

## 硫酸盐还原菌去除流动废水中锑的研究

吴琼<sup>1,2</sup>, 张国平<sup>1\*</sup>, 付志平<sup>1,2</sup>, 柳凤娟<sup>1,2</sup>,  
陈京晶<sup>1,2</sup>, 马超<sup>1,2</sup>, 欧阳小雪<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

**摘要:** 硫酸盐还原菌(SRB)通过代谢作用将废水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 还原为 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ 将 $\text{Sb(V)}$ 还原为 $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ 再与多余的 $\text{H}_2\text{S}$ 反应生成硫化锑沉淀,从而达到去除废水中锑的目的。本实验研究SRB在连续流动状态下对废水中锑的去除情况。在含锑废水处理过程中,加入活性炭形成生物膜,水力停留时间控制在33 h,并通过测定物理化学变量pH、Eh、OD、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Sb(V)}$ 和 $\text{Sb(III)}$ 随时间的变化来确定去除效果。结果表明,在连续流动状态下,SRB可以较好的去除废水中的锑,且10 d后含锑废水的去除率达到95.2%。

**关键词:** 硫酸盐还原菌; 连续流动; 废水; 锑

中图分类号: X70 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016)06-0691-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.06.014

锑是一种有毒的类金属化学元素,在自然界中广泛存在,主要存在形式是 $\text{Sb(III)}$ 和 $\text{Sb(V)}$ 。锑及其化合物被美国环保局及欧盟列为优先污染物<sup>[1-2]</sup>。自然过程和人类活动都能带来锑的污染。比如,矿山环境中存在严重的锑污染,锑主要存在于硫化物矿物辉锑矿中,相关矿产的开采形成了大量富含锑的尾矿渣,这些尾矿渣受氧化、淋滤、微生物效应等因素影响会使有毒锑元素溶出,从而进入水中,造成水体污染,给居民身体健康造成严重危害<sup>[3-4]</sup>。

目前,国内对矿山废水中重金属污染的处理主要用下列物理化学方法,有中和沉淀法、电解法、离子交换法、吸附法、反渗透法和电渗析法<sup>[5-8]</sup>。这些物理化学方法有一定的局限性,例如成本高、选择性低、耗能高,并可能产生二次污染等<sup>[9]</sup>。而微生物法处理酸性矿山废水费用低,适用性强,无二次污染,成为有潜力处理酸性矿山废水的方法<sup>[10]</sup>。硫酸盐还原菌(SRB)作为一种有效去除废水中硫酸盐和重金属的微生物,受到越来越多的重视,并被广泛应用到工业废水的处理中<sup>[11]</sup>。

SRB是一种进行硫酸盐还原代谢的厌氧菌类,

以有机物为电子供体,硫酸盐为电子受体<sup>[12]</sup>。SRB的不同菌属生长所利用的碳源是不同的,最普遍的是利用C3、C4脂肪酸,此外还可以利用一些挥发性脂肪酸、醇类、葡萄糖作为碳源<sup>[13]</sup>。SRB以其独特的优势受到越来越多的重视<sup>[14]</sup>。许多学者都曾做过SRB的碳源利用实验,均发现SRB对乳酸盐的利用效果较好<sup>[15]</sup>。大量研究表明,SRB的pH一般在6~8范围内<sup>[16]</sup>;生长温度为30℃左右<sup>[17]</sup>。国内外对矿山废水处理也做了大量研究。Tony等<sup>[18]</sup>向含金属离子的硫酸盐矿山废水中加入SRB,发现14 d后废水中的 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度由50.4 mg/L下降到1.1 mg/L,  $\text{Zn}^{2+}$ 去除率达到98%。Tony<sup>[18]</sup>研究了上流式厌氧序批式反应器在25℃条件下运行14 d后,SRB混合细菌群对含有Cu、Zn、Ni、Fe、Al、Mg、As的硫酸盐废水的处理情况。李亚新等人<sup>[19]</sup>以生活垃圾中温酸性发酵产物为碳源,以陶粒作为上流式厌氧生物膜填充床中的填料,小规模研究了初级厌氧阶段利用SRB处理模拟酸性矿山废水的效果。试验结果表明,经过SRB厌氧处理后, $\text{SO}_4^{2-}$ 量从2 g/L还原为0.27 g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$ 还原率为86.7%。国内外利用SRB做了大量研究,但是利用SRB处理重

收稿日期: 2015-12-31; 改回日期: 2016-03-18

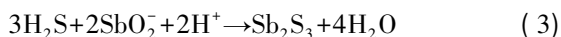
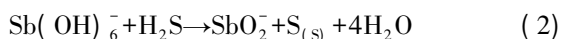
基金项目: 中国科学院地球化学研究所环境室“一三五”项目和专项资金项目(SKLEG2015402); 国家自然科学基金项目(41273150)。

