接消耗的是功能菌,如何培育分离出高效的功能细菌,同时优化其培育和运行条件是必须注意的首要问题。

王亚雄等发现类产碱假单胞菌(*Pseu. domonas pseudobalcaligenes*)和藤黄微球菌(*Mi. CI 'OCCHS luteus GC subguoup B*)对Cu()和Pb()离子有较强的吸附能力,具有吸附容量大、速度快、选择性好、吸附设备简单、易操作、处理效果好等特点^[1]。

张建民等采用生物技术从电镀淤泥中分离出高效还原杆菌-脱硫孤菌,并实验了菌量、铬离子浓度、作用温度和时间等因素对还原杆菌去除溶液中铬离子效率的影响。结果表明:在菌废比1:1.4,温度控制为20 - 30 ,pH控制5 - 6,最佳作用时间16h - 20h, [Cr⁶⁺] = 75mg/L时,去除率可达99.9%^[2]。

3.2 电解-微生物法

已有研究表明,单纯用微生物处理高浓度的电镀废水,处理效果并不理想,特别是当Cr⁶⁺浓度较高时。因此人们提出先用预处理工艺改变金属价位并提高pH浓度,再利用微生物进行处理。目前研究最多的是电解-微生物法。该方法是利用废铁屑对电镀废水进行预处理,使大部分的Cr⁶⁺在较短时间内转化为Cr³⁺,同时使废水的pH值上升2 - 3,然后将废水加入到生物反应器中通过生物作用将废水中剩余的重金属离子去除,达到净化电镀废水的目的。

严进利用电解法预处理电镀废水,将Cr⁶⁺转化为Cr³⁺,在混凝作用下,将其沉淀,再用微生物进行深度处理。试验结果表明:Cr⁶⁺含量为80 mg/L,净化率达99.9%,符合国家排放标准^[4]。

张子间采用微电解-生物法组合工艺处理含铬电镀废水,在实验过程中,电镀废水中的重金属离子通过微电解法预处理可去除90%以上,剩余部分被

后续工艺的微生物功能菌去除。实验结果表明:对Cr⁶⁺含量为50 mg/L,Cu²⁺含量为15mg/L,Ni²⁺含量为10 mg/L的废水,经处理后,重金属离子的净化率达99.9%,且无二次污染^[5]。

在电解-微生物法的基础上,张敬等研究了电生物膜复合工艺。该工艺采用固定化技术将微生物固定在载体上,形成生物膜。然后在弱电场下将电解和生物膜吸附重金属耦合起来,通过复杂的协同作用,达到在同一电生物反应器内有效净化重金属电镀废水的目的。实验结果表明,应用这种方法处理含重金属离子的酸性电镀废水,可以达到较高的去除效果。用该工艺处理含重金属离子和氰离子的工业电镀废水,并与单一生物膜法处理进行比较。结果表明,单一生物膜法对废水中的Zn²⁺、Cr⁶⁺和CN⁻的去除率分别为50.5%、99.99%和95.18%。以不锈钢材料作阴、阳极,复合工艺相对于单一生物膜工艺对Zn²⁺、Cr⁶⁺和CN⁻的去除率均有不同程度的提高,最显著的是Zn²⁺的去除率由50.15%提高到72%^[6]。

刘瑞轩等用电生物膜法处理含铬的电镀废水表明,该法对水质水量波动适应性强,对含Cr³⁺初始浓度为5mg/L - 80mg/L的电镀废水均可得到高效治理,出水浓度为1.0mg/L左右,低于工业废水排放标准^[7]。

