

利用氢基质生物膜反应器去除地下水中的 Cr(VI)

夏四清, 杨 昕, 钟佛华, 李海翔

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用氢基质生物膜反应器(hydrogen-based membrane biofilm reactor, MBfR)生物去除地下水中的 Cr(VI)。MBfR 膜表面氢自养还原菌利用氢气作为电子供体, 进行自养还原反应, 使水中 Cr(VI)还原为 Cr(III), 形成沉淀而去除。通过培养生物膜、改变进水 Cr(VI)质量浓度和氢分压, 启动驯化 120 d 后 Cr(VI)去除率达 83%, NO₃⁻-N 去除率高于 99%。3 种影响因素的试验研究表明: 氢分压、NO₃⁻-N 负荷和 pH 值对 Cr(VI)的去除有影响。增加氢分压有利于 Cr(VI)的去除; 而 NO₃⁻-N 负荷的增加则导致 Cr(VI)去除效率降低; Cr(VI)还原对 pH 值较为敏感, 最佳 pH 值为 7.0 (最高去除率达 78.2%), pH 值小于 7.0 或大于 8.0 时都会造成去除率显著降低。试验表明, 利用氢基质生物膜反应器处理含 Cr(VI)以及 NO₃⁻-N 和 Cr(VI)污染共存的地下水具有一定应用潜力, 关键控制因素有氢分压、NO₃⁻-N 质量浓度和 pH 值。

关键词: Cr(VI); 氢基质生物膜反应器; 影响因素; 地下水
中图分类号: X 523 **文献标识码:** A

Cr(VI) Reduction from Groundwater by Hydrogen-based Membrane Biofilm Reactor

XIA Siqing, YANG Xin, ZHONG Fohua, LI Haixiang
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The hydrogen-based membrane biofilm reactor (MBfR) was used for biodegradation of Cr(VI) in groundwater. The autohydrogentrophic bacteria on the surface of membrane used hydrogen as electron donor to reduce Cr(VI) to Cr(III). Then Cr(III) was removed by sedimentation and filtration. The acclimatization was achieved by culturing the biofilm, altering the Cr(VI) concentration in influent and the supplied hydrogen pressure. After 120 days, the Cr(VI) and NO₃⁻-N removal rate was 83% and 99%, respectively. Series experiments of 3 influence factors, such as H₂ pressure, NO₃⁻-N loading and pH value were conducted.

The results show that lowering the NO₃⁻-N loading and increasing the H₂ pressure can increase the extent of Cr(VI) reduction. The Cr(VI) reduction is also sensitive to pH value, with the optimum pH value of 7.0 (removal rate near 78.2%). If the pH value is above 8.0 or below 7.0, the removal rate will significantly decline. The research reveals that the MBfR can be effective for removing Cr(VI) or co-existing of NO₃⁻-N and Cr(VI) in groundwater, and critical operational parameters including the H₂ pressure, NO₃⁻-N loading and pH value.

Key words: Cr(VI); hydrogen-based membrane biofilm reactor; influence factors; groundwater

Cr 在工业中应用广泛, 如皮革制造、冶金、电镀、石油冶炼、纺织和造纸等行业都需要大量使用 Cr, 因此, 每年有大量含 Cr 废水排入环境水体中^[1]。自然界中 Cr 主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 形式存在, 前者低毒, 且能在中性条件下与氢氧化物生成沉淀得以分离去除, 而 Cr(VI) 具有剧毒且易溶于水, 容易在水体中迁移转化和生物富集, 质量浓度较高时能造成皮肤溃烂、眼睛刺痛和消化道粘膜损伤等, 低质量浓度时也会有致癌、致畸、致突变效应^[2-5]。因此, 我国将 Cr 列为一类污染物, 最高允许排放质量浓度为 $\rho(\text{Cr}) < 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Cr(VI)}) < 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6], 世界卫生组织《饮用水水质标准》和我国《饮用净水水质标准》都规定 $\rho(\text{Cr(VI)})$ 标准为 $< 50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7]。

