



知识水坝论文®
docin.com/pologoogle

精彩内容将为您展开...

知 识 水 坝 论 文



这里有你所需...



for more downloads
please logon docin.com/pologoogle



摘要

矿山酸性废水的污染已经成为世界性的严重危害。对矿山酸性废水的处理一般采用中和法、湿地法和微生物法 3 种，同时适当辅以其它的处理方法。近年来对具有选择性，且处理效果较好的处理方法与工艺的研究正与日俱增。 S^{2-} 由于同各种重金属离子的溶度积较小，故有较好的处理能力，被广泛用于矿山酸性废水的处理与贵金属的回收。

利用改进性硫化沉淀法处理废水，通过改变进硫化剂、进样方式、处理时间等因素，对模拟重金属废水、德兴铜矿废水进行处理，而后采用 ICP 测定残余离子含量，并对德兴铜矿废水进行回收。

主要结论如下：

(1) 从对复合型重金属废水的处理效果可以看出相比硫化钠沉淀法，硫化氢曝气法处理效果较好，只需通入相当于 1.0 倍化学当量的 H_2S ，能达到较好的处理效果， Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 去除率分别为 93.85%、86.45%、93.75%，再结合二段中和处理，就能使其它重金属离子达标排放。

(2) 采用 H_2S 曝气法——石灰沉淀工艺能够有效的去除德兴铜矿酸性废水中的重金属离子，实现废水净化处理，该工艺具有沉淀剂用量少，沉淀速度快，成本低等优点。沉淀剂使用 H_2S 时还可以实现 Cu^{2+} 的选择性沉淀和回收，其去除率达 99.341%，回收沉渣含铜率达到 45% 左右，含水率低，具有经济价值。

(3) 利用硫酸盐还原菌的代谢产物沉淀铜矿酸性废水中的重金属离子，跟中和沉淀法和硫化物沉淀法相比较可看出，硫酸盐还原法产生的沉淀沉降速度快、沉降效果好，且硫酸盐还原法所用的发酵原料来源广泛，硫酸盐还原菌易于培养，还可利用其他有机污水中的有机物进行发酵，达到以废治废，可以大大节省成本，是一种应用潜力很大的处理重金属污水的方法。本研究已经证明其对处理铜矿酸性废水中的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 有良好的效果，去除率分别为：99.58%、80.77%、98.22%、98.89%、99.96%、99.68%，具有工业化应用的前景。

可见，只要设计好工艺流程、参数，利用好该法的特点，就能使铜矿酸性废水的处理效果达到预期的要求，因此改进性硫化中和沉淀法具有应用前景。

关键词：硫化沉淀，曝气，铜矿酸性废水，SRB，废水处理

Abstract

The pollution of Acid Mine Drainage has become the worldwide severely harm. neutralization method, wetland method and microbiological method are the most commonly used method to process Acid Mine Drainage, and some other processing methods are suitable auxiliary. Recent years, the study on processing methods and the crafts, which have better selectivity, and the processing effect, has been growing day by day. S^{2-} has smaller solubility with each kind of heavy metal ion, which makes it has better capability to process acidic waste water. Therefore, It is widely used for the Acid Mine Drainage's processing and the recycle of noble and heavy metal.

It processed waste water by the improvement Sulfide precipitation process. simulative heavy metal waste water and the Dession copper drainage was processed by the alteration of vulcanizing agent, specimen handling way, process time, and then determined the remaining ion content with ICP and recycled the waste water of the Dession copper.

The main conclusions as follows:

(1)Based on the effect of the multi-skill heavy metal waste water's processing, the hydrogen sulfide aeration method has better processing effect comparing with the sodium sulfide precipitation method. It can achieve better processing effect, only needing pass over equal to 1.0 time of chemical equivalent H_2S , the elimination rate of Cu^{2+} , Pb^{2+} , the Cr^{3+} is 93.85%, 86.45%, 93.75%. Recombining two sections of neutral processing, other heavy metal ion can achieve the designated standard.

(2)By the way of the H_2S aeration method - lime precipitation craft, it is able to remove the heavy metal ion of the Dession copper Acid Mine Drainage effectively, realizing the waste water cleaning treatment. Less this craft has the, faster speed of deposition, lower cost is the craft's advantages. Taking H_2S as the precipitating agent, it is easy to realize the Cu^{2+} selective precipitation and the recycling, its elimination rate reaches 99.341%, the recycling slime copper factor achieves about 45%, the moisture content is low, and the method has economic value.

(3)Comparing the method of the depositing copper Acid Mine Drainage's heavy metal ion by the metabolite of sulfate reducing bacteria with the neutralization method and the sulphuration process, method of sulfate bio-reduction produces the precipitation quicker, and the subsidence effect is better. The raw material of the sulfate bio-reduction process is widespread, and sulfate reducing bacteria is easy to

raise, it also uses the organic matter of other organic sewages to fermentation, achieving use waste control waste, and save the cost greatly. The method of processing heavy metal sewage has great application potential. This research has proved that the method used for processing Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} of the copper Acid Mine Drainage got better effect, the elimination rate is: 99.58%, 80.77%, 98.22%, 98.89%, 99.96%, 99.68%, and it has the industrialization application prospect.

Obviously, with designing the right technical process and the parameters, and in accordance with the character of the method, the improvement curing neutral precipitation method can process the copper Acid Mine Drainage to designated standard. Therefore it has great application prospect.

Key words: Sulfide precipitation, Aerate, Copper Acid Mine Drainage, Sulfate reducing bacteria, Wastewater Treatment

第 1 章 绪论

水乃生命之源，它在自然界和人类社会的存在和发展中有着不可替代的作用，随着全球经济和社会的发展，人类社会对水的需求迅速增长。近 50 年来，人类对淡水的需求量增加了 3 倍，并且这种趋势无法阻挡。由此产生大量的废水未加处理，不能循环使用，造成水环境污染，严重影响水生生态系统的结构、功能和水资源的利用，使得许多国家和地区出现水资源危机^[1]。而矿山酸性废水是一种在矿山开采和利用过程中产生的特殊酸性废水，具有污染严重、不易控制、治理困难等特点^[2]。其主要表现为废水量大、水流时间长、排水点分散、水质水量随季节和气候变化较大、富含多种金属离子如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等。而由这种渠道进入水环境的重金属，其含量超过一定限度，便造成水环境污染。水环境重金属污染不但造成重大经济损失，还严重危害着包括人类和其它各种生物的生命和健康。而且由于采选规模的扩增，私人和小型矿山滥采滥挖的存在，矿山废水总排放量在今后的一段时间内将会有增无减。如果不做好预防及治理工作，将会对我国脆弱的生态环境造成不可挽回的巨大损失^[3]。

全世界每年约有 21 亿吨金属矿石和 12 亿吨非金属矿石采用露天开采，分别占金属矿石总产量的 57% 和非金属矿石总产量的 80%，并且，随着机械化程度的不断提高和完善，富矿资源的枯竭和扩大开采贫矿范围，使露天开采的剥采比日趋增大，从而废石、尾矿的排弃量也不断增加。我国黑色金属矿山每年排弃废石约 3.2 亿吨；尾矿石约 5000 万吨；有色金属矿山每年排弃废石约 4000 万吨；尾矿约 5000 万吨；煤矸石每年排弃 1 亿吨；历年累计排弃黑色、有色金属矿山废石约 100 亿吨；煤矸石约 8 亿吨，这些废弃物中含有的各种组分通过大气、水及细菌等的作用产生大量的含各种金属离子酸性矿山废水(Acid Mine Drainage 简称 AMD)，其危害非常严重，不容忽视^[4~7]。矿山酸性废水的危害已成为社会问题，各国的环保工作者多年来为根治矿山酸性废水的污染做了大量的工作，取得了一定的进展，但由于矿山酸性废水的产生量大，成分复杂，水质波动大等特点，仍未找到很好的解决途径。目前，解决矿山酸性废水问题仍然是世界各国环保工作者研究的一个重要课题。

1.1 矿山酸性废水的形成机理

德兴铜矿是以生产铜为主的矿山，矿山开采和生产过程也产生大量含铜酸性废水，特别是铜堆浸厂排出的含铜酸性废水，酸性高， Cu^{2+} 浓度高，这些酸性废水对周围地区造成危害，一直以来找不到很好的治理方法，成为困扰德兴矿山的难题。金属矿物种类很多，有硫化矿、氧化矿、混合矿等，其中冶

金矿山的硫化物主要以黄铁矿、黄铜矿等形式存在^[8]。氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌以及其他铁氧化细菌氧化黄铁矿的主要过程可用化学反应方程式描述如下：

1)在干燥的环境中，黄铁矿被空气中的氧氧化生成硫酸亚铁和二氧化硫。经雨水冲刷即形成含有硫酸盐的矿山酸性废水。



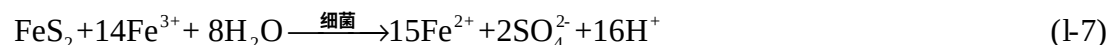
2)在潮湿的环境中，黄铁矿被空气中的氧及水中的溶解氧氧化生成硫酸亚铁和硫酸，及矿山酸性废水。



矿山酸性废水中的硫酸亚铁进一步氧化为硫酸铁。



黄铁矿还可以被矿山酸性废水中的三价铁离子氧化生成硫酸亚铁和硫酸，同时，矿物中以单质状态存在的硫在氧化硫硫杆菌的催化作用下，也可以被氧化为硫酸。根据硫的形态分析结果，硫首先被氧化为四价的硫，随着矿山酸性废水的迁移以及大气氧的作用，四价硫进一步被氧化为六价硫^[9]。



随着矿山酸性废水的形成，水的酸度的降低，pH降低又使矿山酸性水接触到的其它金属矿物的溶解度升高。因此反过来，矿山酸性废水可能含有各种重金属离子，形成含重金属离子的矿山酸性废水。

黄铁矿的氧化和随后的迁移只需要很少的水和空气，矿坑里或者剥土堆、尾矿堆上的气体足以使反应进行下去。然后，水将反应产物——酸、盐等汇集并且输送出矿坑或者剥土、尾矿堆。在矿山酸性废水的形成过程中，反应(1-1)、(1-5)是缓慢的，反应(1-6)是很快的，因此，反应过程中起决定作用的是反应(1-1)和(1-5)，在微生物的催化作用下，反应(1-1)和(1-5)可以大大加快，从而使整个反应加快^[10]。

微生物在矿山酸性废水的形成过程中起着非常重要的作用，由于微生物的参与使得硫化矿的氧化速度大大加快，微生物在其中起着催化剂的作用。硫细菌是使硫化矿物质氧化的最主要的微生物，硫细菌的类型不同，氧化的含硫物质和氧化程度以及要求的氧化环境各异，最主要的自养细菌是硫杆菌

(Thiobacillus), 常见的有氧硫硫杆菌(Thiobacillus thiooxidans)^[11], 其最适合的pH值约为2~3.5, 氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans), 其最适合的pH约为2.5~5.8, 这时能分别将硫化矿氧化为硫酸及硫酸盐, 将亚铁氧化为高铁。硫化矿物质在硫化细菌的作用下进行氧化, 生成硫酸和硫酸盐的过程, 被称为硫化作用(Sulphurication), 这也是矿山酸性废水的自然形成过程^[12]。

1.2 矿山酸性废水的主要成分及危害

金属矿山特别是有色金属矿山大多为硫化物金属矿床, 这类矿床的矿体和围岩中存在相当数量的黄铁矿, 在水中溶解氧和某些细菌的作用下, 黄铁矿被氧化水解生成硫酸、硫酸亚铁、硫酸铁, 富含这些物质的废水在其迁移和流动的过程中侵蚀其他金属矿物, 从而形成含多种金属离子的矿山酸性废水, 这种酸性废水中富含的金属离子有 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 等, 其含量根据不同情况而区别很大^[13]。

矿山酸性废水在形成过程中由于产生了硫酸致使废水呈酸性, 同时 SO_4^{2-} 浓度也很高, 通常达到每升数百至数千毫克, 硬度也高, 废水中的 Fe^{3+} 水解生成氢氧化铁而使得废水呈红褐色, 常被称为“红龙之灾”^[14]。

矿山酸性废水大量排入河流、湖泊, 使水体的pH发生变化破坏了水体的自然缓冲作用, 抑制细菌和微生物的生长, 妨碍水体自净, 影响水生物的生长, 严重的导致鱼虾的死亡、水草停止生长甚至死亡, 天然水体长期受酸的污染, 将使水质及附近的土壤酸化, 破坏生态环境^[15~18], 影响农作物的生长^[19]。且通过渗透、渗流和径流等途径进入环境, 污染水体。经过沉淀、吸收、络合、螯合与氧化还原等作用在水体中迁移、变化, 最终影响人体的健康和水生物的生长。

矿山酸性废水水量大, 接触污而又相互作用时间危害非常深远。目前, 最引人注意的是汞、铅、镉、砷和铬等重金属的污染, 其危害主要有以下几方面^[20~39];

1.2.1 铝的危害

铝离子是废水中常见的离子之一, 它的毒性报道不少, 主要针对鱼类的危害进行了研究, 当水体中铝的浓度超标(1.5mg/L)时会使温水鱼类中毒和产生畸变效应, 铝浓度在0.15mg/L时能减少鱼的种群。而且铝离子会大量杀死土壤中的微生物, 使土壤失去腐解能力, 土壤变得贫瘠。由于土壤中微生物的自然生态平衡受到破坏, 病菌也能乘机繁殖和传播, 引起疾病的传染与蔓延。

1.2.2 铅的危害

铅现在已成为渗透到环境各个角落的污染物。铅的消耗有40%用于蓄电池和电池，20%用于汽油的烷基添加剂，12%用于建筑结构中，6%用于电缆外包物，5%用于弹药。铅及其化合物对人体的很多系统都有毒性作用，铅中毒可引起腹绞痛、肝炎、高血压、周围神经炎、中毒性脑炎、贫血、神经衰弱症、铅溶等。

1.2.3 镉的危害

镉及其化合物的应用始于20世纪30年代，主要用于电镀、颜料、塑料稳定剂、银镉电池以及合金等方面。目前，汞、铅、镉被认为是对人和环境危害最大的三种重金属，镉中毒使骨骼软化萎缩，导致多处骨折，近而损害肝肾等，并使内分泌失调。镉慢性中毒还会引起蛋白质、高血压、肾结石、睾丸损害、致癌、致畸胎等。

1.2.4 铬的危害

铬既是是生物的必需元素，又是有毒的污染元素。三价铬参与糖代谢过程，有激活胰岛素的作用，但其不易被消化道吸收，在皮肤表层和蛋白质结合形成稳定的络合物。对人和温血动物机体全身有致毒作用，经常吸入铬化合物会引起呼吸道疾病、肠胃疾病，并引起肺癌、支气管癌和消化道癌等。

1.2.5 铜的危害

铜是生物体所必需的微量金属元素之一，在生物体的生长与发育过程中起着重要的作用。但是，过量摄入的铜将会沉积于人体大脑、皮肤、肝、胰脏和心脏等部位，刺激消化系统，引起腹痛、呕吐，也可能损害肝脏，长期饮用含有过量铜的水可促使肝硬化，与锌共存时毒性可以增加。1960年在英国，因为饮用了含铜为44ppm的水而使18人患急性胃肠炎。

1.2.6 锌的危害

锌也是生物体所必需的一种微量金属元素，肝是锌的储存地，锌与肝内蛋白结合成锌蛋白，供给机体生理反应时所需的锌。摄入量不足会造成发育不良，

但是摄入量过多也会造成一定的危害。硫酸锌或氯化锌接触皮肤粘膜时可产生疼痛、溃疡、鼻中隔糜烂穿孔等。过量的锌会引起急性胃炎症状,如恶心、呕吐、腹痛、腹泻,偶尔腹部绞痛,同时伴有头晕、周身乏力,甚至于晕厥。误食可溶性锌盐对消化道有腐蚀作用,会引起腹膜炎,导致休克而死亡。

重金属污染的特点是:(1)天然水中的微量重金属就可产生毒性效应。重金属产生毒性大小的浓度范围取决于该金属的性质(如价态、形态),如汞、镉产生毒性的浓度范围是 $0.001\sim 0.01\text{mg/L}$ 。(2)微生物不仅不能降解重金属,相反地某些重金属元素可在微生物作用下转化为金属有机化合物,产生更大的毒性。例如,汞在甲基钴氨素存在下能转化为毒性更大的甲基汞。(3)生物体对重金属有富集作用。生物体从环境中摄取重金属,可经过食物链的生物放大作用,逐级在较高的生物体内成千上万倍地富集起来。(4)重金属可通过食物、饮水、呼吸等多种途径进入人体,从而对人体健康产生不利的影响,有些重金属对人体的积累性危害影响往往需要一二十年才显示出来。

因此如何有效的去除水体中的重金属离子,特别是矿山酸性废水的处理就成为当前研究的一个热门领域,虽然以前也有一些用硫化物来处理水体中的重金属的研究报道,但是很少用 H_2S 来处理实际矿山废水,那么该课题就采用 H_2S 来处理不同种类的实际废水,其目的和意义是通过该课题能够找到一种有效的去除水体中的重金属离子的方法,同时,还要考虑到重金属的回收利用以及用该方法处理水体中的重金属离子的经济效益,即重金属废水不仅要达标排放,还要有很好的经济效益。

1.3 国内外研究现状

矿山酸性废水是一种在矿山开采和利用过程中产生的特殊酸性废水,具有污染严重、不易控制、治理困难等特点。其主要表现为废水量大、水流时间长;排水点分散、水质水量随季节和气候变化较大;富含多种金属离子如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等;具有较低的pH(大多在 $2\sim 4$ 之间)^[40]。目前,国内外矿山酸性废水处理办法主要包括中和法、湿地法和微生物法3种^[41~42],同时适当辅以其它的处理方法。

1.3.1 中和法

(1)中和法的作用机理

中和法就是向酸性废水中投入碱中和剂,利用酸碱的中和反应增加废水的pH,并使重金属离子与氢氧根离子发生反应,生成难溶的重金属氢氧化物沉淀而净化污水。传统的中和剂主要是石灰或石灰乳^[43]、煤灰、煤矸石等有时也被采用。

从理论上讲,在一定pH下石灰或石灰石都能使金属沉淀,但由于各尾矿所要处理废水中可能含有配合试剂或离子,其沉淀及沉淀完成程度差异极大;同时处理后生成的硫酸钙渣较多,容易造成二次污染。

(2)中和法的发展现状

在国内,矿山酸性废水中和法基本上沿袭石灰乳中和法^[44]。在国外,美国环保局认为石灰石加石灰乳串联工艺处理含重金属离子的矿山酸性废水是最经济的方法,比单纯的石灰乳中和法能降低 30%的处理成本。在日本,处理酸性废水通常使用石灰石作中和剂,使 pH 达到 5 左右,再加入中和剂石灰,使 pH 继续升高,即通过所谓的二段中和法处理含重金属离子的酸性废水。二段中和法在三菱金属、细仓矿业、同和矿业及小坂矿业等东北地区的矿山得到了广泛的应用。

石灰法是处理矿山废水的传统方法,工艺简单,成本低,但存在结垢严重,易堵塞管道,沉淀污泥量大,容易造成二次污染等弊端。国内外一直十分注重对石灰法进行改进,研究出了一系列改进的新方法和新工艺。其中加拿大国际发展公司(the Federal Canadian International Development Agency)研究成功的高密度泥浆法(HDS 法)具有较多优点^[45],主要是处理后污泥密度高,便于处置和运输,降低处理成本,提高处理水量,大大降低了管道结垢现象。

高密度泥浆法(HDS)工艺的特点是石灰中和获得的稀疏浆料(通常为 1%~4%的含固率)通过底流循环出现比较显著晶体化现象,即沉淀污泥的粗颗粒化、晶体化来改进沉淀物形态和沉淀污泥量。这样往复多次循环使浆料里所有残留的中和潜力都能得到充分使用,产生密度高于 20% 固料量的沉降污泥,有效地减少了碱和沉淀物对设备管道的附着力,从而减缓了对设备的腐蚀。我国有许多企业现在改用 HDS 工艺,不仅提高了废水处理能力,减少了污泥产量和石灰消耗量,而且设备结垢明显减少,方便了维护和管理。

1.3.2 人工湿地法

(1)人工湿地法的作用机理

人工湿地法是低成本并在环境上可持续的方法,其根据天然湿地净化污水的机理,由人工将砾石、砂、土壤、煤渣等材质按一定比例填入,并有选择性地种植有关植物,利用特定植物在湿地中能降低酸性水中金属离子的作用,让酸性水缓慢流经人为的植物群落,达到活体过滤的目的。同时,湿地也可为微生物群落的附着生长提供界面,缓慢的水流与人工湿地单元基质发生一定的中和作用。

(2)人工湿地法的应用

Hunt sman 最早在俄亥俄和西弗吉尼亚州 2 个地方采用天然的泥炭藓沼泽地处理矿山酸性废水^[35]。此后, 人工湿地系统被广泛用于处理来自开采矿山和退役矿山的酸性废水^[36]。

目前, 人工湿地法在国外已经用于实际酸性水的处理。如美国已在煤矿系统建设了 400 多座人工湿地处理系统, 出水 PH 值提高到 6~9, 平均总铁质量浓度不大于 3mg/L^[37]。德 Wismut 公司的湿地试验的结果表明, 采用湿地法处理矿坑含铀废水的运行费用仅为 2 马克/ m³ (约合人民币 9~10 元/ m³) , 远低于常规水处理方法, 铀的去除效果可以达到 50 %^[46]。

1.3.3 微生物法

微生物法是目前国内外处理酸性矿山废水的最新方法, 具有成本低,适用性强,无二次污染, 能吸收或吸附重金属, 分解并生成重金属硫化物沉淀予以回收等特点^[47]。其中硫酸盐还原菌能将硫酸根还原为硫化物, 并利用光合硫细菌或无色硫细菌将硫化物氧化为单质硫回收; 采用氧化亚铁硫杆菌可在低 pH 时将酸性矿山废水转化成可溶性物质, 将废水中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 加入中和剂生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 沉淀物含水率低, 体积小, 最终实现脱硫的目的。

1.3.4 高分子有机螯合剂法

鉴于现有重金属污染治理技术存在的问题, 国际上已开始应用有机重金属捕集剂去除重金属的研究, 并在日本的重金属废水处理和焚烧飞灰重金属固定方面得到初步应用, 而采用螯合沉淀法具有如下特点:

