

文章编号: 1004-0609(2005)09-1458-07

改性活性污泥处理含铬废水^①

柴立元, 刘恢, 闵小波, 郑粟, 王云燕

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 经过特定驯化使好氧污泥成为硫酸盐还原菌优势生长的厌氧活性污泥, 并用改性活性污泥体系处理含铬废水, 研究了进水六价铬浓度、硫酸根浓度、化学需氧量(COD)浓度、水力停留时间和多种重金属共存等因素对体系处理含铬废水的影响。结果表明: 当进水硫酸根浓度为 1 g/L、铬(VI)浓度为 20 mg/L、COD 浓度为 2 g/L、水力停留时间为 16 h 时, 改性体系能有效处理 200 mg/L 的六价铬废水, 铬(VI)的去除率高达 99.83%、硫酸根去除率也达到 86.2%, 出水中铬(VI)、硫酸根和 COD 浓度均达到国家排放标准, 进水中浓度低于 20 mg/L 的共存重金属离子不影响体系除铬(VI)达标排放, 且体系对共存重金属离子均有良好的去除效果; 这为含铬废水的处理提供了一种可行途径, 同时为厌氧法提供了一种新的污泥来源。

关键词: 含铬废水; 活性污泥; 硫酸盐还原菌; 改性

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Treatment of chromium-containing wastewater by modified activated sludge

CHAI Li-yuan, LIU Hui, MIN Xiao-bo, ZHENG Su, WANG Yun-yan

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: An anaerobic activated sludge using sulfate-reducing bacteria (SRB) as predominant bacteria was formed by modified culture of aerobic activated sludge, and the modified anaerobic activated sludge was also applied to treat chromium-containing wastewater. Factors affecting treatment of the wastewater by the sludge system were studied, including Cr(VI) concentration, sulfate concentration, chemical oxygen demanded (COD) concentration of input, hydraulic retention time and co-existence of other heavy metals. The results show that the removal rates of Cr(VI) and sulfate from the wastewater by the modified sludge are 99.83% and 86.2%, respectively, and the indexes including Cr(VI) concentration, sulfate concentration, COD concentration of effluent all agree with the National Wastewater Discharge Standard of China, when the sulfate concentration, Cr(VI) concentration, COD concentration of input and hydraulic retention time are 1 g/L, 200 mg/L, 2 g/L and 16 h, respectively. Metals of co-existence, such as Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} hardly affected Cr(VI) removal to the discharge standard, are also removed efficiently by the sludge system. This provides a feasible method for the treatment of chromium-bearing wastewater, and a new sludge source for the anaerobic sludge method.

Key words: chromium-containing wastewater; activated sludge; sulfate-reducing bacteria; modification

铬(VI)是一种致癌物, 为美国 EPA 公认的 129 种重点污染物之一, 也是我国重点整治的污染物。含铬(VI)废水是一种广泛存在于矿山、冶金、金属

加工、电镀、制革、油漆等工业中的重金属废水^[1]。如不经过处理直接排入水体, 将对生态环境和人类生存产生巨大的危害。因此, 对含铬废水治理的研

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477459); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040533048)

收稿日期: 2005-02-28; 修订日期: 2005-04-14

作者简介: 柴立元(1966-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 柴立元, 电话: 0731-8836921; 传真: 0731-8710171; E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

究引起人们广泛关注。传统含铬废水处理方法为物理化学法^[2, 3], 如亚硫酸盐还原法, 钡盐法等。这些方法虽然已经广泛应用于电镀和铁合金生产等行业, 但其本身存在占地面积大、污泥多、处理成本高、难处理的低浓度含铬(VI) 废水等问题。生物法^[4-9]具有出水水质好、可同时处理多种重金属、运行费用低、无二次污染等优点, 从而使得其成为含铬废水处理的研究热点。但这其中, 生物吸附法所使用的生物吸附剂必须具备吸附和解吸速度快、生产成本低、可重复使用的特点, 具有理想的粒度、形状、机械强度, 以便在连续流系统中使用, 在水溶液中两相分离应高效、快速、廉价, 具有选择性、再生时吸附剂损失量小、经济上可行等要求。由于对吸附剂的要求严格, 难以找到一种能完全符合上述要求的吸附剂, 从而限制了生物吸附法的大规模应用。