国内外处理地下水中 Cr(VI) 的方法很多, 如 FeSO₄-石灰法、SO₂ 还原法、电解法、铁氧体法、钡盐法、活性炭吸附法、铁屑过滤法、反渗透和藻类吸附法等, 这些方法有一定的效果, 但耗资较大, 还可能造成二次污染^[8-9]。

收稿日期: 2009-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50978190); 国家“八六三”高技术研究发展计划资助项目(2009AA062902)

作者简介: 夏四清(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水污染控制及资源化. E-mail: siqingxia@tongji.edu.cn

生物降解法是一种较为有效的去除地下水中Cr(VI)的方法,通过筛选出特殊菌种,在厌氧或好氧条件下,利用微生物的静电吸附作用、酶的催化转化作用、络合作用、絮凝作用和共沉淀作用去除Cr(VI)^[10-13]. 氢自养还原工艺是一种利用氢气作为电子供体还原地下水中氧化性污染物质的工艺,因为氢气洁净、无后续污染、生物产量低、能弥补地下水有机碳源较少的不足,而且生物制氢技术进一步降低了氢气的成本. 将微孔膜和氢自养还原工艺结合起来诞生的新工艺——氢基质生物膜反应器(MBfR)^[14-17],能严格控制氢气通过多孔纤维膜材料,使自养微生物以氢气为基质附着生长在该膜材料的外壁,利用氢气均匀不断地提供电子供体,而Cr(VI)作为电子受体被氢自养还原菌还原为Cr(III),生成的Cr(OH)₃沉淀过滤后即可达到去除地下水中Cr(VI)的目的,其反应方程式如下^[18]:



(反应吉布斯自由能变 $\Delta G^\circ = -9 \text{ kJ} \cdot \text{e}^{-1}$)

本研究利用氢基质生物膜反应器生物还原地下水中Cr(VI),分析其去除效果,并考察氢分压、NO₃⁻-N负荷和pH值对生物还原Cr(VI)的影响,为以后修复地下水的实际工程提供技术支持.

1 材料和方法

1.1 氢基质生物膜反应器(MBfR)

试验采用如图1所示装置. 反应器高22 cm,内径6 cm,有效容积为560 mL,主体由有机玻璃筒体、磁力搅拌装置、进水及供气管路系统组成. 有机玻璃筒体内含两束中空纤维膜,各48根,固定在筒体两个末端,作为生物膜的附着载体,膜内、外径,表面积及过滤孔径分别为0.085 cm,0.150 cm,633.3 cm²和0.01 μm. 在膜内加压通氢气,进水在中空纤维膜的外部流动,氢气在压力的作用下以无泡方式从膜的内层扩散到外层,与水中氧化性污染物接触并发生反应,还原产物低毒或无毒,达到去除目的. 反应器底部的磁力搅拌装置确保反应器中水质混合均匀. 试验采用模拟地下水,用蠕动泵打入反应器,流量为2 mL · min⁻¹. 氢分压根据驯化要求和工况进行调节.

1.2 试验用水

试验采用模拟地下水,以NaHCO₃为无机碳源;以KH₂PO₄和Na₂HPO₄为缓冲介质;同时含有营养元素以满足微生物营养需求. 具体成分及质量浓度

见表1.

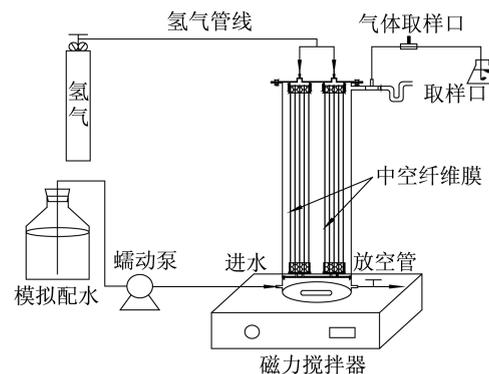


图1 MBfR结构示意图

Fig.1 Schematic of the MBfR

表1 培养基成分表

Tab.1 Medium composition

培养基成分	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	培养基成分	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)
NaNO ₃	60	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.010
KH ₂ PO ₄	128	H ₃ BO ₃	0.030
MgSO ₄ · 7H ₂ O	200	CuCl ₂ · 2H ₂ O	0.001
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.003
NaHCO ₃	80	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.003
Na ₂ HPO ₄	434	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.020
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.001
		Na ₂ SeO ₃	0.003

