



移动扫码阅读

张 健,狄军贞,姜国亮,等. 褐煤协同球红假单胞菌固定 SRB 颗粒处理 AMD 中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(4): 246–253.

ZHANG Jian, DI Junzhen, JIANG Guoliang, et al. Experimental study on treatment of Fe^{2+} and Mn^{2+} in AMD with lignite combined with *Pseudomonas aeruginosa* immobilized SRB particles[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(4): 246–253.

褐煤协同球红假单胞菌固定 SRB 颗粒处理 AMD 中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 试验研究

张 健,狄军贞,姜国亮,董艳荣,王显军,杨 逾,周新华

(辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 针对硫酸盐还原菌(*Sulfate-Reducing Bacteria*, SRB)易受高浓度重金属、低 pH 抑制, 以及需要投加碳源材料等问题, 采用微生物固定化技术, 以 SRB、球红假单胞菌和褐煤作为主要固定基质, 制备褐煤协同球红假单胞菌固定 SRB 颗粒(L-P-SRB), 探究 L-P-SRB 对酸性矿山废水(Acid Mine Drainage, AMD)中含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 的去除效果。基于还原动力学及吸附动力学结合扫描电镜(SEM)和傅里叶红外光谱仪(FT-IR)等手段, 揭示 L-P-SRB 处理 AMD 的机理。同时, 探究了低温处理 L-P-SRB 对 AMD 的修复效果, 为低温条件下矿区处理 AMD 提供一定的依据。结果表明: L-P-SRB 对 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的去除率分别为 91% 和 79%, 吸附 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的过程均符合拟一级动力学; 对 SO_4^{2-} 的去除率分别达到了 91.28% 和 81.94%, 还原 SO_4^{2-} 的过程符合一级动力学。与 Fe^{2+} 相比, Mn^{2+} 对 L-P-SRB 活性有一定的抑制作用。L-P-SRB 能将废水中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 一次性去除, 很好的解决了褐煤只能单纯吸附重金属离子和 SRB 需要投加碳源的问题。低温冷藏处理不会抑制 L-P-SRB 的活性, 为一次制备多次使用提供了依据。由 SEM 和 FT-IR 检测可得, L-P-SRB 在处理废水的过程中, 球红假单胞菌优先发挥作用, 破坏褐煤的结构, 部分官能团被破坏, 褐煤中的 C—C、C=O 以及环烃、烷烃、烯烃的侧链断裂, 产生大量小分子有机物, 增大了颗粒的比表面积, 提高了颗粒的吸附能力。同时褐煤为 SRB 还原 SO_4^{2-} 提供了载体和大量的碳源, 促进了 SRB 的生长, 提高了对 AMD 的处理效果。

关键词: 褐煤; 酸性矿山废水; 硫酸盐还原菌; 球红假单胞菌; 固定化技术

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)04-0246-08

Experimental study on treatment of Fe^{2+} and Mn^{2+} in AMD with lignite combined with *Pseudomonas aeruginosa* immobilized SRB particles

ZHANG Jian, DI Junzhen, JIANG Guoliang, DONG Yanrong, WANG Xianjun, YANG Yu, ZHOU Xinhua

(College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Sulfate-Reducing Bacteria (SRB) are easily inhibited by high concentrations of heavy metals, low pH as well as the need to add carbon source materials, the microbial immobilization technology was adopted, with SRB, *Pseudomonas aeruginosa* and lignite as the main immobilization substrates, to prepare lignite and *Pseudomonas aeruginosa* immobilized SRB particles (L-P-SRB) and the removal effect of L-P-SRB on Fe^{2+} , Mn^{2+} and SO_4^{2-} in acid mine wastewater (AMD) was investigated. Based on the reduction kinetics and adsorption kinetics, the mechanism of AMD treatment by L-P-SRB was revealed by means of scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and the mechanism of L-P-SRB treating AMD was revealed. At the same time, the repair effect of low tem-

收稿日期: 2021-12-20 责任编辑: 王 凡 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0473

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41672247); 辽宁省“兴辽英才”青年拔尖人才计划资助项目(XLYC1807159); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-21)

