麦饭石固定化 SRB 污泥颗粒处理模拟煤矿酸性废水的适应性

狄军贞[1,*],王明昕[1],赵微[1],朱志涛[2]
1. 辽宁工程技术大学土木工程学院,阜新 123000
2. 吉林师范大学,四平 136000

摘 要 针对多组分煤矿酸性废水(ACMD)污染严重、治理费用高的特点,采用 PVA—硼酸包埋交联法制作以硫酸盐还原菌(SRB)和盐改性麦饭石为主体的固定化颗粒,依据不同水力负荷和污染负荷构造 3 组动态柱,对固定化颗粒进行水力条件适应性实验研究。结果表明,固定化颗粒在低水力负荷 0.085 $m^3 \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$,水力停留时间 32.495 h 下运行效果较好,SO_4^{2-} 和 Mn^{2+} 去除率分别为 65.90% 和 37.65%,出水 COD 浓度 635.06 $mg \cdot L^{-1}$,总铁元素 TFe 释放量 4.03 $mg \cdot L^{-1}$,出水 pH 6.94。提高污染物 SO_4^{2-} 和 Mn^{2+} 浓度到(2 657 ± 96)$mg \cdot L^{-1}$和(13.33 ± 1.75)$mg \cdot L^{-1}$,SO_4^{2-} 和 Mn^{2+} 去除率仍可达 40.07% 和 20.52%,出水 COD 浓度 64.07 $mg \cdot L^{-1}$,总铁元素 TFe 释放量 2.69 $mg \cdot L^{-1}$,出水 pH 为 7.38,综合处理效果较好,颗粒对高浓度污染物适应性较强,具有一定抗冲击负荷能力。

关键词 煤矿酸性废水;盐改性麦饭石;固定化颗粒;混合硫酸盐还原菌

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2017)07-3985-06 **DOI**:10.12030/j.cjee.201604140

Adaptability study on sludge particles of maifan stone immobilized SRB processing simulation acid coal mine drainage

DI Junzhen[1,*], WANG Mingxin[1], ZHAO Wei[1], ZHU Zhitao[2]
1. College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China
2. Jilin Normal University, Siping 136000, China

Abstract Aimed at studying the characteristics of heavy pollution and the high management cost of multicomponent acid coal mine drainage, the PVA-boric acid embedding cross-linking method was used to immobilize particles using sulfate reducing bacteria (SRB) and salt modified maifan stone. According to different hydraulic loading and pollution loading configure 3 groups dynamic column to undertake study on hydraulic conditions adaptability of immobilized particles. The results showed that the operation effect of immobilized particles was better under low hydraulic loading of 0.085 $m^3 \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ and a hydraulic retention time of 32.495 h. The removal rates of SO_4^{2-} and Mn^{2+} were 65.90% and 37.65%, respectively, while the effluent COD concentration was 635.06 $mg \cdot L^{-1}$, and TFe release amount was 4.03 $mg \cdot L^{-1}$, and the effluent pH was 6.94. After raising the concentration of the pollutants SO_4^{2-} and Mn^{2+} to (2 657 ± 96)$mg \cdot L^{-1}$ and (13.33 ± 1.75)$mg \cdot L^{-1}$, respectively, both SO_4^{2-} and Mn^{2+} could still achieve removal rates of 40.07% and 20.52%, respectively, while the effluent COD concentration was 64.07 $mg \cdot L^{-1}$ and TFe release amount was 2.69 $mg \cdot L^{-1}$; the effluent pH was 7.38. The immobilized particles had a better comprehensive processing effect, stronger adaptability to high concentrations of pollutants, and were better capable of resisting impact loads.

