

微生物协同铁屑强化花生壳处理玛瑙染色废水

狄军贞¹, 王婷婷¹, 朱志涛², 李拓达¹, 薛淋丹¹

(1. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 吉林师范大学 资产管理处, 吉林 四平 136000)

摘要: 针对玛瑙染色工业废水中存在着高浓度的 Cr(VI) 、 SO_4^{2-} 和 H^+ 等, 提出构造 1[#] (花生壳)、2[#] (花生壳 + 铁屑)、3[#] (花生壳 + 铁屑 + 微生物) 动态柱模型进行动态试验, 探讨铁屑协同微生物强化花生壳处理玛瑙染色废水的效果及产生的 COD 和 TFe 释放问题。结果表明, 3[#] 动态柱对玛瑙染色废水中 Cr(VI) 、 SO_4^{2-} 的平均去除率分别为 95.87%、66.32%, 高于 1[#]、2[#] 动态柱的 91.19%、28.34% 和 94.83%、59.55%, 具有较强的抗污染负荷变化和 pH 值提升能力; 运行后期 3 个动态柱出水 COD 和 TFe 浓度分别在 1 000 和 10 mg/L 以下。对比可见, 经微生物协同铁屑强化后的花生壳动态柱对玛瑙染色废水有更好、更稳定的处理效果。

关键词: 玛瑙染色废水; 微生物; 花生壳; 铁屑

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0089-05

Treatment of Agate Dyeing Wastewater by Peanut Shell Enhanced by Granular Iron/Microorganism

DI Jun-zhen¹, WANG Ting-ting¹, ZHU Zhi-tao², LI Tuo-da¹, XUE Lin-dan¹

(1. College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Asset Management Office, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: To remove the high concentrations of Cr(VI) , SO_4^{2-} and H^+ from the agate dyeing industrial wastewater, three dynamic column models were built. Column model 1[#] was composed of peanut shell only, column model 2[#] was composed of peanut shell and granular iron, and column model 3[#] was composed of peanut shell, granular iron and microorganism. The effect of biological material enhanced by granular iron/microorganism in the removal of Cr(VI) , SO_4^{2-} and H^+ was studied, and the production of COD and TFe was analyzed. The results showed that, column model 3[#] was resistant to changes in pollution loading and increases in pH values. Column model 3[#] showed average removal rates of 95.87% and 66.32% on Cr(VI) and SO_4^{2-} , respectively, which were higher than those of column model 1[#] (91.19% and 28.34%) and column model 2[#] (94.83% and 59.55%). The concentrations of COD and TFe in all column models were below 1 000 mg/L and 10 mg/L, respectively, in the later treatment period. The peanut shell column model enhanced by microorganism and granular iron demonstrated higher and more stable removal efficiency in the treatment of agate dyeing wastewater.

Key words: agate dyeing wastewater; microorganism; peanut shell; granular iron

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41672247、41102157); 辽宁省自然科学基金资助项目(2015020619); 辽宁省教育厅项目(LJYL031)

某地农村因其支柱产业——作坊式玛瑙染色加工业直接排放染色废水造成地下水严重污染,其中六价铬和硫酸盐含量严重超标,且 pH 值较低。由此会造成当地水体的生态平衡被破坏,同时经重金属 Cr(VI)污染的地下水及土壤, Cr 会在植(作)物体中积累,并通过食物链最终富集到人体和动物体中,危害人畜健康。如何廉价高效地解决玛瑙染色废水对地下水的污染已成为当地亟需解决的难题。为此,提出以生物材料吸附重金属等特征污染物,和传统吸附法相比,其具有成本低、吸附量高、吸附速度快等优点^[1],其中花生壳作为农业废弃物因廉价、易得、高效等优点已引起人们的高度重视^[2]。为了增强处理效果和稳定性,笔者利用铁屑及微生物协同花生壳处理玛瑙染色工业废水,通过设计3种动态柱进行对比分析,探讨其对 Cr(VI)、 SO_4^{2-} 、 H^+ 的去除效果以及对出水 COD 和 TFe 浓度的影响,旨在为处理玛瑙染色工业废水的实践提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