纯种细菌沉淀法对操作要求比较苛刻, 如温度、溶解氧以及防止杂菌污染等, 且菌种在水中滞留时间太短, 导致处理铬(VI) 的能力下降, 同时菌种大量流失, 因而需另加一道菌种培养工序, 从而增加了废水的处理成本。活性污泥法处理重金属废水的研究已经得到研究者们的重视, 但对含铬废水处理的研究尚不多^[10, 11]。石燕等^[12]分别考察了活性污泥法中厌氧/好氧(A/O) 和硫酸盐还原菌(SRB) 两种工艺对含铬废水处理的效果。实验结果表明, A/O 能有效处理 0.5 mg/L 的铬(VI) 到 10^{-9} 级, 且 COD 的去除率为 96.3%。铬的还原过程全部在好氧段完成, 厌氧池中的总铬和 COD 具有生物振荡性。SRB 工艺能有效处理 8 mg/L 的铬(VI) 至检测限以下, 总铬去除率可达 98.2%。但常规的含铬废水中铬(VI) 浓度为 100~200 mg/L, 而上述方法所能处理的铬(VI) 浓度低于 8 mg/L, 不能应用到实际含铬废水的处理, 因此进一步开展活性污泥法处理含铬(VI) 废水方面的研究具有非常现实的意义。

本文作者利用改性活性污泥作为 SRB 的载体, 形成高效 SRB 污泥体系处理含铬废水, 从而提高菌种在体系的滞留时间, 减少纯种法中的培菌工序, 降低废水处理成本, 并为厌氧法的污泥来源提供一条新途径。

1 实验

1.1 活性污泥的改性

将取自长沙第二污水厂氧化沟中的好氧活性污

泥进行初步浓缩沉淀, 用 72 μm 的滤布将其过滤 24 h, 测定过滤后污泥的挥发性悬浮物质(volatile suspended substance, VSS), 污泥的 VSS 控制在 35 g/L 左右, 并保证每次实验使用的污泥含有挥发性悬浮物的量基本一致。再向污泥中加入硫酸盐还原菌(SRB) 专属液体培养基(P-C 培养基) 的 3 倍量, 其体积与污泥体积相同。密封后通氮气 30 min 以排出水体和瓶中的残余氧气。然后将污泥放入生化培养箱中于 (37 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养 6 d, 将改性后的污泥放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存待用。

1.2 实验过程

取 1 L 改性活性污泥加入有效容积为 1 L 的厌氧生化反应器中, 置于生化培养箱中于 (37 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 进行培养。每隔 8 h 通入 N_2 0.5 h 后进行搅拌并排出体系中的 H_2S , 以免 H_2S 的富集对 SRB 造成毒害。定期测定体系中硫酸根浓度, 当浓度低于 0.3 g/L 以后, 静置 1 h, 将体系中 500 mL 上清液倒出, 并加入同体积 P-C 培养基继续培养, 如此反复, 直到反应器能在 8 h 内使硫酸根浓度降到 0.3 g/L, 且能稳定运行 3 d, 即认为反应体系中 SRB 培养成功。此后改用蠕动泵连续进样, 改变水力滞留时间、进水铬(VI) 浓度、硫酸根浓度及 COD 等参数, 以考察改性污泥体系处理含铬废水的效果。

1.3 实验装置

自制的上流式厌氧反应器的总体积为 1.35 L, 有效容积为 1 L。采用蠕动泵进料, 水力滞留时间可以控制。设有气体吸收装置吸收从反应器上部排气孔排出的 H_2S 。反应器下部接有进 N_2 装置, 利用 N_2 的鼓动作用对体系进行搅拌。整个反应器置于生化培养箱中于 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养, 实验装置示意图如图 1 所示。

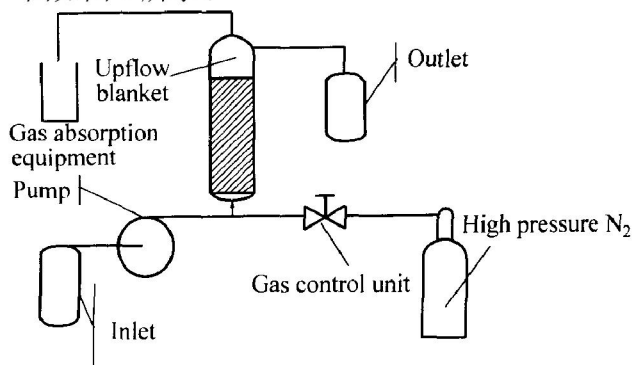


图 1 上流式厌氧反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of upflow anaerobic sludge blanket