Key words acid coal mine drainage; salt modified maifan stone; immobilized particle; mixed sulfate-reducing bacteria

煤矿酸性废水(acid coal mine drainage,ACMD)重金属离子和硫酸盐浓度高、pH 值较低,对生态环境

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41102157,41672247);辽宁省自然科学基金资助项目(2015020619);辽宁省教育厅一般资助项目(LJYL031)
收稿日期:2016-04-18;**录用日期**:2016-06-27

第一作者:狄军贞(1979—),男,博士,教授,研究方向:水污染控制理论与技术。E-mail:dijunzhen@126.com
*通信作者

具有严重的危害性,已成为全球性环境污染问题[1]。传统处理 ACMD 方法中,中和法成本较高、污泥处置不当还易引起二次污染。湿地法占地面积大,受环境影响很大,逸出的 H_2S 对环境有污染[2]。近年来兴起的微生物法具有运行费用低、环保实用、再生性强等优点,已经成为酸性矿山废水处理技术的前沿课题[3]。然而,低 pH、高浓度重金属离子抑制以及持续碳源投加等问题造成目前微生物法未能大规模进行工程应用。众多研究表明,微生物固定化技术能够营造适宜的微环境,提高生物活性、耐毒性,已成为解决上述问题最有效的措施之一。包木太等[4]采用海藻酸钠固定化包埋石油烃降解菌处理含油废水,一定条件下降解率 >50%,高于游离菌的 30%。

大量研究表明,玉米芯含丰富的有机成分和矿质元素,作缓释碳源具有成本低、来源广泛、稳定性好的优点。铁屑具有增强 SRB 环境耐受力和提高活性的作用,将其与 SRB 协同应用于 ACMD 处理已有较多报道[5]。麦饭石是一种具有生物功能属性的矿石,具有良好的吸附性、溶出性、生物活性以及 pH 双向调节性等多种理化特性[6-7],在污废水净化领域有较多应用。

然而天然麦饭石因表面孔道中含有大量杂质,影响其性能发挥。因此,本研究提出对麦饭石进行盐改性,该方法是将麦饭石浸渍于无机盐溶液中进行改性处理,其机理主要是基于麦饭石的离子交换能力。麦饭石经盐改性后,消除杂质使孔径和内表面积增大,同时具有带电性,极大提高麦饭石的溶出吸附能力及生物活性。狄军贞等[8]研究改性麦饭石对 Mn^{2+} 和 NH_4^+-N 的去除效果,结果表明,当初始浓度为≤30 mg·L^{-1},盐、碱改性相比未改性麦饭石对 Mn^{2+} 去除率及吸附量都有明显提高。盐改性麦饭石通常采用硫酸钠等强酸强碱盐进行盐处理的效果比较好,这是因为强酸强碱盐的电解离充分。因此,改性效果上,盐溶液的阴离子为强酸根时优于弱酸根,无机盐优于有机盐[9]。除盐的种类外,改性时间、盐溶液的浓度、用量,温度和 pH,甚至是盐溶液的离子大小也都影响着改性的效果。本研究采用 1 mol·L^{-1} 100 mL Na_2SO_4,常温浸泡 1 h,蒸馏水冲洗 3 遍,风干对其进行盐改性。

本研究基于微生物固定化技术,利用盐改性麦饭石、玉米芯、铁屑制作固定化 SRB 污泥颗粒。通过构建 3 组动态反应器,考察不同水力负荷及污染负荷对反应器运行效果的影响,探寻固定化颗粒对 ACMD 高效原位处理适宜的水力条件,以期为煤矿酸性废水低成本、高效稳定的固定化生物治理以及盐改性麦饭石的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 固定化颗粒制备

根据课题组前述研究,采用质量百分比分别为 15% 盐改性麦饭石,粒径大小 200 ~ 300 目、30% SRB 污泥、5% 玉米芯、5% 铁屑用以制备固定化颗粒。实验所需 SRB 污泥为取自阜新市细河的活性底泥,去除杂质获取浓稠生物污泥后,加入改进型 Starkey 式培养基,经实验室恒温厌氧培养,直到确定 SRB 为优势菌种后进行实验。

按成分配比定量将 9% 聚乙烯醇(PVA)与 0.5% 海藻酸钠(SA)混合并充分溶胀,90 ℃ 恒温加热至无气泡,再加入麦饭石、铁屑及玉米芯。冷却至室温时加入经 3 000 r·min^{-1} 离心 10 min 的 SRB 污泥底物。搅拌均匀后,用注射器将上述混合物滴入 pH = 6.0 的含 2% $CaCl_2$ 的饱和硼酸溶液中,室温下以 100 r·min^{-1} 搅拌速度交联 4 h,再用 0.9% 生理盐水洗净,4 ℃ 密封保存。用之前需无机培养基激活 12 h[10]。