(1)处理方法简单, 只要添加药剂即可除去重金属离子, 且不增加设备费用;
(2)螯合剂能与重金属离子强力螯合, 去除重金属效果好;
(3)螯合剂是高分子制剂, 其与金属离子能生成良好的絮凝体, 絮凝效果佳;
(4)污泥量少且易脱水(采用传统的化学沉淀法和低分子捕集沉淀剂处理时, 往往需要投加大量的助沉剂而致使污泥量增多, 且污泥不易脱水, 甚至粘在滤布或滤带上而造成流道堵塞);

(5)螯合剂的 pH 适用范围宽, 在 pH=3~11 范围内有效。因此不用改变原水 pH 值即可直接投加药剂, 工序简单, 易于控制;

国内在螯合剂的研究方面相对国外来说比较晚, 国内在上世纪 90 年代未开始进行二硫代氨基甲酸盐及衍生物的研究。主要成果为:清华大学蒋健国^[48]等开发合成了一种含二硫代氨基甲酸基团的重金属螯合剂, 该螯合剂采用不同种类的多胺或聚乙烯亚胺与二硫化碳反应得到。蒋健国等采用螯合剂对城市垃圾焚

烧飞灰中的重金属进行稳定化处理实验。实验结果表明:重金属合剂在处理重金属废物时具有捕集重金属离子的效率高、处理重金属废物的类型广泛、稳定化产物不受废物 pH 变化的影响等优点。戴玉芬^[49]等人采用 NFSH 螯合剂对铜矿废水进行处理,能使得废水达到国家一级排放标准。

1.3.5 改进性硫化沉淀法

随着重金属废水成分日趋复杂,废水排放要求逐渐趋向严格,目前我国大都采用传统中和沉淀法处理的重金属废水已不能满足废水排放要求,其主要问题为^[50]:

(1)重金属废水一般呈酸性,中和沉淀法需将废水 pH 控制在 10 以上,必须中和处理后才可排放。

(2)当废水中有锌、铅、锡、铝等两性金属共存时,随着废水 pH 的提高,两性金属有再溶解倾向,需严格控制 pH,实行分段沉淀。

(3)重金属离子在碱性介质中生成的氢氧化物沉淀,会随着 pH 的降低再度溶出,造成二次污染。

鉴于以上所遇到的几个问题,特别是矿山废水的处理遇到的困难更是突出。由于矿山废水排放量大,加之沉淀物既不易浮又不易沉,故采用中和沉淀法难以有效去除重金属含量高的废水。而硫化沉淀法正好能解决这一问题,硫化物沉淀法是加入硫化剂使废水中金属离子硫化沉淀的方法。常用的硫化剂有 Na_2S 、 NaHS 、 H_2S 等。该法的优点是硫化物的溶解度小、沉渣含水率低、不易返溶而造成二次污染。

用硫化沉淀法处理矿山废水主要有两种处理方式,分别是硫化沉淀浮选法和硫化沉淀沉降法。硫化沉淀浮选法是利用硫化剂将水溶液中的重金属离子转化为不溶或难溶的硫化物沉淀,然后加入表面活性剂使沉淀物上浮的方法。常用的硫化剂: Na_2S 、 NaHS 、 H_2S 、 CaS 和 FeS 等^[51]。向井滋^[52]研究共沉淀浮选法除 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 均需二次沉淀浮选,而采用 Na_2S 硫化沉淀浮选只需一次就能取得很好的结果。邹莲花等人^[51]采用硫化沉淀浮选回收铜,再通过调整 pH 沉淀铁的工艺流程对含铜、铁为主的矿山酸性废水进行处理,人工废水研究表明:以铜的化学当量加入硫化钠于铜、铁人工废水中自然 pH 条件下($\text{pH}=2.2$),用丁黄药浮选硫化铜沉淀,铜的去除率大于 99.70%,残留浓度低于 0.20mg/L,而铁的去除率几乎为 0;以铜的 3.4 倍化学当量加 Na_2S 于 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 人工废水中,自然 pH 条件下,丁黄药 40mg/L;铜去除率为 99.80%,铁去除率几乎为 0;将浮选后的尾液进行 pH 调整至 8.0 时,沉淀过滤,铁的沉淀率达 98%以上,残余浓度低于 10mg/L;某矿山酸性废水研究表明:采用硫化沉淀浮铜,调整 pH

沉铁的废水处理流程，处理后水质达到污水综合排放一级标准，浮铜的精矿品位为 37.12%，具有综合回收价值。

由于金属硫化物的溶度积要比金属氢氧化物溶度积小得多，故采用硫化沉淀浮选法对重金属离子的去除率高，处理废水的适应性强，沉淀物的可浮性好，同中和法相比，该法在酸性环境中反应稳定，渣量少，易脱水，沉淀金属品位高，有利于贵金属的回收利用^[53,54]。硫化沉淀法处理废水除了可以进行浮选，还可以进行沉降，这种方法是利用硫化剂将水溶液中的重金属离子转化为不溶或难溶的硫化物沉淀，然后加入絮凝剂使沉淀物沉降的方法^[55]。常用的絮凝剂主要有 PAC、PAM 等，该法的优点是硫化物的溶解度小、沉渣含水率低、不易返溶而造成二次污染。黄万抚、王定左等^[45]针对含铜矿山酸性废水酸性强和铜、铁含量高的特点，采用硫化沉淀和高浓度调浆技术结合的方法进行处理，不仅使处理后的水可以达标排放或回用，还可有效回收废水中的铜，降低处理成本。

微生物法是目前国内外处理酸性矿山废水的最新方法，具有成本低，适用性强，无二次污染，能吸收或吸附重金属，分解并生成重金属硫化物沉淀予以回收等特点。而硫酸盐还原菌法处理酸性废水就是一门前沿技术^[56~61]，该方法就是利用硫酸盐还原菌(Sulfate Reducing Bacteria, SRB)将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ，并进一步通过生物氧化作用将 H_2S 氧化为单质 S 的过程。故在此本文将硫酸盐还原菌处理法归结到硫化沉淀法中。

SRB 种类很多，广泛分布于海水、淡水和适宜的陆地环境中^[62]。从微生物学角度，人们将 SRB 分为 11 个属 40 多个种。根据不同的生理生化特性，可以分为异化硫酸盐还原细菌和异化硫还原细菌(“异化”的意思是指还原的硫酸盐组分并未同化为细菌的细胞组分，而是作为产物释放)。前者利用乳酸盐、丙酮酸盐、乙醇等作为碳源和能量基质，还原硫酸盐生成硫化物；后者则不能还原硫酸盐，只能还原元素硫^[63]。

目前，SRB 法在国内、国外已经有了许多这方面的研究。1993 年日本金属矿业集团用全混合反应器处理重金属矿山酸性废水。该工艺的工作原理是：SRB 在厌氧条件下产生的 H_2S 和废水中的重金属离子反应生成不溶性硫化物沉淀于反应器中。1994~1998 年间，由美国环保总署(EPA)提供资金，利用 SRB 对利利-奥芬博伊矿的酸性矿山废水进行和控制，半工业试验结果表明，Zn、Al、Mn、Cd 和 Cu 的去除率分别达到 99%、99%、96%、98%和 96%。因此，此项技术应用于我国的矿山酸性废水处理是大有前途的。

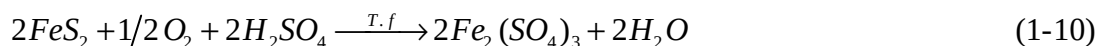
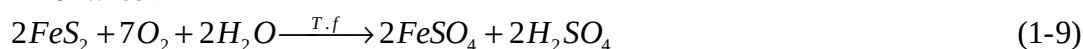
现今的矿山废水有个共同特点，就是 Fe 含量较高，故用氧化亚铁硫杆菌法处理酸性废水也是目前国内外研究比较多的处理方法，在美国、日本等国家已进行了实际应用。其原理是利用氧化亚铁硫杆菌在酸性条件下将水中的 Fe^{2+} 氧

化成 Fe^{3+} ，以实现酸性矿井水的除铁等金属离子,并通过硫循环反应进一步去除酸性废水。

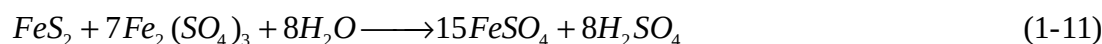
氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans* 简称 T.f), 是生长在酸性水中的中温、好氧、嗜酸、专性无机化能自养菌, 可以氧化硫化型矿物, 其能源为二价铁和还原态硫。该菌的最大特点是, 可利用在酸性水中将二价铁离子氧化为三价而得到的能量将空气中的碳酸气体固定从而生长。并从 Fe^{2+} 的氧化反应中获取自身生存和繁殖所需的能量, 因此无须添加任何营养液^[64~67]。

酸性矿山废水的细菌氧化机理一般认为有直接作用和间接作用 2 种, 主要反应如下。

直接作用:



间接作用:



氧化亚铁硫杆菌氧化生成物中三价铁具有强氧化作用,可与酸性矿山废水继续反应。

FeSO_4 又可被氧化成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 从而与反应式(1-10)和(1-11)形成 1 个循环, 加快了 FeS 的溶解。细菌参与酸性废水中各种离子的溶出有直接和间接 2 种方式。直接作用: 细菌直接附着在黄铁矿物表面, 对废水中矿物的晶格产生侵蚀作用, 使矿物离子氧化和分解, 形成单质硫和亚铁盐。间接作用: 氧化亚铁硫杆菌等活性细菌形成的铁氧化酶和硫氧化酶, 氧化、催化酸性矿山废水形成亚铁, 亚铁进一步被细菌氧化成三价铁, 三价铁是一种强氧化剂, 能够从黄铁矿废水中将硫氧化为硫酸, 生成的 Fe^{3+} 和 H_2SO_4 , 通过加入中和剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 可生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 CaSO_4 沉淀, 实现除铁脱硫之目的。

目前, 利用微生物法处理矿山酸性废水, 在国外已得到广泛应用^[68]。日本的旧松尾矿山、栅原矿山和小坂冶炼厂已建成利用此项技术处理废水的工程, 并取得很好成效。在日本金属矿业事业团的支持下, 1997 年在武山铜矿建立起我国第一座利用铁氧化细菌技术处理有色多金属矿山酸性废水的实验工厂。经过 1 年多的连续运转试验, 取得了很好的处理效果。1999 年, “武山铜矿北矿带废水处理设备概念设计”由日本同和工营株式会社设计完成。同年, 应用铁氧化菌氧化技术处理城门山、德兴铜矿矿山酸性废水试验结束, Fe^{2+} 的氧化率达到 95 %以上。另据有色企业环保监测数据分析, 江西银山铅锌矿、铜陵的铜山铜矿等也都有利用铁氧化菌技术处理废水的水质条件。

传统的处理方法显然已经不能满足现代工业的发展速度, 随着人类保护环

境意识的提高, 清洁生产技术飞速发展, 很多关于以废制废, 变废为宝的思想也在现代环境保护中得到广泛的应用。而根据以上方法所设计的改进性硫化沉淀法正是该观点的体现, 此法是利用 H_2S 曝气法结合 SRB 处理的方法对酸性含铜废水进行处理, 克服了传统化学处理方法的不足, 沉淀物稳定性高, 且经处理后的水中重金属选择性沉淀性能强, Cu 的回收率、废渣含铜率高, 处理液经 SRB 法处理、回收后达标排放。该法特别对酸性矿山废水的处理效果显著, 且处理费用低, 有很好的应用前景。

1.4 创新点及主要内容

1.4.1 创新之处

重金属污染问题历来是人们关注的焦点, 由于我国工业的大力发展, 水体的污染也日趋严重, 我国是一个人口众多, 淡水资源相对缺乏的国家, 而重金属却有富集性、不易去除性、采用传统处理方法来处理重金属废水又存在诸多的缺陷, 出现 pH 改变的情况下容易出现重金属返溶等现象, 如果不采取新的有效的措施进行治理, 那么可以利用的淡水就会越来越少, 因此对重金属离子废水的处理就迫在眉睫, 成为当前水处理方面研究的重点问题。而硫化沉淀法正好能解决这一问题, 由于金属硫化物的溶度积要比金属氢氧化物溶度积小得多, 故采用硫化沉淀浮选法对重金属离子的去除率高, 处理废水的适应性强, 沉淀物的可浮性好, 同中和法相比, 该法在酸性环境中反应稳定, 渣量少, 易脱水, 沉淀金属品位高, 有利于贵金属的回收利用, 在矿山酸性废水及其它重金属废水治理中取得了很好效果。

该课题的创新之处就在于利用活性 H_2S 曝气法及硫化生物处理法针对当前的酸性重金属废水进行处理, H_2S 本身是有毒气体, 采用 H_2S 曝气处理酸性重金属废水, 达到以废治废的目的, 且在处理过程中直接代替空气曝气, 既能达到气浮效果, 又能达到节约成本的目的。在处理过程中能有效避免如 Na_2S 法处理是易出现的过量问题, 控制好 H_2S 通入量就能解决二次污染等一些主要问题。此法不仅可以节约处理水的成本还可以为国家节约天然资源, 这也成为该课题研究的一个亮点。

1.4.2 主要内容

为了确定 H_2S 曝气法、SRB 生物法与 Na_2S 法处理酸性重金属废水的优劣, 分别对模拟重金属废水、德兴铜矿废水进行处理。根据处理结果设计出处理效果好, 处理成本低, 回收率高的矿山废水处理工艺, 确定相关工艺参数, 为实

际的工业生产提供宝贵的经验。

(1)在反应温度一定、通入 H_2S 速率一定、通过改变 H_2S 的投加量及 H_2S 曝气方式，测定不同量的 H_2S 对不同重金属离子去除率。

(2)单独对 Na_2S 进行实验，在反应时间一定、改变 Na_2S 的投加量，测定不同量 Na_2S 对重金属的去除率。

(3)在重金属离子达标的情况下，对达标废水的过滤沉淀进行重金属回收实验。通过马福炉进行重金属回收，进而测定各金属回收率。

(4)由于 H_2S 自身就是有臭鸡蛋气味的刺激性气体，为了处理过程中不造成二次污染，首先用非过量的 H_2S 对废水进行处理，再采用二段中和处理法除去残留的重金属离子，以达到国家一级排放标准。

(5) SRB 法处理模拟重金属废水及德兴铜矿废水。

1)配置 SRB 富集培养基，进行 SRB 富集，富集后进行分离纯化，挑取单菌落进行富集。

2)重复以上步骤，直到得到纯化的 SRB 菌落。

3)对分离出来的 SRB 进行鉴定。

4)在处理温度一定、菌液比一定下及不同处理时间的条件下，测定 SRB 对自配重金属废水及德心铜矿废水的重金属去除率。

(6)与前期的硫化氢曝气法比较，在满足国家不同排放标准的条件下，设计出处理效果好，处理成本低，回收率高的矿山废水处理工艺，为实际的工业生产提供宝贵的经验。

第2章 改进性硫化中和沉淀法处理机理的初步探讨

2.1 硫化中和沉淀机理简介

H_2S 或其他硫化物进入废水中会产生以下平衡^[69]：以M表示 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属离子，MS表示金属硫化物，硫化沉淀反应为：



在一定温度和离子强度下平衡时，溶度积为：

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

两边取对数：

$$\log[M^{2+}] + \log[S^{2-}] = \log K_{sp}(MS) \quad (2-3)$$

所以有：

$$\log[S^{2-}] = \log K_{sp}(MS) - \log[M^{2+}] \quad (2-4)$$

由于 $-pK_{sp}(MS) = -\log K_{sp}(MS)$ ，则：

$$\log[S^{2-}] = pK_{sp}(MS) - \log[M^{2+}] \quad (2-5)$$

查文献可知，25℃时： $-pK_{sp}(PbS) = 26.6$ ， $-pK_{sp}(FeS) = 18.1$ ， $-pK_{sp}(ZnS) = 24.7$ ， $-pK_{sp}(CuS) = 36.1$ ， $-pK_{sp}(NiS) = 18.5$ ，由此可近似计算出沉淀 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子所需的 S^{2-} 浓度，作硫离子浓度与金属离子浓度沉淀平衡图(见图2-1)。并由此可知，在 S^{2-} 浓度很低的条件下， Cu^{2+} 先被沉淀，而 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子不会沉， Pb^{2+} 会被部分沉淀，生成PbS沉淀，从而进行选择性的沉铜。

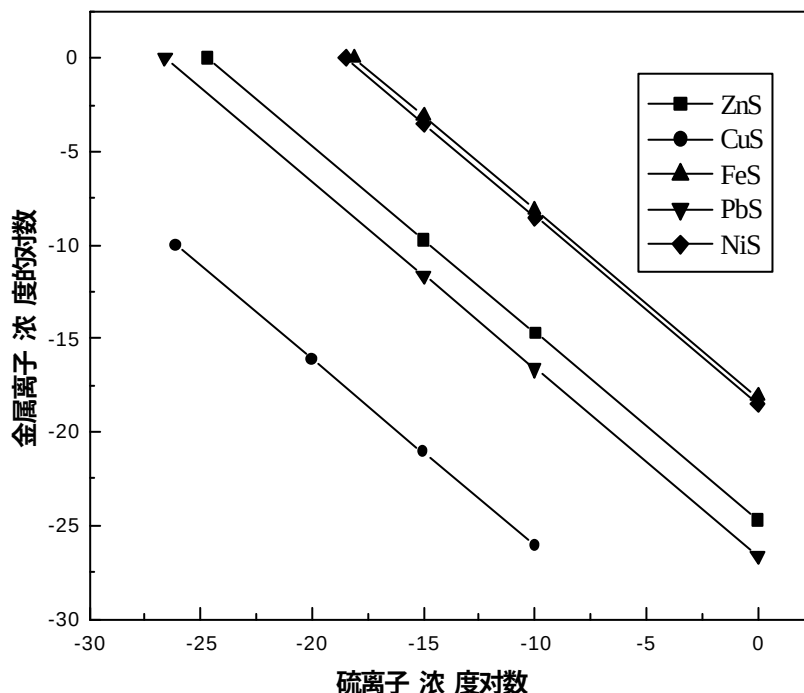


图 2-1 硫化沉淀溶解平衡图

但是在实际反应过程中,除反应(2-1)外,溶液中游离离子 Cu^{2+} 、 S^{2-} 又可能发生副反应^[70]。如溶液中的 Cu^{2+} 与 OH^- 发生羟基配合反应,其反应方程式为:



该反应的平衡常数可表示为:

$$b_n^{\text{OH}} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_n^{-(n-2)}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^n} \quad (n = 1, 2, 3, 4) \quad (2-7)$$



根据溶度积的概念:

$$K_{\text{sp}}' = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} \alpha(\text{Cu}, \text{OH}) \alpha(\text{S}, \text{H}) \quad (2-8)$$

式中 $[\text{Cu}^{2+}]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 分别为溶液中可溶性铜、羟基的总浓度, $\alpha(\text{Cu}, \text{OH})$ 是可溶性铜与铜羟基配合反应的副反应系数, $\alpha(\text{S}, \text{H})$ 是溶液中 H^+ 、 S^{2-} 反应的副反应系数。

$$\alpha(\text{Cu}, \text{OH}) = 1 + b_1^{\text{OH}}[\text{OH}^-] + \dots + b_4^{\text{OH}}[\text{OH}^-]^4 \quad (2-9)$$

$$\alpha(\text{S}, \text{H}) = 1 + b_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + b_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2 \quad (2-10)$$

用 C_{S} 表示 S^{2-} 浓度,用 C_{Cu} 表示 Cu^{2+} 浓度,则存在这样3种情况:

当 $C_{\text{S}} = C_{\text{Cu}}$ 时,即 Na_2S 以化学计量比加入 Cu^{2+} 废水中,铜残余浓度由下式计算:

$$C = K_{\text{sp}} \alpha(\text{Cu}, \text{OH}) \alpha(\text{S}, \text{H})^{1/2} \quad (2-11)$$

当 $C_{\text{S}} > C_{\text{Cu}}$ 时,即硫化钠加入过量,铜残余浓度由下式计算:

$$C = K_{\text{sp}} \alpha(\text{Cu}, \text{OH}) \alpha(\text{S}, \text{H}) / (C_{\text{S}} - C_{\text{Cu}}) \quad (2-12)$$

当 $C_{\text{S}} < C_{\text{Cu}}$ 时,即 Cu^{2+} 过量,铜残余浓度由下式计算:

$$C = C_{\text{Cu}} - C_{\text{S}} \quad (2-13)$$

由式(2-11)、(2-12)、(2-13)和有关常数就能根据铜离子含量计算出加入不同量硫化物时,铜残余浓度 C_{Cu} 与pH的关系。

硫原子形成离子键的能力较弱,因为它离子半径比较大,变形性大,以共价单键为主要成键特征。上述方程式中生成的均为共价型硫化沉淀,溶解度极小,各个沉淀物质均具有特征颜色。

沉淀形成一般分为晶核的形成和长大两个过程:构晶离子形成通过相互碰撞由于静电作用而缔合起来,聚集成微小的晶核,当晶核形成后,从溶液中向晶核表面扩散,并沉积在晶核上,晶核就逐渐长大成沉淀微粒,这种有离子聚集成晶核,再进一步积聚成沉淀微粒的速率称为聚集速率,在聚集的同时,构晶离子又能够按一定的晶格进行排列,这种定向排列速率称为定向速率。如果聚集速率大,定向速率小,即离子势必很快地聚拢来生成大量的沉淀微粒,却

来不及进行晶格排列, 过剩溶质消耗殆尽而难以长大, 则得到的是非晶形沉淀。反之, 如果定向速率大, 而聚集速率小, 即离子较缓慢地聚集成沉淀, 并有足够的时间进行定向晶格排列, 则得到的是晶形沉淀。定向速率主要决定于沉淀物质的本质。金属离子的硫化物溶解度小, 因此硫化物聚集速率很大, 它的定向速率很小, 它们的沉淀大多数是无定性或胶状沉淀。

一般氢氧化物只有较小的定向速率, 所以氢氧化物沉淀一般是非晶形的。这类沉淀溶解度极小, 溶解度很大。瞬间形成大量晶核, 使水合离子来不及脱水, 晶核又进一步聚集起来, 因此一般都形成质地疏松、体积庞大, 含有大量水分的无定形或胶状沉淀。

