

磁场对厌氧生物处理系统除铬(VI)效率的影响

许燕滨, 李 珣, 孙水裕

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510090)

摘要 :研究磁场对 2 株已知高效除铬菌生长繁殖的促进作用, 以及厌氧生物处理系统(ASBR)中添加磁粉对合成含铬废水和实际含铬电镀废水的净化效果的影响。通过试验, 确定最佳磁场强度为 6.0 mT, 磁场对微生物作用 4 h 后, 表现出对微生物生长繁殖的促进作用。尽管实际废水的处理效果比模拟废水处理效果差, Cr^{6+} 、总铬、 COD_{Cr} 达标时间延长了 3~5 h, 但在磁场条件下, 厌氧污泥系统处理模拟废水和实际废水至达标排放所需时间分别较不加磁场条件下提前约 1 h 和 2~3 h。

关键词 :磁场; 厌氧生物处理系统(ASBR); 含铬(VI)废水; 电镀废水

中图分类号 :X703.1 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2005)04-0026-04

Effect of magnetic field on removal efficiency of Cr^{6+} in an ASBR

XU Yan-bin, LI Xun, SUN Shui-yu

(Environmental Science and Engineering Institute, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract :The effect of magnetic field on the growth and reproduction of two preponderant Cr^{6+} -removal strains and the influence of magnetic powder added in the ASBR on the purification of artificial and virtual electroplating wastewater containing Cr^{6+} were studied. The growth and reproduction of the two strains were accelerated when they were in a magnetic field with an optimal magnetic intensity of 6.0 mT for 4 h. Though it took 3—5 h more in treating the artificial wastewater for Cr^{6+} , total chromium and COD_{Cr} to meet the standard of effluent discharge than in virtual wastewater treatment, the present of magnetic powder in the process of artificial and virtual wastewater treatment reduced 1 h and 2~3 h respectively, compared with the experiment in the absent of magnetic powder.

Key words :magnetic field; anaerobic biological treatment system(ASBR); wastewater containing Cr^{6+} ; electroplating wastewater

目前,对微生物累积重金属现象的研究涉及废水净化、稀有或贵金属回收以及核工业等产生的污染物解毒等领域,可以用来解释重金属生物累积现象的机理有代谢驱动、被动机理等^[1,2]。高价铬化合物被广泛用于工业生产中,水溶性的铬(VI)易被肠道吸收,引起消化道及皮肤溃疡,甚至造成畸形,导致癌症等多种病变^[3,4]。从电镀、皮革、木材、染料、橡胶、陶瓷等工厂所排出的废水中含有大量的铬(VI),严重污染环境,危害生态系统。

在应用中,生物法显示出选择性较好、处理效率高、投资小、运行费用低、可有效回收一些贵金属

等优点^[5,6]。污泥对铬吸附能力的研究,为生物除铬系统在连续运行过程中反应池污泥使用周期的确定提供参考^[7]。但是利用厌氧微生物系统处理电镀废水,依然存在处理效果不稳定、菌种扩培难度大等问题。

大量研究表明,水体经磁化处理后,其内部结构会发生改变,水的硬度、pH 值、电导率都高于非磁化水,水的渗透压和生物膜的通透性增强,促进营养物质的吸收,加速其生长繁殖速度。同时,磁场直接作用于生物体内的水分和物质,增强生物酶的活性,加速生物体内的生化反应^[8~11]。最近一些对磁性细

菌的研究发现 细菌体内磁性颗粒的存在与细菌所喜好的微氧或厌氧环境及其生物矿化作用有关^[12]。因此 将稳恒弱磁场引入稳定的生物除铬(VI)系统中 充分利用稳恒弱磁场的生物促进作用 提高含铬(VI)废水生物处理的稳定性和高效性 是一种具有良好应用前景的物理强化生物作用的方法。

本文研究稳恒弱磁场对高效去铬(VI)菌生长及铬(VI)去除效果影响,同时比较 ASBR 与磁粉—ASBR 工艺对合成含铬废水与实际电镀含铬废水的净化效果 探索稳恒弱磁场对生物除铬效果的促进作用。