第一作者简介: 吴琼(1990-),女,硕士研究生,主要从事环境工程研究。E-mail: wuqiong09@126.com。

\* 通讯作者: 张国平(1966-),男,博士,研究员,主要从事矿山环境中锑的地球化学过程及影响研究。E-mail: zhangguoping@vip.gyig.ac.cn。

金属锑的实验很少,目前国内只有 Wang 等<sup>[20]</sup>和欧阳小雪等<sup>[9]</sup>利用 SRB 去除锑废水中的锑,且得到了较好效果。鉴于锑的污染越来越严重,研究的又比较少。本实验将采用 SRB 来处理废水中的锑,为处理重金属锑危害提供解决方法,相比国内 Wang 以及欧阳小雪等在静态下处理废水锑的研究,本研究将进行连续流动状态下去除废水中的锑,使之更贴近实际废水的处理。

SRB 处理重金属废水,是利用 SRB 在厌氧条件下产生的  $H_2S$  和废水中的重金属离子反应,生成金属硫化物沉淀以去除重金属离子<sup>[21-22]</sup>。SRB 去除重金属的途径主要有以下两个方面:第一,SRB 利用硫酸盐代谢生成  $H_2S$ ,通过  $H_2S$  完成对重金属的还原或直接沉淀;第二,SRB 细胞表面的胞外聚合物(EPS)可以直接完成对重金属的吸附和积累,从而达到去除重金属的目的<sup>[23-25]</sup>。其中,沉淀作为去除重金属的主要途径。SRB 处理含锑废水主要原理是<sup>[26-28]</sup>:



## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

实验装置中主要有 1 L 的厌氧瓶(四个,做平行试验进行质量控制)、6 L 的 PU 材质的大桶、可以高温灭菌的 1 mm×1 mm 硅胶管、控制流量的蠕动泵。用到的仪器主要有 AFS-2202E 双道氢化物发生原子荧光光度计、pHS-3C 酸度计(上海雷磁仪器厂)、ORP 氧化还原电极(日本 TOA-DKK)、SPX-70B III 生化培养箱(上海泰斯特仪器有限公司)、756MC 紫外分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)、LDZX-50KBS 立式压力蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂)、855-ACB 厌氧箱(Plas-Labs)。

实验菌种取自于池塘底泥。所配置的液体培养基选择改良后的 Postgate C 培养基<sup>[29]</sup>:  $KH_2PO_4$  0.5 g/L;  $NH_4Cl$  1.0 g/L;  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  0.1 g/L;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  2.0 g/L;  $Na_2SO_4$  1.0 g/L;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.1 g/L; 乳酸钠 2 mL/L; 酵母膏 1.0 g/L; 抗坏血酸 0.1 g/L(固体培养基是在液体的基础上加入 3% 琼脂)。用 HCl 及 NaOH 溶液调节培养液 pH 为 7.0,然后煮沸灭菌,并使药品充分溶解并除氧。

对 SRB 进行富集培养,并分离纯化。本实验采用 pH7.0 温度 30 °C 对 SRB 进行培养。分离纯化采用 Hungate 滚管稀释法,其方法为:制备一定体积的含  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  的液体培养基和固体培养基,离心管中装入液体培养基,用灭菌的移液枪加入细菌,使每个离心管中的富集菌液梯度为  $10^{-1} \sim 10^{-6}$ ;最后从稀释最低的试管中取菌液在斜面固体培养基上划线。当出现黑色菌落后选择那些分布稀疏的单菌落进行挑取,将挑取的菌落迅速放入液体培养基中。重复以上步骤,直至得到纯化的 SRB。纯化得到的细菌为梭状,大小 20  $\mu m$  左右,如图 1。在分离纯化过程中, $Fe^{2+}$  在培养基中可以起到选择指示剂的作用。由于 SRB 的代谢产物  $H_2S$  能够迅速与培养基中的  $Fe^{2+}$  反应生成黑色沉淀  $FeS$ ,从而形成黑色菌落,便于下一步单菌落的挑取<sup>[30]</sup>。