3.3 高效生物吸附剂

利用生物法治理电镀废水主要利用功能菌的吸附性能,因此开发高效的生物吸附剂和处理工艺,是生物法应用于重金属废水处理的重要途径。

叶锦韶等研究了将菌株(R32)和复合菌群(Fh01)两种生物吸附剂与活性污泥进行复合使用情况,观察了柱式生物曝气法对高浓度含铬模拟水样和含铬电镀废水的生物吸附效果。结果表明,这两种吸附剂性能稳定,对进水pH值适应范围广,当pH值为1.0 - 7.0时,R32对50.0mg/L铬的去除率达1% - 86%;当pH值为1.0 - 5.0时,Fh01对铬的去除率均在60%以上。R32对铬浓度、进水速度、处理时间等因素均具有较好的适应性。而Fh01对低浓度含铬废水的处理效率高,当总铬浓度为5.0mg/L - 20.0mg/L时,对铬的去除率达100%。R32和Fh01串联曝气处理效果理想,吸附2h后,对总Cr、

Cu^{2+} 、 COD_{Cr} 浓度分别为 78.3mg/L、2.29mg/L、45.0mg/L 的电镀废水的去除率分别高达 94.0%、99.2%、74.5%^[8]。

尹华等研究了解脂假丝酵母 (*Candida li polytica* 1977)、产朊假丝酵母 (*Candida utilis* 1225) 和活性污泥处理含铬电镀废水的吸附与还原性能。结果表明,解脂假丝酵母对废水的 pH 适应范围广。当 pH 为 3.12 - 6.10 时,25g/L 菌体对电镀废水中总铬为 30.2mg/L 的去除率达 85.0%;对 27.7mg/L Cr^{6+} 的还原率高达 100%。两株酵母协同处理电镀废水,可以有效的提高铬的生物吸附效率,对总铬 30.2mg/L 的去除率达 91.1%。

曝气生物吸附法研究结果表明,该法是本研究中处理含铬电镀废水最有效的方法。10g/L 酵母菌,5g/L 活性污泥处理 50.3mg/L 总铬、46.2mg/L Cr^{6+} 水样 8h 后,去除率达 93.8%;而当污泥浓度为 10g/L 时,去除率高达 99.15%^[9]。

3.4 运行条件

利用厌氧微生物系统处理电镀废水,存在处理效果不稳定、菌种扩培难度大等问题。因此如何改进运行条件,克服生物法的弱点仍然是一个研究的重点问题。

已有研究表明:水体经磁化处理后,其内部结构会发生改变。水的硬度、pH 值、电导率都高于非磁化水,水的渗透压和生物膜的通透性增强,促进营养物质的吸收,加速其生长繁殖速度。同时,磁场直接作用于生物体内的水分和物质,增强生物酶的活性,加速生物体内的生化反应。许燕滨等研究了稳恒弱磁场对高效去铬()菌生长及铬()去除效果影响,同时比较 ASBR 与磁粉-ASBR 工艺对合成含铬废水与实际电镀含铬废水的净化效果,探索稳恒弱磁场对生物除铬效果的促进作用。通过试验,确定最佳磁场强度为 6.0mT,磁场对微生物作用 4h 后,表现出对微生物生长繁殖的促进作用。尽管实际废水的处理效果比模拟废水处理效果差。 Cr^{6+} 、总铬、 COD_{Cr} 达标时间延长了 3h - 5h,但在磁场条件下,厌氧污泥系统处理模拟废水和实际废水至达标排放所需时间分别较不加磁场条件下提前约 1h 和 2h - 3h^[10]。

4 生物法的优势和不足

4.1 生物法的优点^[11]

(1) 无二次污染

不使用化学药剂,污泥量很少。

(2) 处理方法简便

生物法处理电镀废水运行过程中实际上只有一个控制参数,就是含菌水和废水的混合比例,而且是依靠含菌水的过量保证废水中金属离子的完全反应,因此运行中的控制很简单,容易实现自动化处理。

(3) 综合处理能力较强

生物法能够使铬、铜、镍、锌、镉、铅等金属离子得到有效处理。

(4) 污泥量少

同化学法、离子交换法、气浮法等比较,生物法中功能菌对金属离子的富集程度较高,污泥中金属离子浓度高,从而生成污泥量少,二次污染明显减少。

(5) 运行费用低

仅为化学法的 1/3 - 1/5。

4.2 存在的主要问题

(1) 功能菌繁殖速度较慢

生物法处理电镀废水的直接消耗是每天要培养功能菌,使其繁殖生长。目前的功能菌培菌时间要 24h 以上,而且要将培菌池保持温度 40 左右,还需要每天定量投加合成培养基。由于功能菌的繁殖速度较慢,必须要有二个培菌池,才能保证每天运行,而且消耗能源较多,培养基的消耗也较大,造成处理成本增加。