1 试验材料和装置

1.1 试验材料

a. 菌种及污泥。高效菌株 A、B,由实验室保存。污泥取自某市政污水处理厂二沉池污泥,接种高效菌株 A 和 B 后 经厌氧驯化得到。

b. 磁粉。由广州磁性材料厂购置四氧化三铁磁粉。

c. 培养基。0.5 g/L KH_2PO_4 , 2.0 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.1 g/L NH_4Cl , 0.5 g/L Na_2SO_4 , 0.1 g/L CaCl_2 , 0.5 g/L NaHCO_3 , 0.1 g/L MgSO_4 , 2.0 g/L 酵母膏 3.0 g/L 乳酸钠, 6 mL 微量金属补充液, 1 L 蒸馏水, pH 值 6.8~7.2。

d. 废水来源。模拟废水以重铬酸钾、葡萄糖、尿素、磷酸二氢钾、微量金属添加液等配制 其中 Cr^{6+} 质量浓度约 60 mg/L, COD_{Cr} 质量浓度约 180 mg/L, $\text{COD}:\text{N}:\text{P}$ 按 100:6:1 控制, pH 值 6.8~7.2, 用于磁场强度筛选试验 实际废水取自中山市某电镀厂的含铬废水, 废水中 Cr^{6+} 质量浓度为 21.62 mg/L, COD_{Cr} 质量浓度为 200 mg/L, pH 值 4.5, 用于磁场对除铬效率的影响试验。

1.2 试验装置

试验装置采用自制的厌氧序批式反应器。2 个反应器的尺寸相同, 为 20 cm × 20 cm × 55 cm, 有效容积 20 L。按厌氧污泥的 MLSS 浓度为 3 000 mg/L, 向 2 个反应器中添加厌氧污泥 相同转速慢速搅拌, 实现泥水混合。反应器 I 未引入磁场, 反应器 II 中加入磁粉(磁粉:MLSS = 1:1)^[11], 引入稳恒弱磁场, 磁粉预充磁, 使其表面磁场强度约为 6.0 mT。

工艺运行过程为:进水→厌氧搅拌→静置沉淀→排水→进水。

根据需要, 设置不同的厌氧搅拌时间。搅拌过程中, 磁粉的磁性出现缓慢消退 因此实验中设计了充磁系统如图 1 所示。通过对泥水的回流, 并采用特定的电磁场对回流污泥中磁粉进行充磁, 以保证

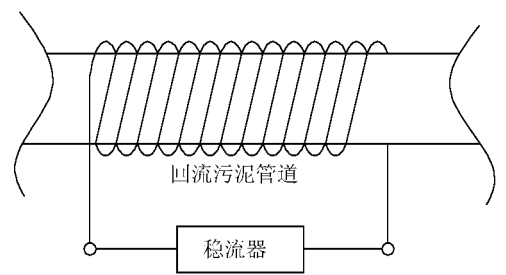


图 1 充磁系统示意图

系统中磁场强度的稳定。通过实验摸索, 确定泥水的回流量为 80 mL/min。

1.3 分析及测量方法

磁场大小通过 PF-035 型数字特斯拉计(力田磁力技术有限公司生产)测定, 活菌数量采用 10 倍系列计数法得到, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度测定采用二苯碳酰二肼分光光度法, COD_{Cr} 浓度测定采用快速测定法。

2 试验步骤和方法

2.1 最佳磁场强度的选择

a. 不同磁场强度下高效菌株在固体培养基上的生长。观察不同磁场强度(0 mT、2.4 mT、6 mT、10 mT、17.4 mT)厌氧条件下培养 72 h 后, 高效菌株在固体培养基上所形成的菌落大小、形状及边缘等特征的异同点, 个体显微形态的异同点等。

b. 不同磁场强度下高效菌株在液体培养基中的生长。将等量高效菌株接种于液体培养基中, 厌氧条件下, 于不同磁场强度处静置培养 24 h 后, 采用系列稀释法进行活菌计数, 比较不同磁场强度下高效菌株数量的变化。

c. 不同磁场强度下高效菌株除铬效率比较。在模拟废水中接种等量高效菌(约 10^6 个菌/L), 分装于 5 个无菌培养皿中, 每个培养皿中分装 20 mL, 于不同磁场强度下, 厌氧静置培养 24 h, 检测水中铬(VI)的残留浓度, 了解磁场对高效菌株除铬(VI)的促进作用, 确定最佳作用磁场强度的大小。

