



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102531140 B

(45) 授权公告日 2014.04.02

(21) 申请号 201210017215.5

(22) 申请日 2012.01.19

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550002 贵州省贵阳市观水路 46 号

(72) 发明人 连宾 莫彬彬

(74) 专利代理机构 北京联创佳为专利事务所  
(普通合伙) 11362

代理人 郭防 王娟

(51) Int. Cl.

C02F 1/62(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 1/52(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1546392 A, 2004.11.17, 说明书第 1 页第  
22 行至说明书第 2 页第 4-19 行及说明书第 4 页

(5).

JP 特开平 10-286591 A, 1998.10.27, 全文.

WO 03070643 A1, 2003.08.28, 全文.

CN 1923720 A, 2007.03.07, 全文.

CN 101475249 A, 2009.07.08, 全文.

审查员 夏宏彩

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,将胶质芽孢杆菌接种于有氮培养基中,并向其中加入 10-100 目的含钾矿粉,于 28℃、150rpm 摇床中培养 5 天,所得发酵液摇匀后作为吸附剂加入含汞废水中,发酵液与含汞废水的体积比为 5 : 95,混合后搅拌 3-5min,静置沉淀,滤除沉淀物即可。与现有技术相比,本发明利用胶质芽孢杆菌对汞的特异性吸附效果,采用胶质芽孢杆菌作为微生物吸附剂对含汞废水进行处理,具有吸附速率快,不受其它金属离子干扰,吸附率相对稳定的特点;选用含钾矿粉(如含伊利石或钾长石等硅酸盐矿粉)作为固定材料,使细菌粘附在硅酸盐矿物颗粒上,从而使得形成的细菌-矿物复合体吸附汞后容易与溶液分离。

1. 一种利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,其特征在于:将胶质芽孢杆菌接种于有氮培养基中,并向其中加入10-100目的含钾矿粉,于28℃、150rpm摇床中培养5天,所得发酵液摇匀后作为吸附剂加入含汞废水中,发酵液与含汞废水的体积比为5:95,混合后搅拌3-5min,静置沉淀10-30min,滤除沉淀物即可;所述的有氮培养基为:每1L培养基含蔗糖5g、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  5g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5g、 $\text{CaCO}_3$  0.1g、 $\text{FeCl}_3$  1.0mg、酵母膏0.2g,其余为洁净水。

2. 根据权利要求1所述利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,其特征在于:若含汞废水中汞浓度小于1.0ppm,在培养胶质芽孢杆菌时,向有氮培养基中加入10-20目的含钾矿粉一起培养。

3. 根据权利要求1所述利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,其特征在于:若含汞废水中汞浓度大于等于1.0ppm,在培养胶质芽孢杆菌时,向有氮培养基中加入20-100目的含钾矿粉一起培养。

4. 根据权利要求2或3所述利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,其特征在于:所述的含钾矿粉为含伊利石或钾长石的硅酸盐矿粉。

5. 根据权利要求2或3所述利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,其特征在于:每1L有氮培养基中加入含钾矿粉6-10g。

## 利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,属于微生物吸附法处理含汞废水技术领域。

### 背景技术

[0002] 重金属污染严重威胁着生态环境安全和人体健康,重金属污染废水的治理技术可以分为物理法、化学法和生物法以及这些方法不同程度的综合使用。微生物吸附方法处理重金属污染废水具有很多理论上的优势而受到专家学者的普遍关注,至今仍然是地球科学和环境科学研究领域的热点之一,但是由于存在一些尚未解决的理论和实际问题,距离大规模的实际应用还有很长的路。微生物具有吸附多种污染物的能力,不仅可以吸附、吸收重金属,也可以吸附各种有机污染物、悬浮颗粒物等,甚至还可以降解有机物。几乎所有的微生物体对重金属都有吸附作用;微生物活体既可以吸附重金属也可以吸收重金属;即使是死的微生物体也都可以吸附重金属,微生物代谢产物也可以吸附重金属。