2.2 矿水界面反应简介

现有的界面反应模式理论有多种, 它包括吸附、沉淀和吸收几种反应模式。吸附的结果包括生成 outer-sphere complex 和 Inner-sphere Complex 两种复合物。Outer-sphere complex 是由于溶液中的水合离子与矿物表面产生了较弱的作用力, 但是水合离子并没有与矿物表面成键, 而是通过较强的静电吸引力和氢键作用将水中的离子吸附到矿物表面, 称为非专性吸附 (物理吸附); Inner-sphere Complex 显示了溶液中的水合离子与矿物表面成单键和双键的两种情况, 矿物表面失去一个或两个水合质子或氢氧根离子与溶液中的离子结合, 形成较强的化学键, 称为化学吸附或专性吸附。

固体表面的分子或原子因受力不均衡而具有剩余的表面能, 当某些物质碰撞固体表面时, 受到这些不平衡力的吸引而停留在固体表面上, 这就是吸附。固体称为吸附剂, 被固体吸附的物质叫吸附质。吸附的结果是吸附质在吸附剂上浓集, 吸附剂的表面能减低。溶质从水中移向固体颗粒表面, 发生吸附, 是水、溶质和固体颗粒三者相互作用的结果。引起吸附的主要原因在于溶质对水的疏水性和溶质对固体颗粒的高度亲和力。溶质的溶解程度是确定第一原因的重要因素。溶质的溶解度越大, 则向表面运动的可能性越小。相反, 溶质的憎水性越大, 向界面移动可能性越大。吸附作用的第二种原因主要是由溶质与吸附剂之间的静电引力、范德华引力和化学键力所引起。

矿物—水界面的反应也可能在矿物的表面形成沉淀, Surface Precipitate 表示的就是这种情况, 这种沉淀具有三维的空间结构, 可能是晶体也可能是非晶体。当沉淀的化学组成来自于水溶液和溶解矿物时, 被称为共沉淀 (Co-Precipitate)。

溶液中的离子也可以扩散到矿物内部, 与矿物一起形成固溶胶 (solid solution)。吸收包括扩散 (diffusion) 和共沉淀^[71]。

吸附生成 Inner-Sphere Complex, 沉淀和吸收这几种反应模式都会使矿物与

水中的重金属离子产生较强的相互作用力,使污染物重金属离子能够较牢的固定在矿物的表面,达到去除重金属污染物的目的,并且使重金属离子在环境条件有变化时,不易重新回到水中再次污染水,也是用矿物处理水中的重金属污染物理想结果。

利用 H_2S 与重金属离子反应生成难溶化合物,其机理与矿-水界面反应机理相似,在反应进行时, H_2S 的表面存在可氧化的表面基,导致溶液与反应物表面产生氧化还原电位差,从而为还原吸附作用提供了驱动力, S^{2-} 与重金属离子反应生成硫化物沉淀。 H_2S 除重金属的反应为多相反应,沉淀的转化在两相界面进行,当其他条件一定时, H_2S 的用量对除重金属都有影响。 H_2S 与重金属离子发生反应的界面行为过程是:溶解羟基化沉降,能起絮凝剂在絮凝时的吸附共沉淀作用,对金属的去除有利^[72]。

2.3 混凝、絮凝原理简介

各种废水都是以水为分散体系。根据分散相粒度不同,废水可以分为三类:分散相粒度为 $0.1\sim 1nm$ 间的称真溶液;分散相粒度为 $1\sim 100nm$ 间的称为胶体溶液;分散相粒度大于 $100nm$ 的称为悬浮液。其中粒度在 $100\mu m$ 以上的悬浮液可采用沉淀或过滤处理,而粒度在 $1\sim 100\mu m$ 间的部分悬浮液和胶体溶液可采用混凝处理。

混凝,就是在废水中预先投加化学药剂来破坏胶体的稳定性,使废水中的胶体和细小悬浮物聚集成具有可分离性的絮凝体,再加以分离出去的过程。混凝,包括凝聚和絮凝两个过程。凝聚是指胶体被压缩双电层而脱稳的过程;絮凝则指胶体由于高分子聚合物的吸附架桥作用聚结成大颗粒絮体的过程。

混凝,处理的对象主要是水中的微小悬浮物和胶体杂质。混凝的机理主要是压缩双电层作用,吸附电中和,吸附架桥作用,沉淀物网捕机理^[73]。压缩双电层作用:水中的胶粒能够维持稳定的分散悬游状态,主要是由于胶体的电位,如果能消除降低胶体的 ζ 电位,就可能使微粒碰撞凝结,失去稳定性。脱稳的胶体能够相互聚结。由胶体粒子双电层结构可知,反离子的浓度在胶体表面处最大,并沿着胶粒表面向外的距离呈递减分布,最终与溶液中离子浓度相等。当向溶液中投加电解质,使溶液中离子浓度增高,扩散层厚度减小。其实质就是加入的反离子与扩散层原有的反离子之间的静电斥力把原有部分反离子挤压到吸附层中,从而使扩散层厚度减小。由于扩散层减薄,它们呢相撞时的距离也减少,因此相互间的吸引力相应变大。从而其排斥力与吸引力的合力由斥力变成以引力为主,胶粒得以迅速凝聚。

吸附电中和:胶体表面对异号离子、异号胶粒、链状离子或分子带异号电荷的部位有强烈的吸附作用,由于这种吸附作用中和了带电离子所带的电荷,

减少了静电斥力，降低了 ζ 电位，使胶体的脱稳和凝聚易于发生。

吸附加桥是指高分子混凝剂溶于水后，经过水解和聚缩反应形成高分子聚合物，具有线型结构。这类高分子物质可被胶体微粒强烈吸附。因为其线性长度大，当他的一端吸附某一胶粒后，另一端又吸附另一胶粒，在相距较远的胶粒间进行吸附加桥，使裸粒逐渐结大，形成肉眼可见的大絮体。吸附表面中和机理是胶粒表面对异号离子，异号胶粒，链状离子或分子带异号电荷的部位有强烈的吸附作用，由于这种吸附作用中和了电位离子所带的电荷，减少了静电斥力，降低了 ζ 电位，使胶体的脱稳和凝聚易于发生。

沉淀网捕：是指投加的药剂，生成沉淀时，水中的胶粒和细微的悬浮物可以被这些沉淀在形成时作为晶核和吸附质所网捕。

这四种机理，在水处理中往往可能是同时或交叉发挥作用的，只是一定情况下以某种机理为主。凝聚是瞬时的，只需将化学药剂扩散到全部水中的时间即可。絮凝则与凝聚作用不同，它需要一定的时间让絮体张大，一般情况下两者难以截然分开。

絮凝原理，可分为化学絮凝和物理絮凝两种。前者假设粒子以明确的化学结构凝集，并由于彼此的化学反应造成胶质粒子的不稳定状态。后者则是由于存在双电层及某些物理因素，当加入与胶粒子具有不同电性的离子溶液时，会发生凝结作用。当发生凝结作用时，胶体粒子必然失去稳定作用或发生电性中和，不稳定的胶体粒子再互相碰撞而形成较大的颗粒。当加入絮凝剂时，它会离子化，并与离子表面形成价键。为克服离子彼此间的排斥力，絮凝剂会由于搅拌及布朗运动而使得粒子间产生碰撞，当粒子逐渐接近时，氢键及范德华力促使粒子结成更大的颗粒。碰撞一旦开始，粒子便经由不同的物理化学作用而开始凝集，较大颗粒粒子从水中分离而沉降^[74]。

无机絮凝剂主要是依靠中和粒子上的电荷而凝聚，故常常被称为凝聚剂。无机高分子絮凝剂能强烈吸引胶体微粒，通过黏附、架桥和交联作用，促进胶体凝聚，同时还发生物理化学变化，中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷，降低了 ζ 电位，从而使胶体离子发生互相吸引作用，破坏了胶团的稳定性，促进胶体微粒碰撞，形成了絮状沉淀。无机高分子絮凝剂既有吸附脱稳作用，又可发挥桥联和卷扫絮凝作用。

根据絮凝动力学理论，絮凝一般分为两类：一类是异向絮凝，由布朗运动引起，主要发生在絮凝过程的前期阶段；另一类是同向絮凝，由速度梯度引起，主要发生在絮凝过程的后期阶段。同向絮凝时颗粒间发生碰撞的频率可用下式^[75]描述：

$$J_{ij}=(N_i N_j/6)(d_i+d_j)^3 du/dz \quad (2-14)$$

式中 J_{ij} 是 i, j 两种颗粒间的碰撞频率; $N_i N_j$ 是单位体积内 i, j 颗粒的数目; d_i, d_j 是 i, j 颗粒的直径; du/dz 是流速梯度。由上式可知, J_{ij} 与 $(d_i + d_j)^3$ 成正比, $(d_i + d_j)$ 越大, J_{ij} 也就越大。震荡器的震动使硫化物颗粒运动加剧, 可使 J_{ij} 大大增加, 絮凝过程加速, 从而提高了重金属离子的去除效果。

H_2S 处理酸性矿山废水的时候, S^{2-} 等重金属离子发生反应, 以明确的化学结构凝集, 生成沉淀。由于化学反应造成所生成的胶体离子的不稳定。加入的 H_2S 反应后产生不同电性的离子。消除降低胶体的 ζ 电位, 使微粒碰撞凝结, 失去稳定性, 发生凝结作用, 不稳定的胶体粒子再互相碰撞而形成较大的颗粒。同时可能存在由于存在双电层及某些物理因素。较大颗粒粒子与重金属硫化物沉淀迅速从水中分离而沉降。同时废水中的胶粒和细微的悬浮物可以被, S^{2-} 和 Cu^{2+} 等重金属离子发生反应, 重金属沉淀的形成时作为晶核和吸附质所网捕。废水中的胶体粒子本身可作为沉淀形成的核心去除。

2.4 硫酸盐还原菌生物处理法机理简介

2.4.1 厌氧生物法原理

在自然界中, 几乎不存在不能被这种或那种微生物所利用的物质, 微生物除了能利用其它生物所利用的营养物质以外, 还能利用一些其它生物不能利用甚至有毒的物质。

SRB 法就是一种厌氧生物法, 其原理是: 在厌氧的条件下, 以有机物作碳源, 采用集活性污泥法和特点于一体的厌氧移动床生物膜反应器培养硫酸盐还原菌 (SRB), 盐还原菌 (SRB) 将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S , H_2S 呈离子态的 S^{2-} 与废水中的重金属离子作用形成硫化物沉淀, 进而达到同时去除废水中的 SO_4^{2-} 和重金属离子对于逸出的 H_2S 则采用光合细菌、无色硫细菌等方法氧化成单质硫。

2.4.2 SRB 代谢机理

硫酸盐还原菌通常指通过异化作用进行硫酸盐还原的一类细菌。一般认为, 硫酸盐还原菌形态、营养多样化, 利用硫酸盐作为有机物异化作用的最终电子受体。生物界一直将 SRB 归为严格的厌氧菌^[76]。但是最新的研究表明。硫酸盐还原菌不是严格厌氧菌, 它甚至可以利用分子氧。SRB 能够承受 4.5mg/L 的环境溶解氧浓度。但是在 9.0 mg/L 的溶解氧环境下不能生长^[77]。SRB 生长缓慢。但是有极强的生存能力且分布很广。

关于硫酸盐还原菌代谢机理的研究还很不成熟, 特别是关于合成代谢几乎一无所知, 对于其分解机理已经有人做过研究^[78,79], 可以简单地将其代谢过程

分为 3 个阶段：分解代谢、电子传递、氧化，如下图 2-2 所示。

(1)分解阶段。在厌氧状态下，有机碳源通过“基质水平磷酸化”产生少量 ATP 和高能电子。

(2)电子转移阶段。前一段产生的高能电子通过硫酸盐还原菌特有的电子传递链（如黄素蛋白、细胞色素 C 等）逐级传递，同时产生大量的 ATP。

(3)氧化阶段。电子转移给氧化态的硫元素 (SO_4^{2-})，而将其还原为 S^{2-} ，同时消耗 ATP。

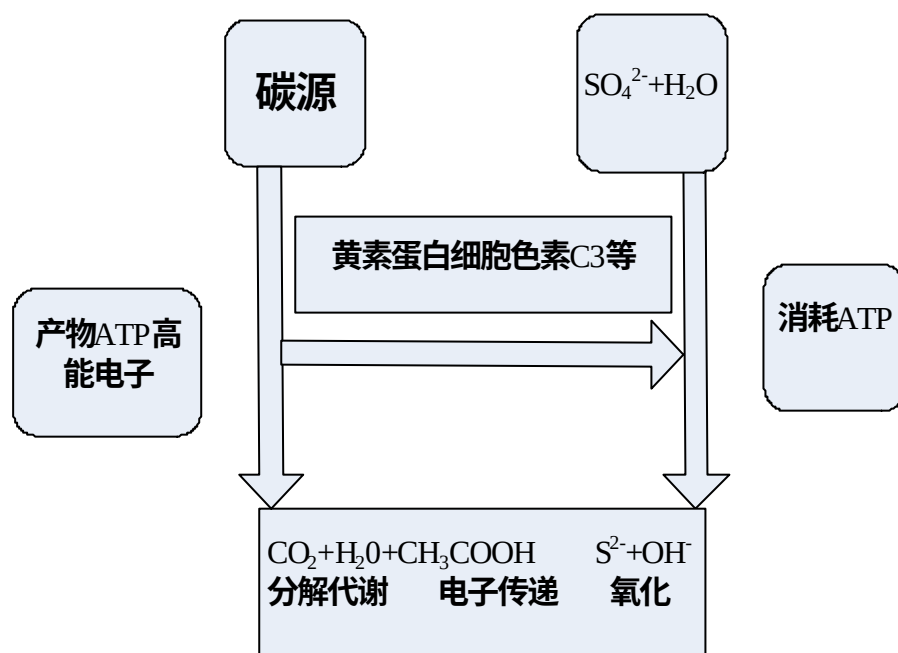


图 2-2 SRB 代谢过程图

第3章 模拟重金属离子废水实验

3.1 实验方法与仪器

3.1.1 实验流程

分别采用硫化氢曝气法与硫化钠沉淀法对模拟重金属离子废水进行处理，处理后，静置，待沉淀下沉形成清液后过滤，用全谱直读等离子体发射光谱仪(VISTA-MPAICP-OES)测定滤液中残存重金属浓度，实验流程见图3-1、图3-2。

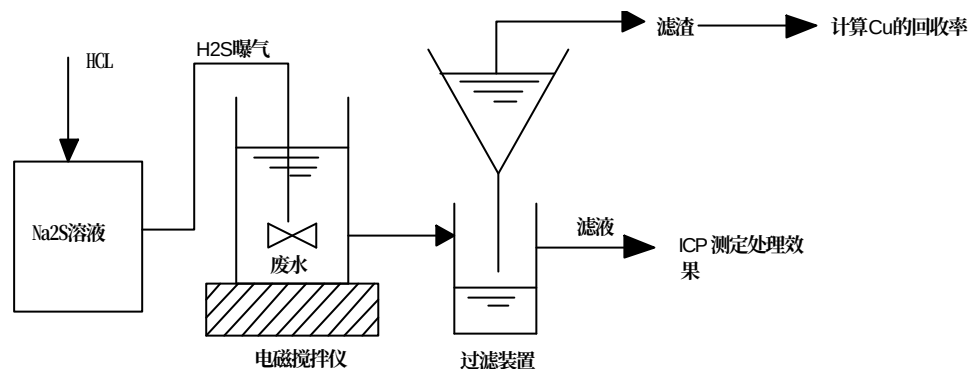


图 3-1 H₂S 曝气法处理重金属废水的实验流程

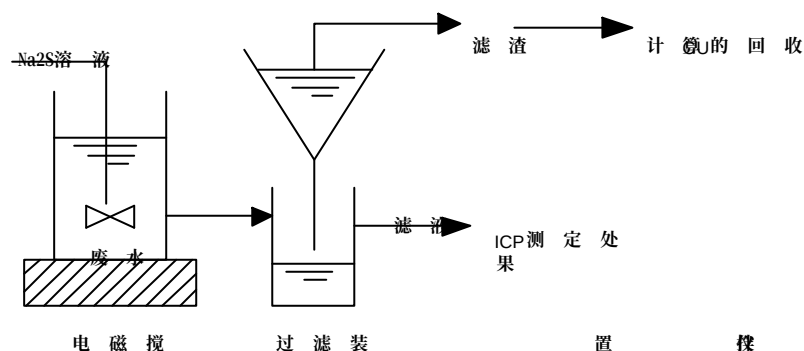
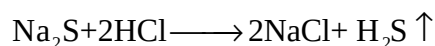


图 3-2 Na₂S 沉淀法处理重金属废水的实验流程

3.1.2 实验步骤与方法

(1)取 Na₂S80.5 克溶于 1L 去离子水中，并取 200 ml 放入反应容器中。取 HCl10ml 溶于 190ml 去离子水。

其反应方程式如下所示：



(2)测定实验实际所用 HCl (36~38%) 用量

在曝气管口处放一张润湿的醋酸铅试纸。当醋酸铅试纸变黑，说明已有 H_2S 气体产出，此时开始计量 HCl 的用量。

(3)模拟重金属废水连续性及间歇式曝气实验：

1)取 400ml 模拟重金属废水放入自制的有机容器中。

2)取 200ml 已经配制好的 Na_2S 与 HCl 溶液，反应产生的 H_2S 对废水进行连续式及间歇式曝气，并控制曝气速率、反应温度、搅拌强度等因素，使 H_2S 能够充分与废水反应，提高 H_2S 的利用率。

3)由于 H_2S 本身是有毒气体，考虑到二次污染的情况，所以 H_2S 的通入量分别为废水中各重金属离子总化学当量的 0.7、0.8、0.9、1.0 倍，换算为所需 HCl 体积为 14ml、16ml、18ml、20ml。

4)曝气完毕后对处理沉淀废水进行过滤，回收沉淀（主要成分为 Cu ）并计算回收率。

5)过滤后的处理液，测定 pH 并通过 ICP 测定处理后溶液重金属的含量。观察处理效果。

6)对废水进行二次处理。单独用 H_2S 曝气的方法不能使废水少数两性金属离子达标排放，必须对废水进行二次处理。主要方法是利用碱石灰对废水中未沉淀的重金属离子进行二次沉淀。过滤后用 ICP 测定尾液中重金属含量。

7)综合分析比较 H_2S 通入量、曝气方式、曝气频率等相关一素对废水处理效果的影响，找出处理废水最佳的参数。

(4)硫化钠沉淀法处理废水：

1)取 0.82g Na_2S 溶于 100ml 去离子水中。

2)取 400ml 模拟重金属废水放入自制的有机容器中。

3)根据该废水各重金属离子总量，分别加入剂量为其化学当量 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 倍的 Na_2S ，即上述所配 Na_2S 溶液 1.2ml、1.6ml、2.0ml、2.4ml、2.8ml，为使 Na_2S 与废水能够充分反应，提高 Na_2S 的利用率，反应过程中对其进行搅拌。

4)处理液测定、回收、二段处理同硫化氢曝气法。

5)综合分析比较 Na_2S 的投加量对废水处理效果，找出处理废水最佳的参数。

3.1.3 分析方法

(1)方法原理

等离子体发射光谱法可以同时测定样品中多元素的含量。当氩气通过等离子体火炬时，经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离、加速并与其他氩原

子碰撞。这种连锁反应使更多的氩原子电离，形成原子、离子、电子的粒子混合气体，及等离子体。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱，所以等离子体发射光谱可用来定性测定样品中存在的元素。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关，与标准溶液浓度进行比较，即可定量测定样品中各元素的含量^[80]。

(2)检测标准^[81]

根据《污水综合排放标准》GB8978-96 表 3-1 可知，Cu²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺、Pb²⁺执行的达标排放标准中限值见表 3-1（其中 Cr³⁺、Ni²⁺、Pb²⁺属于第一类污染物）：

表 3-1 废水中 Cu²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺、Cd²⁺执行的排放浓度限值 单位：mg/L

检测标准	一级	二级	三级	分析方法
检测项目	mg/L	mg/L	mg/L	
Cu ²⁺	0.5	1.0	2.0	ICP
Zn ²⁺	2.0	5.0	5.0	ICP
Ni ²⁺		1.0		ICP
Pb ²⁺		1.0		ICP
Cr ³⁺		1.5		ICP

(3)工作参数

采用中阶梯光栅，焦距 381mm，刻线 52.6 条/mm，波长范围 165~1000nm；进样系统为可拆卸式炬管，蠕动泵，石英同心型雾化器，旋流雾化室；工作气体 Ar(纯度 99.9% 以上)。仪器工作参数如表 3-2 所示。

表 3-2 ICP-OES 电感耦合等离子体光谱分析仪工作参数

光源功率	冷却气流量	雾化器压	辅助气流量	蠕动泵转	UV区积分	VIS 区积
/W	/L.min ⁻¹	力/Pa	/L.min ⁻¹	速/t.min ⁻¹	时间/s	分时间/s
1150	15	25	0.5	100	20	15

(4)分析线的选择分析线的选择与测定下限

分析线的选择：根据ICP-OES半定量分析结果，从中挑选那些灵敏度高、干扰少、背景等效浓度(BEC)低的发射谱线作为分析线，选择谱线及最低检出限见表3-3。

表3-3分析元素的检出限和检出下限

检测项目	分析线(nm)	标准曲线相关系数	检出限(μg / L)
Cu ²⁺	213.598	0.999992	0.832
Zn ²⁺	206.2	0.999391	2.41
Pb ²⁺	220.353	0.999852	2.42
Cr ³⁺	206.550	0.999788	2.19

(5)混合标准溶液的配制

根据模拟废水中含有的重金属离子浓度及模拟重金属废水中含有 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺四种重金属离子，那么配置含有此四种重金属离子的混合标准溶液，配置的混合标准溶液浓度系列见表 3-4。

表 3-4 混合标准溶液浓度系列表 (单位: mg/L)

浓度编号 离子种类	空白	标一	标二	标三	标四
Cu^{2+}	0.0	0.6	1.2	1.8	2.4
Zn^{2+}	0.0	0.4	0.6	0.8	1.0
Pb^{2+}	0.0	0.4	0.6	0.8	1.0
Cr^{3+}	0.0	0.4	0.6	0.8	1.0