1.3 MBfR 启动驯化

反应器中污泥取自上海市曲阳污水处理厂的厌氧池污泥,接种到反应器后开始挂膜. 待膜表面的生物膜初步形成之后正式进入驯化阶段. 驯化初期仅在进水中加入10 mg · L⁻¹ NO₃⁻-N和50 mg · L⁻¹ SO₄²⁻,保持氢分压0.03 MPa,流量2 mL · min⁻¹,培养生物膜;第30 d时,出水NO₃⁻-N质量浓度为零,此时加入1 500 μg · L⁻¹ Cr(VI),驯化达到稳定阶段;随后,将进水Cr(VI)质量浓度降低为1 000 μg · L⁻¹,继续驯化;稳定后,将氢分压提高到0.04 MPa,提供更为充足的电子供体.

1.4 3种影响因素的试验研究

利用MBfR处理氧化态污染物质时,许多文献^[17-21]都提到氢分压和pH值对去除效果有一定的影响,表现在不同电子受体会对电子供体产生竞争作用,且不同微生物有各自适宜生长的pH值范围,因此这两个因素需要作为控制因素来考虑. 利用氢营养性自养菌去除氧化性污染物的研究有许多报道^[14,17-23],SO₄²⁻和NO₃⁻-N是地下水含有的常规氧化性污染物,因此需考虑这些物质对Cr(VI)还原的影响. 3种影响因素的试验研究分为3个工况系

列,分别考察氢分压、 NO_3^- -N 负荷和 pH 值对 Cr(VI) 去除的影响,见表 2. 各工况保持进水 Cr(VI) 质量浓度 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 质量浓度 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 对于每一个工况,都在反应器运行 12 h 后取样,以确保反应器运行稳定(水力停留时间为 4.67 h).

表 2 3 种影响因素的试验研究

工况	变量	氢气压力/MPa	进水质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			pH
			Cr(VI)	NO_3^- -N	SO_4^{2-}	
系列 1	H_2 分压	0.02	1.0	10	50	7.0
		0.03	1.0	10	50	7.0
		0.04	1.0	10	50	7.0
		0.05	1.0	10	50	7.0
系列 2	NO_3^- -N	0.04	1.0	0	50	7.0
		0.04	1.0	5	50	7.0
		0.04	1.0	20	50	7.0
系列 3	pH	0.04	1.0	10	50	6.0
		0.04	1.0	10	50	7.0
		0.04	1.0	10	50	9.0

1.5 取样和分析方法

水样取出后,立即经 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,并于 $4\ ^\circ\text{C}$ 条件下保存,2 d 内测定.

NO_3^- -N, NO_2^- -N 和 SO_4^{2-} 通过离子色谱法测定. Cr(VI) 采用二苯碳酰二肼分光光度法测定,总 Cr 使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)测定, Cr(III) 质量浓度由总 Cr 质量浓度减去 Cr(VI) 质量浓度得出.

1.6 基本参数及其计算

用 NO_3^- -N 平均还原速率表征单位时间内 NO_3^- -N 被还原的质量浓度,以考察反硝化速率; Cr(VI) 表面负荷表征单位面积上承载的 Cr(VI) 的量,是衡量反应体系的处理能力和抗冲击负荷能力的一项指标; Cr(VI) 通量是指单位时间单位面积 Cr(VI) 移动量的大小; Cr(VI) 标准化通量用于比较各个去除速率的快慢程度. 文中提到的这些基本参数分别由以下 4 式计算^[21]:

NO_3^- -N 平均还原速率($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) = (进水 NO_3^- -N 质量浓度 - 出水 NO_3^- -N 质量浓度)/反应时间;

Cr(VI) 表面负荷($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) = 进水 Cr(VI) 质量浓度 $\times 0.014\ 4$ 流量/膜面积;

Cr(VI) 通量($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) = (进水 Cr(VI) 质量浓度 - 出水 Cr(VI) 质量浓度) $\times 0.014\ 4$ 流量/膜面积;

Cr(VI) 标准化通量($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$) = $1\ 000 \times \text{Cr(VI)}$ 通量/出水 Cr(VI) 质量浓度.