作者简介: 张 健(1995—), 男, 山西和顺人, 硕士研究生。E-mail: zhangjian3733@126.com

通讯作者: 狄军贞(1979—), 男, 甘肃甘谷人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: dijunzhen@126.com

perature treatment of L-P-SRB on AMD is explored, which provides a certain basis for the treatment of AMD in mining areas under the condition of low temperature. The results show that the removal rates of Fe^{2+} and Mn^{2+} by L-P-SRB are 91% and 79% respectively, and the process of adsorption of Fe^{2+} and Mn^{2+} conforms to the pseudo-first-order kinetics; the removal rate of SO_4^{2-} reaches 91.28% and 81.94% respectively, and the process of reducing SO_4^{2-} is in accordance with the first-order kinetics. Compared with Fe^{2+} , Mn^{2+} has a certain inhibitory effect on the activity of L-P-SRB. L-P-SRB can remove Fe^{2+} , Mn^{2+} and SO_4^{2-} in wastewater at one time, which well solves the problem that lignite can only adsorb heavy metal ions and SRB needs to add carbon source. Low temperature cold storage treatment will not inhibit the activity of L-P-SRB, which provides a basis for one-time preparation and multiple use. According to the detection of SEM and FT-IR, pseudomonas aeruginosa plays a priority role in the treatment of wastewater by L-P-SRB, destroying the structure of lignite, destroying some functional groups, breaking the C—C bond, C=O bond and side chain of cycloalkanes, alkanes and olefins in lignite, producing a large number of small molecule organic substances, increasing the specific surface area of particles, and improving the adsorption capacity of particles. At the same time, lignite provides a carrier and a large number of carbon sources for the reduction of SO_4^{2-} by SRB, which promotes the growth of SRB and improves the treatment effect of AMD.

Key words: lignite; acid mine wastewater; sulfate reducing bacteria; pseudomonas aeruginosa; immobilization technology

0 引 言

酸性矿山废水 (Acid Mine Drainage, AMD) 是人类在开采和利用矿物过程中产生的一种工业废水^[1]。AMD 中不但 H^+ 浓度很高, 而且含有高浓度的硫酸盐和较多种类、毒性较强的重金属离子(如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+})^[2-4]。AMD 中的污染物不仅会对排放源周围地区产生毒害作用, 而且还会通过地表水和地下水输送的方式对遥远地区产生不利影响, 这种不利影响会持续存在, 并随着时间的推移变得更加明显。重金属会消耗水体中大量的溶解氧, 且在酸性条件下, 会使水体的自净效果大幅降低^[5-6]。因此, 解决 AMD 污染问题, 保护流域环境, 是矿业界面临的重大挑战, 受到学者的高度关注。目前, AMD 常用的处理方法主要有物理法、中和法和微生物法^[7]。物理法和中和法是水处理中常用的方法, 但具有处理成本高, 极易造成二次污染等缺点^[6]。微生物法中的 (Sulfate-Reducing Bacteria, SRB) 处理法具有经济、高效、简单的特点, 被广泛的应用在水处理领域。

在酸性和含有重金属的 AMD 环境中, SRB 的生长会受到抑制^[8], 前期研究成果表明, 通过固定 SRB 颗粒技术可以有效解决上述问题^[9]。但是在固定 SRB 颗粒时需要添加碳源材料, 而传统的乳酸钠等有机碳源成本较高, 不适宜在处理 AMD 时大面积应用。因此, 需要寻找一种廉价的碳源材料。褐煤作为一种煤化程度最低的材料, 具有开采便利、成本低、在矿区取材方便等优点^[10]。褐煤具有发达的孔隙结构, 表面含有羧基、醇羟基、酚羟基等活性基团, 呈负电性, 对 H^+ 和重金属离子具有较好的亲和性, 可提升 AMD 的 pH 同时去除 AMD 中重金属离子^[11]。此外, 徐敬尧等^[12] 提出球红假单胞菌可以将褐煤中的芳香类高聚物降解为低分子量类物质。褐煤分解

后的小分子有机物可以为 SRB 提供碳源。SRB 利用褐煤分解的有机质作为碳源, 将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} , S^{2-} 与金属离子生成沉淀, 从而达到修复 AMD 的效果^[13]。因此, 褐煤协同球红假单胞菌作为固定 SRB 颗粒的基质材料不仅可以解决 SRB 的碳源问题, 而且可以吸附金属离子增强 SRB 的活性, 但是关于褐煤协同球红假单胞菌固定 SRB 颗粒处理 AMD 中金属的机理尚不明确。

试验基于微生物固定化技术, 以聚乙烯醇和硼酸作为主要固定剂^[14-16]。以褐煤、球红假单胞菌和 SRB 为主要基质材料, 制备褐煤协同球红假单胞菌固定 SRB 颗粒(L-P-SRB)。将制备的 L-P-SRB 用于处理 AMD 中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、和 SO_4^{2-} , 探究了 L-P-SRB 对 AMD 的处理效果。同时, 基于还原动力学及吸附动力学原理, 分析了 L-P-SRB 对 AMD 中 SO_4^{2-} 和 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除机理。冬季气温较低, 微生物在低温条件下活性会受到抑制, 探究了低温冷藏处理 L-P-SRB 对 AMD 的修复效果, 为低温条件下矿区处理 AMD 提供一定的依据。