3.1.4 实验药剂与仪器

气体发生器、密闭反应器（自制有机玻璃容器），砂芯滤棒（做简单切割处理）VISTA-MPXICP-OES 型全普直读等离子体发射光谱仪、D60-20 电动搅拌机、BS101 电子分析天平、pHS-3C 精密 pH 计。

配制重金属离子废水所用试剂： $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ （均为分析纯）。

其它药剂：碱石灰、 HCl 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯、硝酸为优级纯。

3.2 实验结果与讨论

采用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 几种试剂配制复合型重金属废水，该废水中含有的四种重金属离子含量分别为 20mg/L。每次实验取 400ml，测定原水 pH 值为 3.28，在实验条件相同的情况下，采用改进性硫化沉淀法对该复合型废水进行处理。

改进性硫化沉淀法在操作过程中受多种因素影响，这些主要因素有：温度、曝气速率及方式、不同的硫化剂、pH 等因素，本实验目的为研究改进性硫化沉淀法对该种重金属废水的处理效果，改变 pH 会造成废水中一些离子产生沉淀，对该法处理效果的考察有所影响，故处理前未改变废水的 pH，而是在处理后采用二段中和处理法提高废水 pH，以求达标排放。为此，本实验对这些影响因素进行了逐一分析研究。

3.2.1 Na_2S 法实验效果

(1) 计算投加量

根据模拟重金属溶液，计算出 Na_2S 的理论投加量，本实验在常温，且未改变其 pH 的情况下，通过改变 Na_2S 的投加量，考察 Na_2S 的最佳用量，分别按其化学当量 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 倍进行投加。

(2) 实验结果

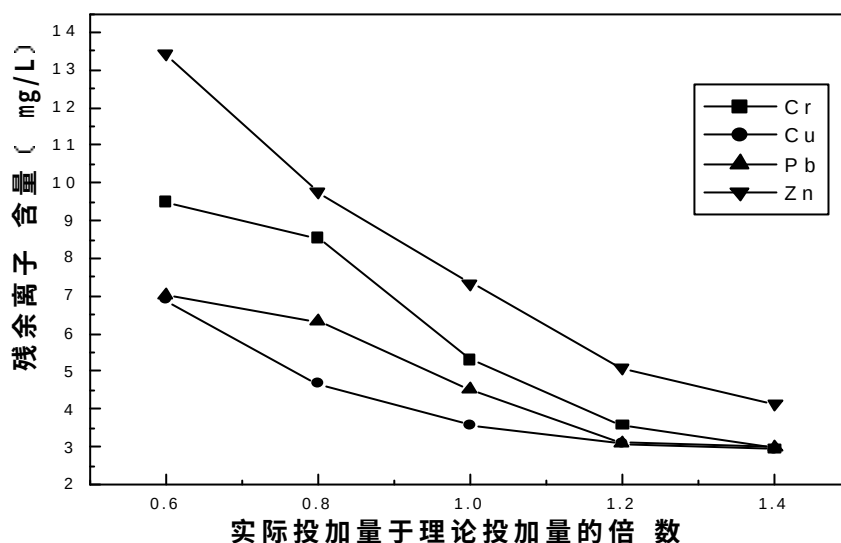


图 3-3 硫化钠投加量与各金属离子浓度关系

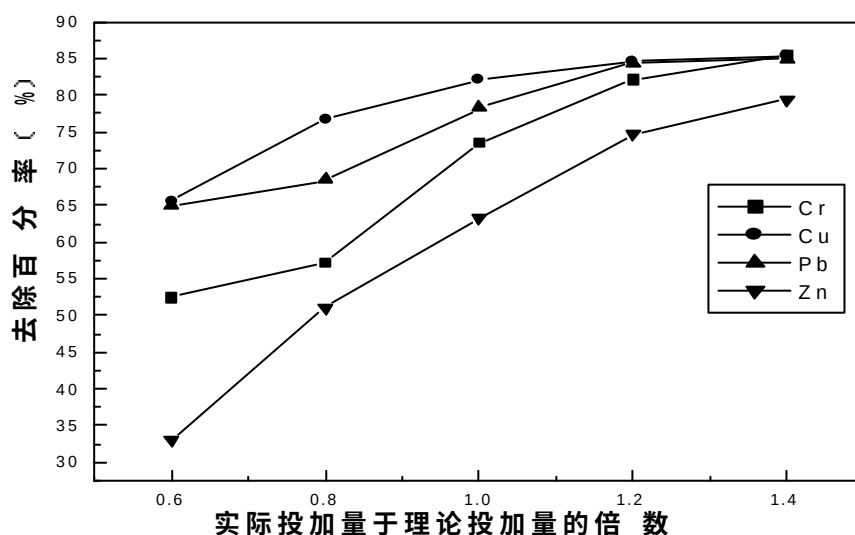


图 3-4 硫化钠投加量与各金属离子去除率关系

(3) 实验结果讨论及分析

由图 3-3~图 3-4 可以看出, 随着 Na_2S 剂量的增加, 重金属离子浓度整体下降, Na_2S 的投加量在 0.6~1.0 倍之间, 去除效果最为明显, 当投加量超过 1.0 倍后, 去除效果趋于缓和。

当投加量为理论剂量的 1.0 倍时, 只有 Cu^{2+} 接近三级排放标准, 残余离子含量为 3.58mg/L, 去除率为 82.10%, 其它离子去除率在 70% 左右。可见在投加量为理论计量的 1.0 倍时对该模拟废水的处理效果不佳。

继续增加投加量到 1.2 倍时, Zn^{2+} 接近国家二级排放标准, 残余离子含量为 5.08mg/L, 去除率为 74.60%, 其它三种离子的去除率随达到 80% 以上, 但 Cu^{2+} 、

Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 残余含量分别为 3.07mg/L、3.11mg/L、3.58 mg/L。远远高出废水排放标准，此时投加量已超过理论剂量。

Na_2S 投加量达到 1.4 倍化学当量时， Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 均未达标排放。 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 四种金属离子残余含量为：4.12 mg/L、2.95 mg/L、2.93 mg/L、3.01 mg/L，从反应结果来看，该法对除 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 两种离子效果稍好。该反应符合一级反应规律，由此确定 1.4 倍化学当量为该两种离子的最佳投药量。

结合实验结果和反应机理分析可以得知，由于沉淀过程中沉淀聚集速率大，定向速率小，即离子势必很快地聚拢来生成大量的沉淀微粒，却来不及进行晶格排列，过剩溶质消耗殆尽而难以长大，得到的是非晶形沉淀，造成沉淀颗粒微小，所以该法不适合处理该种废水。且由于其单个分子容易在溶液中发生其他副反应，这样单个分子中实际被处理的就很少，导致了处理所需的 Na_2S 量增多，增加了处理成本。结合其处理效果可知，此法处理该模拟重金属废水是很不经济的。

3.2.2 H_2S 曝气法处理效果

(1) H_2S 连续式曝气实验

1) 计算通入量

根据所配重金属溶液，计算出 H_2S 的理论通入量，本实验采用 H_2S 连续曝气方式，通过改变 H_2S 的投加量，分别按其化学当量 0.7、0.8、0.9、1.0 倍进行曝气处理，考察 H_2S 的最佳用量。实验结果见图 3-5~图 3-6。

2) 实验结果

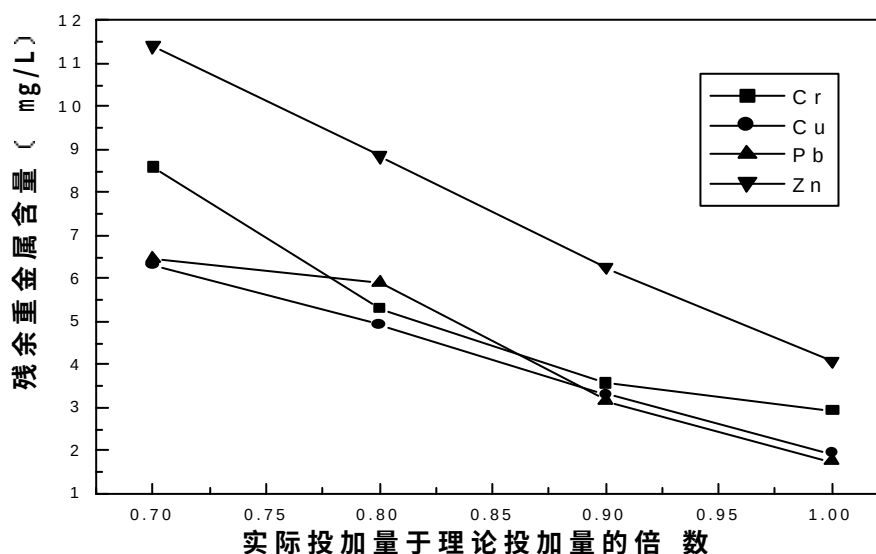


图 3-5 HCL 投加量与各金属离子浓度关系

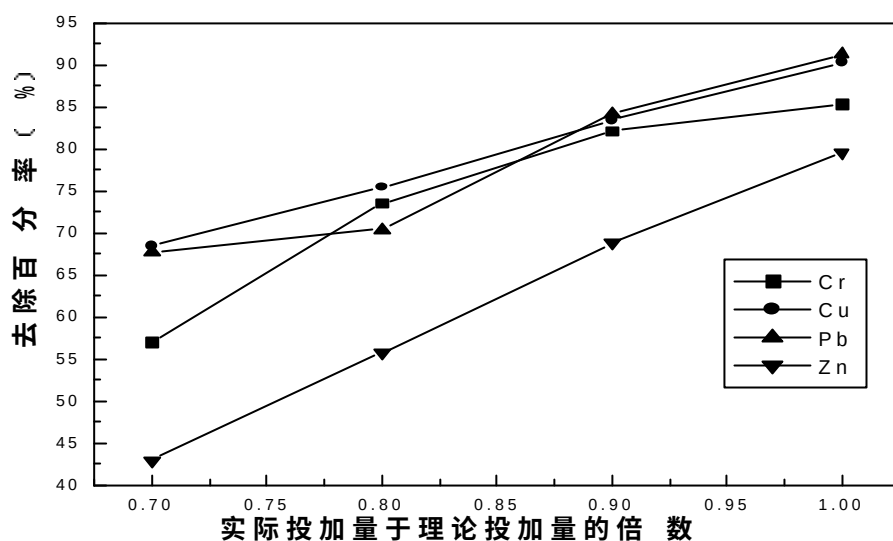


图 3-6 HCL 投加量与各金属离子去除率关系

3) 实验结果讨论及分析

由图 3-5~图 3-6 可以看出, 采用连续式 H_2S 曝气处理该废水, 随着 H_2S 剂量的增加, 重金属离子浓度整体下降, 去除效果明显, 反应速率平稳。

当 H_2S 通入量为 0.8 倍时, Cu^{2+} 接近达到三级排放标准, 而其它离子均高于排放标准很多, 去除率在 50%~70% 之间, Zn^{2+} 去除率只有 53.40%。 Cu^{2+} 残余离子含量为 4.92mg/L, 去除率为 75.4%, 出现此情况是因为四种金属离子的溶度积不同, Cu^{2+} 溶度积最小的 ($-pK_{sp}(CuS) = 36.1$), 故 S^{2-} 尤其容易与 Cu^{2+} 结合。

在 H_2S 通入量为 0.9 倍化学当量时, 对该复合型废水的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 处理效果较为理想, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 残余离子含量分别为 3.31mg/L、3.58mg/L、3.16 mg/L, 去除率分别为 83.45%、82.10%、84.20%。但对于碱金属 Zn^{2+} 效果尤其不好, 残余离子含量为 6.25mg/L, 根据皮尔孙的“软硬酸碱理论”: 软硬有两个因素影响, 一是电子云的变形能力, 变形能力强的就软, 差的就硬。二是电荷数, 同周期的电荷越高越硬, 配合差的硫化物就比较好溶, 而 ZnS 正属于这种比较容易返溶的盐, 故处理效果差。

继续增加投加量到 1.0 倍时, Zn^{2+} 达到国家三级排放标准, 残余离子含量为 4.08mg/L, 去除率为 79.60%, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 三种离子的去除率分别达到 90.30%、85.30%、91.25%, 其含量分别为 1.94mg/L、2.94mg/L、1.75 mg/L。稍高出废水排放标准, 此时的投加量正好为理论剂量。

从 H_2S 投加量为 1.0 倍化学当量时的各种金属离子的去除效果来看, 相比

Na_2S 沉淀法处理效果稍好，从反应结果来看，均符合一级反应规律，理论上由实验结果应确定 1.2 倍或 1.4 倍化学当量为最佳投药量，但由于 H_2S 本身具有刺激性气味且是有毒气体，考虑到二次污染问题，故将 1.0 倍化学当量确定为该法的最佳投药量。

由于对 H_2S 进行微孔曝气， H_2S 分散性较好，反应相对充分，结合其处理效果可以知道，该法处理该自配重金属废水还是比较经济的。

(2) H_2S 间歇式曝气实验

1) 计算投加量

采用 H_2S 间歇式曝气，考察 H_2S 的最佳用量和处理工艺，分别按其化学当量 0.7、0.8、0.9、1.0 倍进行投加，实验结果及现象见图 3-7~图 3-8。

2) 实验结果

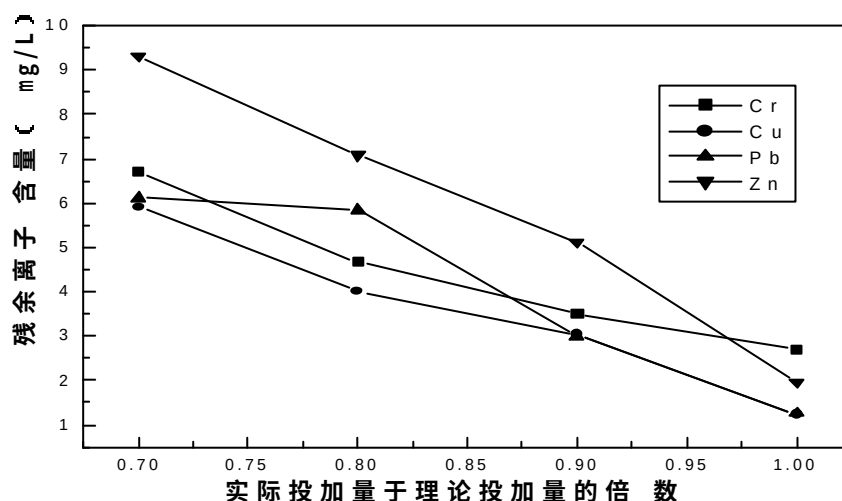


图 3-7 HCL 投加量与各金属离子浓度关系

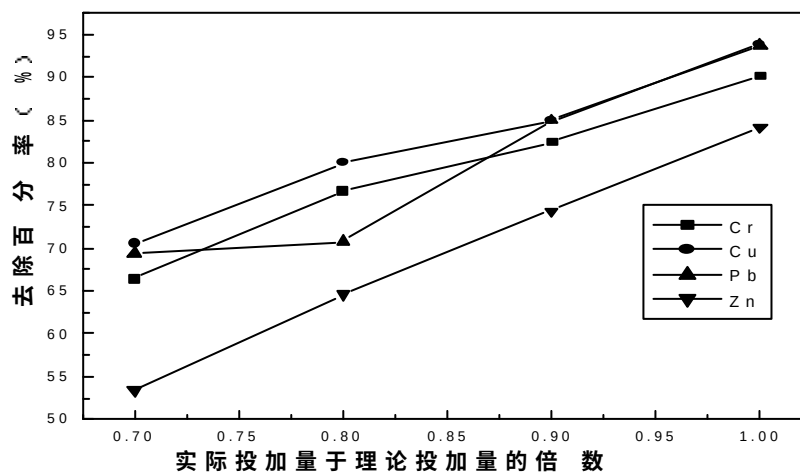


图 3-8 HCL 投加量与各金属离子去除率关系

3)实验结果讨论及分析

从图 3-7~图 3-8 可以看出采用间歇曝气比连续曝气处理效果要好, 去除效果明显, 反应速率较快。当 H_2S 的投加量达到 0.8 倍时, Pb^{2+} 去除率达到 70.8%, Cr^{3+} 去除率达 76.65%。当 H_2S 的投加量为 0.9 倍时, 各重金属的处理效果更加明显, Pb^{2+} 去除率达到 84.95%, Cr^{3+} 去除率达到 82.45%, Cu^{2+} 去除率达到 84.85%, 而 Zn^{2+} 去除率也达到了 70%以上, 从沉淀颜色可以看出此沉淀为共沉淀。

继续增加投加量到1.0倍时, Zn^{2+} 达标排放, 残余离子含量为1.96mg/L, 去除率为90.18%, 而 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 三种离子的去除率分别达到93.85%、86.45%、93.75%, 其含量分别为1.23mg/L、2.71mg/L、1.25 mg/L。此时的投加量正好为理论剂量。

在沉淀过程中, 硫原子形成离子键的能力较弱, 因为它离子半径比较大, 变形性大, 以共价单键为主要成键特征。上述方程式中生成的均为共价型硫化沉淀, 溶解度极小, 各个沉淀物质均具有特征颜色。故造成贵金属回收品位稍差, 但曝气气体使沉淀上浮, 大量硫化物沉淀浮在废水表面, 大大减少了对反应器的结垢形成, 且沉淀颗粒相对增大, 加快固液分离的速度。所以在实际处理中应采取间歇式曝气处理废水, 这样既能保证 H_2S 的完全反应, 不造成局部过量、二次污染, 又能节约成本, 提高处理效率。

3.2.3 沉淀废渣的回收

上述方法处理后的废水, 进行静置沉降, 硫化钠法处理废液沉降时间为 25 分钟, 连续式与间歇式硫化氢曝气法处理废液沉降时间约为 10 分钟(均未加絮凝剂), 分别对其编号, 过滤后滤渣进行回收。将滤纸放入电阻炉中高温加热, 将得到的废渣进行称量, 计算回收率 R ($R = M_{\text{回收初始}} / M_{\text{Cu}}$), 通过计算得出铜的回收还是相当可观的, 处理后回收率最高可达 87.80%, 如表 3-5~表 3-7 所示。通过强酸对回收沉淀的返溶, 检测出回收沉淀含铜率较低, 为 25%左右, 但总的来说具有综合回收价值。

表 3-5 硫化钠法废液回收 Cu 量(mg)

序号	回收 Cu 的质量	回收率
1 #	2.214 mg	27.68%
2 #	3.244 mg	40.55%
3 #	4.532 mg	56.65%
4 #	5.622 mg	70.28%
5 #	6.127 mg	76.59%

表 3-6 连续式硫化氢曝气法处理废液回收 Cu 量(mg)

序号	回收 Cu 的质量	回收率
1 #	3.24mg	40.50%
2 #	4.169mg	52.11%
3 #	5.288mg	65.85%
4 #	6.208 mg	75.25%

表 3-7 间歇式硫化氢曝气法处理废液回收 Cu 量(mg)

序号	回收 Cu 的质量	回收率
1 #	3.972 mg	49.65%
2 #	5.032 mg	62.89%
3 #	5.762mg	72.03%
4 #	7.024 mg	87.80%

3.2.4 二段中和沉淀对废水的处理效果

考虑到成本经济的问题，对上述已编号的处理液用碱石灰进行二段中和处理，排放废液 pH 为 6.5~7.0。可以看出经过二段中和处理后，各种重金属离子均达标排放， Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 残余浓度见表 3-8~表 3-10。

表3-8 二次处理后废水中各种重金属含量mg/L（硫化钠法）

元素 序号	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
1 #	0.042	0.089	0.332	0.035
2 #	0.055	0.132	0.252	0.032
3 #	0.059	0.092	0.363	0.043
4 #	0.064	0.083	0.204	0.047
5 #	0.034	0.137	0.158	0.066

表3-9 二次处理后废水中各种重金属含量mg/L（硫化氢连续式）

元素 序号	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
1 #	0.036	0.084	0.341	0.040
2 #	0.045	0.114	0.278	0.033
3 #	0.059	0.093	0.301	0.031
4 #	0.057	0.072	0.259	0.053

表3-10 二次处理后废水中各种重金属含量mg/L（硫化氢间歇式）

元素 序号	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
1 #	0.032	0.099	0.322	0.038
2 #	0.065	0.122	0.352	0.042
3 #	0.049	0.102	0.263	0.033
4 #	0.054	0.081	0.224	0.059

3.3 本章小结

(1)从对该复合型废水的处理效果可以看出相比硫化钠沉淀法，硫化氢曝气法处理效果较好，只需通入相当于 1.0 倍化学当量的 H_2S ，就能达到最佳的处理效果，再结合二段中和处理，就能使其它重金属离子达标排放。

(2)在该实验中，在 H_2S 曝气过程中，由于 H_2S 的气浮作用，使沉淀颗粒增大，悬浮在处理液表面，故未加絮凝剂进行沉淀，也在很大程度上节约了处理成本。

(3)从对废渣中贵重金属铜的回收结果可以看出，处理后回收率最高达到 87.80%以上，含铜率为25%左右，需进一步控制硫化氢的通入量，以求达到更好的选择性沉淀效果。

(4)pH控制范围。pH控制应以使处理后的水中重金属离子浓度恰好达到国家废水综合排放标准，过高会增加石灰消耗，太低处理后水质又达不到国家排放标准。对于铜矿酸性废水而言,适宜的pH控制范围为6.5~7.5，在本实验中，通过二段中和处理后，各金属离子去除率均在95%以上。

(5)就处理效果、回收效果、处理成本等因素综合考虑，采用间歇式 H_2S 曝气法是处理该废水的最佳方法， Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 三种离子的去除率分别达到 93.85%、86.45%、93.75%。且不会出现硫化钠沉淀法处理废水中所出现的局部过量，发黑、发臭等现象。

(6)间歇式 H_2S 曝气法处理该废水，影响废水中各离子残余浓度的因素重要性由大到小的顺序为:硫化氢剂量——气泡大小——曝气方式——各离子硫化物的溶解度，综合考虑这四方面因素，处理该废水宜尽量减缓硫化氢通入速度，减小气泡直径，最好能在液面加压，使硫离子与重金属离子最大程度结合，达到最好的处理效果。

