

电沉积-生物膜复合工艺处理含 Cr^{3+} 废水

李天成¹, 李鑫钢¹, 王大为¹, 袁绍军¹, 姜斌¹, 孙津生¹, 冯霞²

(1. 天津大学化工学院化学工程研究所, 天津 300072; 2. 太原化肥厂水汽车间, 山西 太原 030021)

摘要: 采用新型微电解-生物膜法处理当前危害极为严重的含重金属 Cr^{3+} 有机废水, 并阐述其作用机理。在实验过程中, 废水中的有机物, 由生物膜中的好氧微生物与厌氧微生物菌群作为营养源而消耗; 重金属离子 (Cr^{3+}) 则通过电沉积去除一部分, 同时生物膜吸附另一部分而去除, 净化后废水能够达到工业回用水标准。试验结果表明, 对 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 含量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cr^{3+} 含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的重金属离子有机废水, 经处理后, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 含量为 $15-20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cr^{3+} 含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

关键词: 微电解; 生物膜; 重金属离子; 有机物; 生物降解

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2002)06-0549-04

Treatment of Organic Wastewater Containing Cr^{3+} by a Complex Process of Electrodeposition and Biofilm

LI Tian-cheng¹, LI Xin-gang¹, WANG Da-wei¹, YUAN Shao-jun¹, JIANG Bin¹, SUN Jin-shen¹, FENG Xia²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Water and Steam Workshop of Taiyuan Fertilizer Plant, Taiyuan 030021, China)

Abstract: A novel complex method of micro electrolysis and biofilm was utilized to treat organic wastewater containing heavy metal ion (Cr^{3+}), which was seriously harmful to human beings survival environment, and its purifying mechanism was also introduced in this article. The organic materials in wastewater were consumed as nutritious source of biofilm, consisting of aerobes and anaerobes. However, for Cr^{3+} , one part was removed by electrodeposition, the other part was absorbed on biofilm. It was indicated that the treated wastewater was in line with the official standard and may be reused. In conclusion, the experimental results implicated that: for wastewater, which consisted of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Cr^{3+} ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), after being treated, the contents of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ and Cr^{3+} were in the scale of $20-30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and less than $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively.

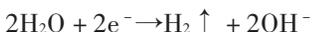
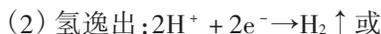
Keywords: micro-electrolysis; biofilm; heavy metal ions; organic materials; biodegradation

含重金属离子 Cr^{3+} 的有机废水主要来源于工业鞣革、颜料生产、家电制造、汽车电泳磷化、电镀和一些固体废渣的洗涤过程等。其共同特征是不但富含重金属离子, 还含有多种有机污染物, BOD、COD 等值严重偏高。一旦排放到自然环境中, 将极大地破坏生态平衡系统, 并使各种微生物、植物、动物类群无法正常生存^[1]。本文开发的微电解-生物膜偶合工艺处理含重金属离子的有机废水, 就是在运用生物膜工艺降解废水中有机物并吸附一部分重金属离子的同时, 外加一定强度的直流电, 通过电极反应去除废水中的重金属离子。

1 试验原理

1.1 电沉积机理

在水溶液中, 伴随着重金属离子的电沉积过程, 阴极主要有三类反应发生^[2]:



以上三类反应究竟哪一类可实际发生, 纯属一个热力学问题。也就是说, 那一类反应具有更负的电极电位。

针对现阶段危害较为严重的重金属离子 Cr^{3+} , 作者认为其电沉积机理如下:

由于 Cr^{3+} 氧化性较弱, 阴极反应存在两种可能

收稿日期: 2002-03-06

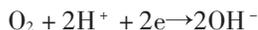
基金项目: 天津市自然科学基金重点资助项目 (013802911)

作者简介: 李天成 (1971-), 男, 天津大学化工学院博士生。

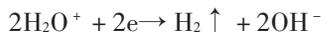
联系人: 李鑫钢, E-mail: xingli@tju.edu.cn

性:

如果水中溶解有氧气, 那么 O₂ 将首先被还原成 OH⁻, 其反应式为:

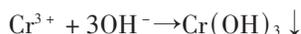


当水中 O₂ 被消耗完后, 水分子中 H⁺ 被还原成 H₂, 同时生成 OH⁻。反应式为:



当阴极表面的氢氧根和重金属离子的浓度达到生成氢氧化物时, 它们将以固体碱的形式沉积到反应器底部或阴极附近, 如

$$\varphi^\ominus(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.774\text{V}:$$