其中,进、出水 NO_3^- -N 质量浓度以 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 计,反应时间以 d 计,进、出水 Cr(VI) 质量浓度以 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 计,流量以 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 计,膜面积以 cm^2 计,0.014 4 和 1 000 为单位换算系数.

2 结果与讨论

2.1 MBfR 启动驯化结果

图 2 所示为启动驯化阶段总 Cr, Cr(VI), Cr(III), NO_3^- -N, NO_2^- -N 和 SO_4^{2-} 的进、出水质量浓度.

第 1~30 d 为第 1 阶段,仅加入 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NO_3^- -N 和 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} ,保持氢分压 0.03 MPa. 结果表明,第 13 d, NO_3^- -N 质量浓度已降低到 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,平均还原速率达 $0.70\ \text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$,去除率为 90.4%;随后出水 NO_3^- -N 质量浓度继续降低,至第 21 d 已基本去除为零. NO_2^- -N 初始质量浓度为零,在第 5~17 d 出现积累现象,随着 NO_3^- -N 的去除, NO_2^- -N 积累现象逐渐减弱,从第 18 d 起出水 NO_2^- -N 质量浓度为零. MBfR 对 NO_3^- -N 有快速而良好的反硝化效果,使得 TN(总氮)的去除率基本达到 100%. 此外,MBfR 对 SO_4^{2-} 也有一定的去除效果,启动驯化开始后, SO_4^{2-} 质量浓度持续下降,在 $40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右达到稳定, SO_4^{2-} 可能被还原为 S^{2-} 留在溶液中,或与金属离子结合生成沉淀.

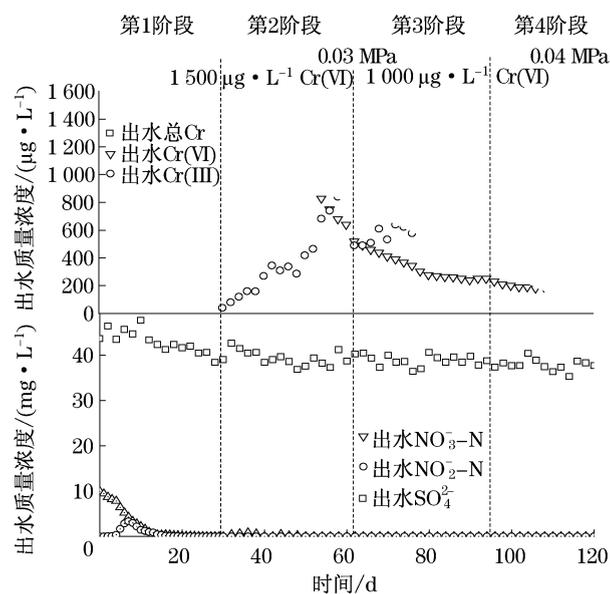


图 2 出水总 Cr, Cr(VI), Cr(III), NO_3^- -N, NO_2^- -N 和 SO_4^{2-} 质量浓度

Fig. 2 Total Cr, Cr(VI), Cr(III), nitrate, nitrite and sulfate concentrations in effluent