[0003] 物理化学方法有三个方面的不足之处:设备及使用成本高、非环境友好技术、处理技术对污染物浓度有较强的依赖性。

[0004] 微生物吸附法治理重金属污染具有以下几个方面的优势:

[0005] (1) 微生物法可以原位实施治理重金属污染;

[0006] (2) 微生物法不产生二次污染,对环境友好;

[0007] (3) 微生物法在成本上是可行的。

[0008] 目前,微生物吸附重金属的研究还存在以下不足:①缺少吸附的特异性,②不易固定,③有生物毒性。

[0009] 现有含汞废水的处理技术主要是物理化学方法,微生物吸附法比较少。重金属污染的废水处理技术一般是将化学材料、矿物材料、动植物体以及微生物体制成吸附剂,将废水中的重金属以及其他污染物吸附并与水溶液分离而去除,使废水达到排放标准。专门针对含汞废水的处理技术有:利用黄铁矿处理含汞废水(200810132138.1),以木屑和动物血液混合制成廉价树脂用于吸附汞(87100511);其他针对多种重金属或者有机污染物的专利技术(200910080596.X 利用多元复合絮凝沉降剂治理重金属污染的水体的方法,200910096102.7 高强度抗水性多功能高效颗粒活性白土制剂的制备方法及其应用,200710052879.4 联合脱硫脱汞的湿式氨法烟气净化工艺及其系统,200810086797.6 一种电镀线路板废水处理专用重金属螯合剂的生产方法,201010104121.2 一种重金属离子富集纤维素材料的制备方法,200410073499.5 用多相转移法处理多种形态重金属废水的方法及装置,03142035.4 治理废水新方法)对汞也有吸附作用,但是物理化学的处理方法都存在成本高,非环境友好,不易原位实施的缺点。利用微生物作为吸附剂治理重金属废水的专利技术较多(200910110886.4 电镀废水处理工艺及设备,200510014442.2 含重金属离子、难降解有机废水的电生物处理装置及方法,200810197901.9 净化重金属污染的芽孢杆菌 MK3-1 及用途,200810234601.3 生物质固定床处理含重金属酸性废水并回收重金属的方

法,201010121617.0 一种培养细菌的方法及其应用,200610041536.3 一种微生物固结重金属离子的方法,200910041803.0 一种微生物重金属沉淀剂及其制备方法,200710031098.7 一种重金属生物吸附剂及其制备方法和应用,200310111175.1 硅酸盐细菌复合絮凝剂的制备方法),但是尚未见到专门处理含汞废水的微生物吸附专利技术;现有关于处理含汞废水的微生物菌种的报道,只是理论研究,技术尚未成熟,而且微生物的吸附量也低于胶质芽孢杆菌。

[0010] 总之,物理化学法吸附汞存在成本高、非环境友好、不易原位实施的缺点,以及对低浓度含汞废水吸附不完全、后处理困难等不足;而微生物吸附技术目前可以应用的微生物品种还比较少,技术也不够成熟,与投入实际应用有一定距离,还存在吸附量比较小的问题。

### 发明内容

[0011] 本发明的目的在于:提供一种利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法,该方法选用胶质芽孢杆菌作为微生物吸附剂,对汞污染废水有特异性吸附效果,可有效避免汞污染扩散而危害生态环境和人体健康。

[0012] 本发明采用的技术方案:利用胶质芽孢杆菌处理含汞废水的方法:将胶质芽孢杆菌接种于有氮培养基中,并向其中加入 10-100 目的含钾矿粉,于 28℃、150rpm 摇床中培养 5 天,所得发酵液摇匀后作为吸附剂加入含汞废水中,发酵液与含汞废水的体积比为 5 : 95,混合后搅拌 3-5min,底部出现絮状沉淀,静置沉淀 10-30min,滤除沉淀物即可。