1.4 实验测定方法^[13]

COD、六价铬、总铬和硫酸根分别利用超声波分解重铬酸钾法、二苯卡巴肼分光光度法、高锰酸钾氧化二苯卡巴肼分光光度法和铬酸钼分光光度法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 进水铬(VI)浓度对污泥体系处理能力的影响

在进水硫酸根浓度为 3.2 g/L, COD 浓度为 3 g/L, pH 值为 5.5, 水力滞留时间为 16 h 的条件下, 考察了进水铬(VI)浓度对污泥体系除铬效果及出水铬的影响, 其结果如图 2 和 3 所示。

由图2可以看出, 随着进水铬(VI)浓度的上

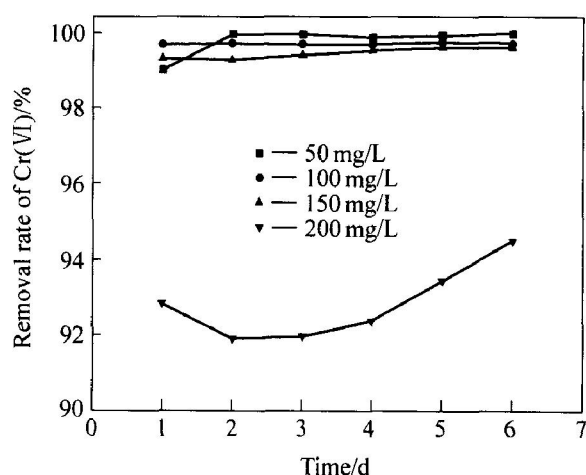


图2 进水铬(VI)浓度对体系处理铬(VI)的影响

Fig. 2 Effects of Cr(VI) concentration of input on Cr(VI) removal rate by anaerobic sludge

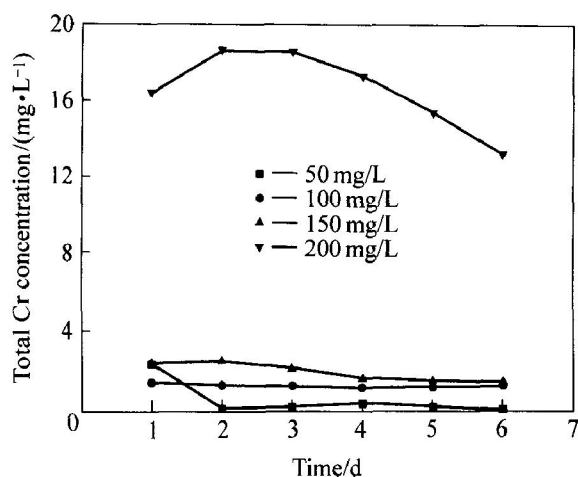


图3 进水铬(VI)浓度对出水中总铬的影响

Fig. 3 Effects of Cr(VI) concentration of input on total Cr concentration of effluent

升, 铬(VI)的去除率逐步下降。当铬(VI)浓度低于 150 mg/L 时, 铬(VI)的去除率均超过了 99%, 出水总铬浓度较低, 为 1~2 mg/L (见图 3)。但当铬(VI)浓度为 200 mg/L 时, 铬(VI)去除率明显下降, 最低时只有 91.91%, 而出水总铬上升。因而, 体系在每个不同铬(VI)浓度下均保持比较稳定的去除率, 没有明显的生物振荡现象发生。

2.2 进水硫酸根浓度对污泥体系处理能力的影响

硫酸根是 SRB 能量的来源, 对 SRB 的生长起关键性作用。在进水铬(VI)浓度为 200 mg/L、COD 浓度为 3 g/L 左右, 水力滞留时间为 16 h 的条件下, 硫酸根浓度对污泥体系处理铬的能力有较明显的影响, 结果如图 4 和 5 所示。