第4章 德兴铜矿酸性废水的研究

4.1 实验方法

实验流程同于第三章。

4.1.1 分析方法检测标准见表3-1，仪器工作参数同表3-2。

(1)分析线的选择分析线的选择与测定下限

分析线的选择：根据ICP-OES半定量分析结果，从中挑选那些灵敏度高、干扰少、背景等效浓度(BEC)低的发射谱线作为分析线，选择谱线及最低检出限见表4-1。

表4-1 分析元素的检出限和检出下限

项目	分析线(nm)	标准曲线相关系数	检出限($\mu\text{g/L}$)
Zn ²⁺	206.2	0.999875	2.45
Cu ²⁺	224.700	0.999987	1.785
Ni ²⁺	221.648	0.999913	2.20
Cr ³⁺	267.716	0.999789	2.19
Fe ²⁺	239.563	0.999989	1.16
Pb ²⁺	217.00	0.999904	2.57

(2)混合标准溶液的配制

根据原始溶液中含有的重金属离子含量，该铜矿废水废水中含有六种重金属离子，但是根据表4-1可以知道，只有Cr³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺五种重金属离子没有满足国家一级排放标准，所以在实际检测的时候只需要考虑此五种重金属离子的处理效果，所以在配置该标准溶液的时候，只需要配置含有此五种离子的混合标准溶液。实验结果见表4-2。

表4-2 混合标准溶液浓度表 单位 (mg/L)

浓度编号 离子种类	1	2	3	4
Cu ²⁺	0.6	1.2	1.8	2.4
Zn ²⁺	0.4	0.6	0.8	1.0
Ni ²⁺	0.4	0.6	0.8	1.0
Pb ²⁺	0.4	0.6	0.8	1.0
Cr ³⁺	0.4	0.6	0.8	1.0
Fe ²⁺	20	40	80	160

4.1.2 实验试剂与仪器

实验试剂及仪器同第三章。

4.2 实验结果及分析

该酸性含铜废水取自江西省德兴铜矿，该废水经 ICP 检测，其中含有的重金属种类及浓度如表 4-3。

表 4-3 含铜废水含有的重金属离子废水种类及含量 单位(mg/L)

重金属离子种类	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	TFe	Cd ²⁺
浓度 (mg/L)	20.67	7.851	1.386	7.071	0.183	242.76	0.071

从表 4-3 可以看出，该铜矿废水中含有的六种重金属离子废水中，超过表 3-1 的国家排放标准的有五种离子，分别是 Cr³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺，只有 Cd²⁺ 均低于国家排放标准，所以在实际废水处理中不考虑该种离子对硫化物的需求，实际计算硫化物的用量只考虑五种离子的理论投加量，处理后尾液中残余离子的检测也只考虑五种离子的残余含量。

4.2.1 Na₂S 法处理效果

(1) 计算投加量

取 400ml 废水，根据反应比及该铜矿废水中重金属离子总量，计算出 Na₂S 的理论投加量，本实验通过改变 Na₂S 的投加量，考察的最佳用量，分别按其化学当量 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 倍在常温下进行投加，实验结果及现象见表 5-1。

(2) 实验结果

表 4-4 单独投加 Na₂S 对铜矿废水的处理效果

残余离子含量 (mg/L) Na ₂ S 投加倍数 (倍)	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺
0	20.67	7.071	7.851	1.386	0.183	242.76
0.6	14.627	7.049	7.687	1.376	0.143	241.53
0.8	12.301	7.021	7.623	1.364	0.121	240.23
1.0	4.657	6.982	7.394	1.353	0.096	239.58
1.2	3.451	6.813	6.932	1.342	0.084	236.54
1.4	2.227	6.679	6.924	1.327	0.079	235.21

(3) 结论分析

由表 4-4 可以看出, 通过改变 Na_2S 的投加量, 在 0.6~0.8 倍化学当量时, 对各种重金属离子的去除效果非常表现不明显, 只有 Cu^{2+} 去除率达到 40% 左右, 其它离子含量基本没有变化, 且投加过程中有刺激性气体溢出。当投加量增加到 1.0 倍时, 重金属 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 的残余离子含量变化明显, 去除率分别达到 80%、50%。

继续增加投加量为 1.4 倍化学当量, Cu^{2+} 残余含量为 2.227mg/L, 去除率为 90%, 可见通过改变 Na_2S 的投加量, 对 Cu^{2+} 的去除效果很明显。此时对于 Cr^{3+} 的去除效果也很明显。但对 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 三种离子的去除效果不好。

Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 两种离子, 在体系中除 S^{2-} 结合生成 NiS 、 ZnS 沉淀, 但是由于硫离子的半径很大, 很易变形, 是软度较大的碱, 根据软硬酸碱理论, 硬-软结合不稳定的原理, 我们可以得出, 当 pH 很低时, Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 容易返溶, 所以当投加量从 0.6 倍增至 1.4 倍化学当量时, 残余离子含量分别从 7.049mg/L 和 7.751mg/L 降低到 6.6mg/L 和 6.9mg/L, 去除率从 1% 和 2% 增加到 7% 和 11%, 基本上没有变化。

据观察, Pb^{2+} 的去除效果也不理想, 投加量增加到 1.4 倍化学当量时, 残余离子含量仍然不能达标排放, 如采用加大 Na_2S 投入量的方法来改善处理效果, 反而会使局部反应过量, 废水发黑, 并伴随有臭鸡蛋气味, 造成二次污染。

采用该法的有一个缺点是产生的沉淀很细小, 很难沉降, 需要投加 PAC 或 PAM 助凝, 增加了处理成本和处理工序。分析出现此种情况的原因是 Na_2S 是单分子的无机稳定化药剂, 与重金属离子只是通过了简单的分子键结合, 得到的是非晶形沉淀, 造成沉淀颗粒微小, 其二, 并非所有重金属离子都能与 Na_2S 生成良好的沉淀, 可见单独采用 Na_2S 来处理铜矿废水效果不好, 不适合处理铜矿废水。

4.2.2 H_2S 曝气法处理效果

(1) H_2S 连续式曝气实验

1) 计算投加量

计算出 H_2S 的理论投加量, 本实验通过改变 H_2S 的通入量, 采用 H_2S 连续曝气方式, 通过改变反应温度 (15 ~ 30), 考察 H_2S 的最佳用量和处理工艺, 分别按其化学当量 0.7、0.8、0.9、1.0 倍进行投加, 换算为所配 HCl 的滴加量为 10ml、20ml、30ml、40ml。结果表明温度对实验结果影响不大, 考虑到提高反应温度会增加处理成本, 故最后确定最佳反应温度为常温, 实验结果见图 4-1~图 4-2。

2) 实验结果

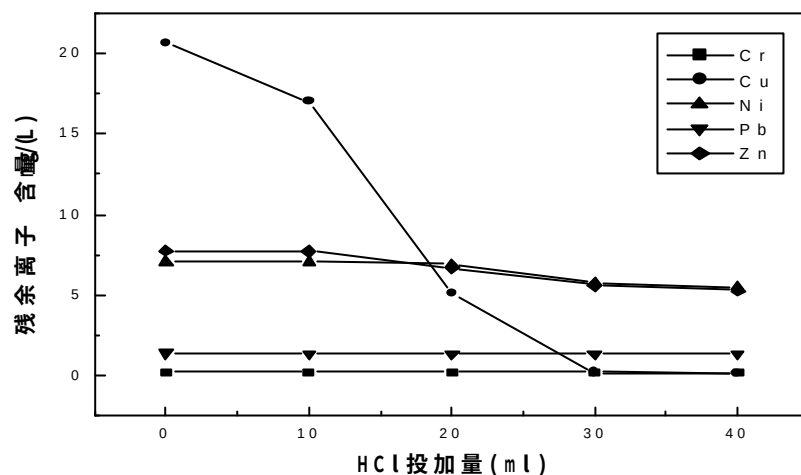


图 4-1 废水各离子浓度随 HCl 投加量的变化 (连续式)

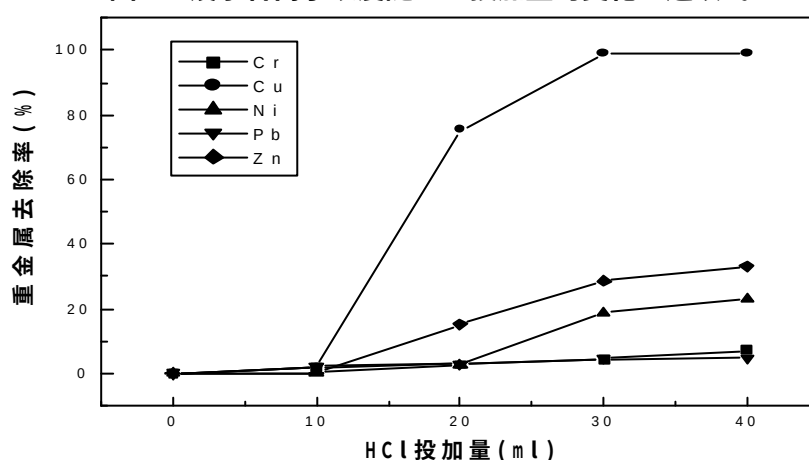


图 4-2 各金属离子去除率随 HCl 投加量的变化 (连续式)

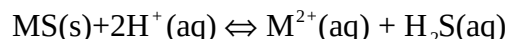
3) 结论分析

由图4-1~图4-2可以看出采用连续曝气处理时，当HCl的投加量小于10ml时， Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 残余离子含量分别为17mg/L、7mg/L、7mg/L、1.3mg/L、0.18 mg/L，去除率分别为14%、1%、1%、6%、6%，可见此时投加量不足，导致去除率稍低，也表明 H_2S 通过微孔曝气在废水中分散性很好，没有引起局部反应过量，当HCl投加量超过10ml后，对废水中的 Cu^{2+} 处理效果明显，含量明显下降，其他离子变化甚微。

当 HCl 投加量达 20ml 时， Cu^{2+} 的处理效果达到 75.28%，浓度为 5mg/L， Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 含量分别为 6.658mg/L、7.658 mg/L、1.23 mg/L、0.178 mg/L。我们可以看出其他金属离子含量开始略有降低， Pb^{2+} 含量变化稍快，但也只达到 4%左右，均不能达到排放标准。但是当 HCl 投加量为 30ml 时， Cu^{2+} 含量远远低于国家排放的一级标准，对 Cu^{2+} 去除效率达到 99.16%。

继续投加 HCl，当投加量达到 40ml 时，由于 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 本身含量较低，也达到国家排放标准，残留浓度分别为 0.17mg/L、0.8mg/L，唯 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 不能达

到国家排放标准, 去除率为 22.82%、33.06%。在此过程中, Ni、Zn 的金属硫化物在酸性环境中的多相离子平衡为:



$$K_{spa}^q = \frac{K_{spa}^q(MS)}{K_{a1}^q(H_2S)gK_{a2}^q(H_2S)} \quad (4-1)$$

根据公式(4-1)我们可以看出, 由于 $-pK_{sp}(NiS)=18.5$, $-pK_{sp}(ZnS)=24.7$, Ni、Zn的金属硫化物的溶度积比较大, 所以不容易生成沉淀, 很难达到很好的去除效果, 但从另外一个角度考虑, 这正是对贵重金属选择性回收可行性的有力支持。

(2) H_2S 间歇式曝气实验

1) 曝气频率

在常温下通过间歇式曝气处理该废水, 反应时间迅速, 0.7倍化学当量时大约只有10s, 故采用控制产气速率与曝气方式以考察最佳工艺, 通过一系列实验确定, 本实验 H_2S 通入量为0.7倍化学当量时最佳反应时间为40s, 控制产气速率, 且每隔3s曝气一次, 曝气时间为3s。随 H_2S 通入量的增加反应时间也相对增加, 依次为46s、51s、58s。在此过程中加大搅拌强度, 实验结果如下:

2) 实验结果

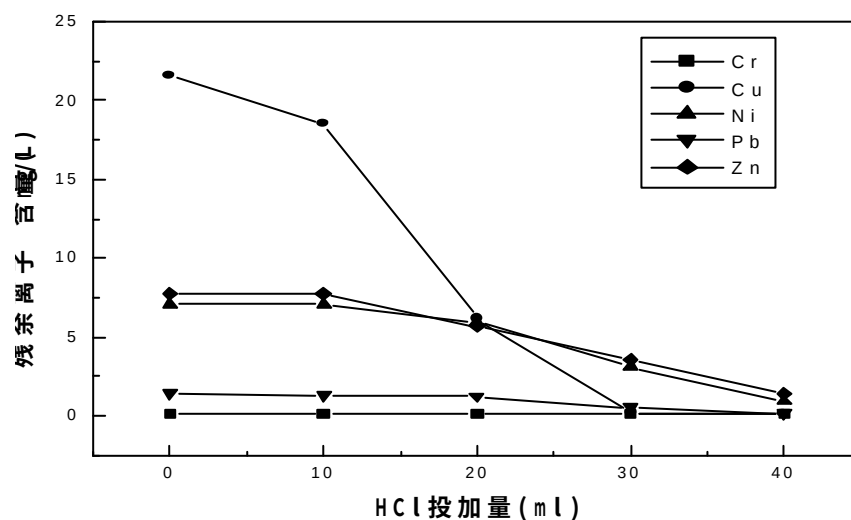


图 4-3 废水各离子浓度随 HCl 投加量的变化 (间歇式)

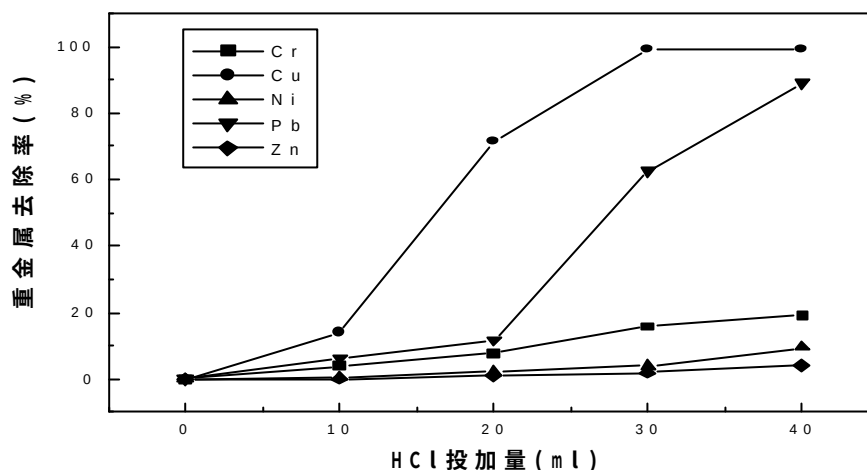


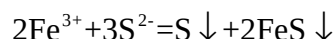
图 4-4 各金属离子去除率随 HCl 投加量的变化（间歇式）

3) 结论分析

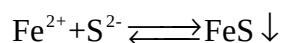
从图4-3~图4-4可以看出采用间歇曝气优于连续曝气处理效果，当HCl投加量达到20ml时 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 去除率达到11%、7.65%。当HCl投加量为30ml时， Pb^{2+} 去除率达到62.20%， Cr^{3+} 去除率达到15%，当HCl投加量为40ml时，效果更为明显， Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 去除率达到86.91%、81.81%。而且在沉淀过程中，金属离子的硫化物溶解度小，因此硫化物聚集速率很大，它的定向速率很小，它们的沉淀大多数是无定性或胶状沉淀，而且曝气使沉淀上浮，大量硫化物沉淀浮在废水表面，在搅拌过程使大量微小沉淀聚集成较大的胶状沉淀，大大减少了对反应器的结垢形成，且沉淀颗粒相对增大，加快固液分离的速度。所以在实际处理中应采取间歇式曝气处理废水，这样既能保证 H_2S 的完全反应，不造成局部过量、二次污染，又能节约成本，提高处理效率。

4.2.3 二段中和处理废水的效果

该铜矿废水TFe含量较高，达到250mg/L， Fe^{3+} 与 S^{2-} 在一起时，首先会被 S^{2-} 还原成为 Fe^{2+} ，并生成FeS沉淀和单质硫，其反应方程式如下^[69]：



FeS在含 S^{2-} 介质中的溶解度与pH值有关， Fe^{2+} 与 S^{2-} 生成沉淀FeS，其沉淀溶解反应平衡方程式为：



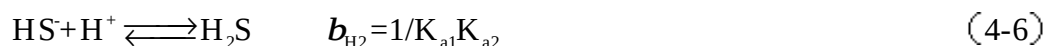
$$K_{sp} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.3 \times 10^{-18} \quad (4-2)$$

溶解的 Fe^{2+} 与 OH^- 发生羟基配合反应， S^{2-} 与 H^+ 发生质子化反应，它们的反应方程式由下面的式子表示：



$$b_{\text{OH}_n} = [\text{Fe}(\text{OH})_n^{-(n-2)}] / [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^n \quad (4-4)$$

(n=1、2、3、...m)



根据溶度积的概念:

$$K_{\text{SP}} = [\text{Fe}][\text{S}] = K_{\text{sp}} \cdot a_{(\text{Cu}, \text{OH})} \cdot a_{(\text{S}, \text{H})}$$

$$a_{(\text{Fe}^{2+}, \text{OH})} = 1 + b_{1\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-] + L \cdot L + b_{4\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]^4$$

$$a_{(\text{S}, \text{H})} = 1 + b_{1\text{H}} \cdot [\text{H}^+] + b_{2\text{H}} \cdot [\text{H}^+]^2$$

用 C_{S} 表示硫离子浓度; C_{Fe} 表示原溶液中二价铁离子浓度; C 表示加入硫化物后溶液中残留的二价铁离子浓度, 则有以下关系当 $C_{\text{S}} = C_{\text{Fe}}$ 时, 即硫化氢以化学计量比加入 Fe^{2+} 废水中, 铁残余浓度由下式计算:

$$C = K_{\text{sp}} \cdot a_{(\text{Fe}, \text{OH})} \cdot a_{(\text{S}, \text{H})}^{1/2} \quad (4-7)$$

当 $C_{\text{S}} > C_{\text{Fe}}$ 时, 即硫化钠加入过量, 铁残余浓度由下式计算:

$$C = K_{\text{sp}} \cdot a_{(\text{Fe}, \text{OH})} a_{(\text{S}, \text{H})} / (C_{\text{S}} - C_{\text{Cu}}) \quad (4-8)$$

当 $C_{\text{S}} < C_{\text{Fe}}$ 时, 即 Fe^{2+} 过量, 铁残余浓度由下式计算:

$$C = C_{\text{Fe}} - C_{\text{S}} \quad (4-9)$$

由式(4-6)、(4-7)、(4-8)可以计算出不同 H_2S 用量时原溶液中残留在溶液中的铁离子浓度 C 与 pH 值的关系, 我们可以得出在 pH 小于3时, Fe^{2+} 几乎不与 S^{2-} 反应, 只有 pH 大于4时, 才生成 FeS 沉淀, 当 pH 提高到7以上, 才能使 Fe^{2+} 完全沉淀。

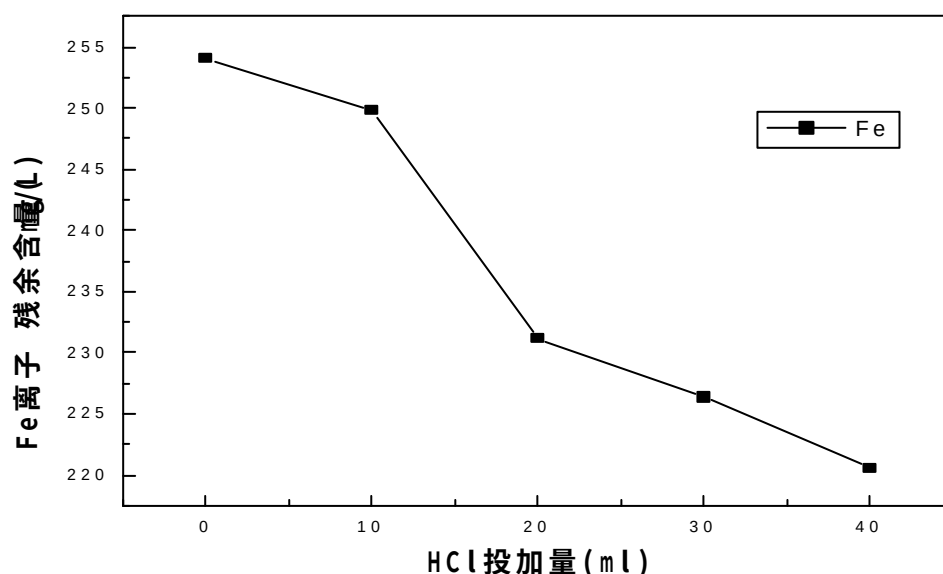


图 4-5 Fe 离子浓度随 HCl 投加量的变化 (连续式)

