

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.13.009

六价铬离子对生物慢滤技术处理微污染原水的影响

张国珍^{1,2}, 赵凯^{1,2}, 武福平^{1,2}, 周添红^{1,2}, 杨光^{1,2}

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 采用填充不同滤料(活性炭、沸石和石英砂)的生物慢滤柱处理微污染原水,考察六价铬离子(初始浓度为0.15 mg/L)的存在对污染物去除效果的影响。结果表明,六价铬离子对生物慢滤柱中的微生物具有毒害作用,导致3种生物慢滤柱对COD_{Mn}和氨氮的去除率以及沸石和石英砂滤柱对六价铬离子的去除率均呈先下降后上升的趋势;由于活性炭拥有巨大的比表面积,因此活性炭滤柱对六价铬离子的去除率始终能稳定在较高水平;不同生物慢滤柱对COD_{Mn}、氨氮和六价铬离子的去除率表现为:活性炭滤柱>沸石滤柱>石英砂滤柱,这是由于3种滤料的比表面积及其所含的可促进微生物生长的微量元素不同所致;在活性炭滤柱中,污染物浓度沿程下降,前20 cm内的污染物去除率变化最大且出水污染物浓度均可达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。

关键词: 生物慢滤; 微污染原水; 六价铬离子

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)13-0060-06

Effect of Hexavalent Chromium Ions on Biological Slow Filtration Technology for Treating Micro-polluted Raw Water

ZHANG Guo-zhen^{1,2}, ZHAO Kai^{1,2}, WU Fu-ping^{1,2}, ZHOU Tian-hong^{1,2},
YANG Guang^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The biological slow filtration column filled with different filter media (activated carbon, zeolite and quartz sand) was used to treat micro-polluted raw water, and the influence of hexavalent chromium ion with initial concentration of 0.15 mg/L on the pollutants removal efficiency was investigated. Hexavalent chromium ion was toxic to microorganisms in the biological slow filtration column, which led to the trend of first decreasing and then increasing in the removal rates of COD_{Mn} and ammonia nitrogen by the three kinds of biological slow filtration column and the removal rate of hexavalent chromium ion by zeolite and quartz sand filter columns. Due to the huge specific surface area of activated carbon, the removal rate of hexavalent chromium ion by the activated carbon filtration column always stabilized at a high level. The removal rates of COD_{Mn}, ammonia nitrogen and hexavalent chromium

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51768031); 国家重点研发计划项目(2019YFD1100103); 甘肃省非常规水资源化利用技术重点实验室资助项目(UWKL-1903)

通信作者: 张国珍 E-mail: guozhenzhang126@126.com

ion by different biological slow filtration columns in descending order were as follows: activated carbon filter column, zeolite filter column and quartz sand filter column, which was due to the differences in specific surface area of the three filter materials and the trace elements contained that could promote microorganisms growth. In the activated carbon filtration column, the pollutants concentration decreased along the layer, the pollutants removal rate within the first 20 cm changed the most, and the pollutants concentration in effluent met the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006).

Key words: biological slow filtration; micro-polluted raw water; hexavalent chromium ion

近年来,随着我国经济的快速发展,农村地区的中小型生产企业数量迅速增加,由于人们的环保意识不强,企业废水的偷排漏排直接造成了地表水和地下水的污染,这对西北干旱地区以集雨窖水等为水源的农民的饮用水安全造成了极大威胁,因此,开展重金属离子对农村微污染原水处理效果的影响研究具有重要的现实意义。

目前,对微污染原水的处理方法有常规工艺(混凝、沉淀、过滤及消毒)、一体化工工艺(如电絮凝、沉淀、过滤、紫外消毒等)、以超滤为核心的集成工艺等^[1],研究主要集中在对城市微污染原水的处理,大多采用混凝、离子交换树脂等化学方法^[2-3],但 these 方法对于相对贫困的农村大多都不太适用,并且关于重金属离子对农村地区微污染原水处理的影响研究较少。而生物慢滤技术既运行方便、价格低廉,又有很好的生物降解作用,所以近年来广泛应用于农村微污染原水处理中^[4]。填料作为生物慢滤技术最重要的一部分,不仅为微生物提供了生存环境,而且还可通过吸附、络合等作用有效去除污染物。因此,笔者选取西北地区村镇微污染原水为处理对象,重点研究了原水中六价铬离子对采用不同滤料(活性炭、沸石和石英砂)的生物慢滤技术去除 COD_{Mn} 、氨氮和六价铬离子的效果影响,以及污染物的沿程变化规律。