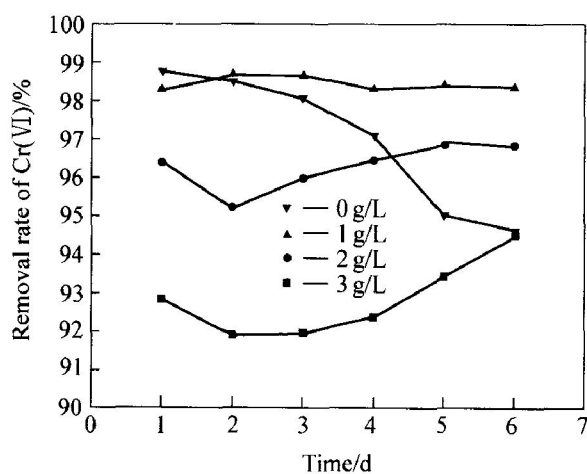


图4 进水硫酸根浓度对体系处理铬(VI)的影响

Fig. 4 Effects of sulfate concentration of input on Cr(VI) removal rate by anaerobic sludge

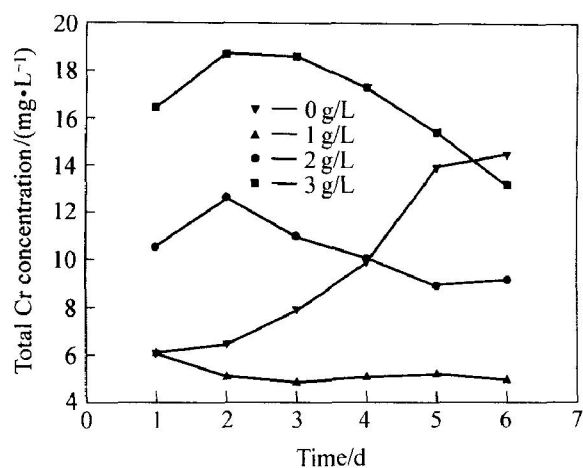


图5 进水硫酸根浓度对出水中总铬的影响

Fig. 5 Effects of sulfate concentration of input on total Cr concentration of effluent

由图 4 可见, 铬(VI) 的去除率由 SO_4^{2-} 浓度为 3 g/L 时的 92% 上升到 1 g/L 时的 98% 左右。尽管进水硫酸根浓度为 0 时, 体系对六价铬依旧保持较高的去除率。由于 SRB 还原硫酸根的过程是先通过静电作用将硫酸根吸附到细胞表面, 然后通过酶的作用将其还原成 S^{2-} [14, 15], 这就可以说明硫酸根影响的滞后性, 然而这种情况不能维持很久。由图 5 可看出, 在处理后期, 铬(VI) 的去除率明显下降, 这主要是进水中硫酸根浓度太低, 降低了 SRB 的活性。此外, 随着硫酸根浓度的下降, 出水中总铬的浓度明显下降。当进水硫酸根浓度为 1 g/L 时, 出水中总铬浓度降到最低水平约 5 mg/L 左右。

2.3 进水 COD 浓度对污泥体系处理能力的影响

在进水铬(VI) 浓度为 200 mg/L、硫酸根浓度为 1 g/L、水力滞留时间为 16 h 时, 考察了进水 COD 浓度对体系处理能力的影响, 其结果如图 6~9 所示。由图 6 可知, 当 COD 浓度为 1~3 g/L 时, 铬(VI) 的去除率可以达到 98% 以上, 其中 COD 浓度为 2 g/L 时, 铬(VI) 去除率最高, 达到了 99.83%。此时出水铬(VI) 浓度为 343 $\mu\text{g/L}$, 达到了国家排放标准。Choi 和 Rim [16] 研究认为, 当 COD 浓度与硫酸根浓度比小于 1.7 时, SRB 生长占优势; 当比值大于 2.7 时, MPB 占优势; 当比值位于两者之间时, MPB 与 SRB 存在竞争生长。本研究表明, 当 COD 浓度与硫酸根浓度比值为 2 时, 即当 SRB 与其他细菌竞争生长时, 体系处理铬(VI) 的效果最佳。这进一步说明体系对铬(VI) 的处

