

Ch-1 菌还原碱性介质中 Cr(VI)的反应动力学

柴立元, 王云燕, 赵 堃, 舒余德

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 通过研究 *Ch-1* 菌还原碱性介质中 Cr(VI)过程 Cr(VI)浓度的变化规律, 确定初始 pH 值和细菌接种量对反应速率的影响, 建立不同条件下的反应动力学方程, 计算相应的反应表观活化能, 得到了按细菌接种量划分的 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI)的反应控制区域图。研究表明: 当初始 pH 值为 8~10 时, *Ch-1* 菌还原 Cr(VI)的反应速率基本相同, 当 pH<8 和 pH>10 时, 反应速率逐渐减小。*Ch-1* 菌还原 Cr(VI)的反应为零级反应, 但细菌接种量减少, 反应速率减小, 反应表观活化能增大。细菌接种量分别为 50%, 30%, 20%, 10%和 5%时对应的反应速率常数分别为 57.521 1, 51.630 6, 45.976 4, 24.002 5 和 7.326 5, 表观活化能分别为 6.89, 14.75, 19.24, 33.54 和 72.52 kJ/mol; Cr(VI)的细菌还原反应随着细菌接种量的增加逐渐由内扩散控制区转入混合控制区, 当细菌接种量减少至近 9%时, 转入化学反应控制区, 并由此确定了 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI)的最佳工艺条件: 温度为 30 °C, pH 值 10, 细菌接种量为 20%。

关键词: *Ch-1* 菌; Cr(VI)还原; 反应动力学; 表观活化能

中图分类号: X74

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)06-1094-06

Kinetic of Cr(VI) reduction in alkaline media by *Ch-1* bacteria

CHAI Li-yuan, WANG Yun-yan, ZHAO Kun, SHU Yu-de

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of initial pH value and *Ch-1* bacteria inoculation amounts on reaction rate were confirmed with the change of Cr(VI) concentration in the process of bio-reduction. Kinetic equation in each condition was established and the corresponding apparent activation energy was also calculated. Meanwhile, controlling range of Cr(VI) reduction by *Ch-1* bacteria with changing the bacteria inoculation amounts was obtained. The results show that the reaction rates are approximately the same at pH value of 8 to 10 and decrease gradually when pH<8 and pH>10. The reaction order of Cr(VI) reduction in alkaline media by bacteria is zero. The reaction rate decreases and the apparent activation energy increases with the decrease of bacteria inoculation amounts. The reaction rate constants in bacteria inoculation of 50%, 30%, 20%, 10%, 5% are respectively listed as follows: 57.521 1, 51.630 6, 45.976 4, 24.002 5 and 7.326 5, and the apparent activation energies are 6.89, 14.75, 19.24, 33.54 and 72.52 kJ/mol, respectively. The rate determining step for reduction of Cr(VI) by bacteria is varied from inner diffusion, mixed control to chemical reaction with the inoculation amounts being changed from 50% to 9%. And the optimized technological conditions are as follows: temperature of 30 °C, pH=10 and 20% bacteria inoculation amounts.

Key words: *Ch-1* bacteria; Cr(VI) reduction; reaction kinetic; apparent activation energy

收稿日期: 2007-03-15; 修回日期: 2007-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477059); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040533048); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-05-0689)

作者简介: 柴立元(1966-), 男, 江西万年人, 教授, 博士生导师, 从事冶金废水、废渣治理研究

通信作者: 柴立元, 男, 教授, 博士生导师; 电话: 0731-8836921; E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

铬(Cr)的化合物在电镀、制革、合成、染料等领域得到广泛应用,但由于 Cr(VI)严重危害人及动物健康和植物生长,其污染治理受到人们的普遍关注。对铬(Cr(VI))的污染治理一般采用化学还原法。化学法处理含铬废水具有投资少、操作简单等优点,但处理后水不能回用,二次污染依然存在。现今,生物法处理含铬废水日益显示其投资少,运行费用低,解毒彻底,无二次污染等优点,具有广阔的发展前景^[1-3]。