将制备好的固定化颗粒分别进行 XRD 和 SEM 分析,考察颗粒元素组成及微观形貌,分析结果见图 1和图 2。

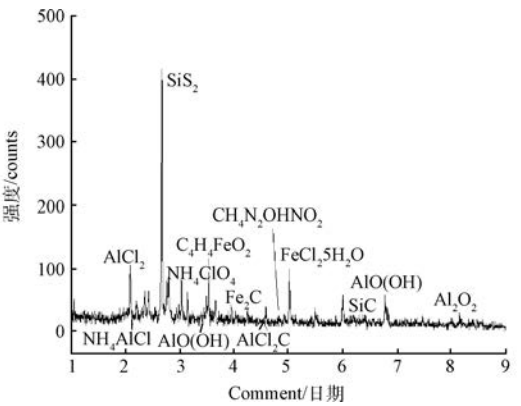
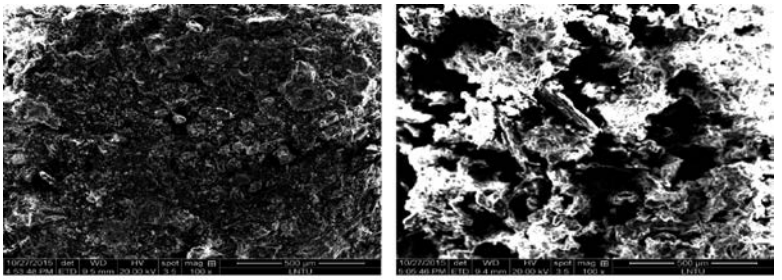


图 1 XRD 分析结果

Fig. 1 Analysis results of X-ray diffraction



(a) 固定化颗粒外表面　　(b) 固定化颗粒内部结构

图 2　电镜扫描固定化颗粒的结构图

Fig. 2　Structure of immobilized by scanning electron microscope

由图 1 可知,经 XRD 测定分析显示,颗粒表面有 C、H、O、N、Si、Fe 和 Al 等元素。其中,C、H 和 O 等是聚乙烯醇 + 海藻酸钠凝胶和玉米芯的基本组成元素,Si 和 Al 是麦饭石的组成元素,Fe 主要来自铁屑。结果表明,颗粒所含元素组分均来源于投加物质,并无其他外来元素混入,说明颗粒制备纯度达到预期效果。

图 2 为固定化颗粒外表面和内部结构成像图,放大倍数 100 倍。经 SEM 测定分析显示,颗粒表面质地均匀规整,孔隙畅通,内部孔隙发达,说明颗粒渗透性好,具有较强的生物活性,能够满足基本处理要求。

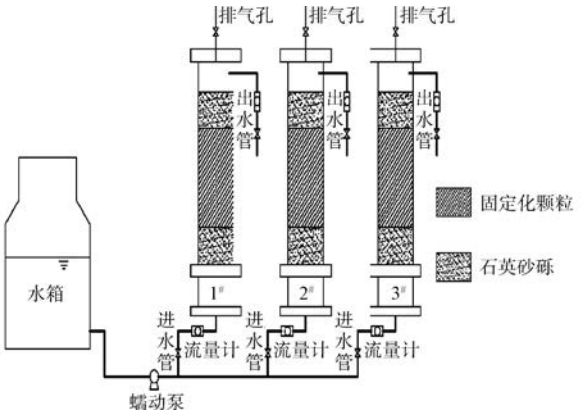


图 3　实验装置系统

Fig. 3　Schematic of experimental apparatus

1.2　实验装置构建

实验动态柱采用高 150 mm、内径 60 mm 的圆柱形有机玻璃管,内部基质填料从下至上为高 10 mm 粒径 3 ~ 5 mm 石英砂层、20 mm 固定化颗粒、高10 mm 粒径 3 ~ 5 mm 石英砂层,进水采用自下而上的连续运行方式,进水量用蠕动泵和流量计调节控制。固液比为 2∶11。实验装置如图 3 所示。共设置 3 组动态柱,按不同水力负荷及水力停留时间分为 1#、2#和 3# 动态柱,见表 1 所示。