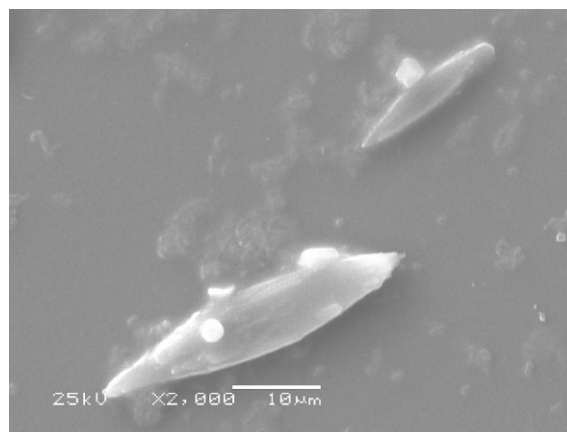


图 1 细菌的扫描电镜照片

Fig.1 Image for bacteria under scanning electron microscope

人工配置实验所用含锑废水。首先配置 500 mg/L 的  $Sb(V)$  储备液,称取 0.108 g  $KSbO_3 \cdot 3H_2O$  然后加入 5 mL 浓盐酸使其溶解,再加水移入 100 mL 的容量瓶中。实验中采用的锑溶液为 5 mg/L,是从 500 mg/L 的锑储备液中取一定量加液体培养基稀释到所需浓度,加液体培养基是为了保证细菌有足够的营养物质充分生长,避免混入人工废水时稀释原有培养基。同时为降低细菌随废水流出的数量并达到预期的处理效果,采用吸附材料吸附细菌形成生物膜,从而使细菌较多的保留在反应器中。为了产生生物膜,本实验分别选用了椰壳活性炭、4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二异辛酯(EPS)泡沫滤珠、高效纤维球、纤维条作为吸附材

料。椰壳活性炭选用优质椰子壳为原料,经炭化、活化、精致加工而成,粒径为0.4~1 mm,比表面积为590~1500 m<sup>2</sup>/g,由于它的比表面积很大,有许多空隙、小孔,故具有较强的吸附能力; EPS泡沫滤珠是由进口聚苯烯树脂颗粒经高温两次发泡制成的白色球状滤料,粒径为0.5~1 mm,具有较强的吸附能力; 高效纤维球选用高醛化维呢纶,定型涤纶丝为原料,球径1.5 mm,比表面积3000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,悬浮于水面,孔隙大,比表面积大,活性强,吸附效果好; 纤维条由纤维丝结扎而成的,比表面积为800 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,孔隙率大,具有较强的吸附能力。同时为了细菌能与废水中的锑充分接触反应,用蠕动泵控制流量为0.5 mL/min,即水力停留时间为33 h。

## 1.2 实验步骤

本实验主要从以下三个方面进行: (1) 几种细菌吸附材料的效果比较; (2) 活性炭不同用量的效果比较; (3) 流动状态中含锑废水的去除。首先在实验中为验证吸附材料吸附效果设定五组实验,每组做三个平行进行质量控制,200 mL的厌氧瓶中加入150 mL的液体培养基,每瓶培养基中加入相同体积的细菌,其中一组不加吸附材料为对照组,另外四组分别加入四种吸附材料(椰壳活性炭、EPS泡沫滤珠、高效纤维球和纤维条)。此时从厌氧瓶中第一次取样,时间为初始值0,然后分别在18 h、1 d、1.75 d、2 d、3.125 d、5.75 d取样,并测定OD值、H<sub>2</sub>S。

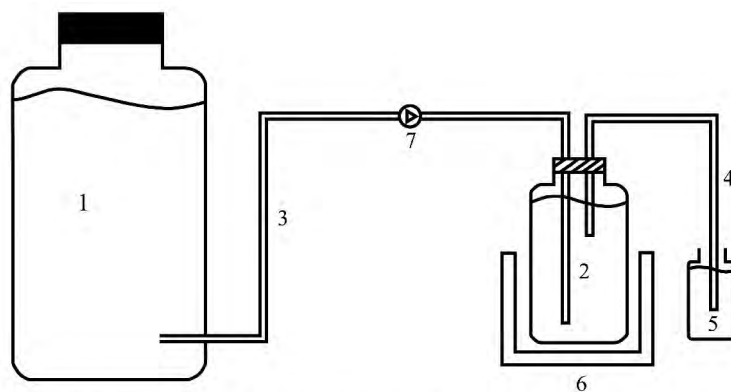
接下来对吸附材料活性炭的最适用量进行实验。本实验选择静态培养基操作,200 mL的厌氧瓶中加入150 mL的液体培养基,分别选择加入活性

炭含量为0.3、0.5、1.2、3、6 g,对应浓度为2、4、8、20、40 g/L,并做平行实验。而且对活性炭浓度为2 g/L的培养基做了静置与振动实验。其它浓度全为振动实验。静置就是培养基放在恒温培养箱中静置培养,振动实验就是放在振动恒温培养箱中使其间歇振动。从厌氧瓶中第一次取样,时间为初始值0,然后分别在19 h、1 d、1.8 d、2 d、2.8 d、4.8 d取样,并测定OD值、H<sub>2</sub>S。

流动装置如图2所示。去除废水中锑的实验开始之前首先对SRB培养36 h使它进入对数生长期。然后在四个装有浓度为2 g/L的活性炭的1 L的厌氧瓶中分别加入相同体积的液体培养基,每个厌氧瓶中注射100 mL对数期的SRB,根据已有文献叙述<sup>[15]</sup>确定接种量为10%。此时从厌氧瓶中第一次取样,时间为初始值0,然后分别在6 h、1 d、1.25 d、2 d、2.25 d、3 d、4 d、5 d、6 d、7 d、8 d、9 d、10 d取样。2 d后流动状态开始,通过蠕动泵控制流量为0.5 mL/min,即水力停留时间为33 h,使废水锑缓慢流入含有SRB的厌氧瓶反应器中。通过所取样品测定pH、Eh、OD值、碱度、H<sub>2</sub>S、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Sb,并分析去除效果。