微生物在含铬废水治理领域已有些研究,中科院成都生物研究所建成了微生物净化回收电镀废水和污泥中铬等重金属的示范工程^[4];周海涛等^[5]分离了一株六价铬的还原菌并用于含铬废水的处理。Shen等^[6]用假单胞菌(*P.putida*)厌氧处理低浓度含铬废水,可将 Cr(VI)还原为 Cr(III);Komori等^[7]也已分离出处理 Cr(VI)的还原菌,能在厌氧条件的有机介质中将废水中的六价铬还原为三价铬并形成 Cr(OH)₃ 沉淀,达到微生物除铬的目的。但上述处理对象仅限于酸性或中性介质中的含铬废水,对于碱性含铬废水或铬渣渗滤液无法应用。

本文作者前期研究^[8]已经成功分离出一株还原碱性介质高浓度 Cr(VI)的短杆状细菌,经鉴定为无色细菌属杆状菌(*Achromobacter sp.*),将其命名为 *Ch-1* 菌,并研发了细菌还原 Cr(VI)的新工艺。*Ch-1* 菌耐受 Cr(VI)的能力超过 4 g/L,在 pH 为 10 的碱性介质中有效还原 Cr(VI)的浓度达到 2 g/L,培养 24 h 内可将 2 g/L Cr(VI)还原达到国家排放标准(GB 8978—1996),其还原 Cr(VI)及耐受碱性环境的能力远超过当前国内外报道的水平^[9]。

而对于 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI)的反应动力学过程还不太了解。在此,本文作者拟通过考察 *Ch-1* 菌还原碱性介质中 Cr(VI)过程 Cr(VI)浓度随时间的变化情况,考察各因素对反应速率的影响,建立不同条件下的动力学方程,计算反应表观活化能,确定反应控制步骤,同时确定 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI)的最佳反应工艺条件。旨在找到影响细菌还原 Cr(VI)反应速率的关键因素及其影响程度,以提高细菌还原 Cr(VI)的反应速率,为实施铬污染治理工程提供重要的理论依据。

1 实验

1.1 实验材料

a. 菌种:中南大学分离驯化的能有效还原碱性介质中高浓度 Cr(VI)的菌株 *Ch-1* 菌。

b. 培养基:自制碳源 4 g/L,自制氮源 4 g/L,氯化钠 2 g/L。

c. Cr(VI)溶液的配制:称取一定量 K₂Cr₂O₇(AR),用去离子水配制成不同浓度 Cr(VI)溶液。

1.2 实验方法

a. *Ch-1* 菌培养及实验过程:将 *Ch-1* 菌置于 30 °C 恒温箱静置培养 24 h 至细菌生长对数期,按 50%, 30%, 20%, 10%和 5%等不同接种量加入到已配制好的 100~800 mg/L 的 Cr(VI)溶液中。用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值为 6~12,使用 Lp115 型 pH 计测定。每隔 1 h 以无菌方式吸取溶液 0.1ml 进行 Cr(VI)浓度分析,同时补充相应体积的溶液。

b. Cr(VI)浓度分析方法:溶液中低浓度的 Cr(VI)采用二苯碳酰二肼分光光度法进行分析,波长为 540 nm;高浓度的 Cr(VI)利用硫酸亚铁铵容量法滴定分析^[10]。

2 结果与讨论

2.1 反应速率的影响因素

2.1.1 初始 pH 值对反应速率的影响

当初始 Cr(VI)质量浓度为 290 mg/L,温度为 30 °C,细菌接种量为 20%,反应初始 pH 分别为 6, 7, 8, 9, 10, 11 和 12 时,得到 Cr(VI)质量浓度-时间的关系曲线如图 1 所示。由于接种的 *Ch-1* 菌处于对数生

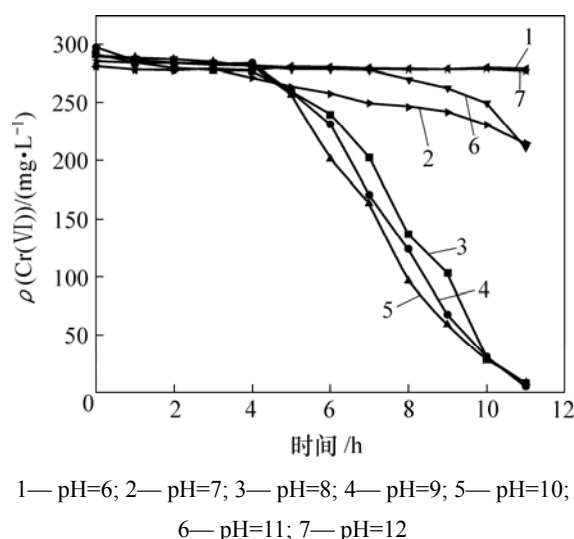


图 1 不同初始 pH 条件下 Cr(VI)质量浓度随时间变化曲线

Fig.1 Variation curves of Cr(VI) concentration at different pH values

长期, 细菌进入 Cr(VI)溶液体系后有 1~4 h 的生长适应期, 在该适应期内 Cr(VI)浓度变化不大, 故对细菌适应期后数据进行数学拟合, 求得拟合后直线的斜率即为反应速率 v , 结果如表 1 所示。