第2阶段是在第31 d时加入 $1\ 500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 进行针对性的筛选、优化和富集. 氢自养还原菌表现出较好的适应性, 从第31 d起, 出水 Cr(VI) 质量浓度从 $1\ 480\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 起持续降低, 达到稳定后为 $640\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (第62 d), 去除率达 57.3%. Cr(VI) 的去除主要依靠氢自养还原菌将其还原为 Cr(III), 因而出水 Cr(III) 质量浓度迅速上升, 从第31 d时的 $40\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 变化为 $870\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (第62 d), 增加了近 21 倍. 溶液中总 Cr 质量浓度变化不大, 基本维持在 $1\ 500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 表明还原产物 Cr(III) 并未形成沉淀而通过过滤从溶液中分离出来, 而是可能以溶解态或胶体状存在于溶液中^[21]. NO_3^- -N 去除不受加入 Cr(VI) 的影响, 出水 NO_3^- -N, NO_2^- -N 质量浓度均基本为零, 其原因是 NO_3^- -N 是第一电子受体, 反硝化细菌将会优先利用氢气提供的电子将 NO_3^- -N 还原. SO_4^{2-} 的去除率有轻微波动, 效果比未加入 Cr(VI) 前差, 表明 Cr(VI) 的加入对 SO_4^{2-} 的去除有抑制作用, 原因可能是^[18,21] 由于溶液中 MoSO_4^{2-} 与 SO_4^{2-} 形成不稳定络合物, 消耗了细胞内三磷酸腺苷; 且 Cr(VI) 和 SO_4^{2-} 中的 S 具有等量电荷和相似的物理尺寸, 在生物细胞的代谢过程中有进入 S 代谢途径的倾向; Cr(VI) 和 SO_4^{2-} 与氢气反应的吉布斯自由能较为接近 ($2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + 8\text{H}_2\text{O}$, $\Delta G^\circ = -19\ \text{kJ}\cdot\text{e}^{-1}$), 容易对电子供体产生竞争.

从第63 d起的第3阶段, 进水 Cr(VI) 质量浓度降低为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 维持氢分压 0.03 MPa. 由于上一阶段反应器中微生物对 Cr(VI) 有了适应性接触, 此阶段反应第1 d(即第63 d)的出水 Cr(VI) 质量浓度仅为 $520\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率达 48%. 随着反应的

进行, 出水 Cr(VI) 质量浓度不断下降, 至该阶段结束, 即第96 d时, 仅为 $250\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (去除率为 75%); 而出水 Cr(III) 浓度持续上升, 第96 d时为 $760\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 经过65 d的反应加 Cr(VI) 驯化, 氢自养还原菌已经对 Cr(VI) 有了较稳定的去除效果, 但出水总 Cr 质量浓度基本维持不变, 表明反应器对总 Cr 去除效果不明显.

第4阶段从第97 d开始, 进水 Cr(VI) 质量浓度仍为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 上调氢分压到 0.04 MPa. 由于电子供体增加, Cr(VI) 还原效率进一步提高, 而且仅在第103 d, 即调整氢分压后的第6 d就基本达到稳定, 驯化结束时(第120 d), 出水 Cr(VI) 质量浓度仅为 $170\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率达到最高(83%), 这说明 Cr(VI) 的去除受氢分压影响很大, 而达到稳定阶段的时间缩短表明 Cr(VI) 还原菌富集与生长良好.

2.2 3种影响因素的试验研究结果

2.2.1 氢分压影响

当进水 Cr(VI) 质量浓度、 NO_3^- -N 质量浓度、 SO_4^{2-} 质量浓度和 pH 值分别为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 7.0 时, 调整氢分压分别为 0.02, 0.03, 0.04 和 0.05 MPa, 运行 12 h 待反应器达到稳定后取样. 其结果如图3所示, 随着氢分压的升高, 出水 Cr(VI) 质量浓度基本呈线性下降趋势, 对应氢分压下 Cr(VI) 去除率分别为 61.7%, 69.3%, 76.0% 和 81.1%; 而出水 Cr(III) 质量浓度则一直升高, 最终为 $825\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 可见在污染物质量浓度一定的情况下, 增加氢分压能提供更多电子供体, 在一定程度上缓和各污染物对电子供体的竞争, 对去除率的提高有一定作用. 在整个试验中, NO_3^- -N 去除率在 94% 以上, 不受氢分压的影响.