花生壳从当地农户收购,选用洁净完整部分风干并破碎,粒径为 0.3~0.6 cm;铁屑为车床废料,酸洗去除表面油脂后水洗沥干使用,粒径为 0.6~2 mm;微生物活性溶液由当地污水处理厂的活性污泥培养驯化而成,主要包括硫酸盐还原菌(SRB)、纤维素分解菌等混合菌种。试验水样取自某玛瑙染色废水排放现场,试验期间特征污染物 Cr(VI)和 SO_4^{2-} 的浓度变化范围分别为 20~85 和 1 000~6 300 mg/L, pH 值为 2.94~3.25。

1.2 试验方法

试验装置见图 1。

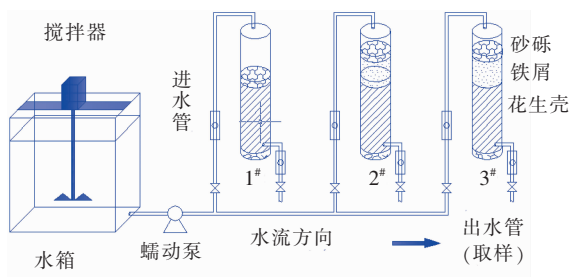


图1 试验装置示意

Fig. 1 Diagram of testing apparatus

采用三根内径为 6 cm、高为 50 cm 的有机玻璃管,分别装入花生壳(1#)、花生壳+铁屑(2#)、花生

壳+铁屑+微生物(3#),构造动态柱进行对比试验。其中花生壳高度为 30 cm,铁屑高度为 10 cm,铁屑放置在花生壳上端,材料上、下端设缓冲保护层,由高为 20 mm、粒径为 5~10 mm 的砂砾组成。取适量微生物活性培养液注入 3# 动态柱的花生壳段内,采用流速为 50~80 cm/d 的连续运行方式,用蠕动泵和流量计控制。

1.3 分析项目及方法

pH 值:玻璃电极法;Cr(VI):二苯碳酰二肼分光光度法; SO_4^{2-} :铬酸钡分光光度法;COD:快速消解分光光度法;TFe:邻菲罗啉分光光度法。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的变化规律

各动态柱出水 pH 值变化规律见图 2。

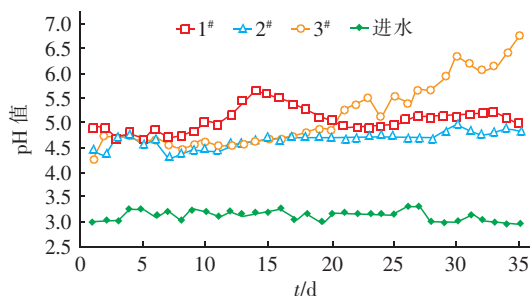


图2 各动态柱出水 pH 值的变化规律

Fig. 2 Variation of effluent pH of dynamic columns

由图 2 可以看出,平均 pH 值为 3.10 的进水经过 3 个动态柱后,出水 pH 平均值分别为 5.05、4.65、5.14,可见 3 个动态柱对 pH 值均有一定的提升能力。由于花生壳表面的氨基、羟基接受质子 H^+ 可以形成正电性的 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{OH}_2^+$ ^[3],因此花生壳提高了出水 pH 值。其中,酚羟基中的氢原子可与铁离子进行交换,大量铁离子替代 H^+ 占据花生壳表面的吸附点位,造成了运行前期含有铁屑的 2#、3# 动态柱的 pH 值提升能力低于未含有铁屑的 1# 动态柱。自第 16 天开始,3# 动态柱中添加的微生物开始作用并产生大量碱度^[4],曲线开始上升,最后 pH 值可以达到 6.75。在花生壳动态柱对特征污染物的去除过程中,pH 值的影响主要表现在:一方面,较高的 pH 值利于微生物的生长进而影响其对污染物的生物作用;另一方面,较高的 pH 值抑制生物对铬等离子的吸附^[5]。可见,pH 值的提升能力并非铁屑与花生壳的简单叠加,而微生物协同铁屑强化后的花生壳动态柱出水 pH 值在后期可接近中