表 1 初始 pH 值对反应速率 v 的影响

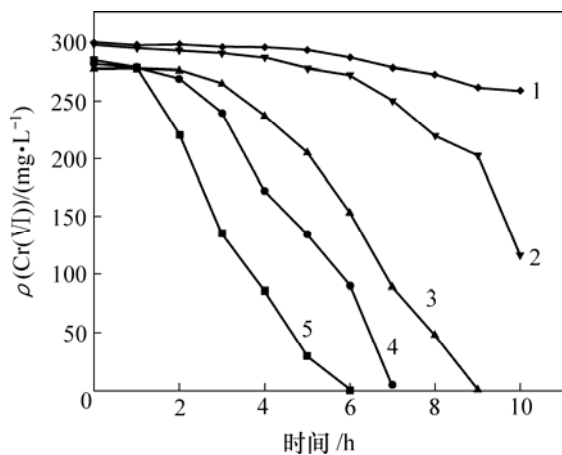
Table 1 Effect of initial pH value on reaction rate v

pH	6	7	8	9
$v/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	接近 0	7.297 9	41.895 0	43.170 2
pH	10	11	12	
$v/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	42.316 6	15.455 0	接近 0	

由表 1 可见, 初始 pH 值为 8, 9 和 10 时, 细菌还原速率大, 且基本保持不变, 可快速将 Cr(VI)完全还原为 Cr(III), pH 值为 7 和 11 时还原速率下降, 完全还原 Cr(VI)的时间延长; 而当 pH 值为 6 或者 12 时, 速度接近于 0, 细菌对 Cr(VI)的还原反应几乎停止。由于铬渣及其渗滤液为碱性, 对碱性介质中 Cr(VI)的细菌还原工艺, 选择 pH 10 为最佳工艺参数。

2.1.2 细菌接种量对反应速率的影响

当初始 Cr(VI)质量浓度为 290 mg/L, 温度为 30 °C, 初始 pH 值为 10, 细菌接种量分别为 50%, 30%, 20%, 10%和 5%(体积比)时, 得到 Cr(VI)浓度-时间的关系曲线如图 2 所示, 进行直线拟合后计算反应速率 v , 结果见表 2。



细菌接种量: 1—5%; 2—10%; 3—20%; 4—30%; 5—50%

图 2 不同细菌接种量时 Cr(VI)浓度随时间变化曲线

Fig.2 Variation curves of Cr(VI) concentration at different bacteria inoculation amounts

表 2 细菌接种量对反应速率 v 的影响

Table 2 Effect of bacteria inoculation amounts on reaction rate v

细菌接种量/ %	50	30	20	10	5
$v/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	57.521 1	51.630 6	45.976 4	24.002 5	7.326 5

由表 2 可看出: 细菌接种量为 50%, 30%和 20% 时, 还原速率大, 在 8h 内均可将 Cr(VI)完全还原为 Cr(III), 细菌接种量为 10%和 5%时, 还原速率小, 在 8h 内不能完全还原, 可见细菌接种量越大, 还原速率越快, 根据实际生产要求, 同时考虑经济成本因素, 实际生产过程中选择细菌接种量 20%为最佳工艺参数。