1 试 验

1.1 酸性矿山废水离子去除试验材料

试验使用褐煤购自山西大同, 使用破碎机将褐煤进行研磨筛分, 选取粒径为 75 μm 的褐煤备用。试验所用球红假单胞菌是购自杭州立冬公司, 在范尼尔液体培养基中进行富集培养备用。试验所用 SRB 来自实验室保存菌种, 将菌种接入改进型 Starkey 式培养基中进行富集培养备用。其中, 试验所用 Na_2SO_4 、 MnSO_4 、 FeSO_4 、硼酸、聚乙烯醇、海藻酸钠、 NaCl 、 CaCl_2 等药品均为分析纯。

模拟废水是参考某煤矿实际废水水质配制而成, 其中 SO_4^{2-} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 质量浓度分别为 816、39.31、

55.14 mg/L, pH 为 4.0。

1.2 试验方法

根据已有研究成果^[17],可知颗粒的最佳质量配比为褐煤 3%、球红假单胞菌 10%, SRB 10%。将球红假单胞菌和 SRB 放入 50 mL 离心管中,以 12 000 r/min 离心 10 min,取离心后的沉淀备用。制备凝胶后冷却备用,将 1.98 g 褐煤,6.6 g 球红假单胞菌浓缩液和 6.6 g SRB 浓缩液加入到凝胶中,制备成球形的固定化颗粒,强化 4 h 后取出,用 9 g/L 生理盐水冲洗 3 次。将制备好的 L-P-SRB 等量分装,在 4 °C 条件下分别冷藏 0、2、4、6 d,用以模拟实际生产中一次制备多次使用的情况。颗粒在使用前 12 h,加入到无机改进型 Starkey 式培养基溶液激活,激活后使用。

L-P-SRB 对 SO_4^{2-} 的还原动力学和对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附动力学试验:将激活后的 L-P-SRB 按照固液比 1:10 g/mL 分别投加到 250 mL 的 1 号和 2 号废水中,进行褐煤协同球红假单胞菌固定 SRB 颗粒处理 AMD 中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 反应动力学试验。其中,1 号废水含 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 质量浓度分别为 816、55.14 mg/L, pH 为 4.0; 2 号废水含 SO_4^{2-} 、 Mn^{2+} 质量浓度分别为 816、39.31 mg/L, pH 为 4.0。在 35 °C、120 r/min 的恒温振荡器中进行振荡反应,每日上午十点取样进行水质检测。试验做 3 组平行试验,取平均值作为最终结果。基于还原动力学及吸附动力学原理,分析 L-P-SRB 对 AMD 中 SO_4^{2-} 的还原动力学和对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附动力学。

低温冷藏处理 L-P-SRB 对 AMD 中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除试验:将 L-P-SRB 在 4 °C 条件下分别冷藏 0、2、4、6 d,分批激活,分别投入 1 号、2 号废水中,定期检测废水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的质量浓度,分析低温处理 L-P-SRB 对 AMD 中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除效果。

试验结束后,取处理 AMD 前后的 L-P-SRB 进行 SEM 和 FT-IR 检测,对比分析 L-P-SRB 微观结构和表面官能团的变化情况,进一步揭示 L-P-SRB 处理 AMD 的反应机理。

1.3 试验仪器和水质检测方法

试验仪器: TG-328A 型电子天平、PHS-3C 型 pH 计、CT-8 022 型 ORP 计、DL-1 型电子万用炉、HZ-9811K 型的双速恒温振荡器、日立 Z-2000 火焰原子分光光度计、V-1600PC 型的可见分光光度计、JSM 7200F 型扫描电子显微镜、赛默飞 IS5 型红外光谱仪。

pH 测量方法为玻璃电极法(HJ 1147—2020); 氧

化还原电位(oxidation-reduction potential, ORP)值测量方法为甘汞电极法; SO_4^{2-} 测量方法为铬酸钡分光光度法(HJ/T 342—2007); Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 测量方法为火焰原子吸收分光光度法(GB 11911—89)。

2 试验结果与讨论

2.1 L-P-SRB 对 AMD 中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除效果分析

将 L-P-SRB 添加到含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的废水(1 号、2 号废水)后,废水中 pH、ORP 的变化情况以及 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除情况如图 1、图 2 所示。