2.2 磁场对除铬(VI)效率的影响

a. 模拟废水。在反应器 I 和 II 中分别加入等量的合成含铬废水, 厌氧搅拌时间为 0 h、3 h、5 h、6 h、7 h 时, 分别采样分析 Cr^{6+} 和 COD_{Cr} 的变化。

b. 实际废水。在反应器 I 和 II 中分别加入等量的实际含铬废水, 厌氧搅拌时间为 0 h、1 h、2 h、4 h、7 h、9 h、12 h 时, 分别采样分析 Cr^{6+} 、总铬和 COD_{Cr} 的变化。

2.3 磁粉的添加对污泥沉降性能的影响

分别测定反应器 I 和反应器 II 添加磁粉前、后以及稳定运行 30 d 后污泥沉降体积(SV_{30})的变化。

3 结果与讨论

3.1 最佳磁场强度的选择

未加磁场情况下,培养 72 h 后,菌 A 和菌 B 的菌落形态如表 1 所描述。

表 1 菌 A 和菌 B 的菌落形态

菌种	颜色	形状	边缘	大小	位置
A	浅黄	圆形	光滑	针状	表面
B	浅黄	不规则	花瓣形	0.2 cm 左右	表面

将含菌 A 和菌 B 的菌悬液分别接种于相同培养基上,分别放置于不同弱磁场下培养。培养 24 h 后,只在表面磁场强度为 6.0 mT 和 17.4 mT 的培养基上有菌落出现,培养 72 h 后,弱磁场条件对菌 A 和菌 B 的生长表现出不同程度的刺激作用,其中菌 A 在 6.0 mT 的表面磁场条件下表现出最强的适应性,初期生长最快,菌落最多,随着培养时间的延长,菌落大小变化不大,而在 17.4 mT 磁场条件下菌 A 的表现与之相反,菌种的适应性相对较差,通过适应期的菌株表现出较快的生长速率,菌落大小大于磁场强度为 6.0 mT 时的菌落,但表面磁场强度为 2.4 mT 和 10.0 mT 的刺激作用不明显。

磁场对菌 B 菌落形成的影响较明显,在 17.4 mT、6.0 mT 和 2.4 mT 的表面磁场条件下,菌 B 的菌落直径约为未加磁场条件下所生长的菌落直径的 10 倍左右,其中 6.0 mT 时菌 B 的菌落最大,说明在弱磁场作用下菌 B 的活性增强,生长速度加快,磁场强度为 6.0 mT 的磁场对菌 B 生长的刺激作用最强。

由图 2 可知,与不加磁场的情况相比,弱磁场作用下,混合菌(菌 A:菌 B=1:1)经过 24 h 的培养后,细菌密度增加 32.5%~65%。其中,6.0 mT 磁场强度作用下,混合菌的数量增加最快,约为 65%。

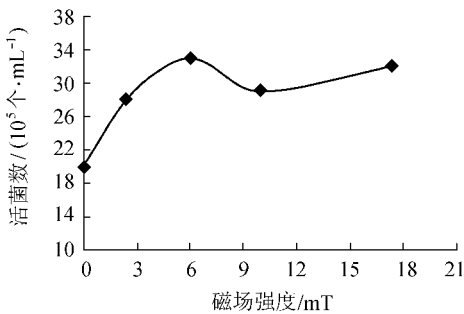


图 2 磁场强度对活菌数的影响

从图 3 可知,厌氧静置处理 24 h 后,引入弱磁场的培养液中铬(VI)的残留浓度均低于未引入磁场的培养液,其中处于 6.0 mT 磁场强度条件下的培养液中铬(VI)的残留浓度最低,即铬(VI)去除率最大,为 36.17%,与不加磁场相比,高出 8.84%。因此,本试