由表 2 可知, 细菌接种量不同, 其反应速率不同; 由图 2 还可见, 在一定时间后, Cr(VI)质量浓度呈直线下降, 表明反应速率不变。

以反应速率 v 对细菌接种量作图如图 3 所示, 为一条曲线, 而非线性关系, 由此可认为 *Ch-1* 菌以非化学计量参与该反应。

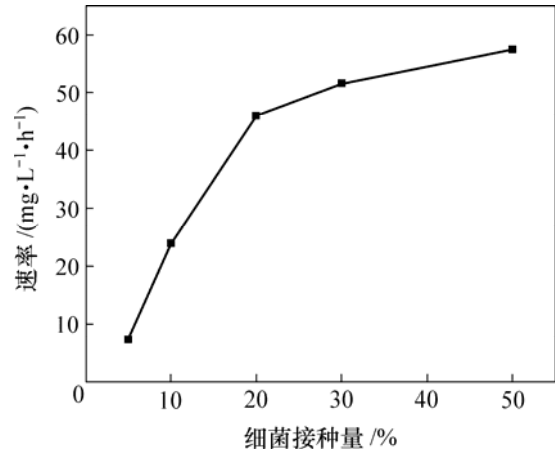
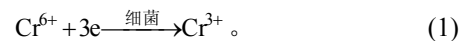


图 3 反应速率与细菌接种量关系曲线

Fig.3 Relationship between reaction rate and bacteria inoculation amounts

2.2 动力学方程的确定

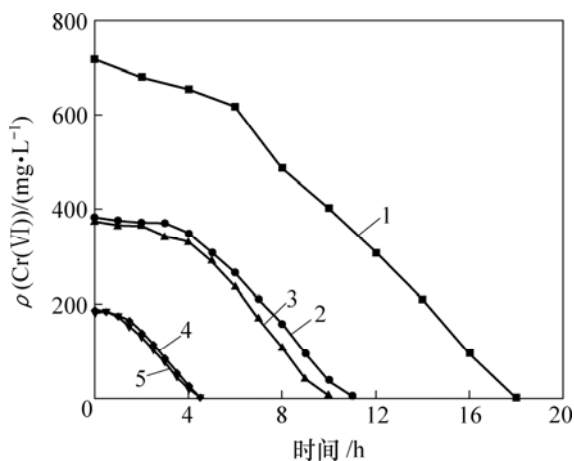
Ch-1 菌还原 Cr(VI)为 Cr(III)本质上是电化学过程, 前期电化学研究表明该反应不可逆, 故用下式表示该还原反应:



反应速率方程表示为:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_0 c_{\text{Cr}^{6+}}^n \quad (2)$$

在初始 Cr(VI) 质量浓度分别为 716.80, 380.74, 375.02, 184.21 和 187.66 mg/L, 温度为 30 °C、初始 pH 值为 10, 细菌接种量为 20% 的条件下, 得到 Cr(VI) 浓度—时间的关系曲线如图 4 所示, 分别按零级、一级和二级反应动力学方程式以 c_t 、 $\ln(c_t/c_0)$ 、 $(1/c_t - 1/c_0)$ 对时间作图, 计算线性相关系数^[11], 结果见表 3。



$\rho(\text{初始 Cr(VI)})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$: 1—716.80; 2—380.74; 3—375.02; 4—184.21; 5—187.66

图 4 Cr(VI) 初始质量浓度不同时 Cr(VI) 质量浓度随时间变化曲线

Fig.4 Variation curves of Cr(VI) concentration at different initial Cr(VI) concentrations

表 3 反应级数与相关系数

Table 3 Reaction order and correlative coefficient

$\rho(\text{初始 Cr(VI)})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	相关系数		
	零级	一级	二级
716.80	0.999 1	0.960 3	0.860 7
380.74	0.998 0	0.880 1	0.641 5
375.02	0.997 2	0.905 0	0.693 0
184.21	0.998 3	0.867 7	0.628 5
187.66	0.995 8	0.849 9	0.619 4

由表 3 数据可知, 零级反应线性相关性最好, 故 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI) 的反应为零级反应, 速率方程式为:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_0 c_{\text{Cr}^{6+}}^n \quad (3)$$

将图 2 数据进行线性拟合, 得到不同细菌接种量条件下的反应速率常数如表 4 所示。

表 4 不同细菌接种量下反应速率常数 k_0

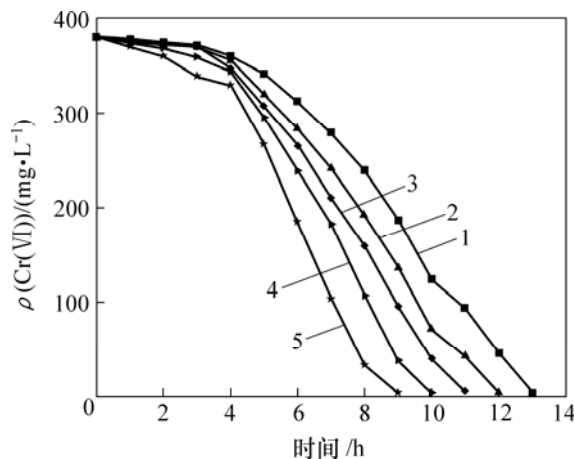
Table 4 Reaction rate constant k_0 at different bacteria