## 1.3 实验方法及测定

总锑含量采用氢化物发生原子荧光光谱法(AFS)测定。首先对测定液进行过滤,过滤后取0.2 mL溶液至25 mL容量瓶中,加入5 mL5%的硫脲和抗坏血酸混合液,并加入1.25 mL盐酸。定容放置30 min后上机测定。同时测定标准曲线(总锑含量分别为0、10、20、30、40、50 μg/L)标准曲线的相关性必须好于0.999才进行样品测定。



1.含锑废水容器; 2.反应器; 3.进水管; 4.进水管; 5.接水槽; 6.水浴锅; 7.蠕动泵

图2 连续流动状态装置示意图

Fig.2 Schematic diagram for continuous flow state device

Sb(Ⅲ)含量采用 AFS 测定,取过滤液 0.2 mL 溶液至 25 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 10 g/L 的柠檬酸钠(掩蔽 Sb(Ⅴ)的信号),并加入 1.25 mL 盐酸。定容放置 30 min 后上机测定。同时测定标准曲线(Sb(Ⅲ)与 Sb(Ⅴ)含量分别为 0、10、20、30、40、50  $\mu\text{g/L}$ ),标准曲线的相关性必须好于 0.999 才进行测定。

Sb(Ⅴ)含量利用差减法求得,即用所测总锡含量减去 Sb(Ⅲ)含量。pH 采用 pH S-3C 型数显酸度计测定,测定前用溶液进行校正。Eh 采用日本 TOA-DKK 的 ORP 仪测定,测定前用溶液进行校正。OD 值采用紫外分光光度计于 600 nm 波长测定。H<sub>2</sub>S 含量采用亚甲基蓝分光光度法测定。同时测定标准曲线(H<sub>2</sub>S 浓度分别为 0、0.1、0.2、0.4、0.6 mg/L),标准曲线的相关性必须好于 0.999 才进行测定。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量采用硫酸钡比浊法(GB7871-87)测定。同时测定标准曲线(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度分别为 0、4、8、16、24、32、40 mg/L),标准曲线的相关性必须好于 0.999 才进行测定。

碱度采用溴甲酚绿-甲基红作指示剂滴定法。测定所用的盐酸测定前已标定过。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附材料的效果比较与用量选择

在流动状态实验中,细菌会随废水的流出而流失从而降低去除效果,为使细菌固定在反应器中,加入吸附材料是一种简单固着细菌的方法。但不同的吸附材料对 SRB 的吸附能力不同,对 SRB 生长的影响也可能不同,因而需要选择合适的吸附材

料。本实验分别选用了椰壳活性炭、EPS 泡沫滤珠、高效纤维球和纤维条作为吸附材料。通过测定 OD 值、H<sub>2</sub>S 含量来衡量吸附效果。因为细菌的吸附作用,所测 OD 值会降低,预期不会影响 H<sub>2</sub>S 含量,通过比较 OD 值和 H<sub>2</sub>S 来比较吸附材料的效果。所测数据如图 3 所示。

结果表明活性炭吸附性最好。与不加吸附材料的对照组相比,活性炭中细菌所测的 OD 值低于对照组,如图 3a,反应器中的细菌会被活性炭吸附,使液体中流动的细菌降低从而在测定 OD 值时数值会有所下降,但所得的 H<sub>2</sub>S 却高于对照组;如图 3b, H<sub>2</sub>S 高表明反应器中细菌数量多,由于部分细菌被吸附的影响,细菌含量没有通过 OD 值反映出来,但细菌含量越多产生的 H<sub>2</sub>S 才越多,而其他吸附材料虽然 OD 值高,产生的 H<sub>2</sub>S 反而低,这可能是因为细菌未被吸附,虽然测得的细菌数量多但实际细菌数量却没有含活性炭的反应器中的数量多。所以我们最终选择可以得到较多 H<sub>2</sub>S 的吸附材料是活性炭。

接下来对吸附材料活性炭的最适用量进行实验。不同用量时处理液中的 OD 值变化和 H<sub>2</sub>S 浓度如图 4 所示。

结果表明在培养基中活性炭浓度为 2 g/L 时,不管是静置还是振动,产生的效果都比较好。在六种不同浓度下,浓度为 2 g/L 的实验组所产生的 H<sub>2</sub>S 含量最多,达到 40 mg/L(如图 4b),而且 OD 值也较高(如图 4a),其它浓度 H<sub>2</sub>S 含量偏低。所以接下来的实验中采用浓度为 2 g/L 的活性炭作为吸附材料。