1.3　模拟实验水质

实验分为 2 个阶段进行:第一阶段采用低浓度水样;第二阶段采用高浓度水样。模拟实验水质中各离子浓度见表 2。实验温度(28 ±4)℃,每天定时取样进行水质监测。

表 1　动态实验运行工况

Table 1　Operating conditions of dynamic test

组别	1	2	3
水力负荷/(m^3 · (m^2 · d) $^{-1}$)	0.255	0.127	0.085
水力停留时间/ h	12.24	22.6	32.495

表 2　实验水样污染负荷

Table 2　AMD Pollution loads of dynamic test

阶段	SO_4^{2-}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH
第一阶段	738 ±78	6.9 ±0.4	50	100	3.95 ±0.22
第二阶段	2 657 ±96	13.33 ±1.75	50	100	3.95 ±0.22

1.4 监测项目及方法

COD:重铬酸钾法;SO_4^{2-}:铬酸钡分光光度法;Fe^{2+}:邻菲啰啉分光光度法;Mn^{2+}:高碘酸钾分光光度法;pH:玻璃电极法[11]。

2 结果与分析

2.1 SO_4^{2-} 的变化规律

由图 4 可知,早期 1#、2#和 3#动态柱对 SO_4^{2-} 平均去除率分别为 48.03%、54.08% 和 65.90%。实验前 3 d,SO_4^{2-} 去除率缓慢上升,这表明固定化 SRB 污泥颗粒逐步适应环境条件,其生活活性处于上升阶段。第 4 天之后,SO_4^{2-} 去除率急剧上升,原因是此时固定化颗粒内营养物质充足,COD/SO_4^{2-} 高于理论值 0.67,充足的能源和适宜的碳硫比促进 SRB 活性,生物麦饭石活性较高,SO_4^{2-} 还原率总体上达到较高水平。对比 3 条曲线,低水力负荷 3#柱对 SO_4^{2-} 平均去除率远高于其余两柱。这可能是因为较长的水力停留时间使得 SRB 还原菌对 COD 利用率较高,此时碳硫比最高可达 11.28,固定化 SRB 污泥颗粒生活活性较强,达到稳定期,能够高效进行代谢反应,去除效果显著。苏冰琴等[12]指出适当增加水力停留时间可加快颗粒 SO_4^{2-} 还原速率。后期提高污染负荷,微生物活性受到抑制,1#、2#和 3#柱平均去除率变为 26.88%、31.94% 和 40.07%。3#柱去除率仍远高于其余两柱,表明低水力负荷动态柱对高浓度污染物适应性较强,具有抗冲击负荷能力。24 d 后,3#柱 SO_4^{2-} 去除率下降到 10% 以下,低于其他两柱。这可能是由于早期 3#柱消耗颗粒内大量营养物质,导致后期内聚碳源 COD 释放量不足,3#柱碳硫比小于 0.02,低于理论值 0.67,SRB 代谢活动受到抑制,固定化 SRB 污泥颗粒生活活性降低,进入衰退期,对 SO_4^{2-} 去除率下降。

