



文章栏目：“地下水铬及氮污染防控”专题

DOI 10.12030/j.cjee.202002001

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

张颖, 李致格, 张磊, 等. 纳米  $ZrO_2$ -SRB 颗粒对铬和氟污染地下水修复的动态实验[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2548-2559.

ZHANG Ying, LI Zhige, ZHANG Lei, et al. Dynamic tests on chrome and fluorine contaminated groundwater remediation by nano- $ZrO_2$ -SRB particles[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2548-2559.

## 纳米 $ZrO_2$ -SRB 颗粒对铬和氟污染地下水修复的动态实验

张颖<sup>1</sup>, 李致格<sup>2</sup>, 张磊<sup>1,\*</sup>, 李喜林<sup>3</sup>, 张富隆<sup>2</sup>

1. 滁州学院土木与建筑工程学院, 滁州 239000

2. 北京世源希达工程技术有限公司, 北京 100080

3. 辽宁工程技术大学土木工程学院, 阜新 123000

第一作者: 张颖(1993—), 女, 硕士, 助教。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: 1793596841@qq.com

\*通信作者: 张磊(1983—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境微生物。E-mail: leizhang2014@163.com

**摘要** 为解决某矿区中超标污染物 F、Cr(VI)、Cr(III)、 $SO_4^{2-}$  等对地下水造成的危害, 利用自制纳米  $ZrO_2$ -聚丙烯酰胺杂化材料固定硫酸盐还原菌, 采用得到的纳米  $ZrO_2$ -SRB 颗粒对超标污染物进行了处理。通过室内动态柱实验, 探讨反应层种类、进水水力负荷、进水浓度对污染物去除效果的影响。结果表明: 纳米  $ZrO_2$ -SRB 颗粒作反应层对污染物的去除率要高于挂膜 SRB, 且纳米  $ZrO_2$ -聚丙烯酰胺杂化材料可以为 SRB 提供碳源, 使 SRB 的活性增强; 进水水力负荷控制在  $2.935 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$  时较为适宜; 增大 Cr(VI) 浓度和 F 浓度对整体出水浓度变化影响并不大; 纳米  $ZrO_2$  对 F 的吸附选择性优于对 Cr(III)、Cr(VI) 和  $SO_4^{2-}$ ; 去除机理包括还原和吸附双重作用。利用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇和质量分数为 2.5% 硫脲作为洗脱液, 对纳米  $ZrO_2$ -SRB 颗粒进行 3 次吸附-脱附循环后, 仍能保持较好吸附能力。以上结果可为解决含有该类污染物的矿区地下水问题提供技术参考。

**关键词** 杂化材料; 纳米  $ZrO_2$ -SRB 颗粒; 修复; 动态实验

随着矿区农业、采矿业以及化工生产业的不断发展, 污染物不断地排放, 导致矿区地区浅层地下水不同程度的污染<sup>[1-3]</sup>。监测显示, 某矿区地下水中超标的污染物有重金属 Cr、阴离子  $SO_4^{2-}$ 、F 等。Cr(VI) 在环境中呈流动态, 毒性很高, 很容易穿透细胞壁, 在细胞代谢过程中, 可引起 DNA 氧化和非氧化 2 种形式的损坏, 从而导致突变和染色体断裂, 影响 DNA 的自然复制和转录, 并能引起突变, 主要导致肝细胞功能、肾脏和肺部的癌变<sup>[4-6]</sup>; 长期饮用高氟水, 轻者牙齿产生斑釉、关节疼痛, 重者会影响骨骼发育, 甚至丧失劳动力<sup>[7-9]</sup>。目前, 我国有 400 余个城市以地下水为供水水源<sup>[10]</sup>, 有些城市地下水甚至成为唯一供水水源。地下水关乎人民健康, 一旦受到污染, 造成的危害将无法估量。因此, 寻找合适的污染地下水治理技术显得尤为重要。

收稿日期: 2020-02-01; 录用日期: 2020-04-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41601573); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2019A0641); 安徽省公益性技术应用研究联动计划项目(1704f0804053); 安徽省科技创新战略与软科学研究专项(1706a02020048)

硫酸盐还原菌 (SRB) 价格低廉, 是去除重金属离子非常有效的方法之一。董慧等<sup>[11]</sup> 利用 SRB 去除矿山废水中污染物, 在进水 pH 为 3.0、水温为 26~27 °C、进水 Fe<sup>2+</sup> 的质量浓度低于 450 mg·L<sup>-1</sup>、 $m_{\text{COD}}/m_{\text{硫酸根离子}} > 2.0$  的条件下, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 平均去除率在 80% 以上, 且对水中耗氧有机污染物 (以 COD 计) 有较好的去除效果, 对重金属平均去除率在 99% 以上。董艳荣等<sup>[12]</sup> 研究了 SRB 分离及处理煤矿酸性废水工艺, 结果表明, 在接种量为 10%、接种时间为 5 d 条件下, 对煤矿酸性废水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的去除率分别为 74.71% 和 99.18%。SRB 虽然在处理污水方面具有一定的优势, 但 SRB 需要充足碳源, 且易受外界因素干扰, 单独作用效果差。而 SRB 固定化技术是将其高度密集于一个有限的空间内, 使其保持一定活性, 具有处理污水效果好、利于固液分离、可重复利用、回收方便和抗重金属离子抑制能力强等优点<sup>[13-14]</sup>。安文博等<sup>[15]</sup> 利用生铁屑固定 SRB 的实验表明, SRB 颗粒能够抵抗 pH=4 的酸溶液, 并在碱、盐溶液中能够保持较好稳定性, 对 Mn<sup>2+</sup> 的吸附容量符合 Freundlich 等温吸附方程 ( $R^2=0.988\ 68$ ,  $1/n=0.489\ 6$ ), 吸附动力学符合 Elovich 动力学模型 ( $R^2=0.996\ 4$ )。有机-无机杂化材料是一种介于有机聚合物和无机聚合物之间的一种新型纳米复合材料<sup>[16-17]</sup>, 其兼具两者的优点, 目前, 已有研究将其用于水处理技术中。邱迅<sup>[18]</sup> 研究了一种基于二氧化硅的有机-无机杂化材料, 将其用于处理水中低浓度的 Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup> 等重金属离子, 结果表明, 该种杂化材料对 Cu<sup>2+</sup> 具有一定的吸附选择性, 且在中性条件下吸附效果较好, 可将 50 mg·L<sup>-1</sup> 以下的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液中的 Cr(VI) 几乎完全还原并吸附。