细菌接种量/%	inoculation amounts				
	50	30	20	10	5
k_0	57.521 1	51.630 6	45.976 4	24.002 5	7.326 5

注: 温度为 30 °C, 初始 pH 值为 10

2.3 表观活化能的确定

当初始 Cr(VI) 质量浓度为 380.74 mg/L, 初始 pH 值为 10, 细菌接种量为 20%, 温度分别为 20, 25, 30, 35 和 40 °C 时, 得到 Cr(VI) 浓度—时间的关系曲线如图 5 所示。计算反应速率常数 k , 结果如表 5 所示。



温度/°C: 1—20; 2—25; 3—30; 4—35; 5—40

图 5 不同温度下 Cr(VI) 质量浓度随时间变化曲线

Fig.5 Variation curves of Cr(VI) concentration at different temperatures

表 5 温度对反应速率常数 k 的影响

Table 5 Effect of temperature on reaction rate constant

T/K	293	298	303	308	313
k	41.867 1	46.229 0	51.341 1	59.883 2	69.219 7

根据阿累尼乌斯方程^[12]: $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$, 以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 得到一条直线, 如图 6 所示, 其斜率为 -2 314.29, 截距为 11.61, 相关系数 $r=0.993 1$ 。计算表观活化能 $E_a = -(-2 314.29 \times 8.314) = 19.24 \text{ kJ/mol}$, 表明该反应属扩散控制。 k 与温度关系式为: $k(T) = 77 652 \exp\left(\frac{-2 314.29}{T}\right)$ 。

为了进一步确定反应在最佳工艺条件(30 °C, 初始 pH 10, 细菌接种量 20%)下控制步骤的性质, 在初

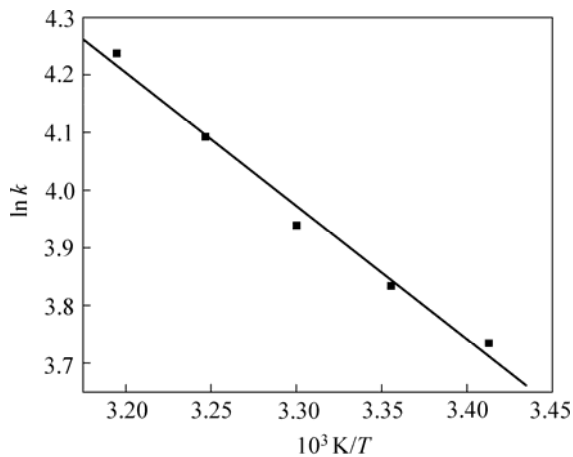
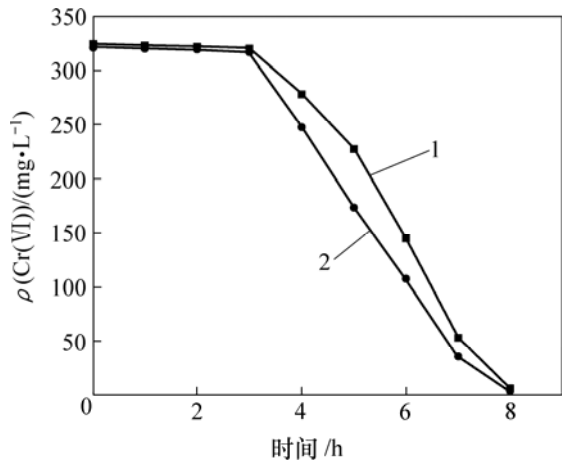