1 实验材料与方法

1.1 实验用滤料

本实验选用活性炭、沸石和石英砂3种滤料,活性炭的原料主要是优质无烟煤和木炭,其比表面积大、机械强度高,是目前应用较广泛的填料;沸石是硅酸盐矿物质,孔隙发达、吸附能力强,是一种无机物离子交换剂,在水中可与重金属阳离子发生交换作用,同时可以有效去除 COD 、氨氮和浊度;石英砂的原料是天然石英矿床,机械强度高、造价低廉,目

前是我国使用最广、用量最大的一种滤料。

1.2 实验装置

本实验设计了3种生物慢滤柱:活性炭滤柱(1[#])、天然沸石滤柱(2[#])、石英砂滤柱(3[#]),滤料高度均为0.9 m,滤料粒径为0.3~0.6 cm,承托层高度为0.1 m,滤速为0.2 m/h(9.14 mL/min),水位超高为0.4 m。实验装置如图1所示,由配水系统(25 L)、提升系统和生物慢滤系统3部分构成,原水从配水系统经提升系统输配至3种生物慢滤系统。慢滤柱由透明的有机玻璃管制成,直径为0.06 m、高度为1.7 m,慢滤柱上部是装有滤料的反应系统、下部是配水系统,中间由法兰连接,如此设计是为了方便滤料的装填和清洗,慢滤柱上端10 cm处设有溢流管,用于控制水面高度。

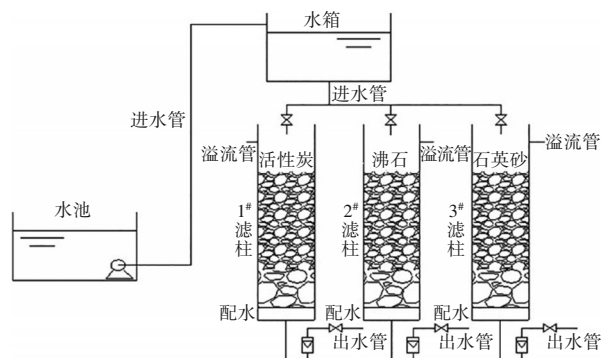


图1 生物慢滤实验装置

Fig.1 Experimental device of biological slow filtration

1.3 实验进水

由于实验每日用水量较大,实际的微污染原水难以满足,故参考西北村镇微污染原水水质特征进行人工配制,通过在自来水中加入高岭土、氯化铵、葡萄糖、树枝树叶以及一定量的重铬酸钾,来改变自来水的浊度以及氨氮、 COD_{Mn} 、六价铬离子等的浓度,从而使水质符合微污染水特征,其温度为15~20℃、氨氮浓度为0.5~1.0 mg/L、 COD_{Mn} 浓度为3~6

mg/L、浊度为3~6 NTU。

1.4 实验方法

原水箱中的微污染水经水泵提升进入高位水箱后,依靠重力自上而下流入滤柱,滤速为0.2 m/h,24 h连续运行。挂膜成功后运行几日,开始生物慢滤系统对六价铬离子的去除研究。通过投加一定量的重铬酸钾来改变进水的六价铬离子浓度(0.15 mg/L)以进行单因素实验,每日取样测定 COD_{Mn} 、氨氮和六价铬离子浓度。