该矿区地下水污染成分复杂, 单一杂化材料无法使出水 Cr(VI)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度满足要求, 单一 SRB 无法使 F 有效去除, 目前, 很少有研究可同时去除该地区多种污染成分的材料。所以, 为克服单一处理方法的局限性, 考虑将杂化材料与 SRB 结合, 实现对污染物的有效去除。参考周彩华等<sup>[19]</sup> 利用溶胶-凝胶工艺制备氧化锆溶胶、王国祥<sup>[20]</sup> 利用二氧化钛与丙烯酰胺杂化制备杂化材料的实验方法, 本研究选择 ZrOCl<sub>2</sub> 与丙烯酰胺单体杂化聚合, 得到纳米 ZrO<sub>2</sub>-聚丙烯酰胺杂化材料, 利用该杂化材料中聚丙烯酰胺这一中间物质对 SRB 进行固定化处理, 形成纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒。该颗粒对水中污染物具有还原和吸附双重作用, 可以同时去除铬和氟。

## 1 材料与方 法

### 1.1 硫酸盐还原菌的富集、分离与鉴定

实验所用菌株取自阜新市皮革园区生化池。以乙醇为碳源、按 5% 接种量接入菌株进行富集培养, 直至其适应新碳源环境, 并能够大量繁殖; 采用叠皿夹层培养法对菌株进行纯化分离, 直至得到形态单一菌落, 将其继续培养即得到纯化的菌株; 对菌株分别进行革兰氏染色、芽孢染色、在 1 600 倍油镜下镜检观察; 将菌株置于 2 份等量的浅层液体培养基中培养: 1 份进行摇床振荡好氧培养, 1 份在液体培养基液面滴加石蜡油置于厌氧培养箱中进行厌氧培养。3 d 后分别进行基因测序, 并利用透射电镜在放大 30 000 倍条件下进行镜检观察。

### 1.2 纳米 ZrO<sub>2</sub>-聚丙烯酰胺杂化材料制备

室温下, 称取 2 g 氧氯化锆, 溶于 200 mL 质量分数为 95% 的乙醇溶液中, ZrOCl<sub>2</sub> 在乙醇溶液中进行水解和缩聚反应, 反应如式 (1) 和式 (2) 所示。



在得到无色透明的纳米二氧化锆明胶后, 向 200 mL 溶胶中加入 0.6 g 丙烯酰胺单体、0.05 g 亚硫酸氢钠和过硫酸钾作为引发剂, 将混合溶液充分搅拌均匀, 在 25 °C 下, 进行聚合反应 30 min, 得到纳米 ZrO<sub>2</sub>-聚丙烯酰胺无机-有机杂化材料。

### 1.3 硫酸盐还原菌的固定化

称取质量分数为 2.5% 的海藻酸钠于 300 mL 蒸馏水中, 充分溶胀后, 加入 200 mL 纳米 ZrO<sub>2</sub>-聚

丙烯酸胺杂化材料混匀溶解，密封并于室温下存放 8~12 h，再向混合溶液中加入质量分数为 2.5% 的制孔剂聚乙二醇以及 100 mL 经驯化培养后处于对数期生长的菌液 (平板计数法得到菌液对数期的菌密度为  $3 \times 10^8$  个  $\cdot$  mL $^{-1}$ )，充分混合、搅拌均匀后，利用注射器滴入到 pH=6 的 2% CaCl<sub>2</sub> 饱和硼酸溶液中，期间利用搅拌器以 100 r  $\cdot$  min $^{-1}$  的搅拌速率进行交联。4 h 后取出颗粒，用 0.9% 生理盐水进行冲洗，再吸干表面水分，重复 3 遍。在小球使用前，再放入富集培养基中激活 12 h。

1) 机械强度测试。将固定化细菌颗粒放于 100 mL 的玻璃注射器中，向玻璃注射器施加一定的压力，观察颗粒的破损情况；同时，用手捏固定好的细菌颗粒，根据整个过程细菌颗粒的变化情况来描述其机械强度，从颗粒的硬度以及弹性对其进行强度分级：当颗粒较软时，认为其强度等级较差；当颗粒具有一定的硬度、弹性较差时，认为其强度等级中等；当颗粒具有一定的硬度且弹性好时，认为其强度等级良好；当颗粒硬度大且易碎时，认为其强度等级为优。

2) 传质性能测试。将固定化的细菌颗粒加入到一定量的滴有墨水的蒸馏水中，2 h 后取出，观察颗粒颜色进入颗粒的深度，与未加入墨水的固定化颗粒进行对比，确定其传质性能，传质性能分级如下：当颗粒仅有表面变黑且颜色较浅时，认为其传质能力较差；当距离颗粒中心约 1/2 处变黑且颜色较深时，认为其传质能力中等；当颗粒中心变黑、颜色较浅时，认为其传质能力良好；当颗粒中心变黑、颜色较深时，认为其传质能力为优。

3) 成球性能测试。根据固定化过程肉眼判断成球状况的规则性，根据颗粒成球的黏连性判断颗粒的成球性能。成球性能分级如下：当难于成球、黏连严重时，认为其成球性能较差；当成球的形状不规则、部分黏连时，认为其成球性能中等；当成球形状规则、部分黏连时，认为其成球性能良好；当成球形状规则、无黏连时，认为其成球性能为优。

4) 细菌活性测试。取一定量的细菌颗粒，置于上述配置的细菌富集培养基中，并向培养基中加入浓度为 500 mg  $\cdot$  L $^{-1}$  的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，隔一段时间后，观察培养基的颜色变化情况，测定 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度变化，根据是否产生臭鸡蛋味的气体情况来判断固定化细菌的活性。细菌活性分级如下：当溶液颜色无明显变化、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除率 < 20%、产生极少臭鸡蛋气味气体时，认为其活性较差；当溶液颜色较浅、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除率为 40%~60%、产生少量臭鸡蛋气味气体时，认为其活性中等；当溶液变为较黑色、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除率 60%~80%、产生较多臭鸡蛋气味气体时，认为其活性良好；当溶液变为深黑色、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除率 80%~95%、产生大量的臭鸡蛋气味气体时，认为其活性为优。

#### 1.4 动态实验

设计 6 组直径为 50 mm、高为 50 cm、总容积为 0.98 L 的动态柱，底部 0~3 cm 填有进水炉渣含水层，含水层以上 30 cm 填充反应层，反应层以上设有 3 cm 炉渣过滤层，如图 1 所示。1#柱反应层采用纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒，颗粒中包含 200 mL 杂化材料和 100 mL 菌液，进水水力负荷为 2.935 m<sup>3</sup>  $\cdot$  (m<sup>2</sup>  $\cdot$  d) $^{-1}$ ，进水成分近似模拟该地区地下水的成分：5 mg  $\cdot$  L $^{-1}$  F<sup>-</sup>、10 mg  $\cdot$  L $^{-1}$  Cr(VI)、10 mg  $\cdot$  L $^{-1}$  Cr(III)、500 mg  $\cdot$  L $^{-1}$