[0013] 前述方法中的有氮培养基为:每 1L 培养基含蔗糖 5g、磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 5g、硫酸镁( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.5g、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ ) 0.1g、三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ ) 1.0mg、酵母膏 0.2g,其余为洁净水。

[0014] 前述方法具体实施时,若含汞废水中的汞浓度小于 1.0ppm,在培养胶质芽孢杆菌时,向有氮培养基中加入 10-20 目的含钾矿粉(6-10g/L)一起培养。

[0015] 前述方法具体实施时,若含汞废水中汞浓度大于等于 1.0ppm,在培养胶质芽孢杆菌时,向有氮培养基中加入 20-100 目的含钾矿粉(6-10g/L)一起培养。

[0016] 以上所述的含钾矿粉优选为含伊利石或钾长石等的硅酸盐矿粉。

[0017] 几乎所有的微生物品种对重金属都有一定的吸附性,但是微生物的品种很多,从众多微生物菌种中发现好的、适用的品种,需要进行大量的试验研究和筛选工作。从发现微生物对重金属的吸附作用到现在,几十年也就研究了数百种微生物菌种,其中有一部分效果还比较差。本发明人已对胶质芽孢杆菌吸附汞(II)的机理进行了试验研究、理论分析和计算,结果表明:胶质芽孢杆菌对汞(II)有很好的吸附效果,吸附平衡符合 langmuir 等温吸附,通过实验数据和理论计算确定了 langmuir 等温吸附饱和吸附量  $q_0$  和吸附平衡常数  $k$ ,平均每个细菌的饱和吸附量达到  $9.83 \times 10^9$  个汞(II),吸附作用在 1.0min 内即可达到平衡;研究了 pH 值对吸附作用的影响并结合代谢产物成分进行了机理分析;应用 Visual minTEQ 软件计算结果对各种浓度下细菌吸附汞(II)的差异进行了解释。该研究结果为深入探讨胶质芽孢杆菌吸附重金属离子的机理、确定吸附参数之间的定量关系,以及胶质芽孢杆菌在治理重金属污染废水中的应用奠定了理论基础。

[0018] 明确了胶质芽孢杆菌对汞的吸附效果之后,在将胶质芽孢杆菌应用于含汞废水的

处理过程中,其技术关键点是要实现汞的快速吸附并排除多种金属离子的竞争吸附,技术难点在于微生物吸附剂的固定、固定材料的选择以及固定材料的粒度等问题。

[0019] 为解决上述问题,本发明人进行了一系列的试验研究,结果表明:胶质芽孢杆菌吸附剂对多种金属离子都具有较好的吸附作用,但对汞的吸附作用具有特异性,主要表现在:(1)多种金属离子的存在对汞的生物吸附作用影响很小,无明显的竞争吸附现象,吸附率保持相对稳定;(2)胶质芽孢杆菌对汞的吸附速率非常快,在 1.0min 内即可达到吸附平衡,而对其他金属离子的吸附一般需要 2h 左右。

[0020] 试验例:(1)只含  $\text{Hg}^{2+}$  的溶液;(2)同时含有  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  (各种金属离子浓度均为 10mg/L 左右)的溶液;分别向(1)和(2)中加入 5% 的胶质芽孢杆菌发酵液,达到吸附平衡后,(1)中汞的吸附率为 29.9%,(2)中汞的吸附率为 28.6%, $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的吸附率分别为 16.4%、22.4%、33.0%、15.6%、58.8%。可见,其他金属离子的存在对汞的吸附率无明显影响。

[0021] 其次,胶质芽孢杆菌对汞具有生物吸附和生物成矿作用:在低的汞浓度下,胶质芽孢杆菌对汞的作用以吸附为主,在 500mg/L 的汞浓度下,细菌可以将溶液中远未达到饱和状态的  $\text{HgCl}_2$  吸附并形成结晶沉淀下来,而作为对照的其他几种相同浓度的重金属( $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ ) 尚未发现有胶质芽孢杆菌引发的生物成矿作用。