图 6 $\ln k - 1/T$ 及其线性拟合图
Fig.6 $\ln k - 1/T$ and its linear fit line

始 Cr(VI)质量浓度为 320 mg/L, 分别于摇床和静置状态下反应 8 h 后, 得到 Cr(VI)浓度—时间的关系曲线, 如图 7 所示。



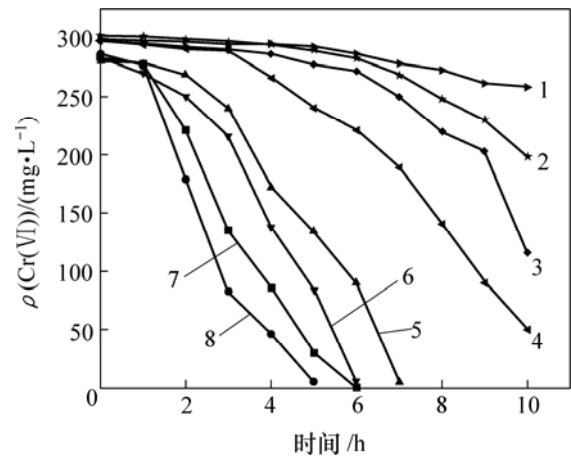
1—摇床反应; 2—静置反应

图 7 摇床和静置条件下 Cr(VI)质量浓度随时间变化曲线
Fig.7 Variation curves of Cr(VI) concentration under shaking bed and static condition

由图 7 可以看出, 在摇床反应和静置反应条件下, 直线段斜率基本相等, 反应速率不变, 可进一步判断该还原反应属内扩散控制。

细菌接种量为 50%, 30%, 10%和 5%时的活化能由公式 $\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ [13] 计算。于 30 °C 和 40 °C 及不同细菌接种量下的 Cr(VI)质量浓度—时间的关系曲线如图 8 所示。分别求得不同细菌接种量下的表观活化能, 结果见表 6。

由表 6 可以看出, 随着细菌接种量减少, 表观活化能逐渐增加, 表明该还原反应逐渐由扩散控制区转



1—5%, 30 °C; 2—5%, 40 °C; 3—10%, 30 °C;
4—10%, 40 °C; 5—30%, 30 °C; 6—30%, 40 °C;
7—50%, 30 °C; 8—50%, 40 °C
图 8 30 °C 和 40 °C、不同细菌接种量时 Cr(VI)质量浓度随时间变化曲线

Fig.8 Variation curves of Cr(VI) concentration with different bacteria inoculation amounts at 30 °C and 40 °C

表 6 不同细菌接种量下的表观活化能 E_a

Table 6 Apparent activation energy of different bacteria inoculation amounts

细菌接种量/%	50	30	10	5
$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	6.89	14.75	33.54	72.52

入混合控制区, 当细菌接种量为 9%时, 转入化学反应控制区。随着细菌量的减少, 化学反应速度逐渐减慢, 直至最终成为过程控制步骤。

按细菌接种量划分的 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI)的反应控制区域图如图 9 所示, 将该图划分为 3 个区域。

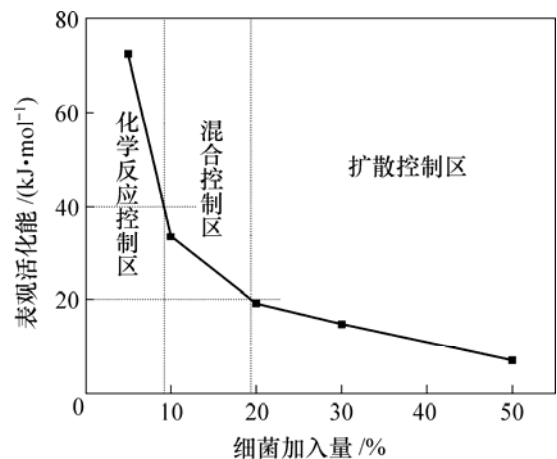


图 9 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI)反应控制区域图
Fig.9 Different controlling ranges of Cr(VI) reduction by *Ch-1* bacteria

图 9 可见, 当细菌接种量小于 9% 时, 属化学反应控制区; 当细菌接种量为 9%~19% 时, 属混合控制区; 当细菌接种量大于 19% 时, 属扩散控制区。故实际生产时, 需控制细菌接种量大于 19%, 使反应在扩散控制区域进行, 反应速率可大大加快。