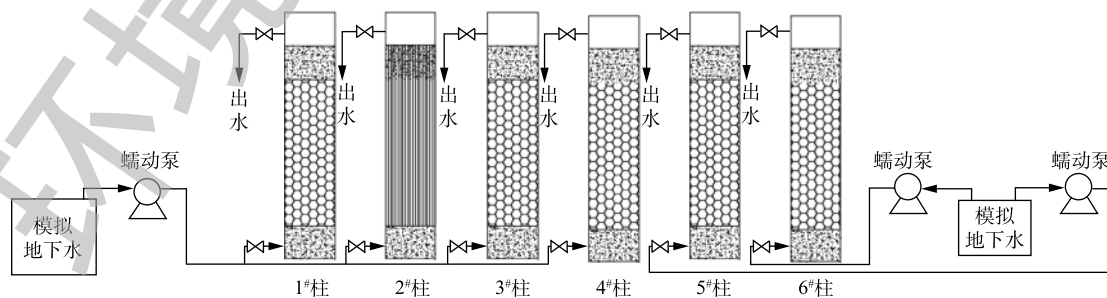


图 1 动态装置系统图

Fig. 1 Dynamic device system

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、pH=4.6; 2#柱反应层采用与1#柱相同密度的SRB, 进行挂膜处理, 且在2#柱中加入与1#柱相同量的杂化材料; 3#、4#柱进水水力负荷分别为1.468、4.403 m<sup>3</sup>·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup>, 5#柱进水成分中将Cr(VI)提高为50 mg·L<sup>-1</sup>, 6#柱进水成分中将F提高为10 mg·L<sup>-1</sup>; 各柱中保持纳米ZrO<sub>2</sub>-SRB颗粒数量以及其他进水条件均与1#柱相同。连续测定出水各个污染物的浓度及pH的提升效果。

### 1.5 再生实验

利用0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl、0.2 mol·L<sup>-1</sup> 乙醇和质量分数为2.5% 硫脲作为洗脱液, 将吸附污染离子后的纳米ZrO<sub>2</sub>-SRB颗粒加入50 mL洗脱液, 并在35 °C下180 r·min<sup>-1</sup>下振荡处理60 min, 再放入富集培养基中激活12 h。脱附完成后, 再次进行吸附, 如此吸附-脱附重复3次, 并计算每次再生后颗粒对Cr(VI)、Cr(III)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>的去除率。

### 1.6 测定方法

pH采用玻璃电极法测定; Cr(VI)采用二苯碳酰二肼分光光度法测定; Cr(III)采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法测定; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>采用铬酸钡分光光度法测定; F<sup>-</sup>采用离子选择电极法测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 硫酸盐还原菌的鉴定结果与分析

1 600倍油镜下镜检SRB的革兰氏染色、经番红复染的芽孢染色、SRB透射电镜放大30 000倍的检测结果如图2所示。由图2(a)可看出, 经革兰氏染色后, SRB被染为红色, 初步判断该菌株呈阴性; 由图2(b)可看出, 经番红复染后被染为红色, 说明该菌株无芽孢; 由图2(c)可明显看出, 该菌株呈杆状, 且具有鞭毛。

好氧和厌氧条件下培养的菌株经DNA测序后, 测序结果相同, 说明该菌株生化类型为兼性厌氧型。基因测序以及BLAST基因库比对、序列同源性分析如表1所示, 可看出, 该兼性厌氧菌与*Citrobacter amalonaticus* TB10的相似性最高, 相似度达99.93%, 说明该菌株与*Citrobacter amalonaticus* TB10属于同一性质的菌株, 均为柠檬酸性杆菌。并利用MEGA 6.0软件得到所测菌株序列与其他物质的亲缘关系; 得到的进化树结果如图3所示。

### 2.2 纳米ZrO<sub>2</sub>-聚丙烯酰胺杂化材料的结构表征分析

将制得的纳米ZrO<sub>2</sub>-聚丙烯酰胺杂化材料在60 °C条件下烘干, 采用SEM在放大倍数为5 000倍下观察其表面结构, 并进行EDS能谱和FT-IR红外光谱分析, 结果如图4所示。可以看出, 纳米ZrO<sub>2</sub>-聚丙烯酰胺杂化材料表面孔隙明显, 质地均匀, 分散性较好; 主要含N—H、C—H、C=O、C—N、Zr—O—Zr特

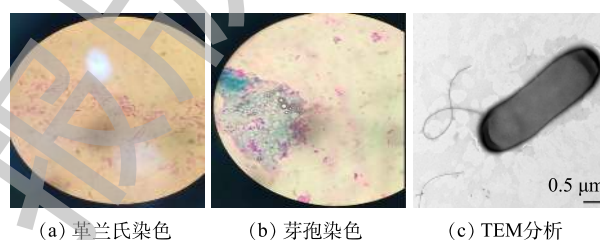


图2 SRB的特性分析

Fig. 2 Characteristics analysis of SRB

表1 序列同源性分析

Table 1 Sequence homology analysis

菌属	菌株	相似度/%
<i>Citrobacter amalonaticus</i>	TB10	99.93
<i>Citrobacter amalonaticus</i>	HAMBI 1296	99.86
<i>Citrobacter amalonaticus</i>	LMG 7873	99.78
Uncultured <i>Citrobacter</i> sp. clone	F2AUG.11	99.71
<i>Citrobacter farmeri</i>	CIP 104553	99.64
<i>Citrobacter farmeri</i>	17.7 KSS	99.57
Uncultured bacterium clone	KSR-CFL3	99.49
<i>Citrobacter amalonaticus</i>	OFF7	99.42
<i>Citrobacter</i> sp.	CF3-C	99.35
<i>Citrobacter</i> sp. enrichment culture clone	TB39-15	99.28