### 2.2 流动废水中锡的去除

本实验主要采用连续流动状态模拟 SRB 对含

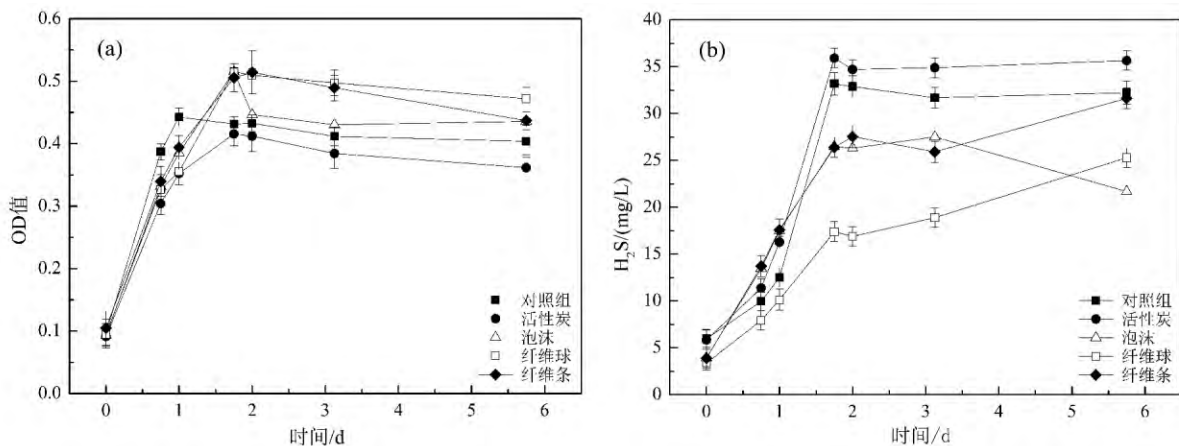


图 3 各吸附材料与对照组对比

Fig.3 Adsorption material compared with the control group

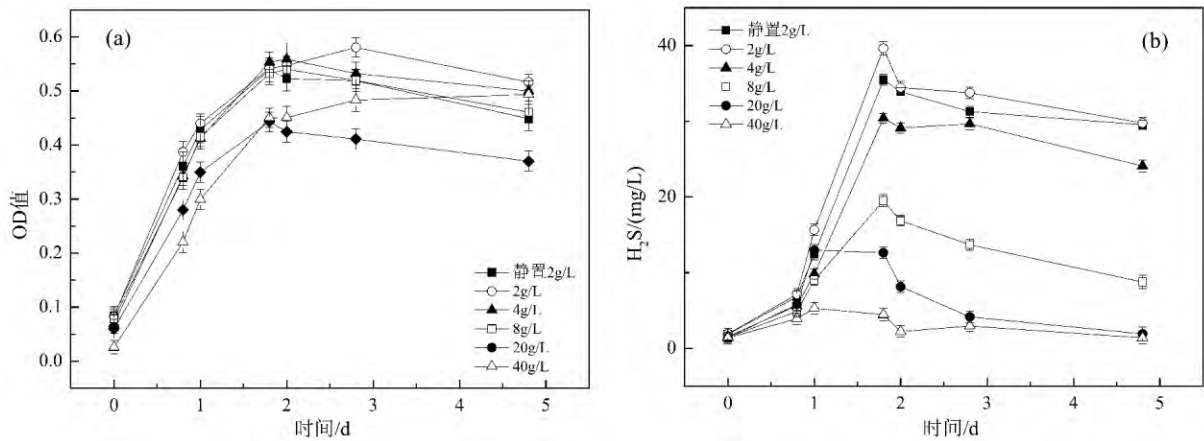


图 4 不同活性炭用量的效果

Fig.4 Effect of different concentrating of activated carbon

锑废水的去除。实验中各参数随时间变化如图 5 所示。

(1) pH 随着细菌的生长不断升高接近中性,当加入含有锑的液体培养基后降低,因为含锑人工废水 pH 较低,随着细菌与锑不断接触反应,会使 pH 有所下降,然而由于硫酸盐还原菌利用乳酸(碳源)能生成碱度( $\text{HCO}_3^-$ ),会使 pH 升高。因为在  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  的动态平衡中, $\text{HCO}_3^-$  占主要时的 pH 应为 7.5 左右,随着反应的进行  $\text{HCO}_3^-$  增多(图 5d),体系会向 pH=7.5 左右变化,因而 pH 又逐渐升高,随着反应器中细菌活性降低,在第 7 d 左右细菌达到一种平衡, pH 逐渐趋于稳定。

(2) Eh 随着细菌生长而不断降低,当加入含有锑的液体培养基后由于 pH 降低以及反应器中有锑加入使细菌生长缓慢,细菌活性降低而使 Eh 稍微升高,但由于 pH 很快恢复以及营养物质的加入使细菌很快适应又快速生长, Eh 又开始降低,随着细菌与锑不断接触反应或者是由于细菌死亡,又逐渐升高。在第 7 d 左右细菌达到一种平衡, Eh 逐渐趋于稳定。