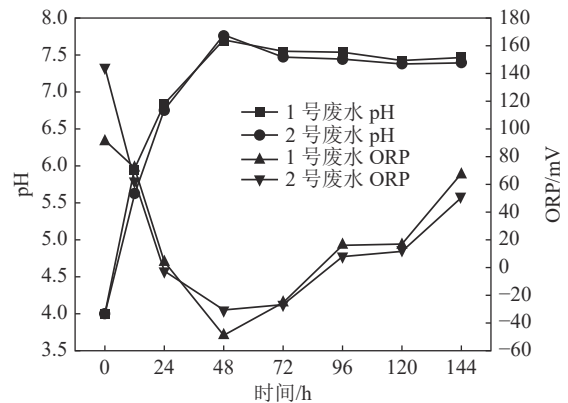


图 1 1 号、2 号废水中 pH 和 ORP 的变化情况

Fig.1 Changes of pH and ORP in No.1 and No.2 waste water

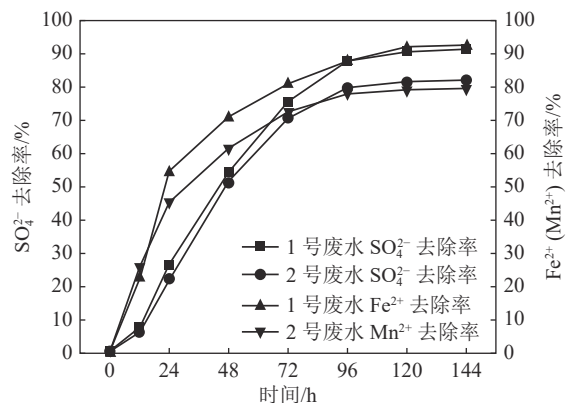


图 2 L-P-SRB 对 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除情况

Fig.2 Removal of SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} by L-P-SRB

由图 1 可知, 0~48 h 时, L-P-SRB 能有效提升 1 号、2 号废水的 pH 值, 降低 1 号、2 号废水的 ORP 值, L-P-SRB 处理 1 号、2 号废水 48 h 后, pH 值和 ORP 值分别为 7.69、7.76 mV 和 -49、-31 mV。48~144 h 时, 1 号、2 号废水体系中的 pH 值逐渐趋于平稳, ORP 值呈上升的趋势, 最终达 72 mV 和 61 mV。由图 2 可知, L-P-SRB 对 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率均呈先增加再趋于平稳的趋势, L-P-SRB 对 1 号、2 号废水中 SO_4^{2-} 的最终去除率分别为 91.28%、81.94%,

对 Fe²⁺、Mn²⁺的最终去除率分别为 92.42%、79.39%。根据已有研究成果，褐煤对 SO₄²⁻的去除率几乎为零^[18]。因此，L-P-SRB 去除率 SO₄²⁻主要依靠 SRB 的代谢作用。反应前期，SRB 和球红假单胞菌适应新的废水环境后，球红假单胞菌活性增强、分解褐煤形成大量小分子的有机物，为 SRB 提供碳源，使 SRB 活性不断增强。1 号废水中 SO₄²⁻的去除率明显高于 2 号，因为高浓度的 Mn²⁺对 SRB 和球红假单胞菌有抑制作用相反虽然中低浓度的 Fe²⁺对细菌没有明显促进作用，但是直到 80 mg/L 的 Fe²⁺对细菌也未见明显的抑制作用^[19]。反应后期，SO₄²⁻的去除速率变慢，这是因为体系中的碳源和电子减少，SRB 的活性降低，SO₄²⁻的还原速率降低。

2.2 L-P-SRB 对 SO₄²⁻的还原动力学和对 Fe²⁺、Mn²⁺的吸附动力学分析

利用 SO₄²⁻反应动力学方程式(1)和式(2)，对 L-P-SRB 还原 SO₄²⁻的过程进行零级与一级拟合，结果如图 3、图 4 和表 1 所示。

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad (1)$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (2)$$

式中：C₀为初始 SO₄²⁻质量浓度，mg/L；C_t为任意时刻 SO₄²⁻质量浓度，mg/L；k₀为零级反应速率常数，mg/(L·h)；k₁为一级反应速率常数，h⁻¹；t 为反应时间。

由图 3、图 4 和表 1 可知，1 号和 2 号废水的一级反应动力学模型相关系数都要大于零级反应动力学模型相关系数。说明 L-P-SRB 对 SO₄²⁻的还原动力学更加符合一级反应动力学模型。SO₄²⁻的还原主要受电子受体影响，废水中 SO₄²⁻的主要去除过程是 SRB 异化还原作用^[20]。0~12 h，SO₄²⁻的去除速率较慢，主要体系中的 SRB 和球红假单胞菌适应废水环境，代谢较为缓慢。12~72 h，SO₄²⁻的还原速率达到最大值 221.43 mg/(L·d) 和 209.98 mg/(L·d)，此阶段 L-P-

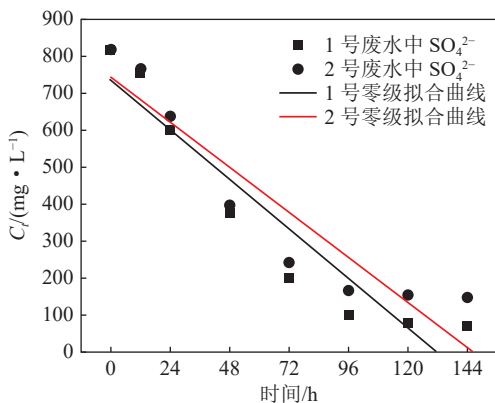


图 3 SO₄²⁻的零级反应动力学拟合曲线

Fig.3 Zero-order reaction kinetic fitting curve of SO₄²⁻

表 1 SO₄²⁻反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of SO₄²⁻ reaction

项目	零级反应		一级反应	
	k ₀ /(mg·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²	k ₁ /h ⁻¹	R ²
1号	5.610 6	0.896	0.019 65	0.955
2号	5.081 4	0.879	0.013 56	0.907