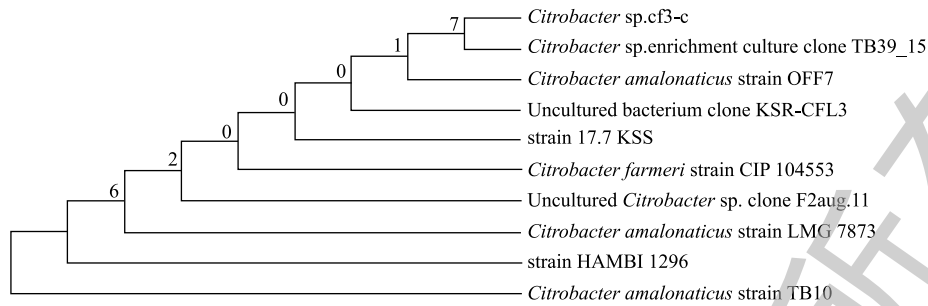
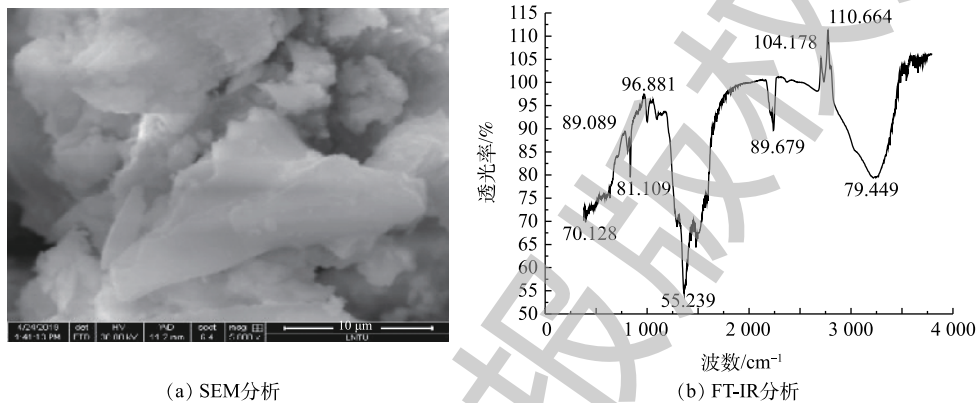


图3 菌株的系统进化树

Fig. 3 Phylogenetic trees of strains



(a) SEM分析

(b) FT-IR分析

图4 纳米 $ZrO_2$ -聚丙烯酰胺杂化材料特性分析Fig. 4 Analysis of properties of nano- $ZrO_2$ - polyacrylamide hybrid materials

征峰,说明杂化材料中既有有机物吸收峰又有无机物吸收峰,由此可见, $ZrO_2$ 与聚丙烯酰胺间是通过共价键连接。

### 2.3 纳米 $ZrO_2$ -SRB颗粒的性能测试

固定化细菌颗粒如图5所示。通过对其做系列性能分析后,发现其在成球过程中形状规则且无黏连,说明其成球性好;在玻璃注射器中施加一定的压力后不易破损,压力增大,破损程度增大,说明其具有一定的硬度、弹性较好;将其加入到滴有墨水的蒸馏水中,2 h取出后发现其中心颜色变黑,且颜色较深,说明其传质性能良好;将其放于培养基中一段时间后,发现培养基颜色变深,且有黑色沉淀生成,会产生一种臭鸡蛋气味的气体产生,此时测定硫酸根的去除率为69.9%,说明其活性良好。



图5 固定化的细菌颗粒

Fig. 5 Entrapped bacterial particles

### 2.4 动态实验结果分析

6个动态柱的出水情况如图6~图11所示。对比1#、2#动态柱出水情况,可以看出,在SRB和杂化材料投加量相同条件下,纳米 $ZrO_2$ -SRB颗粒反应层对 $Cr(VI)$ 、 $Cr(III)$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $F^-$ 的去除效果要好于挂膜的SRB,对溶液中 $Cr(VI)$ 、 $Cr(III)$ 、 $SO_4^{2-}$ 的有效去除时间要长于挂膜的SRB反应层,这说明纳米 $ZrO_2$ -SRB颗粒可以利用杂化材料中的乙醇作碳源。纳米 $ZrO_2$ -SRB颗粒对溶液中 $Cr(VI)$ 、 $Cr(III)$ 、 $SO_4^{2-}$ 的作用包括SRB和纳米 $ZrO_2$ 的双重作用,而 $F^-$ 的去除主要依靠纳米 $ZrO_2$ 的吸附作