性。

2.2 Cr(VI)的变化规律

3个动态柱对Cr(VI)的去除率见图3。可以看出,运行过程中,有铁屑的3[#]、2[#]动态柱对Cr(VI)的去除率高于没有铁屑的1[#]动态柱,且抗污染负荷变化能力较强;添加微生物的3[#]动态柱对Cr(VI)的平均去除率高于其他动态柱。

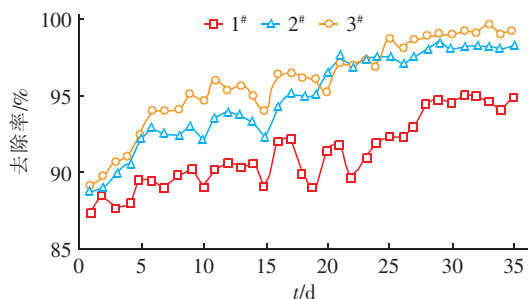


图3 各动态柱对Cr(VI)的去除率

Fig. 3 Removal rate of Cr(VI) by dynamic columns

花生壳能够去除Cr(VI)的原因有以下几个方面:首先,花生壳含有儿茶酚、焦性没食子酸和间苯三酚等多元酚,由于酚羟基中的氢原子易与重金属离子交换,因此离子交换作用是花生壳能较好吸附重金属离子的一个重要因素^[6];其次,Cr(VI)与花生壳表面分子间的作用除了以离子交换为主的化学吸附作用外,还同时存在物理吸附作用^[7];第三,花生壳的多孔结构既保证了较大的反应表面^[8],又能为微生物提供理想的生长场所。含有铁屑的动态柱对Cr(VI)的去除率高于没有铁屑的动态柱,说明铁屑的强化去除作用明显,同时铁屑也使2[#]、3[#]动态柱出水Cr(VI)浓度较为稳定。铁屑能强化Cr(VI)的去除主要是由于铁屑的还原作用将Cr(VI)还原为Cr(III),使之以Cr(OH)₃沉淀形式除去,同时也使难于生物降解或不可生物降解的有机物转化成易降解的简单有机物^[9],促进花生壳的水解,为微生物生长提供更多的有机碳源。同时铁在腐蚀氧化过程中会产生絮状Fe(OH)₂和Fe(OH)₃沉淀等,二者具有很强的混凝吸附作用,可以吸附去除一部分污染物^[10]。第6~8天,3[#]动态柱内添加的微生物到达一定的生长阶段并开始发挥作用,其去除率开始高于其他动态柱,微生物会从铁离子中摄取生长所需要的电子,并且SRB去除SO₄²⁻的同时也会加速对Cr(VI)的去除^[11]。3[#]动态柱后期pH值较高,在一定程度上抑制了花生壳对Cr(VI)的吸附去除效

果,产生这种现象的原因与花生壳表面官能团带电状态、Cr(VI)在水溶液中的形态分布及pH值有关。这种现象也使得第20天3[#]动态柱的去除效果低于2[#]动态柱,但是由于pH值较高促进了微生物作用,第25天左右去除率又回升至高于2[#]动态柱并达到动态平衡。可见,铁屑的强化作用可提高花生壳对Cr(VI)的去除率和抗污染负荷变化的能力,微生物协同铁屑强化花生壳以叠加方式增强了对Cr(VI)的去除能力。

2.3 SO₄²⁻的变化规律

整个运行过程中,有铁屑的2[#]、3[#]动态柱对SO₄²⁻的去除率高于没有铁屑的1[#]动态柱,且抗污染负荷变化的能力较强,而添加微生物后的3[#]动态柱的去除效果最好(见图4)。