[0022] 胶质芽孢杆菌对  $\text{HgCl}_2$  还具有很强的耐受性,可以在  $\text{Hg}(\text{II})$  浓度达到 10mg/L 的培养基中生长,生物量可以达到无汞培养基中的一半左右。

[0023] 胶质芽孢杆菌又称硅酸盐细菌或者钾细菌,是一种常见的土壤微生物,培养条件温和,最适培养温度为 28-30℃,有氧、厌氧条件下均可以生长,对营养物质要求不高,很容易培养。胶质芽孢杆菌对硅酸盐矿物有一定的风化作用,尤其是在缺乏可溶性钾素情况下容易吸附在含钾的硅酸盐矿物上并风化物、利用其中的钾进行生长。由于微生物个体较小,吸附重金属后不容易与溶液分离,胶质芽孢杆菌容易吸附在含钾的硅酸盐矿物上对实际应用非常有利。且胶质芽孢杆菌的细菌发酵液有很高的粘度,使其容易吸附在硅酸盐矿物上,在实际应用中也有利于解决吸附剂的固定以及与溶液的分等问题。

[0024] 本发明利用胶质芽孢杆菌的特性研究其培养条件,获得高粘度的菌液,并利用含钾硅酸盐矿物一起培养细菌,这样细菌很容易粘附在硅酸盐矿物颗粒上,解决了微生物吸附剂的固定以及在实际应用中吸附重金属后与溶液分离的问题。另外,本发明人经过试验研究,最终选用含钾矿粉(如含伊利石或钾长石等的硅酸盐矿粉)作为固定材料;固定材料的粒度根据含汞废水处理工艺选择为 10-100 目。

[0025] 为进一步明确与验证胶质芽孢杆菌对含汞废水的处理效果,本发明人还建立了研究胶质芽孢杆菌吸附汞的模型,实验中将废水中汞的最高浓度取到了 1000ppm,这仅是为了理论研究的需要,一般的含汞废水很少有浓度大于 0.5ppm 的,再取更低汞浓度进行试验的意义也不大,因为吸附率已经接近 100%。具体试验研究结果可参见以下内容。

[0026] 胶质芽孢杆菌吸附剂对不同浓度  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附作用试验:胶质芽孢杆菌发酵液体积  $V=5\text{mL}$ , $\text{Hg}(\text{II})$  初始浓度分别为  $C_0=0.5$ 、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000mg/L,总体积  $V_0=100\text{mL}$ ,达到吸附平衡后取上清液测 pH,稀释到 2-10ppb 范围内测定吸光度,并根据标准曲线公式计算汞浓度值,计算出吸附平衡浓度、被吸附浓度、吸附率和吸附量(1mL 发酵液吸附的汞量 mg),结果见下表。

[0027] 胶质芽孢杆菌吸附剂对不同浓度 Hg( II ) 的吸附作用结果

[0028]

编号	发酵液 体积 mL	汞浓度 mg/L			吸附率 A %	吸附量 q mg/mL	pH 值
		初始浓 度 $C_0$	吸附后浓 度 $C$	被吸附浓度 $C_0 - C$			
1	5.0	0.5	0.00888	0.491	98.2	0.00982	6.92
2	5.0	1.0	0.0259	0.974	97.4	0.0195	6.99
3	5.0	2.0	0.242	1.76	87.9	0.0352	6.97

[0029]

4	5.0	5.0	2.36	2.64	52.9	0.0529	6.92
5	5.0	10.0	5.90	4.10	41.0	0.0821	6.82
6	5.0	20.0	14.8	5.20	26.0	0.104	6.63
7	5.0	50.0	41.6	8.42	16.8	0.168	6.29
8	5.0	100.0	88.8	11.2	11.2	0.224	6.05
9	5.0	200.0	189	11.2	5.62	0.225	5.85
10	5.0	500.0	483	16.9	3.37	0.337	5.53
11	5.0	1000.0	981	18.7	1.87	0.374	5.24