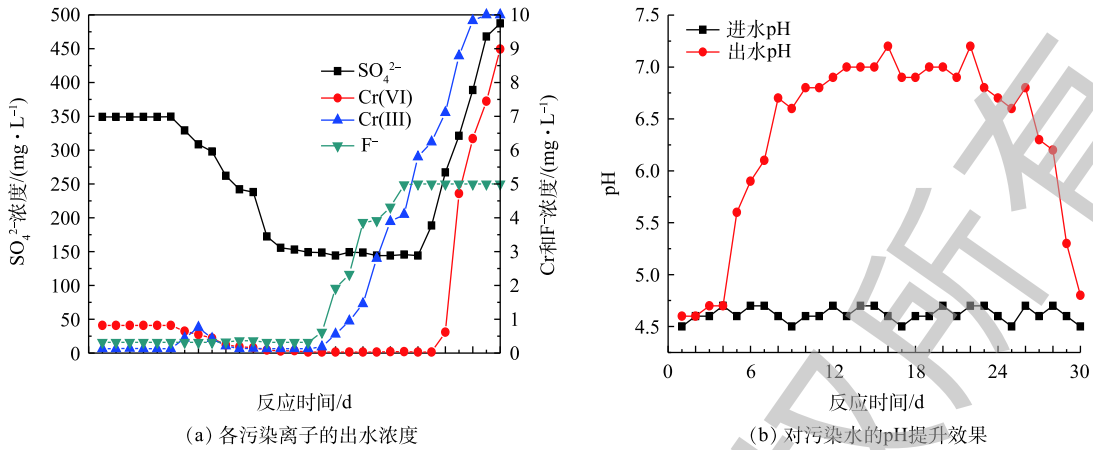


图 6 1#动态柱的出水情况

Fig. 6 Outlet water of 1# dynamic column

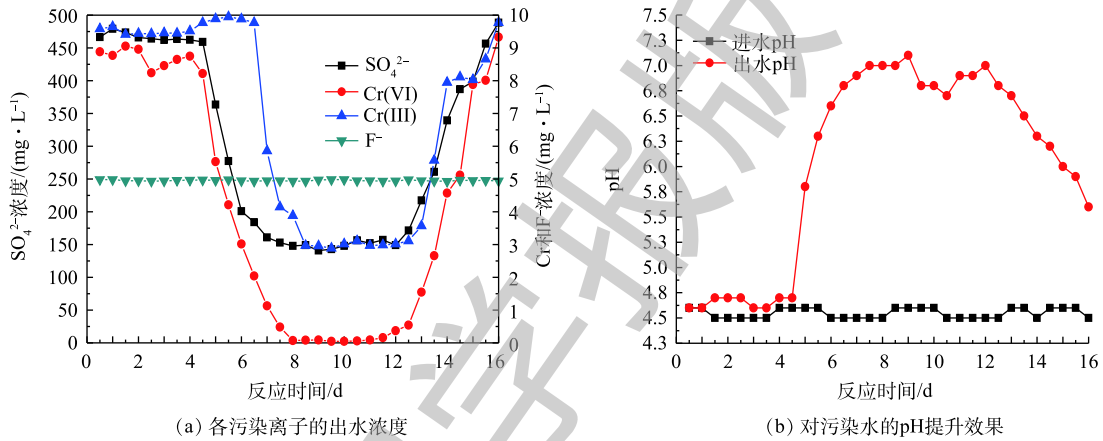


图 7 2#动态柱的出水情况

Fig. 7 Outlet water of 2# dynamic column

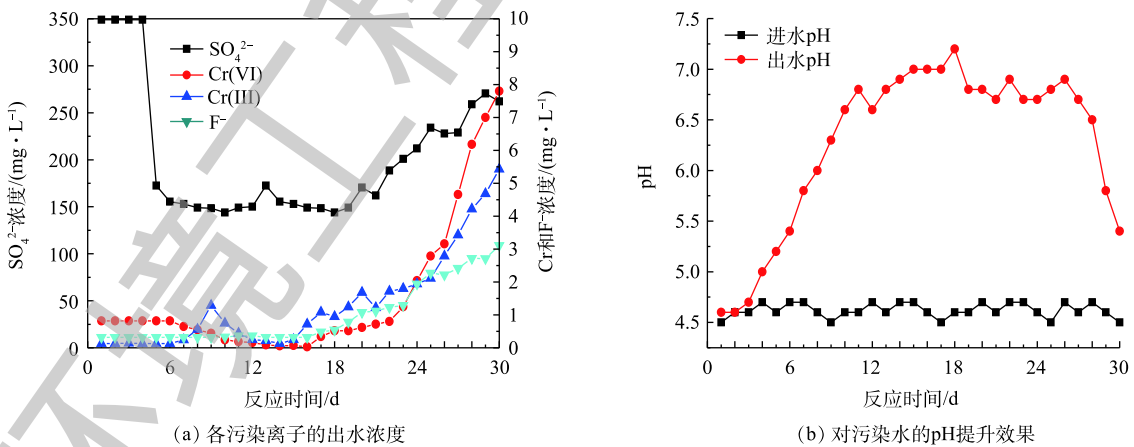


图 8 3#动态柱的出水情况

Fig. 8 Outlet water of 3# dynamic column

用。Cr(VI)、Cr(III)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>的最大去除率分别为 99.7%、98.8%、70.4%、92.4%；单独的 SRB 对 Cr(VI)、Cr(III)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的最大去除率分别为 99.3%、72.4%、71.2%，对 F<sup>-</sup>没有去除效果。且可以看出，2 种反应层对 pH 的提升效果影响较小，这说明溶液中的 pH 主要靠 SRB 的作用，纳米 ZrO<sub>2</sub> 对

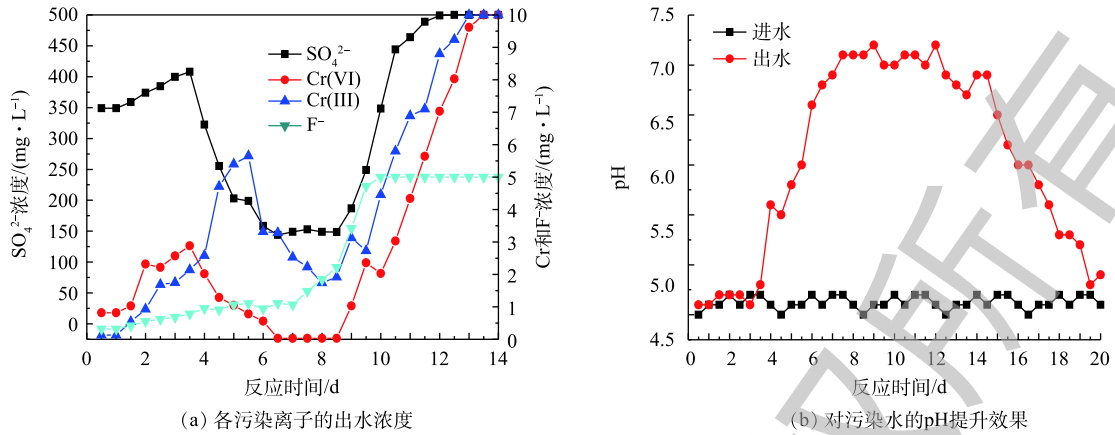


图 9 4<sup>#</sup>动态柱的出水情况  
Fig. 9 Outlet water of 4<sup>#</sup> dynamic column

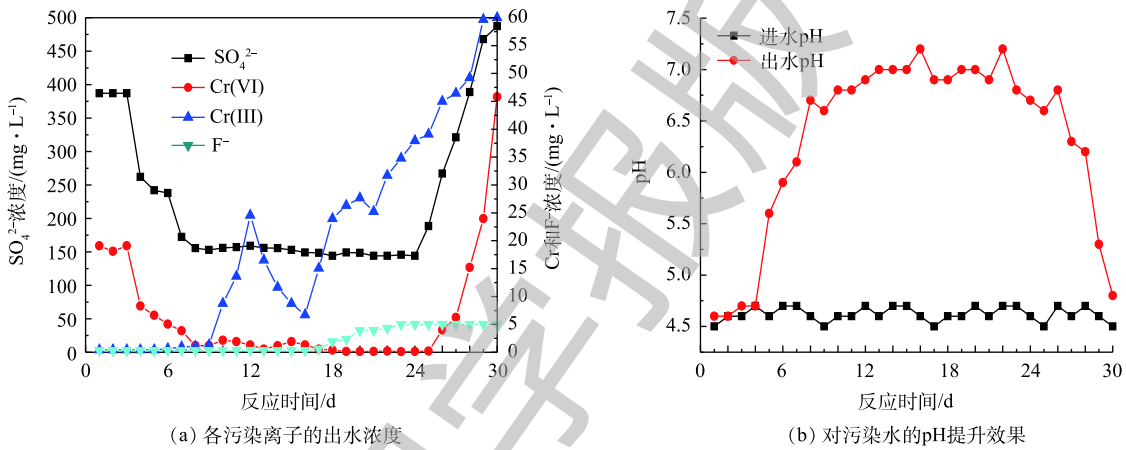


图 10 5<sup>#</sup>动态柱的出水情况  
Fig. 10 Outlet water of 5<sup>#</sup> dynamic column