验确定的最佳磁场强度为 6.0 mT。

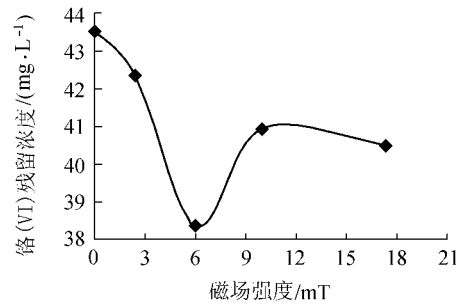


图 3 磁场强度对除铬(VI)效率的影响

3.2 磁场对废水去铬效率的影响

3.2.1 磁场对模拟废水净化效果的影响

根据前期研究结果,模拟废水中超过 99.9% 的总铬来自 $Cr(VI)$,铬(VI)和总铬的去除具有一致性,因此,本实验只考察磁场对模拟废水中 $Cr(VI)$ 和 COD_{Cr} 去除效果的影响,结果如图 4 和图 5 所示。当进水为含铬(VI)质量浓度为 60~70 mg/L 的模拟废水时,加磁场系统比未加磁场系统的去铬效率高 8% 左右, COD_{Cr} 的去除能力提高 15% 左右。而且引入磁场,使得厌氧污泥系统处理模拟废水至达标排放(国家 I 级标准,即: Cr^{6+} 质量浓度不超过 0.5 mg/L, COD_{Cr} 质量浓度不超过 90 mg/L)所需时间提前约 1 h。

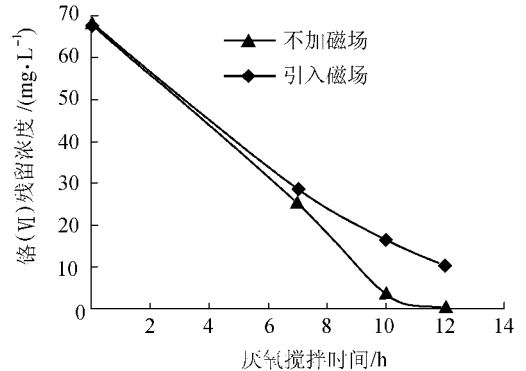


图 4 磁场对 Cr^{6+} 去除率的影响对比

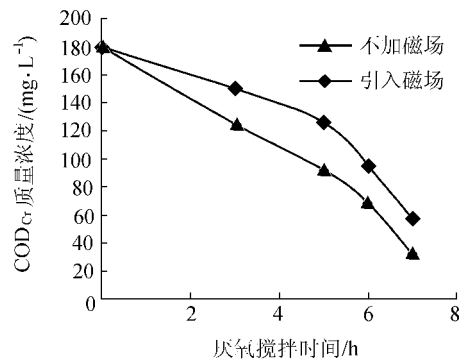


图 5 磁场对 COD_{Cr} 去除率的影响对比

3.2.2 磁场对实际废水净化效果的影响

比较实际废水与模拟废水的水质,可知,本试验所采用的实际废水中 Cr^{6+} 的浓度比模拟废水低,

COD_{Cr}浓度略高于模拟废水,实际废水 pH 值为 4.5,是典型的酸性含铬废水。比较模拟废水的实验结果,实际废水在反应器 I 和 II 中的处理效果比模拟废水的差,各指标达标时间延长 3~5 h(各种情况下各项指标具体达标时间见表 2),这与实际废水中提供 COD_{Cr}的有机物比模拟废水中的葡萄糖难降解、生物利用程度低有关,同时 pH 值的影响不容忽视。从图 6 和图 7 可以看出,磁场能提高生物处理系统对实际含铬电镀废水的处理效率,加入磁场时 Cr⁶⁺、总铬、COD_{Cr}均比不加磁场时提前 2~3 h 达标。实验还发现,实际废水经处理达标后, pH 值达到 6.8。

表 2 模拟废水与实际废水处理达标时间比较

水质	达标时间/h		水质	达标时间/h	
	模拟废水	实际废水		模拟废水	实际废水
Cr ⁶⁺	反应器 I	7	COD _{Cr}	反应器 I	6
	反应器 II	6		反应器 II	5
总铬	反应器 I	13	综合	反应器 I	7
	反应器 II	10.5		反应器 II	6