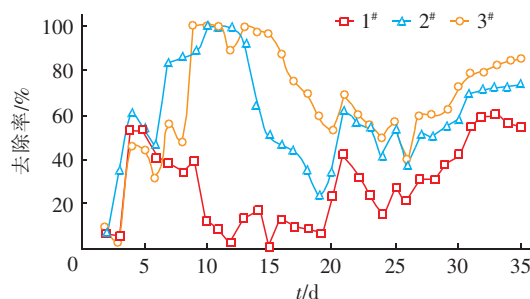


图4 各动态柱对SO₄²⁻的去除率

Fig. 4 Removal rate of SO₄²⁻ by dynamic columns

花生壳对SO₄²⁻的去除作用主要是物理、化学吸附及生物作用,物理、化学吸附作用主要是其表面上的活性官能团和多孔结构对SO₄²⁻的还原和吸附作用,生物作用主要是其上生长的硫酸盐还原菌通过代谢作用将硫酸盐转化为硫化物,之后硫化物既可与重金属离子作用生成硫化物沉淀,也可以利用硫细菌的微氧代谢作用而转化为单质硫^[12],达到除硫目的。运行前期进水SO₄²⁻浓度较低,随着充分接触的表面不断扩大,三条去除率曲线急速上升。随后SO₄²⁻浓度增大使花生壳的吸附还原速率下降,同时SRB生物活性因Cr(VI)浓度增大而受到抑制,导致去除率下降。由于2[#]和3[#]动态柱中铁屑的强化作用,去除率曲线开始上升,相对于1[#]动态柱具有较高的SO₄²⁻去除率和稳定性。铁屑能够强化SO₄²⁻去除效果的主要原因如下:首先,铁屑颗粒可快速还原SO₄²⁻,并在Cr(VI)的影响下最终生成H₂S气体^[11];其次,铁屑能有效降低酸度和重金属离子对SRB活性的抑制与毒害作用,并能为其生长

提供电子供体,同时铁屑促进生物质材料水解,确保SRB生长所需碳源。因此在这种由铁屑体系形成的更适合微生物生长的环境下,3[#]动态柱因其添加包括SRB等在内的微生物量相对更大、种类更多,使得去除 SO_4^{2-} 的效果要好于未添加微生物的2[#]动态柱。可见,铁屑强化了花生壳对 SO_4^{2-} 的去除效果,而微生物协同铁屑的强化作用可更好地提高花生壳对 SO_4^{2-} 的去除率和抗污染负荷变化的能力。

3 存在的问题

3.1 COD的释放

整个运行过程中,有铁屑的2[#]、3[#]动态柱释放的COD平均浓度高于没有铁屑的1[#]动态柱,而添加微生物的3[#]动态柱释放的COD浓度最高(见图5)。运行初期COD浓度较高且波动较大,是因为花生壳表面易分离的有机小分子或小颗粒在进水的冲刷下释放造成的,后期随着有机小分子迅速减少,COD浓度急剧下降。第6~10天,水解微生物开始具有活性,将花生壳中主要成分木质素等转化成有机碳源,造成COD浓度出现较大波动。之后添加微生物的3[#]动态柱的出水COD浓度一直高于1[#]、2[#]动态柱的出水COD浓度,说明其上添加的混合菌种作用明显,其中包括纤维素分解菌在内的水解微生物产生的有机酸能作为其他微生物的碳源和能源物质,从而促进其生长增殖。