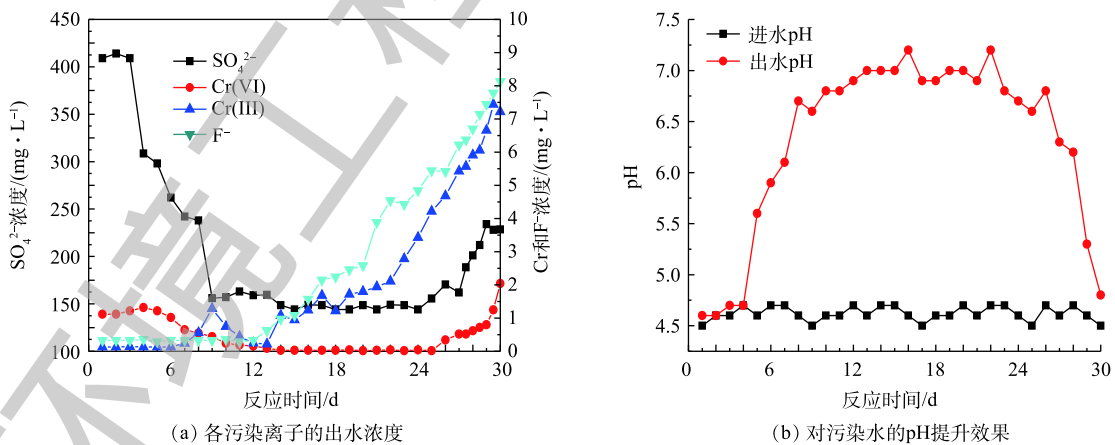


图 11 6<sup>#</sup>动态柱的出水情况  
Fig. 11 Outlet water of 6<sup>#</sup> dynamic column

溶液 pH 没有提升作用。

对比 1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>动态柱的出水情况，可以看出，不同进水水力负荷均不会影响到纳米  $ZrO_2$ -

SRB 颗粒对 Cr(VI)、Cr(III)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>的最大去除率, 对 Cr(VI)、Cr(III)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>的最大去除率分别为 99.7%、98.7%、71.2%、93.7%, 但随着进水负荷的增大, 维持污染物最大去除率的时间较短, pH 最大提升水平维持的时间也有所缩短。在进水水力负荷为 2.935 m<sup>3</sup>·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup>、反应进行 1~14 d 时, F<sup>-</sup>的去除率可以维持在最大水平, 7~23 d 期间对 Cr(VI) 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率可以维持在最大水平; 而当水力负荷为 4.403 m<sup>3</sup>·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup> 时, 对 F<sup>-</sup>的去除率仅在 4 d 前可维持最大, 对 Cr(VI) 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率仅在 4.5~8.5 d 时保持最大, 可看出, 能够保证各个污染物有效去除的时间明显缩短了。这是因为在反应层高度相同时, 进水流速越大, 对反应层的传质推动力越大, 导致污染物与反应层的接触时间缩短, 污染物未来得及和反应层充分接触便流出动态柱, 但进水流速也不宜太小, 太小的进水流速会延长接触时间, 在相同的处理时间内处理的水量小, 所以最佳进水水力负荷选择 2.935 m<sup>3</sup>·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup> 较为适宜。

对比 1<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 3 个动态柱内的出水情况, 可以看出, 当 Cr(VI) 的浓度增加到 50 mg·L<sup>-1</sup> 时, 纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒对 Cr(VI) 的最大去除率仍然可维持在 99.7%, 但在初始 1~3 d 时, 由于 SRB 的活性较低, 5<sup>#</sup> 动态柱出水中 Cr(VI) 的去除率仅为 62.3%, 相比于 1<sup>#</sup> 动态柱去除率 91.8%, 明显有所下降。这说明纳米 ZrO<sub>2</sub> 对高浓度 Cr(VI) 的选择吸附性较低, 但是靠 SRB 对 Cr(VI) 的还原作用仍然可使出水浓度维持在较好水平, 且当 Cr(VI) 浓度增大后, 不会影响到纳米 ZrO<sub>2</sub> 对 F<sup>-</sup> 和 Cr(III) 的吸附效果, 但对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除效果会有一定影响。由此可见, 纳米 ZrO<sub>2</sub> 对 F<sup>-</sup> 和 Cr(III) 的吸附选择性优于 Cr(VI) 优于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 当 F<sup>-</sup> 浓度增加到 10 mg·L<sup>-1</sup> 时, 对比 1<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup> 动态柱内的出水情况, 可以看出, 6<sup>#</sup> 动态柱中在反应 1~3 d 时, 对 F<sup>-</sup>、Cr(VI)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率较 1<sup>#</sup> 动态柱中的去除率有所变化, 对 F<sup>-</sup> 的去除率由 93.7% 上升为 96.7%, 对 Cr(VI) 的去除率由原来的 91.8% 下降为 87.8%, 对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率由原来的 30.2% 降为 17.5%, 对 Cr(III) 的去除效果基本上没有变化, 说明纳米 ZrO<sub>2</sub> 对 F<sup>-</sup> 的吸附性能优于 Cr(III)、Cr(VI) 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

## 2.5 吸附再生实验结果分析

纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒经过 0、1、2、3 次脱附再生后, 对 Cr(VI)、Cr(III)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup> 的去除结果如图 12 所示。由图 12 可看出, 经过 3 次循环再生后, 较最初对 Cr(VI)、Cr(III)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup> 的去除率仅分别降低了 1.8%、4.0%、1.5%、4.2%。由此可见, SRB 在经过加入碳源乙醇和培养基活化后可以恢复其活性, 颗粒可以达到较好的再生效果。这说明 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl、0.2 mol·L<sup>-1</sup> 乙醇、质量分数为 2.5% 硫脲和培养基的活化作用对于纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒是一种良好的再生剂。

## 2.6 纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒处理铬和氟污染地下水的机理分析

1) 微观结构表征。将包埋后得到的纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒和处理不含 Cr(III) 的污染地下水后得到的颗粒分别在 60 °C 条件下烘干, 采用 SEM 在放大倍数为 2 000 倍下观察材料的表观结构和 XRD 分析, 结果如图 13 所示。可以看出, 处理污染物前, 细菌颗粒呈现明显的微球状, 孔道通畅, 表面较为光滑, 主要含有的成分是 ZrO<sub>2</sub> 和一种有机物 CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。吸附处理污染水后的细菌颗粒形状变得不为明显, 且表面变得粗糙, 出现大量的凸形褶皱; 处理污染水后的颗粒成分