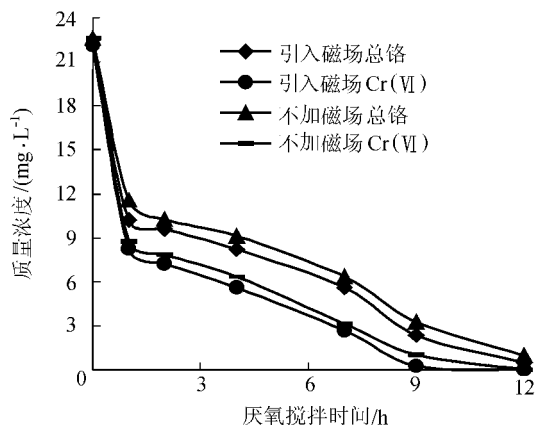


图 6 磁场对实际废水 Cr(VI)和总铬去除率的影响

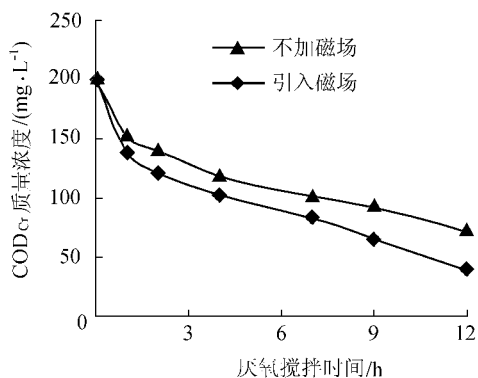


图 7 磁场对实际废水 COD_{Cr}去除率的影响

在实际废水的处理过程中,无论添加磁场与否,总铬残留量的降低均略滞后于 Cr(VI)残留量的减少,处理达标时反应器 I 和 II 中 Cr(VI)占总铬的比例分别由原水的 97.79% 降低到 1.56% 和 1.25%,因此可以认为:Cr(VI)和总铬的去除过程均表现为溶解态向非溶解态的转变过程,即系统运行过程中,

在生物的作用下,不仅实现了 Cr(VI)还原为 Cr(III)等无毒或低毒价态的转变,而且实现总铬达标。

3.2.3 污泥沉降性能比较

比较反应器 I 和 II 中污泥浓度的变化,发现加入磁粉后,污泥的沉降性能得到有效改善,SV₃₀值从不加磁粉时的 12.0% 降低到 8.2%,但稳定运行 30 d 后污泥沉积体积变化不明显。

磁粉的加入提高了污泥沉降性能,减少污泥流失,增大工艺处理效率,降低出水浊度,对污泥的吸附沉降过程有帮助。

4 结论

a. 弱磁场条件对菌 A 和菌 B 的生长表现出不同程度的刺激作用。从磁场对菌在固体培养基、液体培养基上的生长对比实验可知:表面磁场强度为 6.0 mT 时,菌 A 和菌 B 的生长速率均较快。厌氧静置处理合成含铬(VI)废水的试验也表明:最佳磁场强度为 6.0 mT。同时,磁场对微生物的生长具有累积效应,且磁生物效应存在滞后性。当磁场对微生物作用 4 h 后,才能表现出对微生物生长繁殖的促进作用。

b. 模拟废水处理实验表明:当进水铬(VI)质量浓度为 60~70 mg/L 时,加磁系统的铬去除效率和 COD_{Cr}去除效率分别比未加磁系统高 8% 和 15% 左右。而且,引入磁场,使得厌氧污泥系统处理模拟废水至达标排放(国家一级排放标准)所需时间提前约 1 h。

c. 实际废水处理实验表明:实际废水在反应器 I 和 II 中的处理效果比模拟废水处理效果差,各指标达标时间延长 3~5 h,这与实际废水中提供 COD_{Cr}的有机物比模拟废水中的葡萄糖难降解、生物利用程度低有关,同时酸性 pH 值的影响不容忽视。引入磁场后, Cr⁶⁺、总铬、COD_{Cr}均比引入磁场前提前 2~3 h 达标。实际废水经处理达标后, pH 值为中性范围。

d. 对实际废水的处理过程中,废水处理达标时,反应器 I 和 II 中的 Cr(VI)占总铬的比例变化可以推断:Cr(VI)和总铬的去除过程均表现为溶解态向非溶解态的转变过程,即系统运行过程中,在生物的作用下,不仅实现了 Cr(VI)还原为 Cr(III)等无毒或低毒价态的转变,而且实现总铬达标。

e. 加入磁粉后,污泥的沉降性能得到有效改善,SV₃₀值从不加磁粉时的 12.0% 降低到 8.2%。磁粉的加入提高了污泥沉降性能,减少污泥流失,增大工艺处理效率,降低出水浊度,对污泥的吸附沉降过程有帮助。

(下转第 46 页)