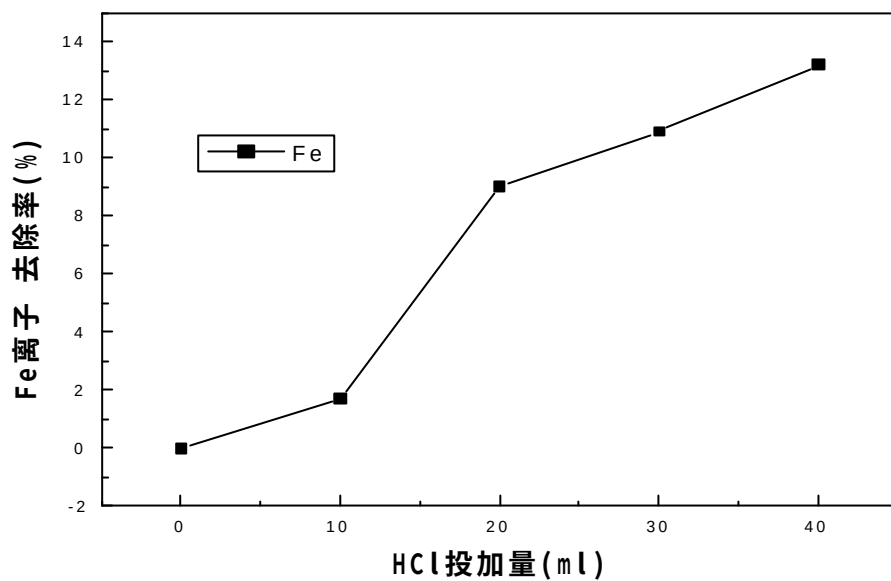


图 4-6 除 Fe 率随 HCl 投加量的变化（连续式）

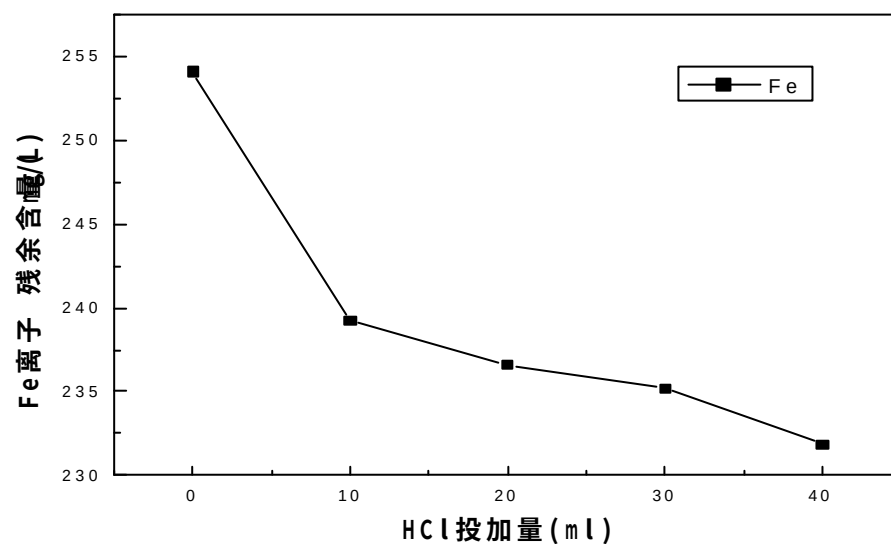


图 4-7 Fe 离子浓度随 HCl 投加量的变化（间歇式）

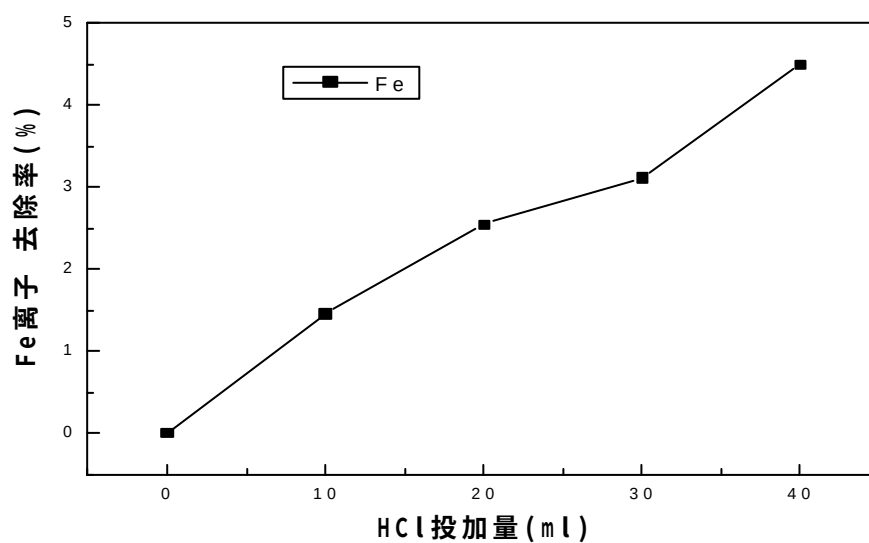


图 4-8 除 Fe 率随 HCl 投加量的变化（间歇式）

从图4-5~图4-8可以看出用上述两种处理方式处理, 尾液Fe离子含量变化甚小, 均只有10%左右的去除率, 达不到预期的效果。

考虑到铜矿废水是酸性的, 且处理后尾液pH偏底, 排放时必须对其进行中和处理, 使尾液pH达到6.5~7.5的排放标准。这样既可以进一步除去废水中的Fe离子及两性重金属离子, 使其达标排放, 又可以预防因废水处理过程中硫化氢过量而造成的二次污染问题。投加药品可选用NaOH或碱石灰, 考虑到成本问题一般投加碱石灰, 对上述处理液用碱石灰进行二段中和处理, 分别对其编号, 排放废液pH为6.5~7.0, 沉淀过滤, 铁的沉淀率达95%以上, 残余浓度低于10mg/L; Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 达标排放, Zn^{2+} 、 Cr^{3+} Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 残余浓度见表4-5~表4-6。

表 4-5 二次处理后废水中各种重金属含量 mg/L (连续式)

元素 序号	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
1 #	4.891	0.072	0.398	0.199	0.422	0.0684
2 #	5.759	0.035	0.427	0.222	0.352	0.0716
3 #	4.392	0.049	0.382	0.192	0.363	0.0632
4 #	3.408	0.024	0.424	0.157	0.558	0.0659

表 4-6 二次处理后废水中各种重金属含量 mg/L (间歇式)

元素 序号	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
1 #	5.86	0.084	0.484	0.0968	0.543	0.0468
2 #	4.52	0.042	0.321	0.172	0.368	0.0521
3 #	5.42	0.029	0.584	0.154	0.443	0.0641
4 #	3.94	0.032	0.321	0.141	0.327	0.0296

4.2.4 沉淀废渣的回收

德兴铜矿排放的废水中含有大量的各类金属离子, 可以回收利用。上述方法一段处理后的废水, 进行静置沉降时间约为10分钟(未加絮凝剂), 过滤后对滤渣进行回收。将滤纸放入电阻炉中高温加热, 将得到的废渣进行称量, 由表4-7~4-8可见对于铜的回收还是相当可观的, 通过计算, 得出回收率R ($R = \frac{M_{\text{回收初始}}}{M_{\text{Cu}}}$) 最高可达到85%以上, 通过强酸对回收沉淀的返溶, 检测出回收沉淀含铜率较高, 为45%左右, 具有综合回收价值。

表 4-7 连续式曝气 Cu 回收量

序号	HCl 投加量(ml)	回收 Cu 的质量(mg)	回收率(%)
1 #	10	0.818	10.19
2 #	20	5.01	62.62
3 #	30	6.66	83.19
4 #	40	6.84	85.46

表 4-8 间歇式曝气 Cu 回收量

序号	HCl 投加量(ml)	回收 Cu 的质量(mg)	回收率(%)
1 #	10	0.843	10.53
2 #	20	5.121	63.84
3 #	30	6.61	82.29
4 #	40	6.775	84.54

4.3 本章小结

(1)对德兴铜矿废水水质特性进行分析研究,掌握了矿山的一些废水情况。该矿的酸性废水水量大, Cu^{2+} 含量波动较大, 含 Fe^{3+} 高。针对废水的这种特性, 我们采用分段处理的方案, 对高浓度废水实行金属回收利用, 实现废水资源化。

(2)对矿山酸性废水的溶液化学性质进行了理论分析, 另外石灰作沉淀剂时, 当 pH 较低时, 溶液中的 Cu^{2+} 和 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 的 pC 值较小即浓度较高, 这时溶液中的铜主要以这两种形式存在, 在 pH7~11 内, Cu^{2+} 主要以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形式沉淀下来, 随 pH 升高, 已沉淀的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 又会溶出以 $\text{Cu}(\text{OH})^3$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 的形式存在于水溶液中。 H_2S 作沉淀剂时, 可实现分步沉淀, 即优先沉淀出 Cu^{2+} , 实现 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 的分离和 Cu^{2+} 回收。

(3)研究了 H_2S 曝气工艺处理矿山酸性废水, 实验结果表明采用 H_2S 间歇式曝气法处理废水, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 去除率分别为 99.34%、81.81%、86.91%, 效果良好。

(4)采用 H_2S 曝气法——石灰沉淀工艺能够有效的去除溶液中的重金属离子, Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率均达到 95% 以上。该工艺具有沉淀剂用量少, 沉淀速度快, 成本低等优点。沉淀剂使用 H_2S 时还可以实现 Cu^{2+} 选择性沉淀和回收, 其沉淀渣含铜率高, 达到 45% 左右, 且含水率低, 具有经济价值。

第 5 章 SRB 法处理酸性重金属废水的初步研究

硫酸盐还原菌 (Sulfate-reducing bacterium, SRB), 自发现以来, 先后分离到 11 个属, 近 40 个种^[82]。然而迄今为止, 对硫酸盐还原菌的分类鉴定还是很不完整。因为大部分硫酸盐还原菌除了具有将硫酸盐还原成硫化氢这一共同生理特性外, 在形态结构、生理特性等方面都不尽相同。因此对硫酸盐还原菌的分离纯化和鉴定将有助于建立一套完整的硫酸盐还原菌分类鉴定体系。

另一方面, 随着电镀、化工、冶金、制革、染料等工业的快速发展, 尤其是冶金采矿行业将大量重金属离子如: 铜、铬、镉、锰、锌、铁、铅等排放到环境中, 造成了严重的环境污染。近年来, 国内外越来越多的研究机构开展了利用微生物净化回收废水中的重金属的研究。硫酸盐还原菌由于其自身特有的将硫酸盐异化还原形成硫化氢的特性, 被越来越多的应用到工业废水的处理中。筛选出高效去除重金属的硫酸盐还原菌是利用生物技术处理工业废水的基础。本章所述及的内容包括从生化公司厌氧池污泥中分离纯化 SRB 并通过菌落、细胞的形态观察初步鉴定 SRB, 这是本章研究的基础部分, 将为接下来的菌株筛选、重金属去除机理研究以及条件优化奠定基础。

5.1 材料和方法

5.1.1 材料

(1) 样品来源

本实验用于分离菌种的土样, 取自江西新瑞丰生化有限公司厌氧池污泥。

(2) 培养基

本实验所用到的富集和固体培养基参照国家农业部成都沼气所的配方。

富集培养基: $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 0.5g、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.1g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 2.0g、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5g、 NH_4Cl 1.0g、 $NaCl$ 1.0g、酵母浸汁 1.0g、乳酸钠 5.0g、蒸馏水稀释至 1000mL, 用 20% $NaOH$ 调节 pH 至 7.0~7.5 左右。经 121℃、0.1 MPa 高温高压蒸汽灭菌 20 min, 冷却后备用。

分离固体培养基: 在富集培养基基础上加 20g 琼脂即可。

(3) 试剂

所用试剂均为国产分析纯。

5.1.2 方法

(1)SRB 的富集培养^[83]

以 1g:10ml 的比例用无菌水稀释土样，再以体积比 1:10 的比例将土样悬液，接入富集培养基中，35℃ 厌氧培养 7d。当培养基完全变黑，表面有气泡，同时瓶口有臭鸡蛋气味产生时，说明 SRB 已大量繁殖，可以进行下一步的分离纯化。

(2)SRB 的分离纯化

1)Hungate^[84]滚管

制备一定体积的含 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的固体培养基，每支厌氧试管分装 4.5ml，用高纯氮气赶氧。121℃ 灭菌 20min。

滚管前，先将厌氧试管中的培养基在沸水浴中溶化，再转移至 50℃ 恒温水浴中 15-20min。用 2.5ml 的无菌注射器吸取 0.5ml 菌液，注射入第 1 支试管内，快速混匀后，再从第 1 支试管吸取 0.5ml 菌液注射入第 2 支试管，同时将第 1 支试管水平放置在冰浴中均匀滚动 30s。重复以上操作，每瓶富集菌液分别稀释 10^{-1} ， 10^{-2} ， 10^{-3} ， 10^{-4} 个梯度。

2)培养条件

35℃ 厌氧培养，直至试管管壁变黑，形成黑色菌落。

3)单菌落的挑取

制备一定体积的含 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的液体培养基，每支厌氧试管分装 4.5ml，用高纯氮气赶氧。121℃ 灭菌 20min。

仔细观察试管管壁上形成的菌落，挑选分布稀疏，靠近管口的菌落作为挑取的目的菌落。缓慢打开管帽和橡胶塞，同时向试管内通入高纯氮气。用无菌毛细管挑取菌落。将挑到的菌落快速接入液体培养基中培养。

4)二次滚管

重复 1-3 的步骤，直至获得纯化的 SRB 菌株。

(3)SRB 的鉴定

1)SRB 的细胞形态观察

在光学显微镜下观察活体细菌的运动特征、细胞形态，并利用测微尺测细胞大小。

2)SRB 的革兰氏染色、芽孢染色、鞭毛染色、分离菌对 O_2 的耐受性^[85]鉴定参照《微生物学实验》。

(5)分离菌对不同硫源的利用情况^[86, 87]

分别以 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 S 元素作为硫源培养分离菌，观察分

菌的生长状况，除硫源不同外，培养基其他成分相同，pH7.5，35℃ 培养。同时用 PbAc 试纸检测 H₂S 的产生。

(6)SRB 单菌株对自配重金属废水与德兴铜矿废水的处理

首先，把细菌装入医用的血液透析袋中，将透析袋放入废水中，密封后，放入培养箱中，按菌液比1:2对自配重金属废水及铜矿废水（原浓度及稀释5倍）处理，利用SRB把SO₄²⁻还原为S²⁻后与废水中的金属离子生成沉淀的原理去除水中各种离子。然后，取一定量处理液，过滤，取上层清液，用电感耦合等离子体光谱分析仪（ICP）测定水溶液中各离子浓度，计算细菌的对各种离子的去除效率。并对各种金属进行回收。

5.1.3 分析方法

检测标准见表 3-1，仪器工作参数同表 3-2。

(1)分析线的选择分析线的选择与测定下限

分析线的选择：根据ICP-OES半定量分析结果，从中挑选那些灵敏度高、干扰少、背景等效浓度(BEC)低的发射谱线作为分析线，选择谱线及最低检出限见表4-3。

表5-1分析元素的检出限和检出下限

项目	分析线(nm)	标准曲线相关系数	检出限(μg / L)
Cr ³⁺	267.716	0. 999975	2. 19
Cu ²⁺	327.395	0. 999993	1. 785
Ni ²⁺	231.604	0. 999013	2. 20
Fe ²⁺	238.204	0. 999013	1. 16
Pb ²⁺	220.353	0. 999013	2. 57
Zn ²⁺	213.857	0. 99987	2. 45

(2)混合标准溶液的配制

该铜矿废水中含有七重金属离子，但是根据表 4-3 可以知道，只有六种重金属离子没有达到国家排放标准，所以在实际检测的时候只需要考虑此六种重金属离子，所以在配置该标准溶液的时候，只需要配置含有此六种离子的混合标准溶液。实验结果见表 5-2。

表 5-2 混合标准溶液浓度表 单位 (mg/L)

浓度编号 离子种类	1	2	3	4
Cr ³⁺	0.4	0.6	0.8	1.0
Cu ²⁺	0.6	0.8	1.2	1.4
Ni ²⁺	0.4	0.6	0.8	1.0
Pb ²⁺	0.4	0.6	0.8	1.0
Fe ²⁺	5	10	20	40
Zn ²⁺	0.4	0.6	0.8	1.0

5.1.4 实验仪器

VISTA-MPXICP-OES 型全谱直读等离子体发射光谱仪、PYX—DHS型隔水式电热恒温培养箱、无菌工作台、医用44mm血液透析袋(国药集团化学试剂有限公司)、医用盐水瓶、注射器、BS101S电子分析天平、pHS-3C精密pH计、高纯氮气。

5.2 实验结果及分析

5.2.1 分离菌的菌落形态特征

共分离纯化得4株SRB，依次编号为SRB1、SRB2、SRB3、SRB4，4株硫酸盐还原菌的菌落形态特征如表5-3。

表5-3株SRB的菌落形态特征比较

分离菌	菌落颜色	大小	形状	表面
SRB1	黑色	直径约 1.0mm	圆形，边缘整齐	突起，无光泽
SRB2	黑色	直径约 0.2mm	圆形，边缘不整齐	平展，无光泽
SRB3	黑色	直径约 0.2mm	圆形，边缘整齐	无光泽
SRB4	黑色	直径约 0.5mm	不呈圆形，边缘不整齐	略微突起，无光泽

5.2.2 分离菌的细胞形态鉴定

4株SRB的细胞形态特征如表5-4，4株SRB的共同点是细胞形状主要为杆状或弧状，革兰氏染色阴性，不产芽孢，单极生鞭毛，运动特征以翻滚式运动和旋转式运动为主。不同点主要反应在细胞大小有差异。

表 5-4 株 SRB 的细胞形态特征比较

分离菌	大小	形状	运动特征	革兰氏染色	芽孢染色	鞭毛染色
SRB1	0.5-0.6*2.6-3.1um	弧状或长杆状	旋转式直线前进 翻滚运	-	-	+
SRB2	0.5-0.6*4.0-4.2um	长杆状	动，一端不停颤动	-	-	+
SRB3	0.5-0.6*2.1-2.6um	长杆状	翻滚式运动	-	-	+
SRB4	0.5*1.9-2.1um	杆状	翻滚式运动	-	-	+

5.2.3 分离菌对 O₂ 的耐受性

在《伯杰氏细菌分类手册》^[88]中，SRB被定义为：严格厌氧，革兰氏阴性的细菌。但通过上述的实验，4株SRB在试管底部（严格厌氧处）以及固体培养基的上部都可以生长，说明4株SRB并不是严格厌氧的，而属于兼性厌氧菌。在本实验中，没有对4株SRB所能耐受的O₂浓度做定量测试。

5.2.4 分离菌对不同硫源的利用

如表 5-5 所示，4 株 SRB 可以利用硫酸盐和硫代硫酸盐作为电子受体，异化还原生成 H₂S，但不能利用亚硫酸盐和单质硫。

表 5-5 株 SRB 对含硫化合物的利用情况

分离菌	Na ₂ SO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₃	S
SRB1	+	+	-	-
SRB2	+	+	-	-
SRB3	+	+	-	-
SRB4	+	+	-	-

5.2.5 对 4 株分离菌属的鉴定

在《伯杰氏细菌分类手册》^[88]中，专门设立了“异养硫酸盐、硫还原细菌”

类。根据利用硫的状态的不同将这类细菌分为 A, B 两个部分。A 部分是利用非元素硫的, B 部分是利用元素硫的。1984 年出版的《伯杰氏细菌分类手册》将“异养硫酸盐、硫还原菌”分为 9 个属, 其中 *Desulfuromonas* 一属为硫还原细菌, 它只能将 S 还原成 H_2S , 与所分离到的 7 株菌株明显不同。据此, 4 株分离菌应当归属 A 部分。根据表 1.4, 4 株硫酸盐还原菌都为芽孢阴性, 单极生鞭毛, 尽管在细胞形状上略有差别, 但是都属于杆状或弧状。与脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 的形态特征最为相似。据此, 可以判定 4 株 SRB 都属于 *Desulfovibrio* sp.。对于 4 株 SRB 的种的鉴定仍有待进一步研究。

5.2.6 SRB 处理酸性重金属废水实验结果

(1) 模拟废水处理效果

该废水的配置同第三章。

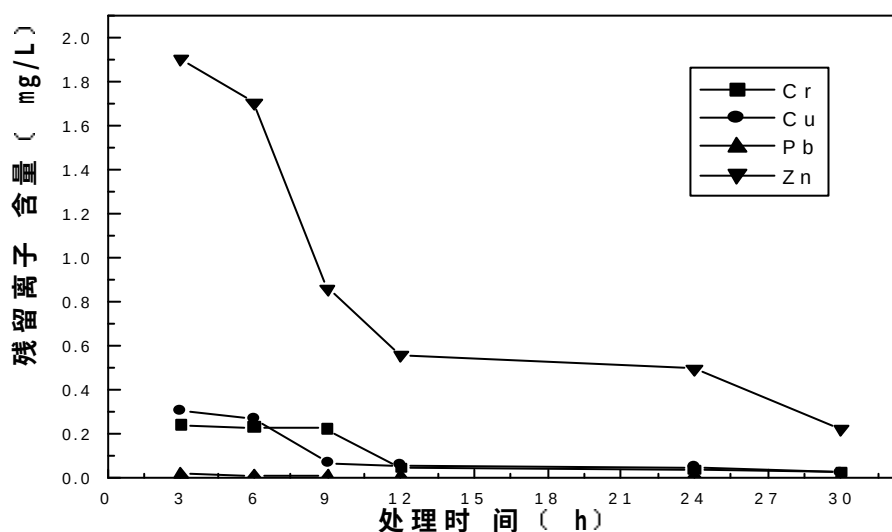


图 5-1 处理时间与各金属离子浓度关系

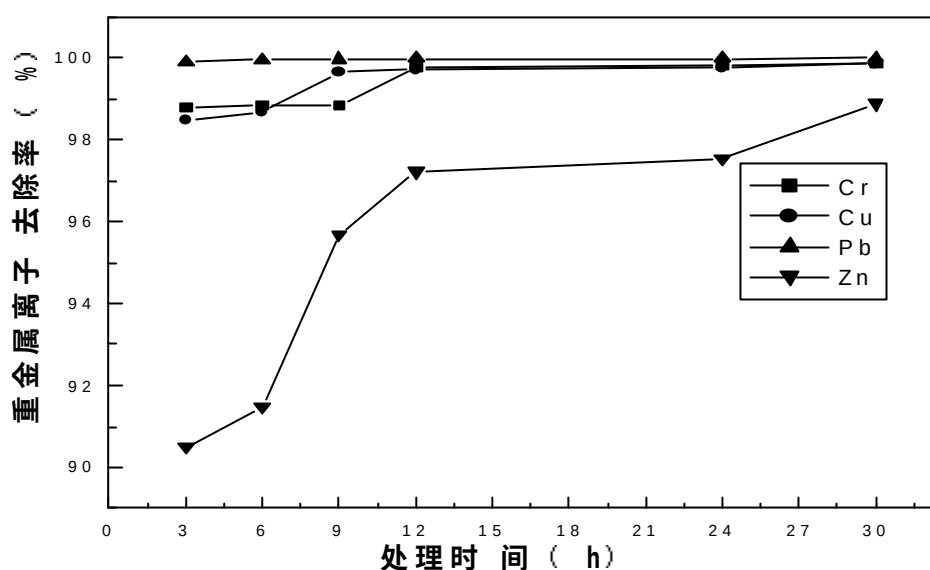


图 5-2 处理时间与各金属离子去除率关系

根据图 5-1~5-2 可以看出，在处理 3h 时， Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 含量分别为 0.306mg/L、0.243mg/L、0.02mg/L、1.9mg/L， Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率分别达到 98.47%、98.78%、99.9%、90.5%，尤其是 Pb^{2+} 去除率达到 99.9%。在最初的 3 小时内处理效果如此明显，主要是因为该模拟重金属废水 pH 为 3.8，跟一般酸性废水相比而言 pH 较高，且成分单一，不含其他杂质或微生物，对 SRB 的生长没有竞争作用，其中只有 Cu^{2+} 对 SRB 的生长有些抑制。