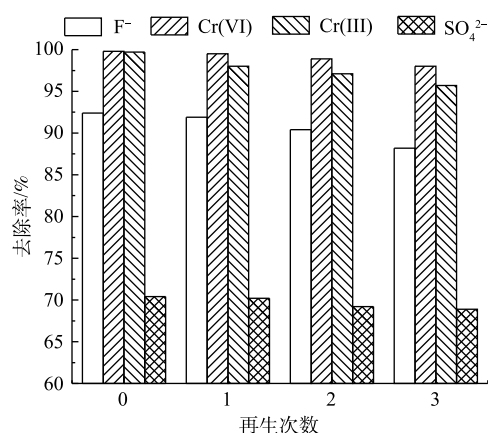
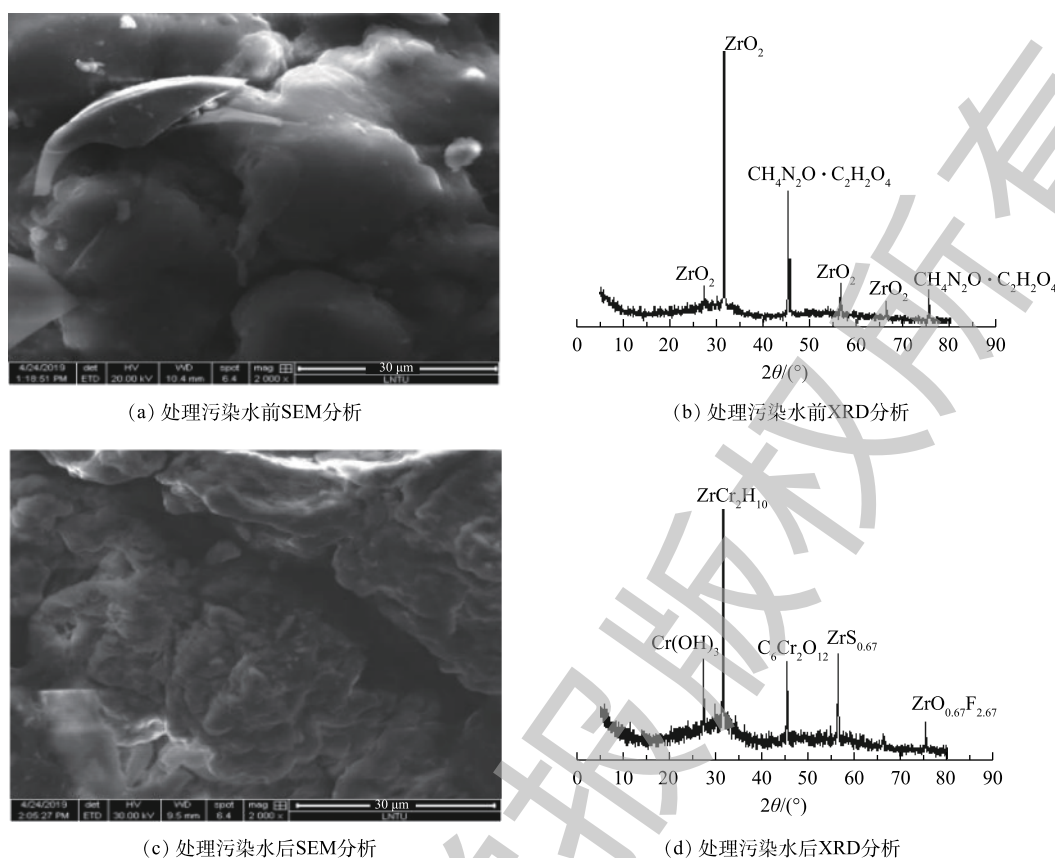


图 12 纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒的再生性能

Fig. 12 Regeneration performance of nano-ZrO<sub>2</sub>-SRB



图 13 纳米  $\text{ZrO}_2$ -SRB 颗粒材料表征Fig. 13 Characterization of Nano- $\text{ZrO}_2$ -SRB particles

主要有 C、O、Zr、S、H、Cr、F 等元素；处理不含 Cr(III) 的污水后，出现了  $\text{ZrCr}_2\text{H}_{10}$ 、 $\text{C}_6\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{ZrS}_{0.67}$ 、 $\text{ZrO}_{0.67}\text{F}_{2.67}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  新物质，Cr 最终以 Cr(VI) 和 Cr(III) 形式存在，说明 SRB 可将溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为  $\text{S}^{2-}$ 、将 Cr(VI) 还原为 Cr(III)，最终以  $\text{ZrCr}_2\text{H}_{10}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{ZrS}_{0.67}$  的形式被去除，且  $\text{ZrS}_{0.67}$  是硫化物的最终去向，残留在颗粒中；最终产物中含有 Cr(VI)，说明  $\text{ZrO}_2$ -SRB 处理污染地下水不但具有还原过程还存在纳米  $\text{ZrO}_2$  的吸附过程，可吸附水中的 Cr(VI) 和  $\text{F}^-$ ，最终分别以  $\text{C}_6\text{Cr}_2\text{O}_{12}$  和  $\text{ZrO}_{0.67}\text{F}_{2.67}$  形式被去除。

2) 等温吸附实验。取 100 mL 含  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cr(VI)、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cr(III)、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{F}^-$ 、 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{SO}_4^{2-}$  的溶液 9 份，每份分别加入质量为 0.83、1.66、2.49、3.32、4.15、4.98、5.81、6.64、7.47 g 纳米  $\text{ZrO}_2$ -聚丙烯酰胺杂化材料，调节原始溶液至  $\text{pH}=7$ ，置于温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下，振荡反应 20 min 后取出，经过滤后分别测定溶液中 Cr(VI)、Cr(III)、 $\text{F}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度。

Langmuir 和 Freundlich 模型的方程式分别如式 (3) 和式 (4) 所示。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中： $C_e$  为平衡浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $b$  为 Langmuir 吸附常数， $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； $Q_m$  为达到饱和时的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $Q_e$  为达到动态平衡时的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $K_f$  为 Freundlich 吸附常数； $n$  为经验常数。

$\text{F}^-$ 、Cr(VI)、Cr(III)、 $\text{SO}_4^{2-}$  4 种离子的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合结果如表 2 所示。由

表 2 吸附等温线拟合方程及相关系数  
Table 2 Adsorption isotherm fitting equation and correlation coefficients

离子类型	Langmuir		Freundlich	
	拟合方程	R <sup>2</sup>	拟合方程	R <sup>2</sup>
F <sup>-</sup>	$\frac{C_e}{Q_e} = 4.953C_e + 3.947$	0.883 9	$\ln Q_e = 0.363C_e - 2.257$	0.997 3
Cr(VI)	$\frac{C_e}{Q_e} = 1.958C_e + 4.590$	0.790 0	$\ln Q_e = 0.478C_e - 1.838$	0.991 6
Cr(III)	$\frac{C_e}{Q_e} = 2.034C_e + 1.371$	0.723 2	$\ln Q_e = 0.301C_e - 1.035$	0.998 1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\frac{C_e}{Q_e} = 0.155C_e + 46.467$	0.639 6	$\ln Q_e = 7.657C_e - 43.713$	0.991 1