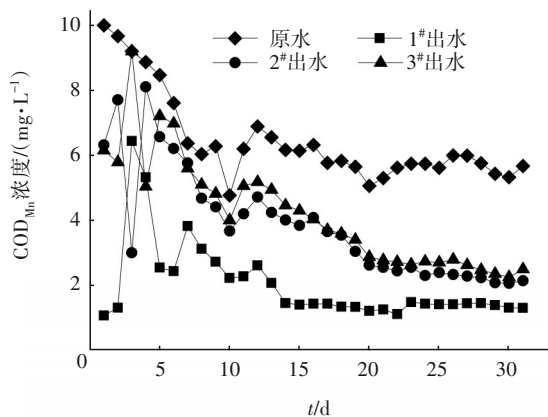
1.5 分析项目与方法

COD_{Mn} 采用快速密闭催化消解法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;六价铬离子采用分光光度法测定。

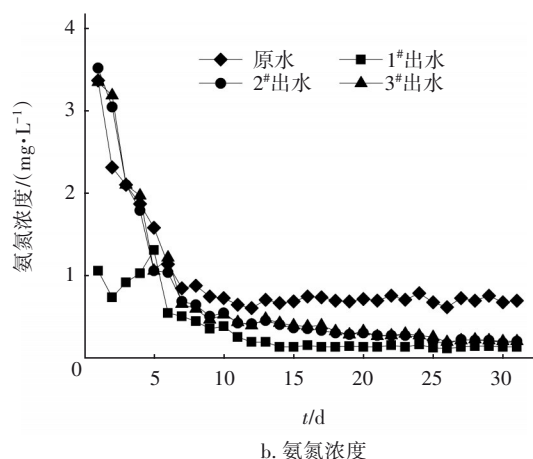
2 结果与讨论

2.1 挂膜期间出水水质的变化

3种生物慢滤柱在挂膜期间的进出水 COD_{Mn} 和氨氮浓度变化如图2所示。运行16 d后,活性炭滤柱挂膜成功,出水 COD_{Mn} 和氨氮浓度分别在1.11~1.48、0.12~0.17 mg/L范围,平均值分别为1.36、0.14 mg/L,对应的去除率分别在74.22%~78.25%、78.47%~81.25%范围,平均值分别为76.07%、79.81%;运行24 d后,沸石滤柱挂膜成功,出水 COD_{Mn} 和氨氮浓度分别在2.06~2.39、0.18~0.23 mg/L范围,平均值分别为2.23、0.21 mg/L,对应的去除率分别在57.52%~62.21%、68.00%~71.55%范围,平均值分别为60.90%、69.91%;运行27 d后,石英砂滤柱挂膜成功,出水 COD_{Mn} 和氨氮浓度分别在2.25~2.62、0.20~0.23 mg/L范围,平均值分别为2.44、0.22 mg/L,对应的去除率分别在56.00%~57.86%、67.00%~70.63%范围,平均值分别为56.79%、68.92%。



a. COD_{Mn} 浓度



b. 氨氮浓度

图2 挂膜期间进出水 COD_{Mn} 和氨氮浓度的变化

Fig.2 Variation of COD_{Mn} and ammonia nitrogen concentrations during biofilm culturing

2.2 COD_{Mn} 的去除效果

稳定运行期间,3种生物慢滤柱出水 COD_{Mn} 浓度及其去除率的变化情况如图3所示。在1~3 d,活性炭滤柱、沸石滤柱和石英砂滤柱的出水 COD_{Mn} 浓度分别从1.47、2.72、3.09 mg/L上升到2.50、3.44、3.69 mg/L,对应的去除率分别从74.34%、52.31%、45.96%下降到58.33%、42.66%、38.47%;在3~7 d,3种慢滤柱的出水 COD_{Mn} 浓度又分别下降到1.49、2.39、3.01 mg/L,对应的去除率分别上升到74.15%、58.73%、47.85%;在7~10 d,3种慢滤柱的出水 COD_{Mn} 浓度及其去除率趋于稳定。由此可知,生物慢滤系统的出水 COD_{Mn} 浓度都是先升后降随后逐渐稳定, COD_{Mn} 的去除率排序为:活性炭滤柱>沸石滤柱>石英砂滤柱。