当处理 6h 时，各金属离子浓度变化趋于缓慢， Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 含量分别为 0.268mg/L、0.233mg/L、0.01mg/L、1.79mg/L。是由于 SRB 在这段时间内营养物质缺少，生长速度减缓。

当处理时间达到 9h 后，由于各种重金属离子经过反应，残余含量非常小，pH 有所升高，对 SRB 的抑制作用进一步减小，由于 SRB 的生长，其代谢产物 S^{2-} 浓度大幅提高，各金属离子，反应速率也随之有大幅度提高， Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 残余含量分别为 0.007mg/L、0.224mg/L、0.007mg/L、0.86mg/L。当处理时间为 12h~30h 后，由于重金属抑制作用基本消除，且废水 pH 逐渐升高，SRB 生长环境逐渐稳定且适宜，尤其是 Cu^{2+} 的抑制作用基本消除，各种金属反应速率基本不变， Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 去除率分别达到 99.86%、99.85%、99.97%、98.87%，离子含量分别为：0.029mg/L、0.031mg/L、0.005mg/L、0.225mg/L，均达标排放。

(2) 德兴铜矿废水处理效果

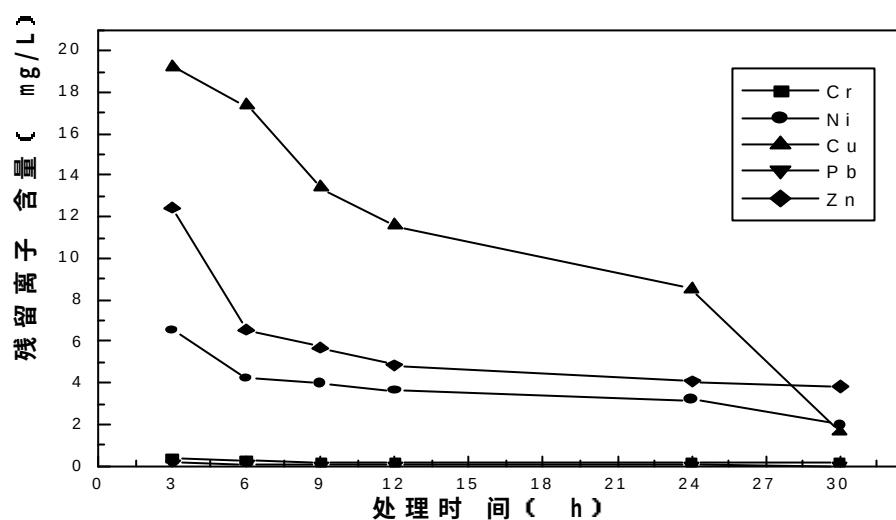


图 5-3 处理时间与各金属离子浓度关系

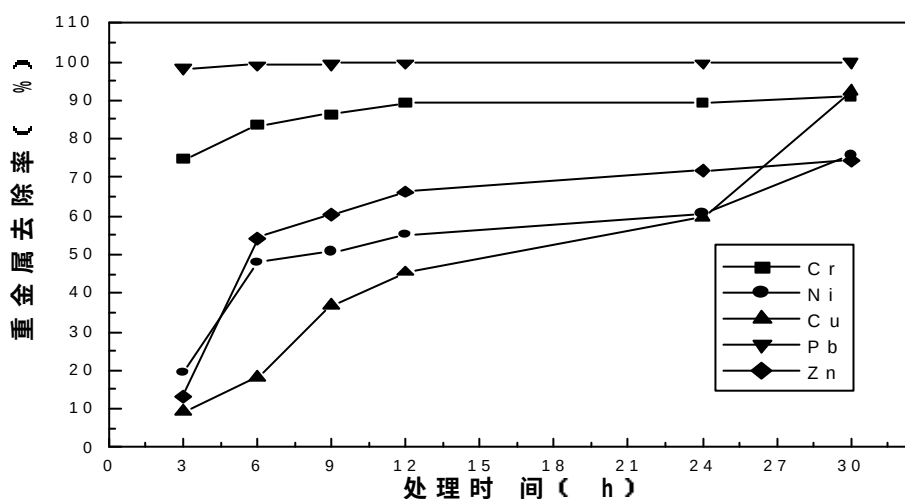


图 5-4 处理时间与各金属离子去除率关系

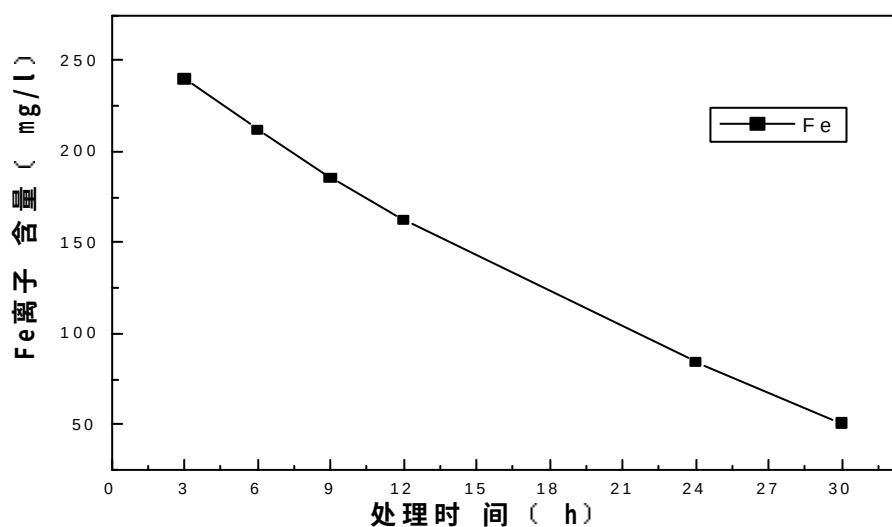
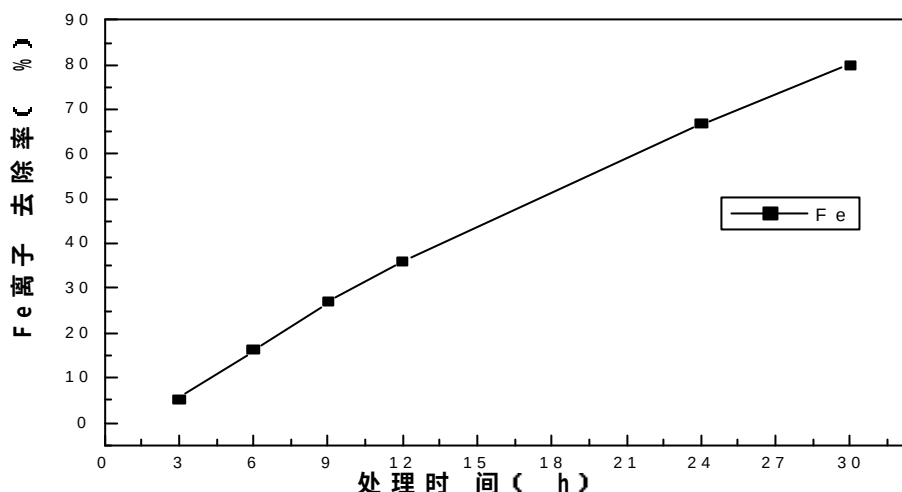


图 5-5 处理时间与 Fe^{2+} 浓度关系

图 5-6 处理时间与 Fe^{2+} 去除率关系

根据图 5-3~图 5-6 可以看出，处理 3h 后， Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 去除率较高，分别达到 98.34%、74.62%，其他离子去除率在 10% 左右，主要是因为 SRB 生长 pH 的适宜范围为 6.5~7.5，在此范围内，SRB 菌量随 pH 变化不大，当 pH 等于 3.0 时，仍有极少量 SRB 存活，而该酸性矿山废水 pH 只有 2.3，导致 SRB 最初大量死亡。

pH 是影响 SRB 活性及发挥最佳代谢功能的重要生态因子之一，主要表现在 pH 引起细胞膜电荷的变化，从而影响 SRB 对底物的吸收；pH 影响 SRB 代谢过程中各种酶的活性与稳定性，影响硫酸盐还原酶系的构象、性质及生物学活性，改变生态环境中底物的可给性以及毒物的毒性；透过细胞膜的有机酸在 SRB 细胞内重新电离，改变胞内的 pH，影响许多生化反应的进行及 ATP 的合成。各 SRB 种群有其生长与代谢的最适 pH，超出这个 pH 范围往往导致细胞生理活性的丧失。另外，同一 SRB 种群由于生境中的 pH 不同，其生长繁殖速率及代谢途径可能发生改变。可以说，pH 不仅对 SRB 个体影响很大，而且对由彼此互相联系、互相影响、有序协调的 SRB 种群影响也更加复杂与显著。

而且金属离子尤其是重金属离子对微生物的生长代谢有抑制作用，Oliver 等发现，金属对 SRB 的抑制顺序为 Cu 大于 Cd 大于 Ni 大于 Zn 大于 Cr 大于 Pb。而 Cu^{2+} 含量较高，超过 20mg/L，在很大程度上进一步抑制了 SRB 的生长，当微量金属离子达到微生物细胞膜时，因后者带有负电荷，依靠库仑力，使二者牢固吸附，使蛋白质凝固，破坏细胞合成酶的活性，造成细胞丧失分裂增殖能力而死亡；微量的铜在光的作用下激活空气或水中的氧和水，产生羟基自由基 (OH) 和活性氧，它们具有很强的氧化还原作用，破坏微生物细胞的增殖能力，抑制或杀灭细菌。

但由于废水中 Fe^{2+} 浓度很大， Fe^{2+} 可以促进 SRB 的生长，使游离型细菌数

量增大, 而适宜 SRB 生长的 Fe^{2+} 浓度为 $20\sim 400\text{mg/L}$ 。故 SRB 没有全部死亡, 部分细菌存活, 有少量 SO_4^{2-} 转化为 S^{2-} , 在此过程中 Fe 作为营养物质, 所以 Fe^{2+} 含量有所下降。由于 Cu^{2+} 对 SRB 有抑制作用, 无法大量沉淀, 而各种重金属的离子溶度积不同, 它们生成硫化物所需的 S^{2-} 浓度不同, 故在 S^{2-} 浓度很低的情况下, 由于 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 的抑制作用较小, 且溶度积较小, 故只有部分 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 沉淀。

当处理 6h 后, 各种重金属离子经过反应, 含量有所下降, pH 有所升高, 对 SRB 的抑制作用减小, 除 Cu^{2+} 反应速率没有变化外, 其余各金属离子, 反应速率均有大幅度提高, Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 去除率分别为 18.11%、16.16%、54.24%、48.02%、99.12%、83.44%。而后的几个小时中, 由于废水 pH 逐渐升高, SRB 生长环境逐渐稳定且适宜, 且重金属抑制作用基本消除, 尤其是 Cu^{2+} 的抑制作用基本消除, 直接导致 Cu^{2+} 的去除速率升高, 当处理 9h 后, 其去除率上升到 36.75%, 反应速率增加一倍。其余各离子反应速率有所下降。当处理 12h 后, 由于 S^{2-} 浓度升高, 致使 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 反应速率有所升高, 去除率分别达到 92.31%、75.68%, 当处理 30h 后, 除 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 其他离子均达标排放。

(3) 稀释 5 倍的德兴铜矿废水处理效果

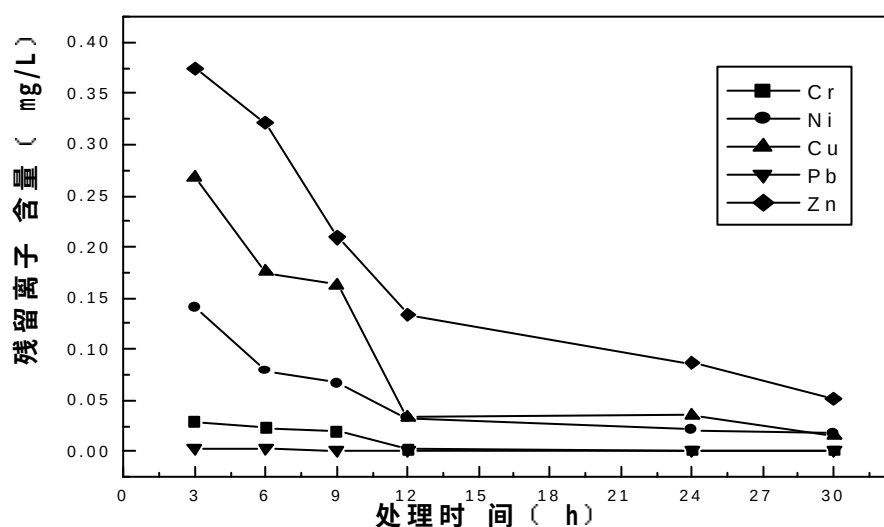


图 5-7 处理时间与各金属离子浓度关系 (稀释 5 倍)

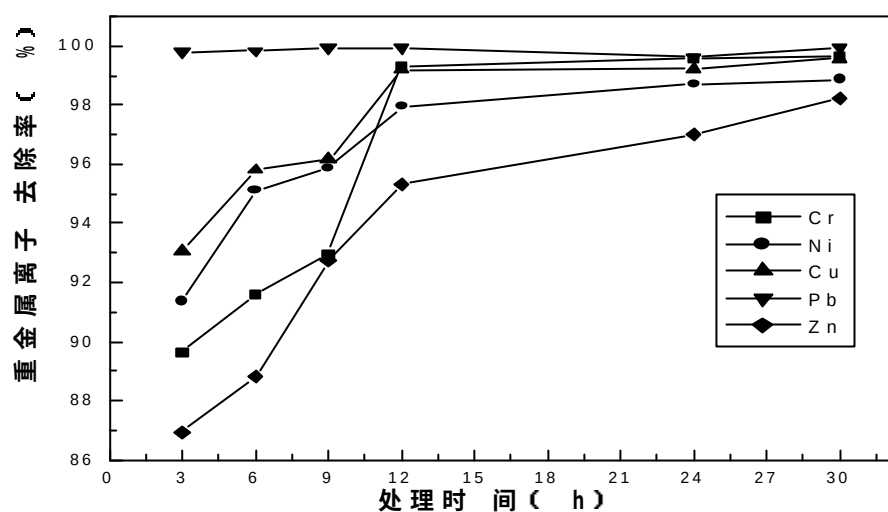


图 5-8 处理时间与各金属离子去除率关系 (稀释 5 倍)

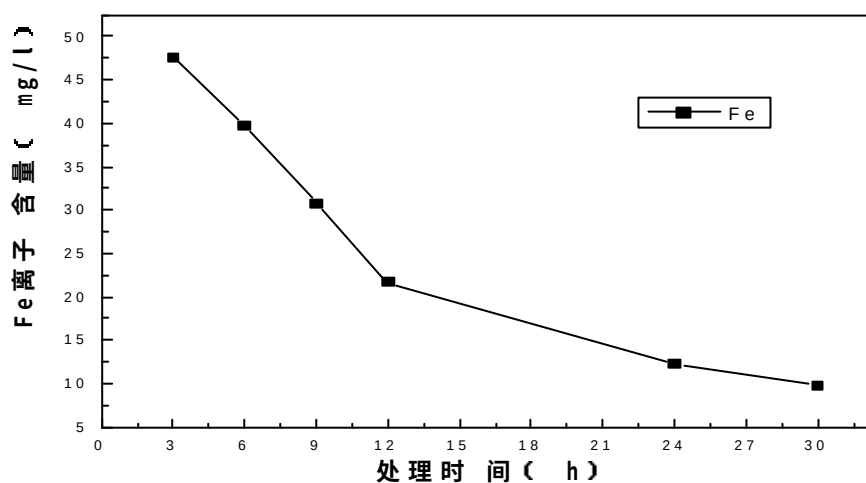


图 5-9 处理时间与 Fe^{2+} 浓度关系 (稀释 5 倍)

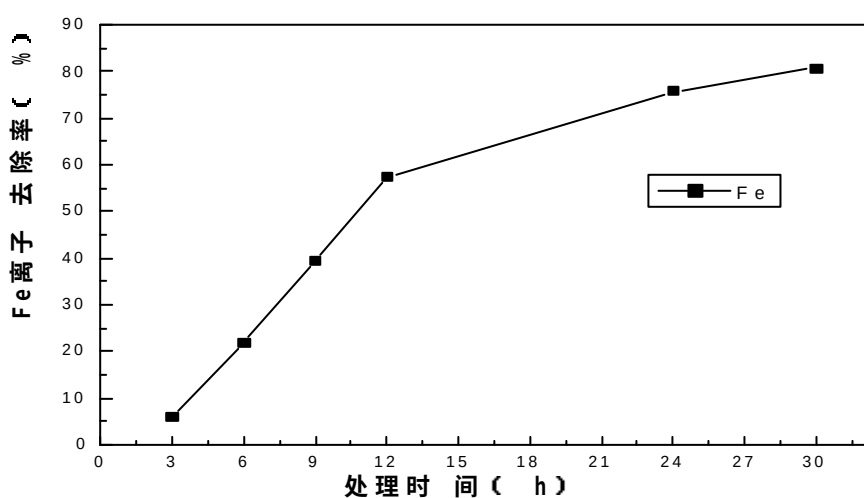


图 5-10 处理时间与 Fe^{2+} 去除率关系 (稀释 5 倍)

从图 5-7~图 5-10 可以看出, 稀释后的废水处理效果比未稀释处理好, 这是

因为各种重金属混合液对 SRB 抑制上限为 10 mg/L, 而稀释后各金属离子总的平均浓度为 10.26mg/L, 刚刚达到抑制条件的临界值, 其对 SRB 的抑制作用非常小, 只有 Cu^{2+} 对其有一点抑制作用, 主要表现在:

- (1) Cu^{2+} 进入细菌细胞并使其蛋白质凝固或变性;
- (2) Cu^{2+} 与细菌细胞的巯基(-HS)反应, 从而破坏其酶的作用;
- (3) Cu^{2+} 与细菌细胞膜中的离子起置换作用。

而且稀释后废水 pH 有所增加, 达到 2.6, 所以在最初的 3h 中, 各重金属的去除率就达到 85% 左右, 少数金属去除率达到 90% 以上, 如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率分别为 93.07%、91.35%、99.8%。在此之后, 由于本身系统就处于一个平衡状态, SRB 活力相对稳定, 各金属去除速率均变化不大。当处理 30h 后, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 的去除率分别为: 99.58%、80.77%、98.22%、98.89%、99.96%、99.68%。残留离子含量非常小, 均达标排放, 处理效果良好。

5.3 本章小结

本课题主要对硫酸盐还原菌的生物处理法处理矿山酸性废水与自配重金属污水进行了研究, 主要研究结论如下:

(1) 筛选得到的几株对重金属离子具一定耐受性且吸附效果较好的菌株, 经鉴定此菌株为脱硫弧菌属, 其最适生长条件为温度 35、pH 7.5, 生物量大。对重金属离子的吸附速率快。吸附体系的 pH 值、温度等因素对菌丝体的吸附效果均有很大的影响。目前对细菌处理矿山酸性废水的研究较多但真正应用于工业化的实例还很鲜见, 主要原因是细菌的吸附工作条件严格, 重金属污水的 pH、重金属离子浓度、吸附环境温度等因素都会影响细菌的代谢, 对重金属离子的去除率且影响较大, 对其工业化应用还有许多有待解决的问题。

(2) 分离出 4 株脱硫弧菌属的对重金属离子耐受性高、处理效果好的中温 SRB 单菌株, 尤其适用于一些较温暖的亚热带气候区域, 为基因工程改造菌株提供了备用材料, 具有较大的研究价值。对酸性矿山废水处理效果良好, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 的去除率分别为: 99.58%、80.77%、98.22%、98.89%、99.96%、99.68%。

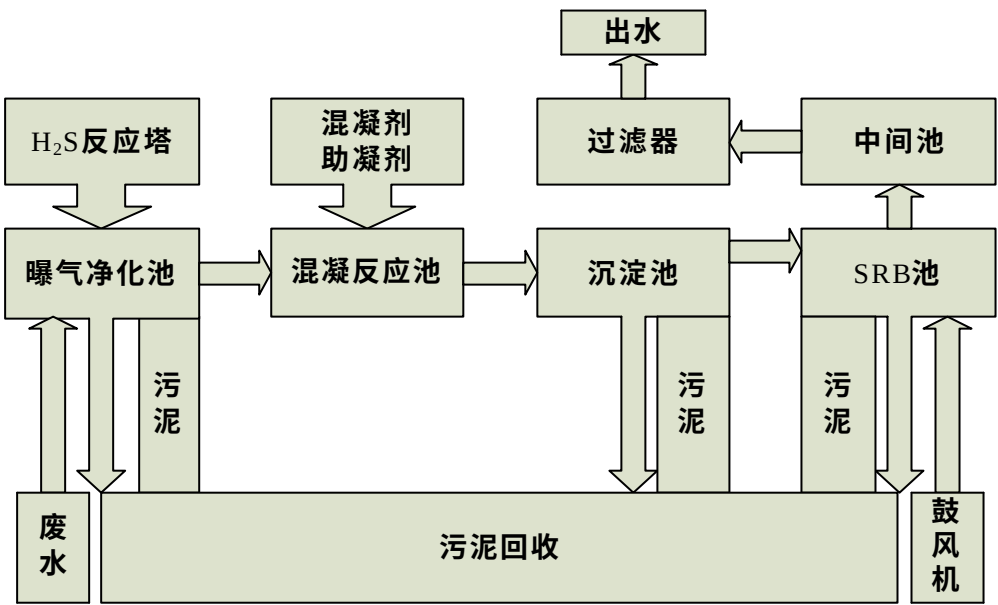
(3) 研究了酵母浸汁与乳酸钠作为碳源对硫酸盐还原菌产 H_2S 气体的影响, 试验发现, 酵母浸汁与乳酸钠共同添加至培养基对产 H_2S 有较好的作用, 其中乳酸钠对产 H_2S 的启动速度有着积极影响, 而酵母浸汁对提高产气量有较好的作用。利用其他有机物作为硫酸盐还原菌的碳源时, 体系中均有 H_2S 气体产生, 可见供硫酸盐还原菌产 H_2S 的碳源是很广泛的, 这为利用便宜的农业废料进行硫酸盐还原菌发酵产 H_2S 及 S^{2-} , 用于处理矿山酸性废水做了有益的探索。