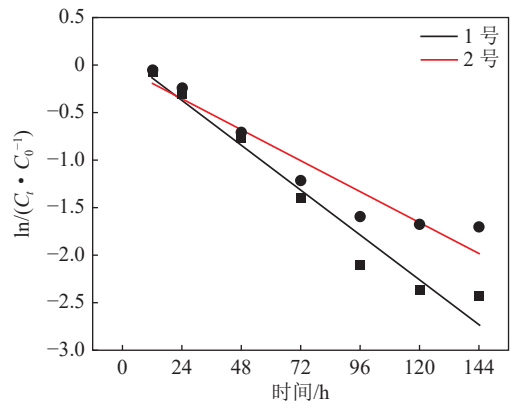


图 4 SO₄²⁻的一级反应动力学拟合曲线

Fig.4 First-order reaction kinetic fitting curve of SO₄²⁻

SRB 中的球红假单胞菌比 SRB 生长周期更短，响应速度更快，在经过短暂适应后，球红假单胞菌率先对 L-P-SRB 中的褐煤进行分解，产生大量的碳源和电子，促进 SRB 对 SO₄²⁻的还原。72 h 后，球红假单胞菌和 SRB 的活性下降，导致 SO₄²⁻的还原速率下降。120 h 之后，微生物失活，SO₄²⁻的还原反应已基本停滞。

利用拟一级动力学反应模型式(3)和拟二级动力学反应模型式(4)，对 L-P-SRB 吸附 Fe²⁺、Mn²⁺的过程进行一级与二级拟合，结果如图 5 和表 2 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

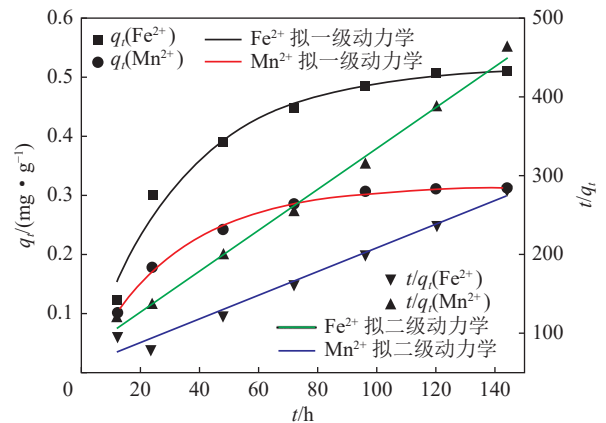


图 5 Fe²⁺、Mn²⁺的吸附动力学拟合曲线

Fig.5 Adsorption kinetics curve of Fe²⁺ and Mn²⁺

表2 Fe²⁺、Mn²⁺的吸附动力学参数Table 2 Adsorption kinetic parameters of Fe²⁺ and Mn²⁺

离子	拟一级动力学			拟二级动力学		
	k_1/h^{-1}	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
Fe ²⁺	0.030 1	0.515	0.976	0.389 0	0.666	0.971
Mn ²⁺	0.032 4	0.316	0.996	0.089 6	0.385	0.994

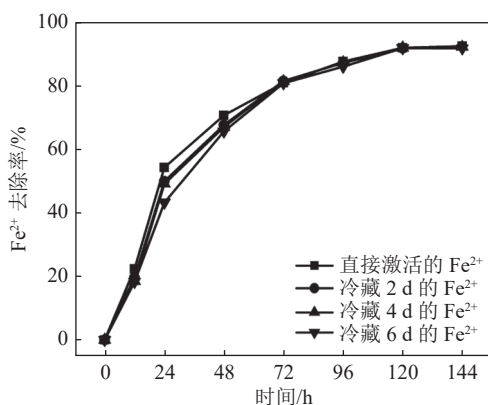
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中： q_e 为吸附平衡时的吸附量，mg/g； q_t 为吸附时间为 t 时刻的吸附量，mg/g； t 为吸附时间，h； k_1 为拟一级动力学反应速率常数，h⁻¹； k_2 为拟二级动力学反应速率常数，g/(mg·h)。