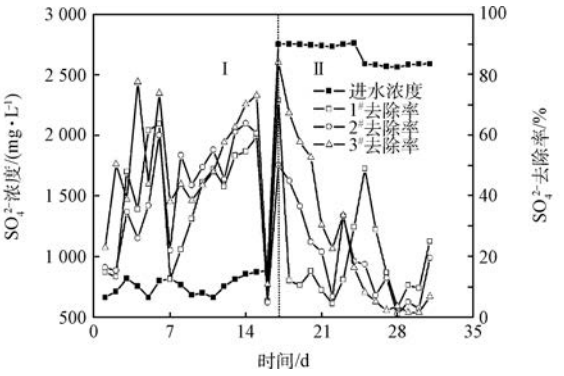


图 4 1#、2#和 3#柱对 SO_4^{2-} 的去除效果

Fig. 4 Removal effects of SO_4^{2-} by 1#, 2# and 3# columns

2.2 Mn^{2+} 的变化规律

由图 5 可知,早期 1#、2#和 3#动态柱对 Mn^{2+} 平均去除率分别为 17.16%、17.79% 和 37.65%。KEVIN 等[13]研究表明,Mn^{2+} 的生物氧化在 Fe^{2+} 存在的情况下很难进行,且 Mn^{2+} 价态不稳定,不易形成稳定难溶的硫化物。因此,Mn^{2+} 主要依靠改性麦饭石高效的吸附能力去除。麦饭石经改性后内部孔道通畅,比表面积大,具有更好地溶出吸附能力及生物活性,对重金属离子有较强的吸附性能。在低水力负荷条件下,Mn^{2+} 的平均去除率高于其余两柱,这可能是 Mn^{2+} 扩散在颗粒表面和内部孔道同时进行,改性麦饭石内部丰富的孔道对 Mn^{2+} 进行更充分的吸附,去除率较高。后期提高污染负荷,1#、2#和 3#柱平均去除率变为 23.32%、25.10% 和 20.52%。去除率变化程度不大,说明颗粒对高浓度污染物具有抗冲击负荷能力。3#柱去除率略低于其他两柱,这可能是由于颗粒前期吸附 Mn^{2+} 过多,使得后期颗粒表面出现吸附饱和现象,导致去除率降低[14]。

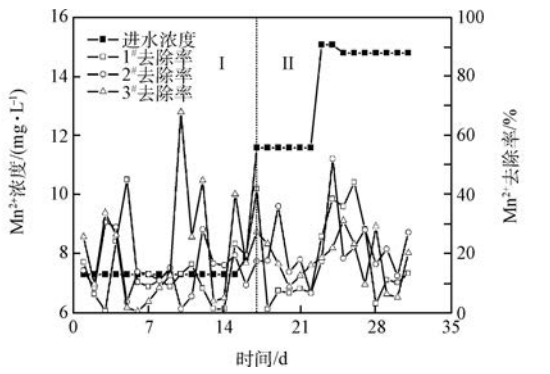


图 5 1#、2#和 3#柱对 Mn^{2+} 的去除效果

Fig. 5 Removal effects of Mn^{2+} by 1#, 2# and 3# columns

2.3　COD 的变化规律

由图 6 可知,早期 1#、2#和 3#动态柱出水 COD 平均浓度分别为 366.25、581.88 和 635.06 mg·L^{-1}。3#柱 COD 释放量远高于其余两柱,这可能是由于固定化颗粒浸泡在水中时间过长,使得内聚营养源有机组分开始泄露,SRB 利用率较低,致使水中 COD 含量较高。后期提高污染物浓度,1#、2#和 3#柱出水 COD 分别为 78.47、54.6 和 64.07 mg·L^{-1},其中 3#柱出水 COD 释放量降幅较大,这可能是由于随着时间的延长,SRB 对颗粒内聚营养源利用率提高,SRB 活性较强,导致出水 COD 释放量降低,表明颗粒在高浓度污染物条件下适应性能较好。