(3) OD 值可以粗略反应细菌的数量,随着细菌的生长 OD 值不断升高,当加入含有锑的液体培养基后细菌生长缓慢,而且因为含锑废水的加入产生稀释作用使细菌数量减少,此时 OD 值降低。随着细菌与锑不断接触反应,细菌数量逐渐减少,从而使 OD 值不断减低,当细菌数量在培养基中最后趋于稳定时, OD 值也逐渐趋于稳定。

(4) 碱度在 SRB 生长过程中不断升高,是由于硫酸盐还原菌利用乳酸(碳源)能生成碱度

( $\text{HCO}_3^-$ )。当加入含有锑的液体培养基后,可能因为含锑废水的稀释作用使碱度降低,也可能由于细菌与锑的不断接触反应,细菌生长活性逐渐降低(图 5c),利用碳源生成的碱度也降低,从而碱度降低。随着细菌达到平衡状态,在第 7 d 左右碱度逐渐趋于稳定。

(5) H<sub>2</sub>S 含量在 SRB 生长过程中会随着细菌的生长不断升高,主要是由  $\text{SO}_4^{2-}$  还原得到。由图 5e 和图 5f 可以看出,在第 2 d 之前随着 SRB 的还原作用  $\text{SO}_4^{2-}$  含量不断降低, H<sub>2</sub>S 含量不断升高,但随着第 2 d 锑的加入, H<sub>2</sub>S 会将 Sb(V) 还原为 Sb(III),然后 H<sub>2</sub>S 与 Sb(III) 反应产生沉淀,由图 5g 可以看出第 2 d 之后 Sb(III) 不断降低,从而使 H<sub>2</sub>S 含量不断降低。当细菌产生的 H<sub>2</sub>S 与消耗的达到平衡时, H<sub>2</sub>S 含量逐渐趋于稳定。

(6) SRB 具有还原  $\text{SO}_4^{2-}$  的功能,随着细菌的生长使  $\text{SO}_4^{2-}$  不断被还原而降低。当第 2 d 加入含有锑的液体培养基后,由于加入了新的  $\text{SO}_4^{2-}$  从而使反应器中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度有所回升,但是随着细菌的生长与还原反应,  $\text{SO}_4^{2-}$  逐渐降低。当流入的  $\text{SO}_4^{2-}$  与细菌还原作用所消耗的  $\text{SO}_4^{2-}$  达到平衡状态后,  $\text{SO}_4^{2-}$  逐渐趋于稳定。

(7) 随着第 2 d 含锑废水的加入,反应器中 Sb(V) 含量逐渐升高,伴随着细菌还原作用的进行,接触反应 6 h 后浓度又逐渐降低。当反应器中流入的 Sb(V) 与细菌还原的 Sb(V) 达到平衡后,反应器中 Sb(V) 含量最后趋于稳定。而反应器中最初无 Sb(III),随着 SRB 产生的 H<sub>2</sub>S 使 Sb(V) 不