[0030] 注：表中吸附后的数值均保留了三位有效数字。

[0031] 吸附率  $A = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$ , 表示溶液中 Hg( II ) 去除率的高低；

[0032] 吸附量  $q = V_0 \times (C_0 - C) / V$  (mg/mL), 表示单位体积发酵液细菌吸附 Hg( II ) 量的多少；

[0033]  $C_0$  (mg/L) 为初始汞浓度,  $C$  (mg/L) 为吸附平衡后溶液中的汞浓度,  $V_0$  (mL) 为溶液总体积,  $V$  (mL) 为发酵液体积。

[0034] 试验结果表明, 对于含汞为 0.5ppm 的废水, 胶质芽孢杆菌可以处理去除 98.2% 的汞。

[0035] 与现有技术相比, 本发明利用胶质芽孢杆菌对汞的特异性吸附效果, 采用胶质芽孢杆菌作为微生物吸附剂对含汞废水进行处理, 具有吸附速率快, 不受其它金属离子干扰, 吸附率相对稳定的特点; 并选用含钾矿粉 (如含伊利石或钾长石等的硅酸盐矿粉) 作为固定材料, 使细菌粘附在硅酸盐矿物颗粒上, 从而使得形成的细菌-矿物复合体吸附汞后容易与溶液分离。汞含量为 1.0ppm 以下的含汞废水采用本发明方法处理一次即可达标, 汞含量为 1.0ppm 以上的废水处理两次或多次即可达标。

### 具体实施方式

[0036] 以下所述的有氮培养基均为: 每 1L 培养基含蔗糖 5g、磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 5g、硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.5g、碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 0.1g、三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ ) 1.0mg、酵母膏 0.2g,

其余为洁净水。

[0037] 本发明的实施例 1 :将胶质芽孢杆菌接种于有氮培养基中,并向其中加入 10-20 目的含钾矿粉(加入量 6g/L),于 28℃、150rpm 摇床中培养 5 天,所得发酵液摇匀后作为吸附剂加入含汞废水中(汞浓度为 0.5mg/L),发酵液加入量为总体积的 5%,混合后搅拌 3-5min,底部出现絮状沉淀,静置沉淀 15-25min,过滤除去絮状沉淀物即达去除溶液中汞的目的;经检测,汞浓度降至 0.0089mg/L,低于国家标准《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中汞的最高允许排放浓度 0.05mg/L,汞的吸附率达到 98.2%。

[0038] 本发明的实施例 2 :当含汞废水中汞浓度小于 1.0ppm 时,将胶质芽孢杆菌接种于有氮培养基中,并向其中加入 10-20 目的伊利石粉(加入量 8g/L),于 28℃、150rpm 摇床中培养 5 天,所得发酵液摇匀后作为吸附剂加入含汞废水中,发酵液与含汞废水的体积比为 5 : 95,混合后搅拌 3-5min,底部出现絮状沉淀,静置沉淀 10-20min 后过滤,除去絮状沉淀物即可;经检测,废水中的汞含量减少 90% 以上。

[0039] 本发明的实施例 3 :当含汞废水中汞浓度大于等于 1.0ppm 时,将胶质芽孢杆菌接种于有氮培养基中,并向其中加入 20-100 目的钾长石粉(加入量 10g/L),于 28℃、150rpm 摇床中培养 5 天,所得发酵液摇匀后作为吸附剂加入含汞废水中,发酵液与含汞废水的体积比为 5 : 95,混合后搅拌 3-5min,底部出现絮状沉淀,静置沉淀 20-30min 后进行过滤,从而将细菌-矿物复合体絮状沉淀物和水体分开;重复加入发酵液处理多次直至废水汞浓度值达标。