1.2 生物膜净化废水作用机理

生物膜法处理废水就是使废水与生物膜接触, 进行固、液相的物质交换, 利用膜内微生物将废水中的有机物氧化, 使废水获得净化, 同时, 生物膜内微生物不断生长与繁殖。为了保持好气性生物膜的活性, 除了提供废水营养物外, 还应创造一个良好的好氧条件, 亦即向生物膜提供氧气。

生物相的组成随有机负荷、水力负荷、废水成分、pH 值、温度、通风情况及其它影响因素的变化而变化^[3]。

微生物处理重金属离子废水的机理是依据获得的高效功能菌对重金属离子有静电吸附作用、酶的催化转化作用、络合作用、絮凝作用和共沉淀作用, 以及对 pH 的缓冲作用, 使得金属离子被沉积, 经过固-液分离, 废水被净化^[4]。

2 试验装置与工艺流程

在试验过程中, 所选择重金属离子为 Cr³⁺, 有机物质为葡萄糖 (C₆H₁₂O₆)。微电解-生物膜偶合工艺流程见文献[5]。

微电解-生物膜复合反应器内部长为 19.9 cm, 宽为 14.3 cm, 高为 9.6 cm。其前、后两端为平板电极, 底部间隔均匀地分布着 3 条曝气管路, 每条管路上均匀分布着内径为 0.5 mm 的 5 根曝气头。在反应装置内放置整齐排列的填料, 供微生物挂膜提供场所。

在两电极上施加一直流电压, 废水中重金属离子 Cr³⁺ 在直流电场作用下, 穿过生物膜, 朝着阴极定向迁移, 在阴极附近实现电沉积。

含重金属离子的有机废水由蠕动泵从废水槽抽出, 经液体转子流量计, 在微电解-生物膜偶合反应器左端底部进入, 净化水由反应装置右端上部流出,

经液位计进入净化水槽, 然后从其底部排出。

空气由空压机经气体转子流量计从反应器左端上部进入反应装置, 通过分布在反应器底部的曝气头均匀分布排出, 为附着在填料 (Y250 型聚乙烯或不锈钢波纹板填料) 上的复合微生物提供氧气。

微生物菌种取自天津市纪庄子污水处理厂氧化塘活性污泥, 经长时间培养、驯化后, 进行闷曝、挂膜, 供试验研究使用。

图 1、2 分别为微生物菌种经培养、Cr³⁺ 驯化后放大 9 900 倍透射电镜显微图像。通过对照发现, 培养后微生物菌群主要呈较大的菌胶团存在, 菌胶团外围尚包有一层薄的膜, 内部含有各种形态的微生物, 且各种细微结构清晰可见; 微生物菌种经 Cr³⁺ 驯化后, 菌胶团明显变小, 呈离散化, 包层也显著增厚, 其内色度较深部分增多。这说明经 Cr³⁺ 驯化后, 不适应的微生物菌种被淘汰, 仅剩能适应的微生物菌种, 且其表面及内部均吸附有 Cr³⁺。

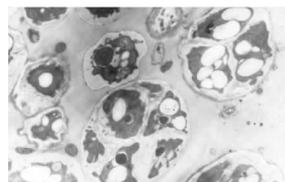


图 1 培养后微生物透射电镜显微图像

Figure 1 TEM micrograph of cultured microbes

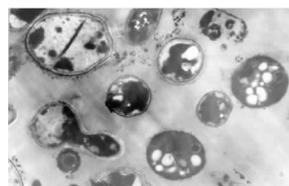


图 2 Cr³⁺ 驯化后微生物透射电镜显微图像

Figure 2 TEM micrograph of Cr³⁺ acclimated microbes

表 1 为所要处理的含 Cr³⁺ 有机废水体积与组成情况。

在微电解反应器中, 分别采用不锈钢板、石墨板、活性炭纤维材料做电解电极, 两电极间距为 14.3 cm, 浸入水溶液中部分电极板尺寸为 19.9 cm × 9.3 cm。温度为室温, 电解时间依次为 2 h。电解电压为 10 V, 电流密度随溶液中 Cr³⁺ 浓度、pH 值而变化。废水溶液为 2 L, 其中 Cr³⁺ 浓度为 10 mg · L⁻¹, pH 值为 6.5 或 2.5。其具体工艺流程如图 3 所示。