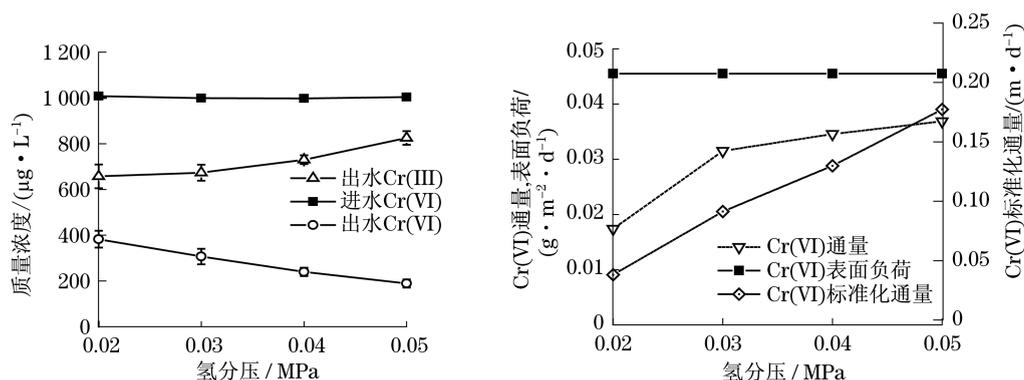


图3 氢分压影响

Fig.3 Influence of H₂ pressure

当氢分压从 0.02 MPa 上升到 0.05 MPa 时, Cr(VI) 通量由 $0.0174 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 上升到 $0.0369 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 起初上升速率较快, 而当氢分压从 0.04 MPa 上升到 0.05 MPa 时 Cr(VI) 通量曲线上升较为平缓, 表明在此氢分压下, Cr(VI) 通量已接近饱和, 而且从经济成本角度考虑, 氢分压也不宜过高, 因此一般维持在 0.04~0.05 MPa 即可; Cr(VI) 标准化通量则基本呈线性上升趋势, 由 $0.0455 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ 上升到 $0.1951 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, 增加了 329%, 说明氢分压对 Cr(VI) 的去除效果影响很明显, 因为氢分压的增加, 会导致能够利用氢气的生物膜有效深度增加, 从而能更好地还原 Cr(VI)^[21].

2.2.2 NO_3^- -N 负荷影响

在此系列中, 进水 Cr(VI) 质量浓度、 SO_4^{2-} 质量浓度、氢分压和 pH 值分别为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.04 MPa 和 7.0, 调整 NO_3^- -N 质量浓度为 0, 5, 10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 运行 12 h 待反应器达到稳定后取样. 其结果如图 4 所示. 随着 NO_3^- -N 投加量的增加, 出水 Cr(VI) 质量浓度显著增加. 当 NO_3^- -N 为零时, 出水 Cr(VI) 质量浓度仅为 $172.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 进水 NO_3^- -N 质量浓度为 5, 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水 Cr(VI) 质量浓度逐渐上升到 $203.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $249.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 NO_3^- -N 质量浓度上升到

$20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出水 Cr(VI) 质量浓度达到 $378.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 比不含 NO_3^- -N 的工况增加了 1.2 倍, 去除率下降 20.7%. 而出水 Cr(III) 质量浓度则从 $817.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $641.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 尽管进水 NO_3^- -N 质量浓度波动较大, 但由于良好的反硝化效果, NO_3^- -N 的去除率均在 98% 以上, 且无 NO_2^- -N 的积累现象. 该研究成果可用于去除 NO_3^- -N 和 Cr(VI) 污染共存的地下水治污工程中.

由于 NO_3^- -N 质量浓度的增加, Cr(VI) 通量和 Cr(VI) 标准化通量均成下降趋势, 分别从 $0.0376 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.2184 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ($0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 工况) 减少为 $0.0282 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.0746 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 工况) (见图 4). Cr(VI) 通量降幅较小 (25.0%), 但 Cr(VI) 标准化通量降低明显 (65.8%), 说明反硝化对电子供体的竞争较为激烈. 这是因为一定的氢分压只能提供一定的电子供体, 随着 NO_3^- -N 质量浓度的增加, 需要的电子数目也相应增加, 因而出现电子供体不足的情况, 而且 NO_3^- -N 作为第一电子受体, 氢自养反硝化细菌将会优先利用氢气来进行反硝化作用, 因而 Cr(VI) 的去除更加受到抑制, 此种情况可以通过适当增加氢分压的操作缓解该抑制作用, 以弥补电子供体的不足.