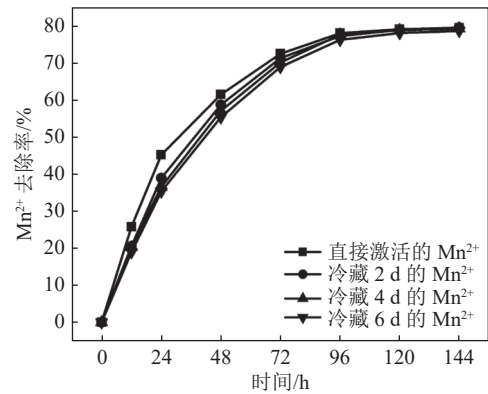
由图5和表2可知，L-P-SRB吸附Fe²⁺、Mn²⁺的拟一级反应动力学模型相关系数都略大于拟二级反应动力学模型相关系数，说明L-P-SRB吸附Fe²⁺、Mn²⁺的过程更符合拟一级反应动力学，吸附以物理吸附为主。其中，L-P-SRB吸附Fe²⁺和Mn²⁺的拟一级反应动力学方程分别为： $\ln(0.515 - q_t) = \ln 0.515 - 0.030 1t$ ， $R^2=0.976$ 和 $\ln(0.316 - q_t) = \ln 0.316 - 0.032 4t$ ， $R^2=0.996$ 。其中，拟合得L-P-SRB吸附Fe²⁺的 $q_e=0.515$ mg/g与试验测得 $t=144$ h时的平衡吸附量0.510 mg/g接近，拟合得L-P-SRB吸附Mn²⁺的 $q_e=0.316$ mg/g与试验测得 $t=144$ h时的平衡吸附量0.312 mg/g接近，说明拟合效果较好。

2.3 低温冷藏处理L-P-SRB对AMD中Fe²⁺、Mn²⁺的去除效果分析

低温冷藏处理L-P-SRB对AMD中Fe²⁺、Mn²⁺的去除效果如图6、图7所示。

图6 L-P-SRB对Fe²⁺的去除效果Fig.6 Removal effect of L-P-SRB on Fe²⁺

由图6、图7可知，低温冷藏对L-P-SRB的活性影响较小，基本不会抑制L-P-SRB处理AMD中的Fe²⁺、Mn²⁺。低温冷藏对最终的去除率影响很小，主

图7 L-P-SRB对Mn²⁺的去除效果Fig.7 Removal effect of L-P-SRB on Mn²⁺

要是前期处理速率有影响，对24~72 h的影响较为明显，原因是冷藏影响了SRB和球红假单胞菌的激活，延长了菌种的延滞期，但对细菌的活性没有影响。72 h之后达到了与没有冷藏的颗粒相同的效果。论证了L-P-SRB在低温条件下处理AMD的可行性，同时在实际生产过程中L-P-SRB可一次制备后经低温冷藏保存分多次使用，极大节约了生产成本，增加的水处理的灵活性。

0~72 h，Fe²⁺的去除速率较高，是因为球红假单胞菌代谢作用使L-P-SRB中的褐煤分解，使颗粒的孔隙率变大，有利于褐煤对Fe²⁺的吸附作用。同时，分解产生的小分子有利于SRB的生长繁殖，将SO₄²⁻还原为S²⁻，而S²⁻能和Fe²⁺进行反应生成硫化沉淀物，有利于Fe²⁺的去除。72~120 h，球红假单胞菌的活性下降，对颗粒褐煤的分解基本停止，导致吸附Fe²⁺达到饱和状态，SRB活性下降，Fe²⁺与S²⁻反应处于停滞状态，使Fe²⁺最终去除率基本稳定在91%左右。据报道，无载体的SRB菌液对低于10 mg/L的Mn²⁺无去除作用，高浓度的Mn²⁺对SRB和球红假单胞菌有明显的延滞和毒害作用^[8]。0~72 h，高浓度的Mn²⁺对红假单胞菌和SRB没有产生明显的抑制影响，说明在高浓度的重金属情况下，L-P-SRB可以对细菌产生隔离保护作用，有利于缩短菌种的延滞期，进而缩短水处理时间。MnS的溶度积常数较大($K_{sp}=2.5 \times 10^{-15}$)，因此这个阶段L-P-SRB去除Mn²⁺主要是褐煤吸附Mn²⁺为主，仅有少量的Mn²⁺和S²⁻进行反应生成MnS沉淀。经冷藏处理的L-P-SRB对Mn²⁺的最终去除率为78%~79%。

2.4 L-P-SRB在处理Fe²⁺、Mn²⁺前后的SEM和FT-IR分析

将L-P-SRB和处理Fe²⁺、Mn²⁺后的L-P-SRB，置于电热鼓风干燥箱中105℃干燥24 h，使用

JSM7200F 扫描电镜进行 SEM 分析, 对比 L-P-SRB 处理 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 前后的比表面和内部孔隙结构的变化规律。将上述干燥的样品进行研磨处理, 使用赛默飞 IS5 型红外光谱仪进行红外吸收光谱分析, 分析处理 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 前后 L-P-SRB 官能团的变化情况, 揭示 L-P-SRB 处理 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的机理。