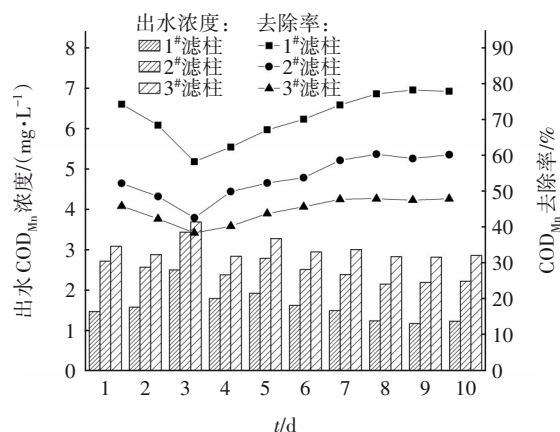


图3 出水 COD_{Mn} 浓度及其去除率变化情况

Fig.3 Variation of effluent COD_{Mn} concentration and its removal rate

以上结果表明,当原水中的六价铬离子浓度为0.15 mg/L时,3种生物慢滤柱对 COD_{Mn} 的去除率均是先降低后升高,去除率先降低是由于六价铬离子对微生物有一定的毒害作用,首先六价铬离子通过破坏原生动物的细胞膜和蛋白质,抑制原生动物的自溶产物和胞外聚合物的产生,从而抑制原生动物的生长;其次六价铬离子会与大多细菌功能蛋白上的氨基和羧基的氧、氮竞争配位,导致该功能蛋白失活^[5]。去除率后升高是由于生物解毒作用的存在,微生物通过运输、结合与转化等方式把抑制其正常生长繁殖的六价铬离子消除,并对其毒性产生抗性^[6]。在此条件下,活性炭和沸石滤柱的出水 COD_{Mn} 浓度均可达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),而石英砂滤柱则不可,且活性炭滤柱的去除效果最佳,首先是因为活性炭拥有巨大的比表面积,其次活性炭中含有的可促进微生物生长的微量元素多于沸石和石英砂,其中,Fe离子可通过促进酶促反应辅酶和相关酶的合成来提高微生物活性,从而提高微生物的净化功能,Mg离子通过参与细胞能量代谢,调控细胞增殖与分化,刺激微生物生长,可增强微生物的生化作用,Ca离子通过促进颗粒的形成,增强微生物的凝聚,从而加快生物膜的形成来快速实现微生物的净化功能^[7-8]。

2.3 氨氮的去除效果

3种生物慢滤柱的出水氨氮浓度及其去除率变化情况如图4所示。在1~4 d,活性炭滤柱、沸石滤柱和石英砂滤柱的出水氨氮浓度分别从0.22、0.26、0.29 mg/L上升到0.32、0.34、0.34 mg/L,对应的去除率分别从62.82%、56.86%、51.60%下降到46.46%、42.88%、42.16%;在4~8 d,3种慢滤柱的出水氨氮浓度又分别下降到0.21、0.24、0.29 mg/L,对应的去除率分别上升到65.43%、60.75%、52.75%;在8~10 d,3种慢滤柱的出水氨氮浓度及其去除率均趋于稳定。由此可知,3种生物慢滤系统的出水氨氮浓度都是先上升后下降随后逐渐稳定,氨氮的去除率排序为:活性炭滤柱>沸石滤柱>石英砂滤柱。

以上结果表明,当原水中六价铬离子浓度为0.15 mg/L时,3种生物慢滤柱对氨氮的去除效果均是先降低后升高,去除效果先降低是由于六价铬离子对硝化细菌的毒性作用,六价铬离子能够穿透硝化细菌的细胞膜进入细胞质,在细胞质里被还原为

三价铬并与一些细胞成分形成惰性集合体^[9]。去除效果后升高同样是由于生物解毒作用的存在。在此条件下,3种生物慢滤系统的出水氨氮浓度均可达到《生活饮用水卫生标准》,而且活性炭慢滤柱的去除效果最佳,首先也是因为活性炭拥有巨大的比表面积和发达的孔隙结构,其次活性炭中含有的可促进硝化细菌生长的微量元素多于沸石和石英砂,对于硝化细菌等自养菌而言,低价态Fe离子是供氢体,提供氢离子和电子,促进硝化细菌酶促反应辅酶和相关酶的合成,从而提高硝化细菌的活性,加速其化能合成的过程,而Mg离子和Ca离子的作用同2.2节^[8-11]。