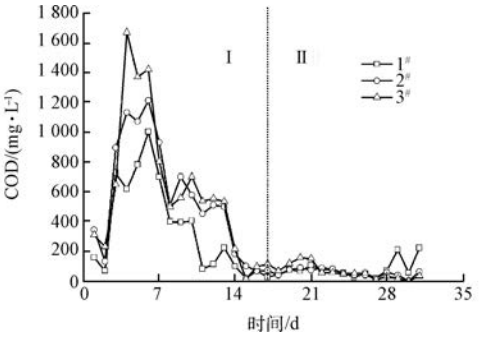


图 6　1#、2#和 3#柱出水 COD 值的变化规律

Fig. 6　Changes of effluent COD by 1#, 2# and 3# columns

2.4　TFe 的变化规律

由图 7 可知,早期 1#、2#和 3#动态柱出水总铁元素 TFe 平均浓度分别为 2.06、4.48 和 4.03 mg·L^{-1}。第 6 天,3#柱 TFe 释放量达到最高 10.28 mg·L^{-1},之后在 1.83 ~ 9.51 mg·L^{-1}范围波动。这可能是由于早期进水 pH 值较低,固定化颗粒内 Fe^0 与溶液中较多的 H^+ 反应形成 Fe^{2+},致使体系中 Fe^{2+} 浓度较高。后期 TFe 含量有所降低,可能是由于微生物异化还原 SO_4^{2-} 生成的 H_2S 与体系中 Fe^{2+} 生成 FeS 沉淀,从而降低 TFe 浓度。当提升污染负荷后,1#、2#和 3#柱出水 TFe 平均浓度分别为 3.14、2.65 和 2.69 mg·L^{-1}。3#柱 TFe 释放量较低,这可能是由于前期颗粒内铁屑被大量消耗导致后期含量不足,Fe^{2+} 浓度下降,同时生成的金属硫化物沉淀沉积在颗粒表面及麦饭石内部孔道,堵塞孔隙,进一步减少颗粒 TFe 释放量[15]。

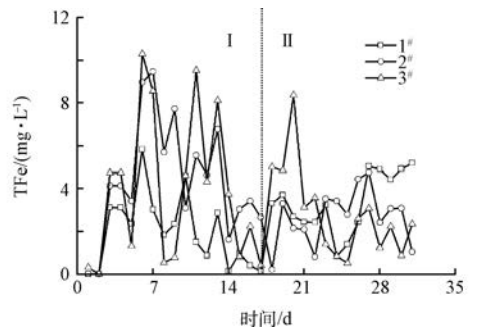


图 7　1#、2#和 3#柱出水 TFe 值的变化规律

Fig. 7　Changes of effluent TFe by 1#, 2# and 3# columns

2.5　pH 的变化规律

出水 pH 值的变化规律如图 8 所示。各动态柱进水 pH 值为(3.95 ± 0.22),早期 1#、2#和 3#柱平均出水 pH 值分别为 6.57、6.68 和 6.94。表明固定化颗粒对 pH 值有较强的提升能力。这是由于固定化颗粒内铁屑以及改性麦饭石中的钙碱性物质能与水样中 H^+ 反应,迅速提升体系的 pH 值[16-17]。其中 3#柱 pH 提升能力最强,这可能是由于 3#柱水力停留时间较长,SRB 活性较强,在生物—化学反应中消耗水中更多的 H^+,更大幅度的提升 pH 值[18]。后期提高污染负荷,1#、2#和 3#柱出水 pH 变为 6.35、6.75 和 7.38。3#柱仍具有较强的 pH 提升能力。这可能是由于 3#水力停留时间长,此时仍具有较强活性的 SRB 异化代谢 SO_4^{2-} 的过程中能产生更多的碱度,进一步提升出水 pH 值,出水 pH 远高于其余两柱。

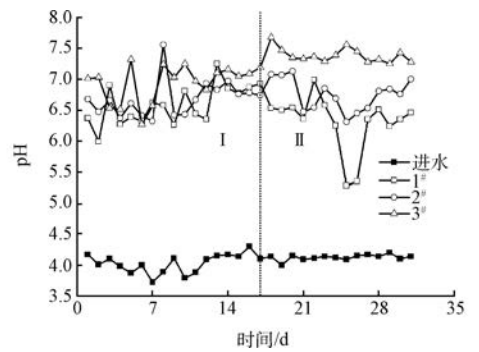


图 8　1#、2#和 3#柱出水 pH 的变化规律

Fig. 8　Changes of effluent pH by 1#, 2# and 3# columns

3　结论与建议

1)固定化颗粒在低水力负荷 0.085 m^3·(m^2·d)$^{-1}$,水力停留时间 32.495 h 条件下适应性较强,运

行效果较好,SO_4^{2-} 和 Mn^{2+} 去除率分别为 65.90% 和 37.65%,出水 COD 浓度 635.06 mg·L^{-1},TFe 释放量 4.03 mg·L^{-1},出水 pH 6.94。