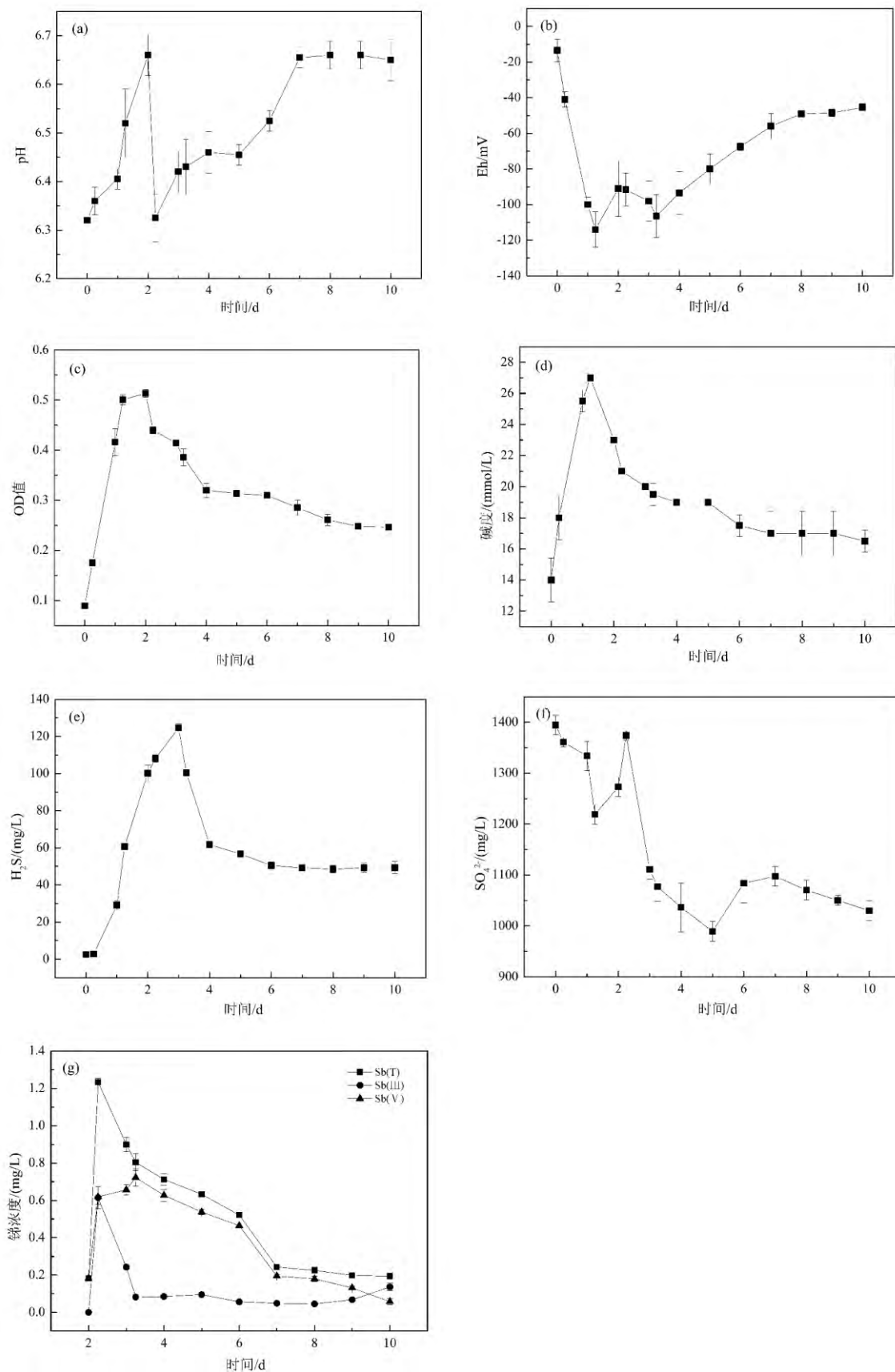


图5 各因素随时间的变化

Fig.5 Changes of various factors over time

断还原为 Sb( III) 从而使反应器中 Sb( III) 浓度逐渐升高,但产生的 Sb( III) 会立即与反应器中的  $H_2S$  产生沉淀反应,从而使 Sb( III) 又逐渐减低。当反应器中还原的 Sb( III) 与反应消耗的 Sb( III) 达到一种平衡后, Sb( III) 逐渐趋于稳定。SRB 还原产生的  $H_2S$  不断与 Sb( III) 反应生成硫化锑沉淀,使总锑浓度不断减低,当加入的锑与消耗的达到平衡后,总锑浓度趋于稳定。第 10 d 后总锑浓度降至 0.19 mg/L,去除率为 95.2%。

### 3 结 论

1) 椰壳活性炭、EPS 泡沫滤珠、高效纤维球、纤维条四种吸附材料中椰壳活性炭吸附效果最好,且活性炭浓度为 2 g/L 时,对保留细菌,维持  $H_2S$  浓度作用最为明显。