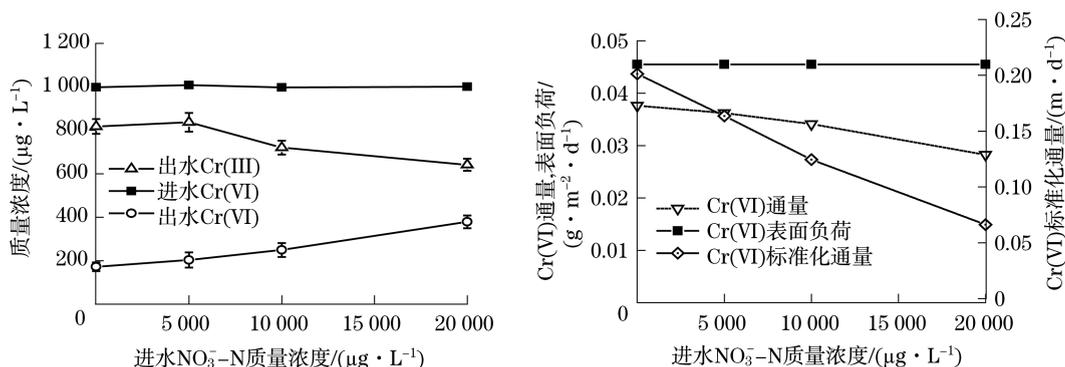


图 4 NO_3^- -N 负荷影响

Fig. 4 Influence of NO_3^- -N loading

2.2.3 pH 值影响

进水 Cr(VI) 质量浓度, NO_3^- -N, SO_4^{2-} 质量浓度和氢分压分别为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.04 MPa, pH 值为 6.0, 7.0, 8.0 和 9.0, 运行 12 h 待反应器达到稳定后取样. 其结果如图 5 所示. Cr(VI) 还原在 pH 值为 6.0~9.0 之间很敏感. 最优 pH 值为 7.0, 此时出水 Cr(VI) 质量浓度为 $217.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率约 78.2%; 而当 pH 值变为 6.0 或 9.0 时, 去除率分别为 41.8% 和 30.3%, 降幅

较大; pH 值为 8.0 时出水 Cr(VI) 质量浓度比 pH 值为 7.0 时稍高, 但仍有 70.1% 的去除率. 因此 Cr(VI) 的还原最好控制在 pH 值为 7.0~8.0 之间, 这一区间对 NO_3^- -N 和 SO_4^{2-} 还原也较为有利^[22,24].

Cr(VI) 通量和 Cr(VI) 标准化通量也在 pH 值为 7.0 时达到最大, 分别为 $0.0356 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.1634 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, 工况中 pH 值为 9.0 时去除效果最差, 此时 Cr(VI) 通量和 Cr(VI) 标准化通量仅分别为 $0.0138 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.0198 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, 分别较最