由图 8 可知, L-P-SRB 表面附着大量褐煤颗粒, 这些褐煤可以作为吸附材料, 率先发挥吸附作用。处理结束后, L-P-SRB 表面的褐煤消失, 可以证明球红假单胞菌适应水环境后会对褐煤进行分解, 将褐煤分解为小分子物质。小分子会被 SRB 利用, 促进 SRB 的生长, 导致颗粒的表面出现大量的粗糙的沟壑, 增大颗粒的比表面积, 提供更多的附着点位, 为重金属离子的吸附和 SO_4^{2-} 的还原提供了足够的场所^[21]。对比图 9、图 10 中 L-P-SRB 的结构可知, 在

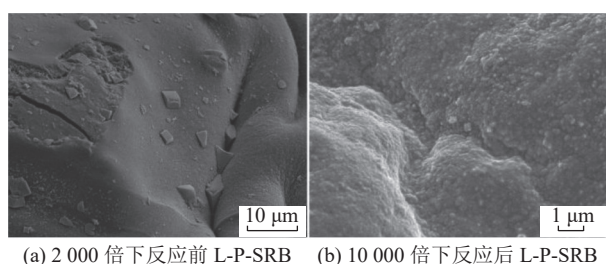


图 8 L-P-SRB 反应前后的 SEM 图

Fig.8 SEM diagram of before and after L-P-SRB reaction

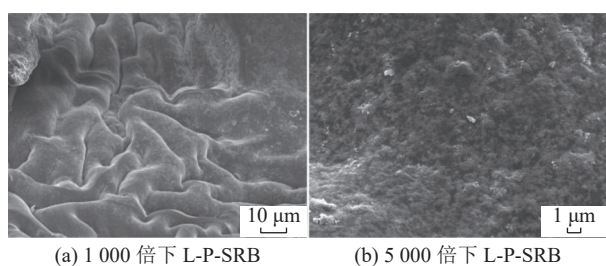


图 9 L-P-SRB 处理 1 号含 Fe^{2+} 废水后的 SEM 图

Fig.9 SEM diagram of L-P-SRB after treatment of No.1 wastewater containing Fe^{2+}

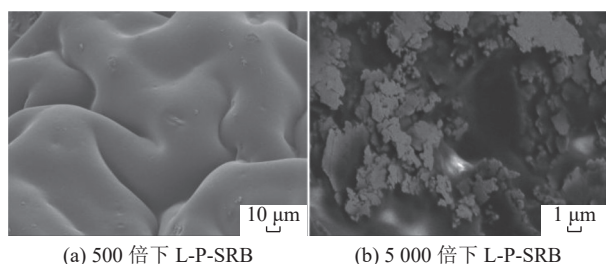


图 10 L-P-SRB 处理 2 号含 Mn^{2+} 废水后的 SEM 图

Fig.10 SEM diagram of L-P-SRB after treatment of No.2 wastewater containing Mn^{2+}

处理废水时, L-P-SRB 的褐煤被球红假单胞菌分解形成了蜂窝状结构, 增加了颗粒的孔隙率, 在这些空隙中 SO_4^{2-} 可以被 SRB 还原为 S^{2-} , S^{2-} 与重金属离子反应生成了片状和零散无定形状的沉淀。

由图 11 可知, 处理废水后, L-P-SRB 在波数 3430 cm^{-1} 处对应的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰增强。L-P-SRB 颗粒中的褐煤被球红假单胞菌分解, 颗粒表面的羧基和羟基官能团与水分子形成氢键, 吸附在颗粒表面, 导致 L-P-SRB 颗粒红外光谱中吸附游离水的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰增强。处理废水后, 颗粒在 2910 cm^{-1} 附近的反对称 $-\text{CH}$ 振动信号增强, 此处对应的是甲基和亚甲基, 表明球红假单胞菌能够破坏褐煤结构中芳环与侧链之间的 $\text{C}-\text{C}$, 从而使褐煤中芳环结构与侧链断开。在 1600 cm^{-1} 附近的 $-\text{OH}$ 吸收峰减弱, 说明 L-P-SRB 颗粒结构中有羟基水脱出, 表明在水处理过程, 球红假单胞菌使颗粒分子结构与羟基之间的化学键发生了断裂。这主要是 L-P-SRB 颗粒结构中的羟基与 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 发生配位作用, 从而使羟基水脱出^[22-23]。 1400 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 附近对应醚类、醇类、酚类的 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰增强, 说明 L-P-SRB 颗粒结构中的 $\text{C}-\text{O}$ 被破坏, 生成了小分子的结构。 $600\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 处复杂的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动吸收峰发生了变化, 说明 L-P-SRB 颗粒结构上发生了一定的崩塌变化, 使结构更加的复杂。