3 结 论

a. 初始 pH 值为 8~10 时, *Ch-1* 菌还原 Cr(VI) 的反应速率基本相同, pH<8 和 pH>10 时, 反应速率逐渐减小。

b. *Ch-1* 菌还原 Cr(VI) 的反应为零级反应, 但细菌接种量减少, 反应速率减小, 反应表观活化能增大。细菌接种量分别为 50%, 30%, 20%, 10% 和 5% 时, 对应的反应速率常数分别为 57.521 1, 51.630 6, 45.976 4, 24.002 5 和 7.326 5, 其表观活化能分别为 6.89, 14.75, 19.24, 33.54 和 72.52 kJ/mol。

c. 得到了按细菌接种量划分的 *Ch-1* 菌还原 Cr(VI) 的反应控制区域图。Cr(VI) 的细菌还原反应逐渐由内扩散控制区转入混合控制区, 在细菌接种量为 9% 时, 转入化学反应控制区。

d. *Ch-1* 菌还原 Cr(VI) 的最佳工艺条件是: 温度为 30 °C, pH 值为 10, 细菌接种量为 20%。

参考文献:

- [1] 胡 凯, 季永盛. 含铬废水治理技术及应用现状[J]. 中国资源综合利用, 2005(3): 28-29.
HU Kai, Ji Yong-sheng. The disposal technology and applications actuality for wastewater containing chromium[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2005(3): 28-29.
- [2] 龙腾发, 柴立元, 郑 粟, 等. 生物解毒六价铬技术的应用现状与进展[J]. 安全与环境工程, 2004, 11(3): 22-30.
LONG Teng-fa, CHAI Li-yuan, ZHENG Su, et al. Current application situation and development on detoxification of Cr(VI) by microorganisms[J]. Safety and Environmental Engineering, 2004, 11(3): 22-30.
- [3] 柴立元, 刘 恢, 闵小波, 等. 改性活性污泥处理含铬废水[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1458-1464.
CHAI Li-yuan, LIU Hui, MIN Xiao-bo, et al. Treatment of chromium-containing wastewater by modified activated sludge[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1458-1464.
- [4] 李福德. 微生物治理电镀废水新技术[J]. 中国环保产业, 1997, 8(4): 28-30.
LI Fu-de. New technology of treatment on plating wastewater by microorganism[J]. Environmental Protection Industry of China, 1997, 8(4): 28-30.
- [5] 周海涛, 白毓谦. 一株六价铬还原菌的分离及其用于含铬废水处理的研究[J]. 青岛海洋大学学报, 1991, 21(3): 104-110.
ZHOU Hai-tao, BAI Yu-qian. Study on treatment of wastewater containing chromium by Cr(VI) reduction bacteria[J]. Qingdao Ocean University, 1991, 21(3): 104-110.
- [6] Shen H, Wang Y T. Modeling hexavalent chromium reduction in escherichia Coil33456[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1994, 43(4): 293-300.
- [7] Komori K. Biological removal of toxic chromium using an enter-obacter cloacae strain that reduces chromate under anaerobic conditions[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35: 951-954.
- [8] 龙腾发, 柴立元, 傅海洋. 碱性介质中还原高浓度 Cr(VI) 细菌的分离及其特性[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(1): 80-83.
LONG Teng-fa, CHAI Li-yuan, FU Hai-yang. Isolation and characteristics of bacteria reducing high concentration of Cr(VI) in alkaline solution[J]. Journal of Applied & Environmental Biology, 2006, 12(1): 80-83.
- [9] 柴立元, 龙腾发, 唐 宁, 等. 微生物治理碱性含铬废水的试验研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(5): 816-820.
CHAI Li-yuan, LONG Teng-fa, TANG Ning, et al. Experimental study on microbial treatment of alkaline wastewater containing chromium(Cr(VI))[J]. J Cent South Univ: Science and Technology, 2005, 36(5): 816-820.
- [10] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 157-162.
National Environmental Protection Bureau "Monitoring and analyzing methods of water and waste water" edit committee. Monitoring and analyzing methods of water and waste water[M]. Beijing: Environmental Science Press in China, 2002: 157-162.
- [11] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1990: 10.
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry[M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press. 1990: 10.
- [12] Sohn H Y, Wadsworth M E. 提取冶金速率过程[M]. 郑蒂基, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
Sohn H Y, Wadsworth M E. Velocity process of extracting metallurgy[M]. ZHENG Di-ji, trans. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [13] 莫鼎成. 冶金动力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987.
MO Ding-cheng. Metallurgy kinetics[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987.