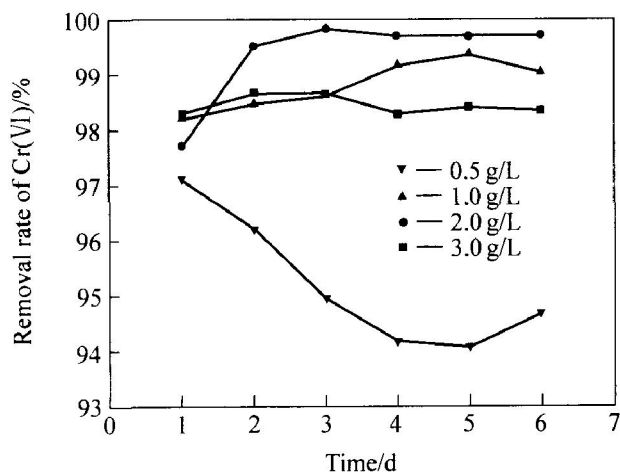


图 6 进水 COD 浓度对铬(VI) 去除率的影响

Fig. 6 Effects of COD concentration of input on removal rate of Cr(VI) by anaerobic sludge

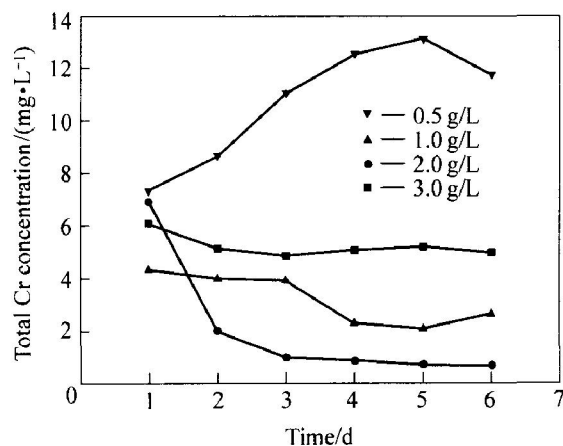


图 7 进水 COD 浓度对出水中总铬的影响

Fig. 7 Effects of COD concentration of input on total Cr concentration of effluent

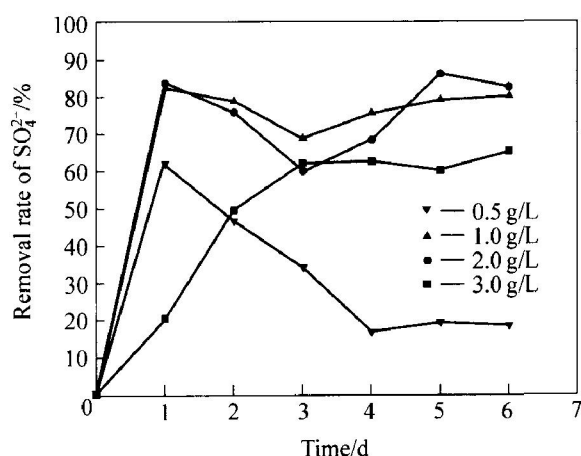


图 8 进水 COD 浓度对硫酸根去除率的影响

Fig. 8 Effects of COD concentration of input on removal rate of sulfate by anaerobic sludge

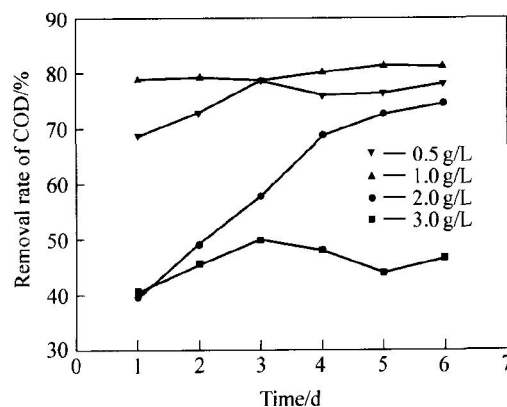


图 9 进水 COD 浓度对 COD 去除率的影响

Fig. 9 Effects of COD concentration of input on rate of COD by anaerobic sludge

理过程是多种细菌共同作用的结果。当 SRB 与其他细菌维持一定比例时, 便会获得最优效果; 当偏离这一比值, 无论 SRB 是多还是少, 均不利于铬(VI)的还原过程。

由图 7 可看出, 当 COD 浓度为 2 g/L 时, 出水总铬浓度下降到 1.25 mg/L 以下, 达到了国家的排放标准。从图 7 中还可见, 整个过程体系运行稳定, 没有出现很大的波动。