2) 活性炭浓度为 2 g/L,水力停留时间为 33 h 时,10 d 后去除率可达 95.2%。

### 参 考 文 献

- [1] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57( 1-2): 125-176.
- [2] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性 [J]. *化学进展*, 2004, 16( 1): 131-135.
- [3] Li J, Wei Y, Zhao L, et al. Bioaccessibility of antimony and arsenic in highly polluted soils of the mine area and health risk assessment associated with oral ingestion exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 110: 308-315.
- [4] Wu F, Fu Z, Liu B, et al. Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409( 18): 3344-3351.
- [5] Guo X, Wu Z, He M. Removal of antimony( V) and antimony( III) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation( CFS) [J]. *Water Research*, 2009, 43( 17): 4327-4335.
- [6] Li X H, Dou X M, Li J Q. Antimony( V) removal from water by iron-zirconium bimetal oxide: Performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24( 7): 1197-203.
- [7] Zhang D Y, Pan X L, Zhao L, et al. Biosorption of Antimony( Sb) by the Cyanobacterium *Synechocystis* sp [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2011, 20( 5): 1353-1358.
- [8] 陈京晶, 张国平, 李海霞, 等. 电化学氯化物发生法处理含锑废水及对锑的回收 [J]. *环境科学*, 2015, 36( 4): 1338-1344.
- [9] 欧阳小雪, 张国平, 李海霞, 等. 用硫酸盐还原菌去除废水中锑的实验研究 [J]. *地球与环境*, 2014, 42( 5): 663-668.
- [10] 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.
- [11] 陈涛. 硫酸盐还原菌的分离纯化和筛选及其去除重金属铬的研究 [D]. 四川: 四川大学, 2006.
- [12] Wagner M, Roger A J, FLAX J L, et al. Phylogeny of dissimilatory sulfite reductases supports an early origin of sulfate respiration [J]. *Journal of Bacteriology*, 1998, 180( 11): 2975-2982.
- [13] 张小里, 陈志昕, 刘海洪, 等. 环境因素对硫酸盐还原菌生长的影响 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2000, 20( 4): 224-229.
- [14] 陈炜婷, 张鸿郭, 罗定贵, 等. 硫酸盐还原菌处理含重金属酸性废水的研究 [J]. *安徽农业科学*, 2013, 41( 31): 12422-12424.
- [15] 高东盼. 硫酸盐还原菌诱变筛选及其脱硫性能研究 [D]. 内蒙古: 内蒙古大学, 2010.
- [16] 陈凤梅, 李亚新. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水的技术及思考 [J]. *工业用水与废水*, 2007, 38( 1): 17-20.
- [17] 赵宇华, 叶央芳, 刘学东. 硫酸盐还原菌及其影响因子 [J]. *环境污染与防治*, 1997, 19( 5): 41-43.
- [18] Jong T, Parry D L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs [J]. *Water Research*, 2003, 37( 14): 3379-3389.
- [19] 李亚新, 苏冰琴. 利用硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水研究 [J]. *中国给水排水*, 2000, 16( 2): 13-17.
- [20] Wang H, Chen F, Mu S, et al. Removal of antimony( Sb( V) ) from Sb mine drainage: Biological sulfate reduction and sulfide oxidation-precipitation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 799-802.
- [21] Dvorak D H, Hedin R S, Edenborn H M, et al. Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction—results from pilot-scale reactors [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1992, 40( 5): 609-616.
- [22] Ueki K, Ueki A, Itoh K, et al. Removal of sulfate and heavy-metals from acid-mine water by anaerobic treatment with cattle waste—effects of heavy-metals on sulfate reduction [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 1991, 26( 8): 1471-1489.
- [23] Payne R B, Gentry D A, Rapp-Giles B J, et al. Uranium reduction by desulfobivrio desulfuricans strain G20 and a cytochrome c3 mutant [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68( 6): 3129-3132.
- [24] 潘响亮, 王建龙, 张道勇. 硫酸盐还原菌混合菌群胞外聚合物对  $Cu^{2+}$  的吸附和机理 [J]. *水处理技术*, 2005, 31( 9): 25-8.

- [25] 瞿建国,申如香,徐伯兴,等. 硫酸盐还原菌还原 Cr( VI) 的初步研究 [J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2005( 1): 105-110.
- [26] Drury W J. Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid-substrate reactors [J]. Water Environment Research, 1999, 71( 6): 1244-1250.
- [27] Krupp R E. Solubility of stibnite in hydrogen-sulfide solution, speciation, and equilibrium-constants, from 25 to 350-degrees-c [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52( 12): 3005-3015.
- [28] Sheoran A S, Sheoran V, Choudhary R P. Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review [J]. Minerals Engineering, 2010, 23( 14): 1073-100.
- [29] Hernandez-Gayosso M J, Zavala-Olivares G, Ruiz-Ordaz N, et al. Microbial consortium influence upon steel corrosion rate, using the electrochemical impedance spectroscopy techniques [J]. Materials and Corrosion, 2004, 55( 9): 676-683.
- [30] 陈一鸣,吴雁,马远荣,等. 硫酸盐还原菌的分离纯化及生长特性研究 [J]. 河南化工, 2011, 28( 2): 29-32.

## Removal of Antimony from Flowing Synthetic Wastewater by Sulfate-reducing Bacteria

WU Qiong<sup>1,2</sup>, ZHANG Guoping<sup>1</sup>, FU Zhiping<sup>1,2</sup>, LIU Fengjuan<sup>1,2</sup>,  
CHEN Jingjing<sup>1,2</sup>, MA Chao<sup>1,2</sup>, OUYANG Xiaoxue<sup>1,2</sup>

( 1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Sb-polluted wastewater was remediated by sulfate-reducing bacteria (SRB). SRB reduces  $\text{SO}_4^{2-}$  to  $\text{H}_2\text{S}$ . Then, Sb(V) in wastewater was reduced to Sb(III) by  $\text{H}_2\text{S}$ . Finally, Sb(III) was reacted with excess  $\text{H}_2\text{S}$ , resulting in precipitation of antimony sulfide. In this work, removal of Sb from wastewater under a continuous flow condition by SRB was investigated. In the treatment, activated carbon was added into the wastewater to form a biological membrane and hydraulic retention time was 33 h. Physicochemical variables including pH, Eh, OD value and concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , Sb(V) and Sb(III) were determined to evaluate the effect of the remediation. Results show that, under the continuous flow condition, Sb in the wastewater could be efficiently removed by SRB. After 10 days, Sb removal was up to 95.2%.

**Key words:** sulfate-reducing bacteria; continuous flow; wastewater; antimony