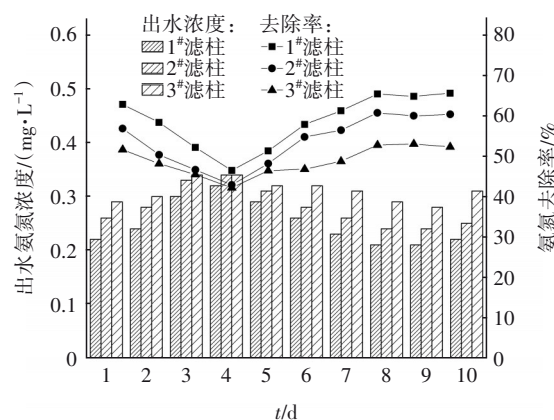


图4 出水氨氮浓度及其去除率变化情况

Fig.4 Variation of effluent ammonia nitrogen concentration and its removal rate

2.4 六价铬的去除效果

3种生物慢滤柱的出水六价铬离子浓度及其去除率变化情况如图5所示。在1~10 d,活性炭滤柱的出水六价铬浓度一直在0.007 mg/L左右波动,去除率高达95%左右。在1~5 d,沸石和石英砂滤柱的出水六价铬浓度分别从0.055、0.051 mg/L上升到0.078、0.075 mg/L,去除率分别从63.16%、66.30%下降到48.33%、50.21%;在5~8 d,两种滤柱的出水六价铬浓度分别下降到0.053、0.044 mg/L,去除率分别上升到64.39%、70.44%;在8~10 d,两种滤柱的出水六价铬浓度及其去除率趋于稳定。由此可知,活性炭生物慢滤柱对六价铬的去除效果几乎稳定不变,沸石、石英砂生物慢滤柱的出水六价铬浓度均是先上升后下降随后逐渐稳定,六价铬离子的去除率排序为:活性炭滤柱>沸石滤柱>石英砂滤柱。

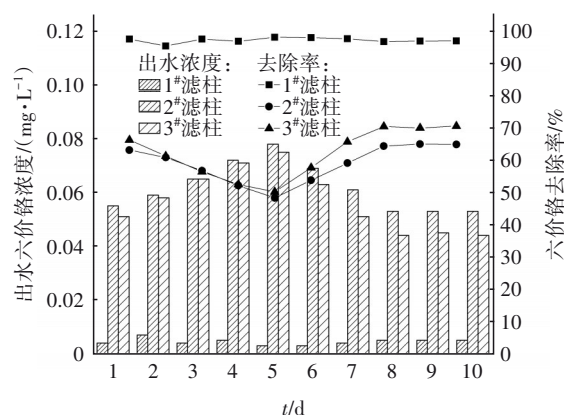


图5 出水六价铬浓度和去除率变化曲线

Fig.5 Variation curve of hexavalent chromium concentration and removal rate in effluent

以上结果表明,当原水中六价铬离子浓度为0.15 mg/L时,活性炭生物慢滤柱对六价铬离子的去除效果基本保持稳定,是因为活性炭拥有发达的孔隙结构,表面能巨大,负载除铬微生物也非常多,所以活性炭能够通过静电引力作用吸附较多的六价铬离子,再通过活性炭表面的含氧官能团将其还原为三价铬离子,最后生成不溶解于水的氢氧化铬沉淀从而实现除铬,而且去除浓度只有0.15 mg/L的六价铬离子显得非常富余。而对于沸石、石英砂生物慢滤柱来说,去除效果均是先降低后升高,去除效果先降低是由于六价铬离子对除铬微生物有一定的伤害,六价铬离子可能通过破坏吸附点位造成生物吸附能力下降,也可能通过破坏生物转化酶来降低生物转化能力;而去除效果后升高是由于生物解毒作用的存在,通过厌氧微生物将六价铬还原为三价铬,最后形成不溶解于水的氢氧化铬沉淀^[12]。在此条件下,活性炭和沸石滤柱的出水六价铬离子浓度均可达到饮用水标准,而石英砂滤柱则不可,且活性炭滤柱的去除效果最佳,原因同2.2节。