由图 8 可看出, 当进水 COD 浓度为 1~2 g/L 时, 体系有较好的硫酸根去除率, 基本超过了 70%, 特别当 COD 浓度为 2 g/L 时的处理后期, 硫酸根去除率达到了 86.2%。通过计算可知, 此时出水中硫酸根浓度达到了国家废水排放标准。当进水 COD 浓度超过 2 g/L 时, 硫酸根去除率有所下降, 这主要由于水中的 COD 浓度太高, 使得体系中其它细菌如 MPB 活性上升, 与 SRB 形成竞争生长, 导致 SRB 的活性有所下降。当进水 COD 浓度值低于 1 g/L 时, 硫酸根去除率明显下降, 由第 1 天的 62% 下降到第 6 天的 18.6%, 这主要由于实验是连续进行的, 在 0.5 g/L COD 的进水后期, COD 所提供的营养不能满足体系微生物尤其是 SRB 生长的需要, 使得硫酸根去除率显著降低。

由图 9 可见, 当进水 COD 浓度为 1 g/L 时, COD 的去除率最好, 达到了 80% 左右, 通过计算可知, 其出水 COD 浓度达到国家排放标准。进水 COD 浓度为 0.5 g/L 时, 尽管其 COD 去除率只有 70% 左右, 也达到国家排放标准, 但铬(VI)和总铬的浓度不能达标, 而且不利于体系的稳定运行。当进水 COD 值为 2 g/L 时, 体系的 COD 去除率逐步上升到 74.5%。而当进水 COD 浓度为 3 g/L 时, COD 去除率只有 40%, 体系无法完全消耗进水过高浓度的 COD, 导致出水 COD 严重超标。综合各项指标, 进水 COD 浓度以选择 2 g/L 为宜。

2.4 水力停留时间对污泥体系处理能力的影响

在保证体系有效运行的情况下, 减少水力停留时间能提高体系的处理效率和负荷能力。在进水 COD 浓度为 2 g/L、铬(VI)浓度为 200 mg/L、硫酸根浓度为 1 g/L 的条件下, 考察了水力停留时间对污泥体系处理能力的影响, 结果如图 10 和 11 所示。由图 10 和 11 可以看出, 水力停留时间为 12 h 时, 反应体系比较稳定, 不像 16 h 波动那么明显, 但出水指标难以达到国家排放的标准。而 16 h 时体系的处理能力均优于 12 h 的, 且出水铬(VI)和总铬均达到排放标准。

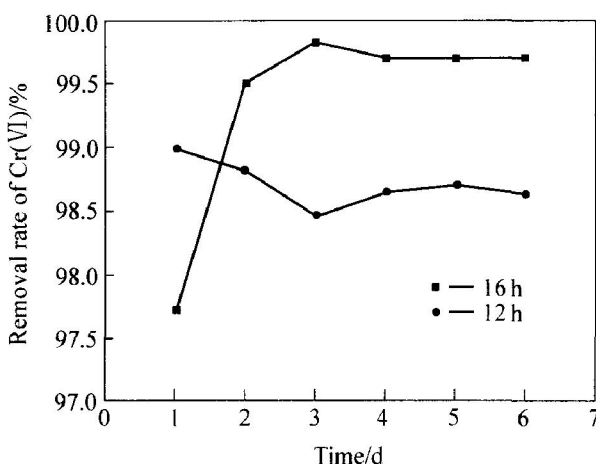


图 10 水力停留时间对铬(VI)去除率的影响

Fig. 10 Effects of hydraulic retention time on removal rate of Cr(VI) by anaerobic sludge

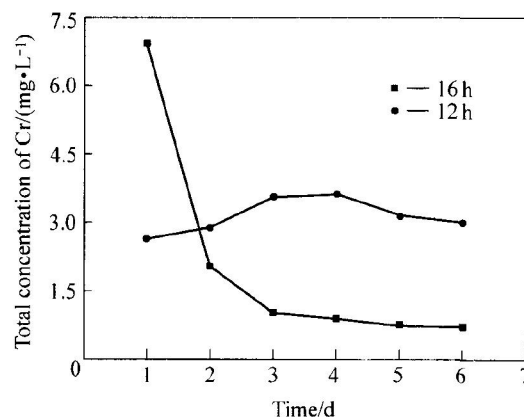


图 11 水力停留时间对出水中总铬浓度的影响

Fig. 11 Effects of hydraulic retention time on total Cr concentration of effluent