(2) 功能菌反应效率有待提高

目前所采用的功能菌和废水中金属离子的反应效率不太高,当废水中金属离子浓度在 30mg/L - 80mg/L 时(这是电镀车间排放废水的一般浓度),含菌水和废水反应比例为 1 - 2:1。因此,需要建二个与废水池相同体积的培菌池(二个培菌池交替使用)。因此设施有效利用率较低,工程造价也增高。

(3) 处理水难以回用

采用生物法技术处理后的电镀废水,虽然重金属离子达到排放标准,但由于生物菌的过量投加,水

中的残余生物菌还能繁殖,特别是放置一段时间以后,明显看到水中有浮游生物。显然这种水不能回用到电镀清洗槽,只能用于培菌或冲洗厕所等,若要回用作电镀清洗水,还需严格的净化处理。

5 结语

生物法处理电镀废水,是一项很有发展前途的技术。随着生物工程科学的发展,微生物技术应用于处理电镀废水有着广阔的发展前景。

针对目前生物法存在的问题以及工程应用的要求,在今后的发展中需要注意:

(1) 提高功能菌的反应速率,主要通过分离出更高效的生物功能菌,筛选更高效的生物吸附剂,改良运行条件和工艺,以提高功能菌的利用率。

(2) 降低功能菌的培养成本,降低功能菌的培养要求。

(3) 提高生物法处理设施和运行的自动化程度。

参 考 文 献

- [1] 张建民. 生物处理电镀铬废水的研究[J]. 工业水处理,1999,19(5):21-22.
- [2] 王亚雄,郭瑾瑜,刘瑞霞. 微生物吸附剂对重金属的吸附特性[J]. 环境科学,2001,22(6):72-75.
- [3] 严进. 电解-微生物法组合工艺处理含铬电镀废水的试验研究[J]. 南通职业大学学报,2005,19(2):26-28.
- [4] 张子间. 微电解-生物法处理含铬电镀废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2004,5(12):79-81.
- [5] 张敬,姜斌,李鑫钢等. 一种处理含重金属离子电镀废水的新工艺[J]. 精细化工,2005,22(4):294-296.
- [6] 刘瑞轩,于爱华,王韬等. 一种处理含Cr³⁺电镀污水的新工艺[J]. 化学通报,2005(7):541-546.
- [7] 叶锦韶,尹华,彭辉等. 高效生物吸附剂处理含铬废水[J]. 中国环境科学,2005,25(2):245-248.
- [8] 尹华,叶锦韶,彭辉等. 酵母菌-活性污泥法吸附处理含铬电镀废水的性能[J]. 环境科学,2004,25(3):61-64.
- [9] 叶锦韶,尹华,彭辉等. 掷孢酵母对含铬废水的生物吸附[J]. 暨南大学学报,2005,26(3):401-405.
- [10] 许燕滨,李珣,孙水裕. 磁场对厌氧生物处理系统除铬效率的影响[J]. 水资源保护,2005,21(4):26-29.
- [11] 程敏. 生物法处理电镀废水技术探讨[J]. 电镀与精饰,1999,21(6):32-35.

The Research on Technology of Electroplating Wastewater Treated by Microbiological Method

Zeng Rui Wang Xi

(Department of chemistry engineering, Northwestern polytechnical university, Xi'an, 710072)

Abstract This paper introduced the technology of electroplating wastewater treated by microbiological method in mechanism and technics. The heated study points were described particularly in this paper. The virtue, existing problems of the technology were discussed and the prospects were also presented.

Key words microbiological method; electroplating wastewater; function bacteria