(4) 利用硫酸盐还原菌的代谢产物沉淀重金属离子以处理铜矿酸性废水, 跟

中和沉淀法和硫化物沉淀法法相比较可看出，硫酸盐还原法产生的沉淀沉降速度快、沉降效果好，且硫酸盐还原法所用的发酵原料来源广泛，硫酸盐还原菌易于培养，还可利用其他有机污水中的有机物进行发酵，达到以废治废，可以大大节省成本，是一种应用潜力很大的处理重金属污水的方法。本实验已经证明其对处理重金属污水中的镉、锌、铜、镍、铅有良好的效果，具有工业化应用的前景。

(5)结合以上实验及硫化氢曝气法处理效果，初步设想出德心铜矿废水处理工艺流程，如下图所示：

1) 硫化氢曝气法——SRB 法工艺流程



2) 硫化氢曝气 图 5-11 改进性硫化沉淀-SRB 法工艺流程图

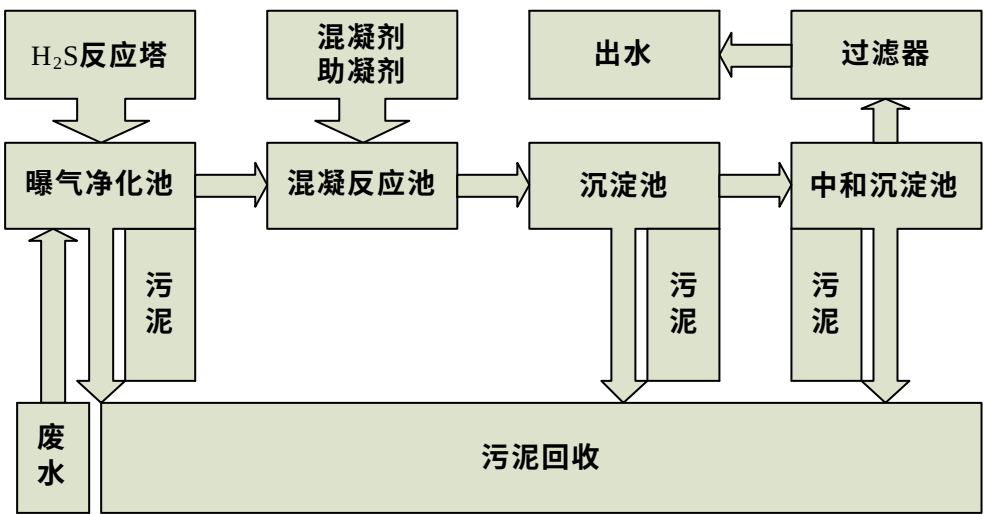


图 5-12 改进性硫化沉淀中和法工艺流程图

第6章 结论与展望

6.1 主要结论

本文采用改进性硫化中和沉淀法分别对模拟重金属废水、德兴铜矿废水进行了处理,通过改变硫化氢的通入量,曝气方式以及SRB处理时间,来研究该法的成效与最佳工艺流程,经过大量的实验可以得出以下结论:

(1)相比硫化钠沉淀法而言,硫化氢曝气法处理效果最好,采用间歇式 H_2S 曝气法是处理矿山酸性废水的最佳方法。只需通入相当于0.7倍化学当量的 H_2S ,就能达到最佳的选择沉铜效果,通入相当于1.0倍化学当量的 H_2S , Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 去除率分别为99.34%、81.81%、86.91%,效果良好。再结合二段中和处理,就能使其Fe离子达标排放。

(2)采用 H_2S 曝气法——石灰沉淀工艺具有沉淀剂用量少,沉淀速度快,成本低等优点。沉淀剂使用 H_2S 时还可以实现 Cu^{2+} 选择性沉淀和回收,其沉淀渣含铜率高,达到45%左右,且含水率低,具有经济价值。

(3)pH控制范围。pH控制应以使处理后的水中重金属离子浓度恰好达到国家废水综合排放标准,过高会增加石灰消耗,太低处理后水质又达不到国家排放标准。对于铜矿酸性废水而言,适宜的pH控制范围为6.5~7.5。

(4)絮凝剂的投加及搅拌。在该实验中,在 H_2S 曝气过程中,由于 H_2S 的气浮作用,使沉淀颗粒增大,悬浮在处理液表面,故未加絮凝剂进行沉淀,如要添加絮凝剂,则絮凝剂的投加要适量,使生成的矾花颗粒大小适中。矾花颗粒太小,沉降速度慢,影响设施处理能力的提高,而且可能造成处理后水质混浊影响沉淀效果。

(5)分离出脱硫弧菌属的SRB单菌株,对酸性矿山废水处理效果良好, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 的去除率分别为:99.58%、80.77%、98.22%、98.89%、99.96%、99.68%。

(6)SRB法和硫化沉淀法相比较可看出,SRB法产生的沉淀沉降速度快、沉降效果明显,且SRB法所用的发酵原料来源广泛,硫酸盐还原菌易于培养,还可利用其他有机污水中的有机物进行发酵,达到以废治废,可以大大节省成本,是一种应用潜力很大的处理重金属污水的方法。SRB在处理过程中使的废水pH升高,有利于重金属离子形成氢氧化物沉淀而被除去,且SRB在代谢过程中分解有机物产生 CO_2 ,也可将部分重金属离子通过形成不溶性碳酸盐的形式去除。本研究已经证明其对处理重金属污水中的镍、锌、铜等金属有良好的效果,具有工业化应用的前景。

(7)本实验所培养的脱硫弧菌属SRB属于中温型菌属,适合在气温较高的地

区作用，对在气温较低的地区或季节，可以培养低温型菌属，其能耗损失相对较少，且生长速度及生长量并不逊于常温细菌。从而节省加温设施，减少能耗，降低成本。

(8)以上研究结果表明，利用硫酸盐还原菌厌氧发酵产生 H_2S 及 S^{2-} 来沉淀污水中的重金属离子具有较好的工业化应用前景。稀释 5 倍的铜矿废水处理效果明显优于未稀释废水，故在处理过程中可以采用污水回流工艺，降低重金属浓度，有利于重金属的回收和水体的其他后续工段处理，充分体现该法的处理优势。

6.2 展望

在本次试验中，笔者发现在曝气过程中，由于空气的存在，德心铜矿废水中除铜外的各种重金属离子的处理效率相对较低，为提高处理效果，建议下一步试验可考虑采用密闭反应器的方法，使产生的 H_2S 气体能循环利用。由于实验条件、时间有限，对 H_2S 曝气法处理工艺的研究还处于基础阶段，需进一步确定曝气速率，间隔频率等主要参数。

本次试验还发现德心铜矿酸性废水 TFe 含量较高且成分复杂，在处理时浪费较多，因此建议采用中和沉淀——底渣回流工艺处理 H_2S 曝气法处理的废液，不仅能实现铜的回收，使处理后的溶液达标排放，还能减少处理成本，在下一步试验中可以尝试确定回流比。

利用硫酸盐还原菌独立厌氧发酵获得的富含 S^{2-} 发酵液，对污水中的重金属进行沉淀，达到除去重金属的目的。此方法简单易行，除了发酵设备，其他的设施可以和硫化氢曝气法共用，所要投入的资金不多。

为进一步提高重金属离子的沉淀效率还需从以下几个方面做进一步的探索：进一步驯化硫酸盐还原菌、优化其培养条件，提高其还原硫酸根离子的能力；进一步探讨与硫化氢曝气法的最佳组合方式，如投放比例、投放方式等，保证较低投入和较高的金属离子去除率；保证选择性沉淀贵重金属；减少共沉淀和此技术相关的其他硬件设施的配套设计使用等。

由于本次试验基本达到预期目的，建议下一步试验扩大化，并直接在铜矿废水排放口进行试验，以加快该工艺的工业化应用。

参考文献

- [1]孙铁, 周后星, 李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 01
- [2]V.Lv.SnoeyinkD.Jenkins, 蒋展鹏译, 水化学[M]. 中国建筑工程工业出版社, 1990, 279
- [3]惠秀娟编. 环境毒理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 185
- [4]向武. AMD处理技术及其进展, 有色金属矿产与勘查[J], 1998 (8):251~253.
- [5]邹知华. 加强矿山环境保护促进矿山可持续发展[J], 中国矿业, 1994, (2): 9~13
- [6]吴东平, 潘红磊. 环境化学[M]. 浙江大学, 化学工业出版社, 2003: 63
- [7]韦冠俊. 矿山环境工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001, 25~31
- [8]吴飞. 德兴铜矿废水治理现状及前景, 铜业工程[J] 2000 (1): 27~29
- [9]GeorgeH. Berbhorn. George.Hunzeker.R.EMEDITION/SUMMER,2001,113~115
- [10]Singer PC.sturnm W.Acid mine drainage:the rate-determining step ,Science.1990 (167): 121~123
- [11]李中平. 宝山矿废水的治理, 有色矿冶[J], 1994(7): 22~24
- [12]魏德洲. 资源微生物技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996
- [13]王文, 桂祥友, 宁德志. 矿山废水净化技术, 工业安全与环保[J], 2001(11): 34~37
- [14]伶玉衡. 实用废水处理手册[M]. 2000, 化学工业出版社, 北京: 325
- [15]威廉R E.采矿、选矿、冶金工业废物的产生和处理[M].唐建文译.北京: 冶金工业出版社, 1985
- [16]Loeffelman P. H. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, Eight Symposiums ASTM STP 891, 1987:281
- [17]王怀瑾, 林振煌. 德兴铜矿废水对某些水生生物的毒性研究[J], (重金属污染及其生态效应研究)研究成果论文集(1), 1993: 184~191
- [18]杨根祥, 沙日娜, 乌云高娃, 等. 酸性矿山废水的污染与治理技术研究[J], 西部探矿工程, 2000 , 12 (6): 51~52
- [19] C.P.Beitelshces, Precipitate flotation of copper as the sulfide using recyclable amphoteric surfactants, International Journal of Mineral Processing[J], 1981,(8)97~110.
- [20]陈坚, 堵国成编. 环境友好材料的生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 287~289
- [21]孟祥和, 胡国飞著. 重金属废水的处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 12~16
- [22]蒋建国, 王伟. 重金属螯合剂在废水中的治理中的应用研究[J]. 环境科学, 199(1): 65~67
- [23]安富强. 新型螯合吸附材料的制备及其对重金属离子吸附性能的研究及其对重金属离子吸附性能的研究[D]. 中北大学, 2006
- [24]陈静生, 周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 1988
- [25]常学秀, 文传浩, 王焕校. 重金属污染与人体健康[J]. 云南环境科学, 2000, 19(1): 59~60

- [26]蒋清民. 工业废水处理技术进展[J]. 河南化工, 2003, (1): 8~10
- [27]徐承水. 环境中有害微量元素对人体健康的影响[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(10): 1~2
- [28]张建梅. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 西安联合大学学报, 2003, 6(2): 55~59
- [29]胡文玉, 梅光泉. 化工工人体内微量元素积累与健康的关系[J]. 广东微量元素科学, 1998, 5(7): 6~7
- [30]张永峰, 许振良. 重金属废水处理最新进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(6): 1~3
- [31]杨洁, 顾海红, 赵浩, 等. 含砷废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(6): 14~17
- [32]胡文玉, 梅光泉. 微量元素在人体内的化学行为 [J]. 广东微量元素科学, 1998, 5 (11): 17~19
- [33]胡文玉, 梅光泉. 矿泉水中微量元素对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 1997, 14(3): 41~43
- [34]胡文玉, 梅光泉. 动物营养用微量元素的化学性质及其功能[J]. 微量元素与健康研究, 1998, 15(3): 63~64
- [35] Huntsman B E , SolchJB. Utilization of a sphagnum species dominated bog for coal- acid mine drainage abatement [C].Anon. 91st Annual Meeting Geologic Society America. Ottawa : wat-zlaf ,1988 :43~53
- [36] Kleinmann R L. Biological treatment of mine water-anoverview[C] . Anon. Proceedings: Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage , Mont real : Pearson , 1991 : 27~42
- [37]唐志坚, 张平, 左社强. 低浓度含铀废水处理技术的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2003, 34 (4): 9~12
- [38]Loeffelman P. H. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, Eight Symposium ASTM STP 891,1987:281
- [39]陶成, 邓天龙, 李泽琴. 水体重金属污染的微生物治理研究与应用[J], 化学工程师, 2003, 4(2): 46~51
- [40]张希衡. 水污染控制工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997:11~13
- [41]孔荟. 日本矿山废水的治理, 冶金矿山设计与建设[J], 1998 (9): 58~62
- [42]林巨源. 矿山酸性废水治理实例[J], 有色冶金设计与研究, 1989, 10 (2): 45~49
- [43]丁希楼, 丁春生. 石灰石-石灰乳二段中和法处理矿山酸性废水[J]. 能源环境保护, 2004, 18 (2): 27~29
- [44]栾兆坤,汤鸿霄. 酸、碱废水的中和絮凝作用[J]. 中国环境科学, 1997, 17 (1): 87~92
- [45]陈明黄,万抚等. 含铜酸性废水硫化沉淀高浓度调浆的试验研究[J] . 金属矿山. 2006,

- (9): 8~83
- [46]徐乐昌. 德国铀矿山和水冶厂退役治理状况[J]. 铀矿冶, 2001, 20(3): 161~171
- [47]Achard a1.Accumulation of acidic mine wasters by ferruginous bacterial accretiond (stromatolites), Applited Geochemistry[J]1996(11) :132
- [48] 蒋建国, 王伟, 李国鼎, 等. 重金属螯合剂处量焚烧飞灰的稳定化技术研究[J]. 化工矿山技术, 1999(5): 13~17
- [49]戴玉芬, 吴少林, 钟玉凤, 等. 螯合剂处理复合型重金属废水的研究 [J]. 有色金属设计与研究, 2007(4): 23~26
- [50] S.Mcanatly ,L.Benefiede. Nickel removal from a syntheticnickel-plating wastewater using sulfide and carbonate for precipitation and coprecipitation Sep.Sci.Technol. [J],1984,1984,19(23): 191~217
- [51] 向井滋. 废水浮选处理[J]. 有色金属, 1974, (2): 213~221
- [52] 邹莲花, 王淀佐, 薛玉兰. 含铜、铁离子废水的硫化沉淀浮选[J]. 化工矿山技术, 1996, (2): 26~30
- [53]王绍文. 硫化沉淀法与铁氧体法处理重金属废水的实践与新发展[J]. 冶金环保情报, 1993(2): 36~40
- [54] C.P.Beitelshces, Precipitate flotation of copper as the sulfide using recyclable amphoteric surfactants, International Journal of Mineral Processing[J], 1981,(8)97~110
- [55]陈家栋. 某铅锌矿高铅高 pH 值尾矿废水治理[J]. 有色金属, 2002, 54(2): 110
- [56]吴烈, 潘志平. 含重金属离子污水的生物处理[J]. 中国给水排水, 2001, 17(10): 31~34
- [57]叶锦韶, 尹华, 彭辉. 重金属的生物吸附研究进展[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(39): 30~32
- [58]陈志强, 温沁雪. 重金属污水生物处理技术[J]. 给水排水, 2004, 30(7): 49
- [59]陈明, 赵永红. 微生物吸附重金属离子的实验研究[J]. 南方冶金学院学报, 2001, 22(3): 168~173
- [60]K.H. Kok, M. I.A.Karim and A.Ariff.Bioremoval of cadmium, lead and zinc using non-living biomass of Aspergillus flavus. Pakistan Journal of Biological Science[J]2001, 4(7):849~853
- [61]Geraldine Sarret, Alain Maneeau, etal. Struetural determination of zinc andBinding sites in Penicillium chrysogenum cell walls by EXAFS SPectroscoPy. Environ. Sci. Technol[J], 1998, 32:1648~1655
- [62]冯颖, 康勇, 张忠国. 含重金属离子酸性废水的厌氧生物处理[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(6): 104~106
- [63]李亚新, 苏冰琴. 硫酸盐还原菌和酸性矿山废水的生物处理[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(5): 1~11

- [64] Tae-Young Kim, Sun-Kyu Park, Sung-Yong Cho, et al. Adsorption of heavy metals By Brewery biomass. Korean J.Chem.Eng[J], 2005, 22(1):91~98
- [65] H Chua. Effects of trace chromium on organic adsorption capacity and organic Removal in activated sludge. The Science of the Total Environment, 1998, 214:239~245
- [66] E.El-Bestawy, E.Abou El-KHeir, Abd El-Fatah and S. M. Hassouna. Enhance Cement of bacterial efficiency for metal removal using mutation techniques. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2000, 14:853~856
- [67] Marc Valls, Victor de Lorenzo. Exploiting the genetic and biochemical capacities of Bacteria for the remediation of heavy metal Pollution. FEMS Microbiology Reviews, 2002, 26:327~338
- [68] 苏青, 葛世明. 用微生物处理矿山废水的技术[J]. 有色冶金设计与研究, 1995 (3): 57~62
- [69] 许孙曲. 水体物理化学精要[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1993: 151
- [70] 黄万抚, 王淑君. 硫化沉淀法处理矿山酸性废水研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, (8): 60~63
- [71] 倪静安, 张敬乾, 商少明. 无机分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [72] 王燕飞. 水污染控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [73] 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础[M] 第三版. 北京: 北京大学出版社, 2000
- [74] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003
- [75] 徐根良, 陈雪明, 陈海辉. 废渣法处理酸性重金属废水技术研究[J]. 水处理技术, 2001, 20(2): 12~16
- [76] 胡稳奇, 张志光. 微生物方法在重金属污染处理中的应用现状及展望[J]. 大自然探索, 1995, 2: 58~61
- [77] A.Lodi, C.Solisio, A.Converti, et al. Cadmium, zinc, copper, silver and chromium() removal from wastewaters by *Sphaerotilus natans*. Bioprocess Engineering[J], 1998, 19:19~203
- [78] 马晓航, 贾小明, 赵宇华. 用硫酸盐还原菌处理重金属污水的研究[J]. 微生物学杂志, 2003, 23(1): 36~39
- [79] Ioannis Savvaidis, Martin N. Hughes, Robert K. Poole. Differential pulse polarography: a method for the direct study of biosorption of metal ions by live bacteria from mixed metal solutions. Antonie van Leeuwenhoek[J], 2003, 84:99~107
- [80] 姚朝英, 任兰. ICP-AES 在环境监测中的应用进展[J]. 黑龙江环境通报, 2004, 28(4): 56~59
- [81] 我国《污水综合排放标准》(GB8978-96)
- [82] Michael Wagner, Andrew J. Roger, Jodi L. Flax, et al. Phylogeny of Dissimilatory Sulfite Reductases Supports an Early Origin of Sulfate Respiration [J]. Bacteriol, 1998, 180: 2975~2982
- [83] 刘靖, 侯宝利等. 硫酸盐还原菌腐蚀研究进展[J]. 材料保护, 2001, 34(8): 8~11

- [84]Kristian Daly, Richard J. Sharp, and Alan J. McCarthy Development of oligonucleotide probes and PCR primers for detecting phylogenetic subgroups of sulfate-reducing bacteria [J]. Microbiology, 2000,146: 1693~1705
- [85]张小里, 刘海洪, 陈开勋, 等. 硫酸盐还原菌生长规律的研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1999, 29(5): 397~402
- [86]赵海, 李安明, 万波, 等. 一株中度嗜盐硫酸盐还原菌的分离及生理特性研究[J]. 应用与环境生物学报, 1995, 1(1): 61~67
- [87] OltJG. Bergey's manual of systematic bacteriology. Vol. 1. Baltimore, Williams & Wilkins, 1984
- [88]唐和清. 微生物腐蚀中游离氧的作用[J]. 材料保护, 1992, 25(4): 23~26

研究生期间发表论文情况

1. 朱振兴, 吴少林, 张婷. 硫酸盐还原菌(SRB)处理废水的研究进展与现状[J]. 江西化工, 2008, (1):18~22
2. 张婷, 吴少林, 朱振兴. Fe(III)草酸盐络合物的光化学性质及其应用[J]. 江西化工, 2008, (1):26~30
3. 吴少林, 张婷, 朱振兴, 等. 天然水体中 Fe 和草酸根的分布与水体净化的关系[J]. 南昌航空大学学报, 2008, 已录用
4. 吴少林, 张婷, 朱振兴. 太阳/紫外光促进自然水体净化研究[J]. 环境工程增刊, 2008, 已录用

致谢

本论文是在吴少林教授的悉心指导下完成的，吴老师从论文的选题到实验的进行都倾注了大量的心血。同时，吴老师在文献检索、课题选择、实验设计、问题分析、结果讨论的整个过程中给予我很大的帮助，他的严谨的治学态度、踏实的工作作风、儒雅的风范和热情的态度给我留下了深刻的印象，值此论文完成之际，忠心的祝愿敬爱的导师工作顺利，身体健康！

在此我还要感谢杨晓燕老师、万诗贵老师、杨莉老师、黄芑老师、王玫老师在实验过程中对我的帮助，同时还要特别感谢张婷、叶微、涂丽丽、孙艳平、苏永生、武化民、龙琳、吴雪梅、郑重、柯城、廖劲松、付结友、邵建东、俞斌、等同学三年来对我的生活、学习给予无限的支持与帮助。感谢各位同学，让我得到了日积月累的真挚友情，不论是有形的图文还是无形的记忆，都会珍藏着我们的欢声笑语，永不磨灭。感谢我所有的朋友，很幸运能够认识你们，我的学习生活因你们而更加丰富多彩。

感谢我亲爱的家人！感谢父母对我的疼爱，感谢好友，感谢他们对我的鼓励和支持，他们一直是我前进的动力，我将不辜负他们的期望，继续积极的投入到以后的工作和学习中，争取取得更大的成绩！

最后，对参加本文评议、评阅、答辩和对论文提出宝贵意见的所有专家和老师表示真诚的感谢，祝您们万事如意，一生平安！

2008 年 3 月

朱振兴