表 1 废水组成与体积

Table 1 Constitutions and volume of wastewater

废水体积 /L	$C_6H_{12}O_6$ /mg · L ⁻¹	$(NH_4)_2SO_4$ /mg · L ⁻¹	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ /mg · L ⁻¹	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ /mg · L ⁻¹	KH_2PO_4 /mg · L ⁻¹	Cr^{3+} /mg · L ⁻¹
50	500	250	12.5	5.0	15.0	10

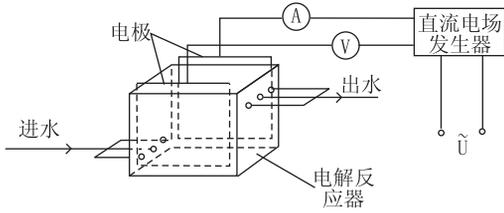


图 3 电沉积工艺流程

Figure 3 Flowchart of micro - electrodeposition

3 试验结果

3.1 微电解试验结果

由表 2(a)、(b)分析得出:

(1) 对于电沉积法净化含 Cr^{3+} 废水,采用石墨板电极要比不锈钢板与活性炭纤维布电极具有相对较高的电沉积去除率;

(2) 在 pH 值接近中性条件下要比酸性条件下去

表 2(a) Cr^{3+} 电解实验数据Table 2(a) Electrolysis experimental data of Cr^{3+}

阴极板材料	pH	$T/^\circ C$	t/h	U/V	$i/A \cdot dm^{-2}$	$C_0/mg \cdot L^{-1}$	$C_t/mg \cdot L^{-1}$	$R/\%$
不锈钢板	6.5	21	2	10	0.030 1	10.03	2.32	76.87
石墨板	6.5	21	2	10	0.018 8	10.02	1.60	84.03
活性炭纤维	6.5	21	2	10	0.019 4	9.98	2.34	76.55

表 2(b) Cr^{3+} 电解实验数据Table 2(b) Electrolysis experimental data of Cr^{3+}

阴极板材料	pH	$T/^\circ C$	t/h	U/V	$i/A \cdot dm^{-2}$	$C_0/mg \cdot L^{-1}$	$C_t/mg \cdot L^{-1}$	$R/\%$
不锈钢板	2.5	21	2	10	0.282 7	10.23	8.95	13.20
石墨板	2.5	21	2	10	0.260 6	10.08	8.21	18.55
活性炭纤维	6.5	21	2	10	0.440	10.18	6.00	41.06

除 Cr^{3+} 具有较高的电解去除率,可提高 60% 以上。原因是 Cr^{3+} 不易电解还原而生成单质,伴随着较强的水电解发生(导致氢逸出), Cr^{3+} 与废水中的 OH^- 结合生成氢氧化物,沉积在反应器底部。

3.2 生物膜工艺处理含 Cr^{3+} 的有机废水

表 3 为生物膜工艺连续处理废水所得到的试验数据。结果表明,在空气流量为 $200 L \cdot h^{-1}$ 的情形下,

表 3 生物膜工艺净化含 Cr^{3+} 的有机废水实验数据Table 3 Purifying organic wastewater containing Cr^{3+}

by biofilm process

时间 /h	废水 pH	废水流量 /mL · min ⁻¹	空气流量 /L · h ⁻¹	反应器 pH	$C_{C_6H_{12}O_6}$ /mg · L ⁻¹	$C_{Cr^{3+}}$ /mg · L ⁻¹	T /°C
0	5.8	10.0	200	3.5	27.50	1.144	17
2	5.8	10.0	200	4.0	29.45		16.5
4	5.8	10.0	200	4.0	23.45	1.752	16.5
6	5.8	10.0	200	4.5	26.70		16.5
8	5.8	10.0	200	4.5	23.95	1.924	16.5
10	5.8	10.0	200	4.5	28.70		18
12	5.8	9.0	200	5.0	23.25	1.590	18
14	5.8	9.0	200	5.5	25.05		18

它能将废水中的有机物 ($C_6H_{12}O_6$) 降解到 20—30 $mg \cdot L^{-1}$,同时吸附很大一部分重金属离子(Cr^{3+}),出水中 Cr^{3+} 的含量为 1—2 $mg \cdot L^{-1}$ 。

3.3 复合工艺处理含 Cr^{3+} 有机废水

表 4 为微电解-生物膜复合工艺净化含 Cr^{3+} 的有机废水实验数据,可以看出,其出水各项指标均较低;在外加 3V 直流电时,对微生物菌群降解有机物略有促进作用,并能进一步去除废水的重金属离子。另外,外加直流电场后,可有效地降低生物膜吸附重金属离子的负荷,延长其使用寿命。