2.5 多种重金属共存对污泥体系处理能力的影响

铜、锌、镍、铁是含铬废水中常见的几种重金属。在实际处理过程中不可避免地要考虑多种重金属共存的情况, 一方面这些重金属的存在会对铬(VI)的处理产生影响; 另一方面它们也是重要污染物, 需要去除。在进水硫酸根浓度为 1 g/L、铬(VI)浓度为 200 mg/L、COD 浓度为 2 g/L、其他重金属的浓度均为 20 mg/L 和水力停留时间为 16 h 的条件下, 考察了其他重金属对体系处理铬(VI)过程的影响以及体系处理这些重金属的能力, 其结果如图 12~14 所示。由图 12 和 13 可看出, 多种重金属共存时, 铬(VI)的去除率略有降低, 但仍然超过了 99%, 这说明在各种共存且重金属浓度小于 20 mg/L 的条件下, 其他重金属的存在对铬(VI)的去除没有大的影响。这是由于各种共存重金属离子

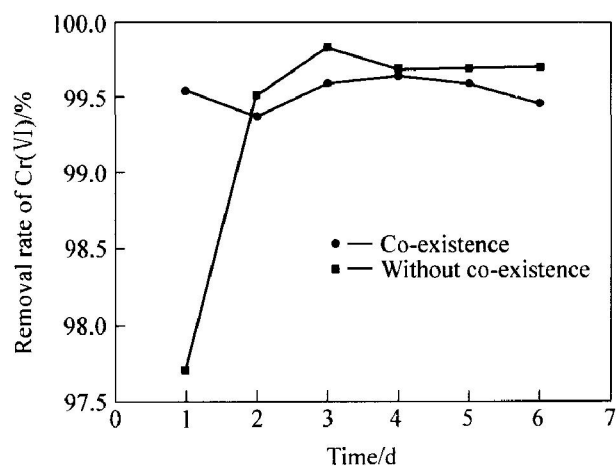


图 12 多种重金属共存对铬(VI)去除率的影响

Fig. 12 Effects of metals co-existence on removal rate of Cr(VI) by anaerobic sludge

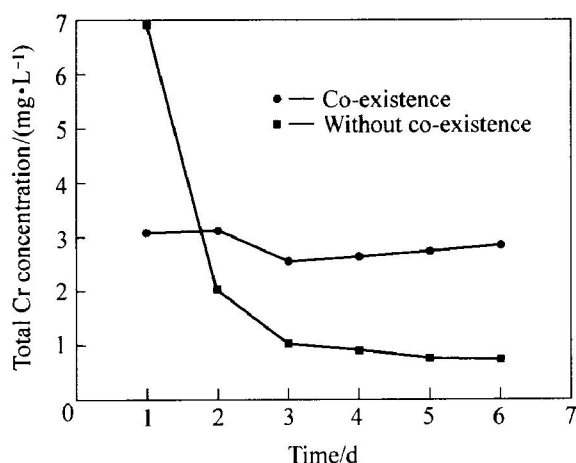


图 13 多种重金属共存对出水中总铬的影响

Fig. 13 Effects of metals co-existence on total Cr concentration of effluent

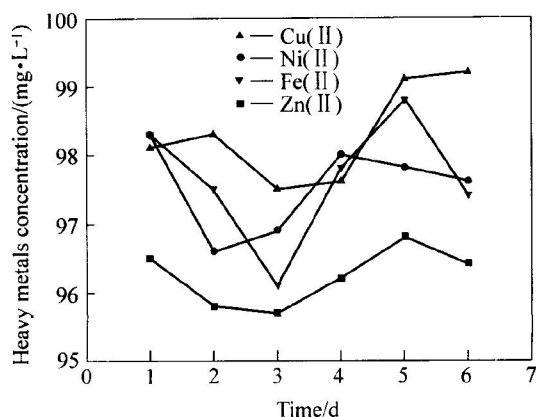


图 14 出水中各种重金属浓度

Fig. 14 Metal concentrations of heavy metals in effluent

都能与 S^{2-} 形成难溶于水的金属硫化物沉淀, 在进料过程中, 这些重金属先生成沉淀, 使得体系中实际金属浓度要远远小于进水金属浓度, 因此未对体系造成危害。由图 14 可看出, 共存金属 Fe、Cu、Zn、Ni 等重金属的去除率均超过了 95%, 这表明体系对这几种金属离子均有良好的去除效果, 同时说明改性污泥体系能应用于实际含铬废水的处理。