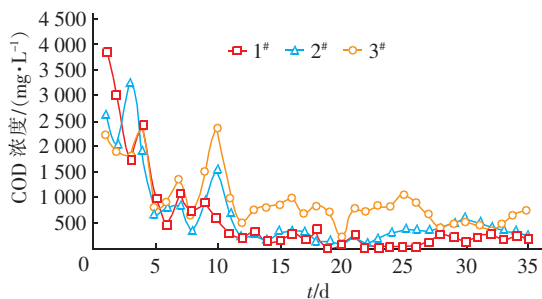


图5 各动态柱出水COD浓度变化规律

Fig. 5 Variation of effluent COD of dynamic columns

花生壳的官能团中羧基含量较高,在其吸附大量金属阳离子的过程中,纤维素结构极易被破坏,导致含有铁屑的动态柱出水COD浓度较高,同时使铁屑体系形成更适宜水解微生物生长的环境,微生物可更好地去除 Cr(VI) 、 SO_4^{2-} 和 H^+ 。运行后期,3[#]动态柱的出水pH值达到适宜,其内部微生物生长旺盛,使得其出水COD值较高。可见,花生壳在铁屑和微生物的协同作用下会释放较多的有机碳源,

使出水COD浓度增大,但后期出水COD并未超过染色工业三级排放标准($\text{COD} \leq 1\,000\text{ mg/L}$)。

3.2 TFe的释放

动态柱出水TFe变化规律见图6。可知,含有铁屑的2[#]、3[#]动态柱的初期出水TFe含量很高且降速快,这应该是由铁屑颗粒表面的游离铁素早期集中释放,加上活性铁离子与溶液中 Cr(VI) 、 SO_4^{2-} 等发生化学反应消耗所致。2[#]动态柱的出水TFe含量与3[#]动态柱的出水TFe含量相差无几,但前6d,2[#]动态柱的出水TFe含量稍高于3[#]动态柱,之后3[#]动态柱稍高于2[#]动态柱,这有可能是因为3[#]动态柱早期微生物快速生长过程中消耗掉一定量的Fe,当微生物生长稳定后对花生壳表面结构产生一定的消解作用,破坏了部分官能团,影响了对TFe的吸附,从而导致之后2[#]动态柱出水TFe含量稍高于3[#]动态柱。后期出水TFe含量在5 mg/L以下,达到部分工业的总铁排放标准(不高于5~10 mg/L)。

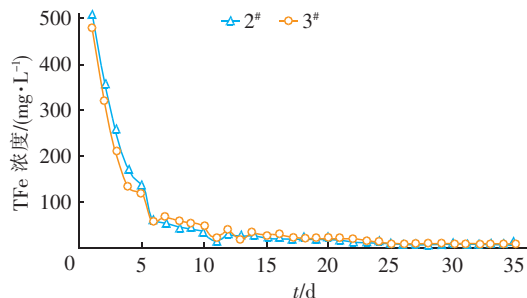


图6 各动态柱出水TFe浓度变化规律

Fig. 6 Variation of effluent TFe of dynamic columns

4 结论与建议

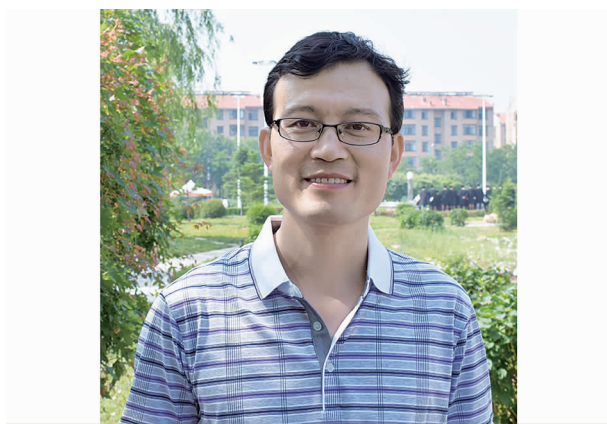
① 花生壳对 Cr(VI) 、 SO_4^{2-} 均有一定的去除效果,对pH值也有一定的提升能力,经铁屑强化后的花生壳不仅提升了对 Cr(VI) 、 SO_4^{2-} 的去除率,而且也提高了抗污染负荷变化的能力,但对pH值的提升能力却达不到铁屑与花生壳的叠加效果。