4 结论

(1) 通过分析电沉积试验数据发现,采用石墨板电极相对具有较高的电解去除率。含重金属离子的有机废水在接近中性条件下电沉积去除效果较好,而在 $pH = 2.5$ 时,电沉积去除效果较差。

(2) 在本文开发的微电解-生物膜复合反应器中,可同时降解有机物和去除重金属离子。实验结果

表 4 微电解-生物膜工艺净化含 Cr^{3+} 的有机废水实验数据Table 4 Purifying organic wastewater containing Cr^{3+} by the complex process

时间 /h	废水 pH	废水流量 /mL · min ⁻¹	空气流量 /L · h ⁻¹	反应器 pH	$C_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$ /mg · L ⁻¹	$C_{\text{Cr}^{3+}}$ /mg · L ⁻¹	T /°C	电压 /V	电流 /A
0	5.8	10.0	200	5.2	16.15	0.294	17.5	3.0	0.01
2	5.8	9.0	200	5.2	17.55		16	3.0	0.01
4	5.8	9.0	200	5.2	16.00	0.228	16	3.0	0.01
6	5.8	10.0	200	5.2	18.15		16	3.0	0.01
8	5.8	10.0	200	5.2	18.30	0.232	16	3.0	0.01
10	5.8	10.0	200	5.2	19.15		16	3.0	0.01
12	5.8	10.0	200	5.2	17.70	0.248	16	3.0	0.01
14	5.8	10.0	250	5.2	18.35		16	3.0	0.01

表明,对 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 含量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cr^{3+} 含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的重金属离子有机废水,处理后, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 含量为 $15\text{—}20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cr^{3+} 含量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。微电解-生物膜复合工艺净化含重金属离子有机废水要比单纯电沉积工艺去除 Cr^{3+} 提高 25% (不锈钢板电极),而比单纯生物膜工艺提高 5% 左右。

参考文献:

[1] 张笑一,潘渝生. 重金属致毒的化学机理[J]. 环境科学研究,

1997,10(2):45-49.

[2] Gabe D R. The role of hydragon in metal electrodeposition[J]. *J Appl Electrochem*, 1997, 27: 908-915.

[3] 唐受印,王大翠. 废水处理工程[M]. 北京:化学工业出版社,1998.

[4] 吴乾菁,李昕,李福德,等. 微生物治理电镀废水的研究[J]. 环境科学,1997,18(5):47-50.

[5] 李天成,曹宏斌,李鑫钢,等. 处理含重金属离子有机废水研究[J]. 农业环境保护,2002,21(4):371.

(上接第 548 页)

台田调整农业种植结构,扩大质优价高的小麦、玉米、棉花等的种植面积与比例,进行适生优质中草药、果树栽培。

建立并扩大质优价高的养殖、种植品种育苗基地,建立高附加值的渔、农产品加工生产基地,创建产品品牌,形成产、供、销、加一体化的经营模式。

4.3 建立、健全服务体系

建立服务中心,为产业化提供优质的配合饲料、苗种、销售、疾病防治和水质、土质分析与监控等社会化服务,此外,还应建立服务中心与农民技术员联合服务体系,建立和健全农业技术推广网络。

4.4 加强应用基础理论研究

低洼盐碱地的治理与开发是一项复杂的系统工程,由于研究时间较短,且研究单位多以水产部门为主,其成果又多以渔业利用为主,因此对低洼盐碱地改良技术及综合治理模式、区域水盐动态调控、低洼

盐碱地生态系统的结构和功能、作物优化配置和提高系统整体效益等研究虽有涉及,尚有待深入。还应加强以下几方面的研究:盐渍土的发生、溶质运移、灌溉水质对土壤基本特性的影响机理;土壤中盐分物质的化学过程对盐分运移的影响;人类活动对土壤盐渍化演变趋势的影响;土壤中盐分物质的循环及其对农作物的影响等^[2]。低洼盐碱地治理与开发应重视综合改良,多途径改良利用,并加强与其他学科的交叉渗透,以及新技术方法的引进与应用,同时积极引进国外先进方法与技术,使低洼盐碱地的治理与开发工作迈上一个新台阶。

参考文献:

[1] 程维新,等. 洼地整治与环境生态[M]. 北京:科学出版社,1993.

[2] 杨劲松. 土壤盐渍地球化学研究的进展及发展趋势[J]. 土壤,1991,23(4):206-209.