优值 7.0 时下降了 61.2% 和 87.9%。因此,要对进 水 pH 值进行控制,以免影响 Cr(VI) 去除效果。

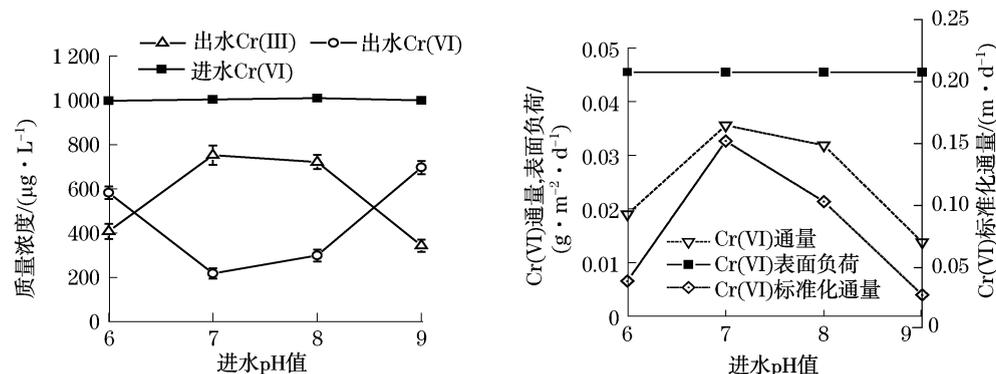


图5 pH值影响

Fig.5 Influence of pH value

3 结论

使用氢基质生物膜反应器进行氢自养还原反应,能够有效、快速地使地下水中的 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。通过培养生物膜、改变进水 Cr(VI) 质量浓度和氢分压,启动驯化 120 d 后, Cr(VI) 还原稳定,其去除率达 83%, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率高于 99%。3 种影响因素的试验研究表明,氢分压、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 负荷和 pH 值对 Cr(VI) 的去除效率影响很大。提高氢分压和适当调整进水 pH 值(7.0~8.0)均能使 Cr(VI) 平均去除率升高。而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 负荷的增加则导致对电子供体需求量的增加,使 Cr(VI) 的去除率降低。试验中 Cr(VI) 的存在会对 SO_4^{2-} 还原产生抑制作用。试验结果表明,氢基质生物膜反应器用于处理 Cr(VI) 污染的地下水、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 Cr(VI) 共存污染的地下水均具有一定潜力。

参考文献:

- [1] Barnhart J. Occurrences uses and properties of chromium[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1997, 26(1): 3.
- [2] 白利平, 王业耀. 铬在土壤及地下水中迁移转化研究综述[J]. 地质与资源, 2009, 18(2): 144.
BAI Liping, WANG Yeyao. Research progress of chromium disposition and distribution in soil and groundwater[J]. Geology and Resources, 2009, 18(2): 144.
- [3] 常文越, 陈晓东, 冯晓斌, 等. 含铬(VI)废物堆放场所土壤/地下水的污染特点及土著微生物的初步生物解毒实验研究[J]. 环境保护科学, 2002, 28(114): 31.
CHANG Wenyue, CHEN Xiaodong, FENG Xiaobin, et al. Characteristic of soil/underground water of chromium waste stock and experimental study on biological detoxication of aboriginal microbe [J]. Environmental Protection Science, 2002, 28(114): 31.
- [4] 赵玉华, 王成雨, 李洋洋, 等. 硫化亚铁处理含 Cr(VI) 废水试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2008, 24(6): 1043.
ZHAO Yuhua, WANG Chengyu, LI Yangyang, et al. Experimental study on FeS to treat Cr(VI)-bearing waste water [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2008, 24(6): 1043.
- [5] 高小鹏, 张欠欠, 许平, 等. 微生物还原 Cr(VI) 的研究进展[J]. 微生物学通报, 2008, 35(5): 820.
GAO Xiaopeng, ZHANG Qianqian, XU Ping, et al. Advances in microbial reduction of Cr(VI) [J]. Microbiology, 2008, 35(5): 820.
- [6] 吴国琳. 水污染的监测与控制[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
WU Guolin. Monitoring and control of water pollution [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [7] World Health Organization. Guidelines for drinking water quality[M]. 3rd ed. Geneva: WHO, 2006.
- [8] Gui L, Yang Y, Gillham R W. Reduction of chromate by granular iron in the presence of dissolved CaCO_3 [J]. Water-Rock Interaction, 2007, 1(2): 1549.
- [9] Poopal A C, Laxman R S. Chromate reduction by PVA-alginate immobilized streptomyces griseus in a bioreactor[J]. Biotechnol Lett, 2009, 31(1): 71.
- [10] Badar U, Ahmed N, Alberto J B, et al. Reduction of chromate by microorganisms isolated from metal contaminated sites of Karachi, Pakistan [J]. Biotechnology Letters, 2002, 22(10): 829.
- [11] Mabbett A N, Lloyd J R, Lynne E M. Effect of complexing agents on reduction of Cr(VI) by desulfovibrio vulgairs ATCC 29579 [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 79(4): 389.
- [12] Pattanapipaisal P, Mabbett A N, Finlay J A, et al. Reduction of Cr(VI) and bioaccumulation of chromium by gram positive and gram negative microorganisms not previously exposed to Cr-stress[J]. Environmental Technology, 2002, 23(7): 731.

(下转第 1328 页)