2)提高污染物 SO_4^{2-} 浓度到(2 657 ± 96) mg·L^{-1}、Mn^{2+} 浓度到(13.33 ± 1.75) mg·L^{-1}后,SO_4^{2-} 和 Mn^{2+} 去除率仍可达 40.07% 和 20.52%,出水 COD 浓度 64.07 mg·L^{-1},TFe 释放量 2.69 mg·L^{-1},出水 pH 7.38,说明颗粒对高浓度污染物适应性较强,具有一定的抗冲击负荷能力。

3)固定化颗粒对 Mn^{2+} 去除主要依靠改性麦饭石高效的吸附能力。麦饭石经改性后内部孔道通畅,比表面积大,具有更好地溶出吸附能力及生物活性,对重金属 Mn^{2+} 吸附性能大大提高。

4)改性麦饭石固定化颗粒应用于 ACMD 原位处理技术具有一定的适应性和有效性。但考虑到本实验影响因素多样,后续研究可考虑对玉米芯或铁屑进行改性,优化培养 SRB 活性污泥等手段,以达到减小出水 COD 释放及增强颗粒稳定性等效果。

参 考 文 献

[1] 崔树军,张建云,谷立坤,等. 微生物技术在煤矿酸性水处理中的应用[J]. 中国给水排水,2008,26(16):27-28

[2] 苏宇,王进,彭书传,等. 以稻草和污泥为碳源硫酸盐还原菌处理酸性矿山排水[J]. 环境科学,2010,31(8):1858-1863

[3] 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

[4] 包木太,田艳敏,陈庆国. 海藻酸钠包埋固定化微生物处理含油废水研究[J]. 环境科学与技术,2012,35(2):167-172

[5] 董慧,张瑞雪,吴攀,等. 利用硫酸盐还原菌去除矿山废水中污染物试验研究[J]. 水处理技术,2012,38(5):31-35

[6] 牛佳. 麦饭石的研究现状及发展展望[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版),2013,34(2):71-77

[7] 李娟,张盼月,高英. 麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J]. 环境科学与技术,2008,31(10):63-66

[8] 狄军贞,戴男男,朱志涛,等. 阜新麦饭石及其改性吸附 Mn^{2+} 和 NH_4^+-N 的特性试验[J]. 非金属矿,2014,37(2):63-65

[9] 王斌. 南阳麦饭石性能及改性研究[D]. 郑州:郑州大学,2009

[10] 江富. 内聚玉米芯固定化 SRB 污泥 PRB 系统修复煤矿酸性废水研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2014

[11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 4 版[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:102-372

[12] 苏冰琴,李亚新. 以污泥酸性发酵产物为碳源生物处理模拟酸性矿山废水的工艺特性[J]. 化工学报,2010,61(1):208-215

[13] KEVIN B,HALBERG D,BARRIE J. Biological manganese removal from Acid Mine Drainage in constructed wetland and prototype bioreactor[J]. Journal of Geochemical Exploration,2010,105(1):34-42

[14] ZHANG Mingliang,WANG Haixia. Preparation of immobilized sulfate reducing bacteria (SRB) granules for effective bioremediation of acid mine drainage and bacterial community analysis[J]. Minerals Engineering,2016,92:63-71

[15] YAO X,KANG Y,LEE D,et al. Bioaugmented sulfate reducing using enriched anaerobic mircorflora in the presence of zero valent iron[J]. Chemosphere,2008,73(10):1436-1441

[16] 孟凡生,王业耀,张星星. 零价铁 PRB 修复硝酸盐和铬复合污染地下水[J]. 环境科学研究,2012,25(11):1279-1283

[17] 狄军贞,江富,朱志涛,等. Fe^0 协同生物麦饭石的 PRB 系统井下原位处理煤矿酸性废水[J]. 环境工程学报,2014,12(8):5111-5112

[18] 方迪,王方,单红仙等. 硫酸盐还原菌对酸性废水中重金属的生物沉淀作用研究[J]. 生态环境学报,2010,19(3):562-565