表 2 可知, Freundlich 模型 ( $R^2=0.997 3$ 、 $0.991 6$ 、 $0.998 1$ 、 $0.991 1$ ) 相比于 Langmuir 模型 ( $R^2=0.883 9$ 、 $0.790 0$ 、 $0.723 2$ 、 $0.639 6$ ) 可以更好地拟合杂化材料对 Cr(VI)、Cr(III)、F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的吸附过程, 这说明吸附不仅仅是均匀的单层吸附, 更主要的是多层吸附过程。

### 3 结论

1) 室内动态柱实验结果表明: 纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒为反应层、进水水力负荷  $2.935 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$  时对污染物的去除效果更好; 且 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒对 F<sup>-</sup> 的吸附选择性优于 Cr(III)、Cr(VI) 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

2) 结构表征结果表明: 纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒处理污染物后出现大量凸形褶皱, 且颗粒组成中出现 S、Cr、F 元素。

3) 纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒处理污染物的机理为: SRB 对 Cr(VI)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 存在还原作用, 杂化材料对 Cr(VI)、Cr(III)、F 存在吸附作用; 且吸附等温线符合 Freundlich 模型, 这说明吸附过程是多层吸附。

4)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇、质量分数为 2.5% 硫脲和培养基的活化共同作用对于纳米 ZrO<sub>2</sub>-SRB 颗粒的再生具有良好的效果。

### 参 考 文 献

- [1] 翟颖倩. 山西古交矿区浅层地下水动态与溶质运移研究[D]. 太原: 山西大学, 2017.
- [2] 乔冈, 徐友宁, 陈华清, 等. 某金矿区浅层地下水重金属及氰化物污染评价[J]. 地质通报, 2015, 34(11): 2031-2036.
- [3] QIAO G, XU Y N, HE F, et al. Influence on water resource and eco-environment system of Tong Guan gold mine area by mining development projects[J]. Advanced Materials Research, 2012, 18(23): 5059-5062.
- [4] 秦宝雨, 唐海, 李强, 等. 紫外活化甲酸产二氧化碳阴离子自由基还原Cr(VI)的研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2505-2511.
- [5] WANG Q, HUANG L P, PAN Y Z, et al. Impact of Fe(III) as an effective electron-shuttle mediator for enhanced Cr(VI) reduction in microbial fuel cells: Reduction of diffusional resistances and cathode overpotentials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 896-906.

- [6] 胡艺泓, 黄廷林, 孙远奎. 硫酸根离子强化零价铁去除Cr(VI)的试验研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(4): 1318-1323.
- [7] 程伟强. 铝溶胶改性粉煤灰沸石吸附氟离子及其动力学研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2016.
- [8] 杨艳国, 李冰川, 马志军, 等. 改性沸石的制备与除氟性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(7): 1649-1654.
- [9] 陈东. 氧化锆改性沸石除氟剂的制备及除氟性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2012.
- [10] 尹一男. 矿区地下水重金属污染防治初探[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集(第五卷), 2013: 5086-5090.
- [11] 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.
- [12] 董艳荣, 狄军贞, 胡海洋, 等. 硫酸盐还原菌分离及其处理煤矿酸性废水工艺的实验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2019, 30(2): 25-30.
- [13] DONG Y, ZHANG Y, TU B, et al. Immobilization of ammonia-oxidizing bacteria by calcium alginate[J]. Ecological Engineering, 2014, 7(3): 809-814.
- [14] 孟琛, 杨宏, 王少伦, 等. 硫酸盐还原菌包埋固定化及微生物群落分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1995-2003.
- [15] 安文博, 王来贵, 狄军贞. 生铁屑固定硫酸盐还原菌颗粒特性实验分析[J]. 非金属矿, 2017, 40(2): 12-16.
- [16] FENG L F, QI W. Removal of heavy metal ions from wastewaters[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [17] 王华林. 有机聚合物/SiO<sub>2</sub>有机无机杂化材料的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [18] 邱迅. 基于二氧化硅的有机/无机杂化材料及其在重金属废水处理中的应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- [19] 周彩华, 何超, 胡行方, 等. 氧氯化锆前驱体氧化锆溶胶的制备与研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2001, 29(4): 41-44.
- [20] 王国祥. 聚丙烯酰胺/二氧化钛杂化材料的合成与表征[J]. 化学工业与工程技术, 2008, 8(10): 30-37.
- (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Dynamic tests on chrome and fluorine contaminated groundwater remediation by nano-ZrO<sub>2</sub>-SRB particles

ZHANG Ying<sup>1</sup>, LI Zhige<sup>2</sup>, ZHANG Lei<sup>1\*</sup>, LI Xilin<sup>3</sup>, ZHANG Fulong<sup>2</sup>

1. School of Civil Engineering and Architectural, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China

2. Beijing CEEDI Engineering & Technology Co. Ltd., Beijing 100080, China

3. College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China

\*Corresponding author, E-mail: leizhang2014@163.com

**Abstract** In order to solve the damage caused by F<sup>-</sup>, Cr(VI), Cr(III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pollutants beyond standard in the groundwater of an mining area, nano-ZrO<sub>2</sub>-polyacrylamide hybrid was used to immobilize sulfate reducing bacteria, and the obtained immobilized particle nano-ZrO<sub>2</sub>-SRB was used to treat those pollutants. The effects of reaction layer type, influent hydraulic load and influent concentration on the pollutant removal from groundwater were studied with an indoor dynamic column test. The experimental results showed that the removal rates of pollutants by the reaction layer of nano-ZrO<sub>2</sub>-SRB particles were higher than those by SRB with biofilm. The hybrid materials could provide carbon source for SRB and improve the activity of SRB. And the feasible hydraulic load of influent was controlled at 2.935 m<sup>3</sup>·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup>. The increase of Cr(VI) concentration and F<sup>-</sup> concentration had slight effect on the variations of concentrations of the whole effluent. The adsorption selectivity of nano-ZrO<sub>2</sub> toward F<sup>-</sup> was better than that for Cr(III), Cr(VI) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The removal mechanisms included both reduction and adsorption. Using 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl, 0.2 mol·L<sup>-1</sup> ethanol and thiourea with a mass ratio of 2.5% as eluent, good adsorption capacity of ZrO<sub>2</sub>-SRB nanoparticles could still be maintained after 3 adsorption-desorption cycles. The results of the test provide a technical reference for solving the underground water problem of the mining area with those pollutants.

**Keywords** hybrid material; nano-ZrO<sub>2</sub>-SRB particles; remediation; dynamic test