3 结论

1) 好氧污泥经过厌氧改性, 能够高效处理 200 mg/L 以下的含铬(VI)废水。

2) 在进水铬(VI)浓度为 200 mg/L、COD 浓度为 2 g/L、硫酸根浓度为 1 g/L、水力停留时间为 16 h 的条件下, 改性污泥体系处理含铬废水使铬(VI)和硫酸根的去除率分别高达 99.83% 和 86.20%, 出水铬(VI)和总铬、COD、硫酸根均达到国家排放标准。也表明体系对铬(VI)的处理过程是多种细菌共同作用的结果。

3) 多种共存金属 Fe、Cu、Zn、Ni 等离子浓度均低于 20 mg/L 时, 体系对铬(VI)的去除不影响出水达标排放。且体系对这几种金属均具有良好的去除效果, 说明改性污泥体系能应用于实际含铬废水的处理。

REFERENCES

- [1] 刘俊良, 杨全利, 刘明德. 含铬废水处理技术综述[J]. 河北科技图苑, 1997, 37(3): 13-15.
LIU Junliang, YANG Quanli, LIU Mingde. Study on treatment of wastewater containing chromium[J]. Hebei Science and Technology, 1997, 37(3): 13-15.
- [2] 孙春文, 王晓娟. 含铬废水处理工艺与综合利用[J]. 辽宁化工, 1999, 28(5): 257-260.
SUN Chunwen, WANG Xiaojuan. Technique of treatment and complex utilization of waste water containing chromium[J]. Liaoning Chemical Industry, 1999, 28(5): 257-260.
- [3] 牛晓霞. 含铬废水的处理方法综述[J]. 洛阳大学学报, 1999, 14(4): 39-43.
NIU Xiaoxia. Disposal method of chrome containing waste water[J]. Journal of Luoyang University, 1999, 14(4): 39-43.
- [4] 王建龙, 韩英健, 钱易. 微生物吸附重金属离子的研究进展[J]. 微生物学报, 2000, 27(6): 449-452.
WANG Jianlong, HAN Yingjian, QIAN Yi. Re-

- search of adsorbing heavy metal ion with microorganism[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2000, 27(6): 449 - 452.
- [5] Prakasham R S, Merrie J S, Sheela R. Biosorption of chromium (VI) by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 104(3): 421 - 427.
- [6] Li F D, Bob H, Matilde M U, et al. Reduction of Cr (VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria(SRB III)[J]. *Appl and Environ Microbio*, 1994, 60(10): 1525 - 1531.
- [7] Song Y Ch, Piak B Ch, Shin H S, et al. Influence of electron donor and toxic materials on the activity of sulfate reducing bacteria for the treatment of electroplating wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38(4-5): 187 - 194.
- [8] Chardin B, Chaspoul F, Gallice P, et al. Chromium speciation in bacterial culture medium by combining strong anion exchange liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Application to the reduction of Cr(VI) by sulfate-reducing bacteria*[J]. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 2002, 25(4): 877 - 887.
- [9] Christensen D, Laake M, Lien T. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment[J]. *Water Research*, 1996, 30(7): 1617 - 1624.
- [10] Betul A, Ulku Y. Nickel sorption by acclimatized activated sludge culture[J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3508 - 3516.
- [11] Cheryl L D, Connie A W, w. Keith C, et al. Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brown field soils[J]. *Environmental Forensics*, 2002, 3(1): 191 - 201.
- [12] 石 燕. 活性污泥法处理含铬废水[D]. 上海: 同济大学, 2000.
- SHI Yan. Study on treatment of chromium-bearing wastewater by activated sludge method[D]. Shanghai: Tongji University, 2000.
- [13] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 环境科学出版社. 1989.
- State environmental protection administration of China. Measure Analysis Method of Water and Wastewater [M]. Beijing: Environmental Science Press. 1989.
- [14] Boopathy R, Kulpa C F. Trinitrotoluene(TNT) as a sole nitrogen source for a sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio sp.* Isolated from an anaerobic digester[J]. *Current Microbiology*, 1992, 25(1): 235 - 241.
- [15] Jones C W. 细菌的呼吸和光合作用[M]. 陆卫平, 译. 北京: 科学出版社, 1986.
- Jones C W. Respiration and photosynthesis of bacteria[M]. LU Weiping, tral. Beijing: Science Press, 1986.
- [16] Choi E, Rim J M. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment[J]. *Water Science and Technology*, 1994, 30(8): 45 - 54.

(编辑 李艳红)