② 添加微生物后的铁屑+花生壳对 Cr(VI) 、 SO_4^{2-} 的去除效果更好,对原水浓度变化的适应能力也较强,并且后期对pH值的提升能力更强,出水pH值可接近中性。

③ 针对产生的COD和TFe释放问题,参考国内研究成果,可对花生壳进行改性处理,以减少出水COD浓度和提高出水pH值;同时可采用添加特殊菌种或改进生物质材料与铁屑的质量配比,使之更高效、稳定。

参考文献:

- [1] Garg U K, Kaur M P, Garg V K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass[J]. J Hazard Mater, 2007, 140(1/2): 60-68.
- [2] 蔡蕊, 宋黎明, 庞长洸, 等. 利用农业废弃物处理水体重金属污染的研究进展[J]. 中国给水排水, 2014, 30(24): 61-65.
Cai Rui, Song Liming, Pang Changlong, et al. Advances in research on agricultural waste material for treatment of heavy metal ions in water[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(24): 61-65 (in Chinese).
- [3] 张庆芳, 杨国栋, 孔秀琴, 等. 改性花生壳吸附水中 Cr^{6+} 的研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(2): 29-31.
Zhang Qingfang, Yang Guodong, Kong Xiuqin, et al. Study on adsorption of Cr^{6+} in water by modified peanut shell[J]. Chemistry & Bioengineering, 2008, 25(2): 29-31 (in Chinese).
- [4] Kieu H T Q, Müller E, Horn H. Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria[J]. Water Res, 2011, 45(13): 3863-3870.
- [5] 张庆芳, 辛佳, 孔秀琴, 等. 改性花生壳处理废水中 Cr^{6+} 的实验研究[J]. 花生学报, 2008, 37(3): 16-19.
Zhang Qingfang, Xin Jia, Kong Xiuqin, et al. Study on the adsorption of heavy metal with modified peanut shell from waste water[J]. Journal of Peanut Science, 2008, 37(3): 16-19.
- [6] 周隽, 翟建平, 吕慧峰, 等. 木屑和花生壳吸附去除水溶液中 Cr^{3+} 的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 122-125.
Zhou Jun, Zhai Jianping, Lv Huifeng, et al. Study on removing Cr^{3+} from aqueous solution by sawdust and peanut husks[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(1): 122-125 (in Chinese).
- [7] Al A S, Duvnjak Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark[J]. J Hazard Mater, 1997, 56(1/2): 35-51.
- [8] 邓景衡, 余侃萍, 肖国光, 等. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(11): 4-7.
Deng Jingheng, Yu Kanping, Xiao Guoguang, et al. Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(11): 4-7 (in Chinese).
- [9] 狄军贞, 江富, 马龙, 等. PRB强化垂直流人工湿地系统处理煤矿废水试验研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2033-2037.
Di Junzhen, Jiang Fu, Ma Long, et al. Treatment of coal mine wastewater with vertical flow constructed wetland system strengthened by PRB[J]. Chinese Journal of Environment Engineering, 2013, 7(6): 2033-2037 (in Chinese).
- [10] 付丰连. 零价铁处理污水的最新研究进展[J]. 工业水处理, 2010, 30(6): 1-4.
Fu Fenglian. Newest research progress in the application of zero-valent iron to the treatment of wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(6): 1-4 (in Chinese).
- [11] 冯爱云, 刘菲, 陈鸿汉, 等. 硫酸根对颗粒铁除铬影响研究[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2009, 37(3): 73-76.
Feng Aiyun, Liu Fei, Chen Honghan, et al. Effect of sulfate ion on hexavalent chromium removal by granular iron[J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science, 2009, 37(3): 73-76 (in Chinese).
- [12] 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.
Li Yaxin, Su Bingqin. Study on treatment of acid mine wastewater by sulfate-reducing bacteria[J]. China Water & Wastewater, 2000, 16(2): 13-17 (in Chinese).



作者简介:狄军贞(1979-),男,甘肃天水人,博士,教授,主要研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: dijunzhen@126.com

收稿日期:2017-10-12