2.5 活性炭慢滤柱中污染物的沿程变化

活性炭慢滤柱中污染物的沿程变化如图6所示。在5 cm处,COD_{Mn}、氨氮、六价铬离子浓度分别为1.42、0.67、0.02 mg/L,去除率分别达到76.29%、32.72%、86.58%,其中COD_{Mn}和六价铬离子浓度均可达到《生活饮用水卫生标准》;在20 cm处,COD_{Mn}、氨氮、六价铬离子浓度分别为1.17、0.26、0.014 mg/L,去除率分别达到80.43%、73.83%、90.82%,此时氨氮浓度也能达到《生活饮用水卫生标准》;在90 cm处,COD_{Mn}、氨氮、六价铬离子浓度分别为0.92、

0.16、0.007 mg/L,去除率分别达到74.71%、84.16%、95.25%。由此可知,在活性炭慢滤柱中,污染物浓度沿程下降,对污染物的去除过程主要发生在前20 cm滤层内。

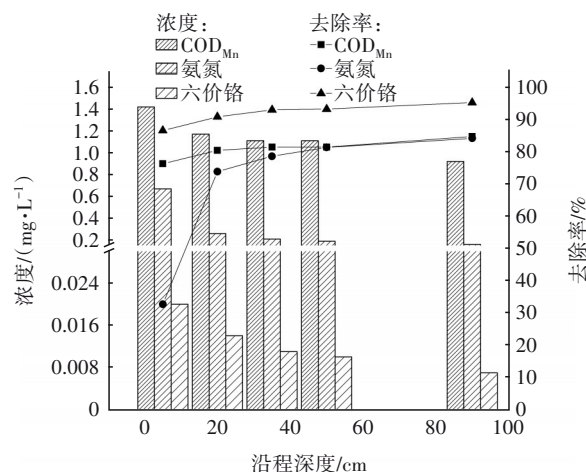


图6 活性炭生物慢滤柱中各污染物的沿程变化

Fig.6 Variation of pollutants concentration along slow biological filtration column filled with activated carbon

综上所述,在活性炭慢滤柱中,不同微生物主要分布的区域不同,在前5 cm滤层内主要存在异养微生物和除铬微生物,使得COD_{Mn}和六价铬离子浓度能迅速达到《生活饮用水卫生标准》,而硝化菌大部分集中在5~20 cm慢滤柱段,使得氨氮浓度在其范围内的变化幅度最大。

3 结论

① 对于分别装填活性炭、沸石和石英砂的3种生物慢滤柱,随着运行时间的推移,出水COD_{Mn}和氨氮浓度均呈现出先上升后下降最后趋于稳定的变化趋势,原因是六价铬离子对微生物有毒害作用,导致生物慢滤柱在运行初期的除污效能下降,随后因为微生物的解毒作用,污染物去除率又逐渐升高;而对六价铬离子的去除效果,活性炭滤柱基本稳定在较高水平,沸石和石英砂滤柱则仍是先下降后上升最后趋于稳定。

② 活性炭生物慢滤柱的净水效果最佳,其次为沸石生物慢滤柱和石英砂生物慢滤柱,主要是因为活性炭的比表面积巨大,并且其含有的可促进微生物生长的微量元素更多。因此在生物慢滤技术的实际应用中,建议首选活性炭滤料。

③ 在活性炭生物慢滤柱中,前20 cm的柱体内所含的微生物最多,对COD_{Mn}、氨氮和六价铬离子

的去除效果最佳,因此在生物慢滤系统设计时,应充分考虑其有效去除高度。

参考文献:

- [1] 王郑. 我国微污染水源水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(10): 1-3.
WANG Zheng. Research progress in the treatment processes of micro-polluted source water in China [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32 (10) : 1-3 (in Chinese).
- [2] MURRAY A, ÖRMECI B. Use of polymeric sub-micron ion-exchange resins for removal of lead, copper, zinc, and nickel from natural waters [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 75: 247-254.
- [3] 马铨雪, 皇甫小留, 何强, 等. 纳米 MnO_2 强化混凝去除地表水中痕量重金属[J]. 中国给水排水, 2017, 33(19): 16-20.
MA Chengxue, HUANGFU Xiaoliu, HE Qiang, *et al.* Removal of trace heavy metal from surface water by coagulation enhanced by nanosized MnO_2 [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33 (19) : 16-20 (in Chinese).
- [4] 鲁金凤, 王斌, 郑亮, 等. 生物慢滤技术在水处理中的应用现状及进展[J]. 中国给水排水, 2018, 34(8): 31-35.
LU Jinfeng, WANG Bin, ZHENG Liang, *et al.* Review on the application of biological slow filtration in the treatment of water purification [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(8): 31-35(in Chinese).
- [5] 陈纯. 污泥对重金属离子的吸附的研究及其对高盐废水的处理[D]. 郑州: 郑州大学, 2005.
CHEN Chun. Study on the Adsorption of Heavy Metal Ions by Sludge and Its Treatment of High-salt Wastewater [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2005 (in Chinese).
- [6] 林小冬. 微生物吸附水中重金属离子实验研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2008.
LIN Xiaodong. Experimental Study on the Removal of Heavy Metal Ions from Water by Microorganism [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2008 (in Chinese).
- [7] 蒋煜. 大同煤配煤制备水处理用压块活性炭研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
JIANG Yu. Preparation of Briquetted Activated Carbon

for Water Treatment from Datong Coal and Blended Coals [D]. Beijing: China University of Mining & Technology (Beijing), 2018(in Chinese).

- [8] 蒋杭城, 马艺鸣, 刘秀红, 等. Fe对污水和污泥处理过程中微生物和工艺性能的影响[J]. 环境工程, 2016, 34(11): 1-6.
JIANG Hangcheng, MA Yiming, LIU Xiuhong, *et al.* The effect of Fe on microbe and process property in wastewater and sludge treatment process [J]. Environmental Engineering, 2016, 34 (11) : 1-6 (in Chinese).
- [9] 张国珍, 李继民, 武福平. 生物慢滤处理微污染窖水不同滤料挂膜对比实验[J]. 水处理技术, 2018, 44(10): 84-88.
ZHANG Guozhen, LI Jimin, WU Fuping. Comparison experiment of biofilm formation with different filter materials in the process of bio-slow sand filtration treating micro-polluted cellar water [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(10): 84-88(in Chinese).
- [10] 王勤. 重金属对生物脱氮的毒性效应研究[D]. 广州: 广州大学, 2009.
WANG Qin. Study on the Toxicity Effects of Heavy Metals on Biological Nitrogen Removal [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2009(in Chinese).
- [11] 肖蓬蓬, 曹德菊, 李浩, 等. 3种金属离子对好氧颗粒污泥形成及污染控制影响[J]. 四川农业大学学报, 2012, 30(3): 342-347.
XIAO Pengpeng, CAO Deju, LI Hao, *et al.* Effects of three heavy metals on formation of aerobic granular sludge and related population control [J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2012, 30 (3) : 342-347(in Chinese).
- [12] 刘亮. 功能型微生物制剂去除水体重金属及其相互作用机制研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
LIU Liang. Application of Functional Microbial Agents in Aqueous Heavy Metal Removal and the Interaction Mechanisms [D]. Changsha: Hunan University, 2017 (in Chinese).

作者简介:张国珍(1969-),男,甘肃靖远人,博士,教授,博士生导师,主要从事水污染控制、水处理技术、水环境综合整治等方面的研究。

E-mail: guozhenzhang126@126.com

收稿日期: 2020-05-20

修回日期: 2020-08-05

(编辑:刘贵春)