实例研究。通过上述研究,可以得出如下结论:

a. 在一定条件下,河流水质空间分布规律可作为区域化变量处理。根据地质统计学原理,建立点源对下游水质影响的评价方法是可行的。

b. 水流断面流速不作为参变量出现在计算过程中(尽管也分流量级)。在流速测验精度不能满足经典水质模型要求时,该方法仍能取得较为满意的效果。

值得指出的是,这里所说的流速测验精度不足,并不是说流速测验不规范。就文中实例,3个水质断面都位于国家或省级重要水文站上,流量测验是严格按有关规范进行的。之所以一维稳态水质模型应用效果不理想(可利用文中数据自行验证),与水质模型对流速误差的传递规律有关。

c. 将文中点源影响评价方程与 Kriging 插值方程相结合,可建立多点源、多监测断面河段的水质模拟、预测模型。在模型中,水流断面平均流速不作为参变量出现。该方法在对文中实例河流(界首至颖上段)研究中取得较满意的效果。限于篇幅,有关内容将另文讨论。

(上接第 29 页)

f. 结合磁场对高效菌株生长及除铬效率的促进作用和磁粉对污泥沉降性能的改善,合理利用稳恒弱磁场对提高生物除铬效率是有效的,但具体过程机理有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Shakoori A R, Rehman A. Multiple metal resistance in the ciliate protozoan, *Vorticella microstoma*, isolated from industrial effluents and its potential in bioremediation of toxic wastes[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2004, 72(5):1046~1051.
- [2] O'Brien T J, Ceryak S. Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanism[J]. *Mutat Res*, 2003, 533(1~2):33~36.
- [3] De lima A C F, Goncalves M M. Anaerobic sulphate-reducing microbial process using UASB reactor for heavy metals decontamination[J]. *Environ Technol (Lett)*, 2001, 22(3):261~270.
- [4] Trumble J T, Jensen P D. Ovipositional response, developmental effects and toxicity of hexavalent chromium to *Megaselia scalaris*, a terrestrial detritivore[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2004, 46(3):372~376.

d. 文中提出的方法是基于有关假设条件下导出的。当条件不满足时,如上断面水质浓度变化较快或排污水量和浓度不稳定等,虽然理论上也可以导出相应的计算方程,但实际应用效果如何,尚待探讨。

e. 文中研究的实例,所依据的水质监测频次是月或旬 1 次,这对文中方法计算精度有多大影响(包括对经典水质模型精度的影响程度),值得研究。

参考文献:

- [1] 芮孝芳. 水文学原理[M]. 北京:中国水利水电出版社, 2004.
- [2] 李天杰, 宁大同, 薛纪渝, 等. 环境地质学原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [3] 金明. 一维稳态河流水质的随机微分方程模型[J]. *水利学报*, 1997(2):19~25.
- [4] 李如忠, 王超, 汪家权, 等. 基于未确知信息的河流水质模拟预测研究[J]. *水科学进展*, 2004, 15(1):35~39.
- [5] 侯景儒, 黄竟先. 地质统计学的理论与方法[M]. 北京:地质出版社, 1990.
- [6] 陶月赞, 郑恒强, 汪学福. 用 Kriging 方法评价地下水监测网密度[J]. *水文*, 2003, 23(2):46~48.

(收稿日期 2004-12-08 编辑:傅伟群)

- [5] 汪频, 李福德, 刘大江, 等. 硫酸盐还原菌还原铬(VI)的研究[J]. *环境科学*, 2000, 14(6):1~5.
- [6] 邓耀杰, 许燕滨, 高振宁, 等. 厌氧工艺对六价铬的去除效果研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(12):76~78.
- [7] 许燕滨, 冯爱坤, 孙水裕, 等. 特定污泥对铬(VI)的吸附容量研究[J]. *水资源保护*, 2005, 21(2):60~63.
- [8] 阳葵, 王福东. 磁化水处理菌种在菌体微生物转化过程中的效应[J]. *微生物学通报*, 1999, 26(5):336~338.
- [9] Yavuz H, Celebi S. Effects of magnetic field on activity of activated sludge in wastewater treatment[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2000, 26:22~27.
- [10] Hattori S, Watanabe M. Effects of an external magnetic field on the sedimentation of activated sludge-effect of loading, dilution rate and magnetic field strength in a continuous culture system[J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2001, 17(3):279~285.
- [11] 涂宁宇, 许燕滨, 张子间, 等. 磁场对重金属废水生物吸附效果的研究[J]. *江苏化工*, 2004, 32(1):40~42.
- [12] Tadashi Matsunaga, Yoshiko Okamura. Genes and proteins involved in bacterial magnetic particle formation[J]. *TRENDS in Microbiology*, 2003, 11(11):536~541.

(收稿日期 2005-02-23 编辑:傅伟群)