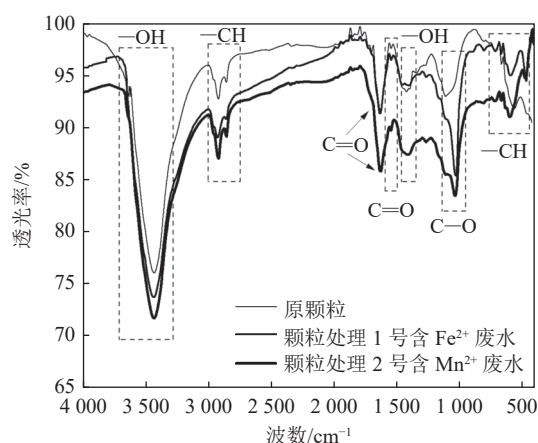


图 11 L-P-SRB 处理 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 废水前后的 FT-IR 谱图

Fig.11 FT-IR Spectra of Fe^{2+} and Mn^{2+} wastewater before and after L-P-SRB treatment

3 结 论

1) L-P-SRB 对可以对 SO_4^{2-} 起到很好的去除作用, 对含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 废水中 SO_4^{2-} 的去除率分别 91.28%、81.94%。说明球红假单胞菌可以分解褐煤形成小分

子,为SRB提供碳源和电子,且为SRB提供载体和良好的生长代谢环境,促进SRB还原 SO_4^{2-} 。L-P-SRB还原 SO_4^{2-} 的过程为电化学还原过程,且一级反应动力学模型可以很好地描述该还原过程。

2)褐煤协同球红假单胞菌固定化SRB颗粒对 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的去除率分别为91%和79%。L-P-SRB吸附 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的过程以物理吸附为主,L-P-SRB吸附 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的拟一级反应动力学方程分别为: $\ln(0.515-q_t)=\ln 0.515-0.030 1t$, $R^2=0.976$ 和 $\ln(0.316-q_t)=\ln 0.316-0.032 4t$, $R^2=0.996$ 。L-P-SRB不但对金属离子有很好的的吸附作用,而且可以有效提升废水的pH。低温冷藏处理的L-P-SRB对AMD中的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 仍具有较好的效果,为低温条件下矿区处理AMD提供一定的依据。同时,L-P-SRB可一次制备后经低温冷藏保存分多次使用,节约了生产成本,增强了矿区处理AMD的灵活性。

3)通过SEM和FT-IR分析可知,球红假单胞菌对褐煤有一定的分解作用,破坏褐煤分子结构与羟基之间的化学键、使褐煤分子结构中的C—C和C=O断裂,增大颗粒的比表面积,使L-P-SRB的吸附能力增加。同时,为SRB提供载体,且能促进SRB的生长,对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 有很好的去除效果。

参考文献(References):

- [1] 李晓晖,艾仙斌,吴永明,等. Mextral V10-Mextral 973H体系脱除酸性矿山废水中重金属的研究[J]. 过程工程学报, 2021, 21(4): 488-494.
LI Xiaohui, AI Xianbin, WU Yongming, *et al.* Study of removing heavy metals from acid mine wastewater with solvent extracting system of Mextral V10-Mextral 973H[J]. Journal of process Engineering, 2021 Journal 21 (4): 488-494.
- [2] MEISAM P, SHEKHAR R M, MANOJ K M, *et al.* Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage(AMD)from an abandoned coal mine under aerobic condition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333.
- [3] HOU Dongmei, ZHANG Pan, WEI Dongning, *et al.* Simultaneous removal of iron and manganese from acid mine drainage by acclimated bacteria[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 622-631.
- [4] KEBEDE K K, MSAGATI A M, MAMBA B B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2017: 151.
- [5] 龙中,吴攀,黄家琰,等. 多级复氧反应-垂直流人工湿地深度处理煤矿酸性废水[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1391-1399.
LONG Zhong, WU Pan, HUANG Jiahu, *et al.* Advanced treatment of acid mine drainage by multi-stage reoxygenation reaction-vertical flow constructed wetland[J]. Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(6): 1391-1399.
- [6] 林栋. 选矿废水处理技术研究进展[J]. 世界有色金属, 2020(20): 143-144.
LIN Dong. Research progress of mineral processing wastewater treatment technology[J]. World Nonferrous Metals, 2020(20): 143-144.
- [7] 王璇,曹晓强,李琳,等. 低成本吸附剂处理酸性矿井水研究进展[J]. 金属矿山, 2018(7): 7-12.
WANG Xuan, CAO Xiaoliang, LI Lin, *et al.* Research progress in treatment of acid mine water with low-cost adsorbents[J]. Metal Mines, 2018(7): 7-12.
- [8] 冯颖. 硫酸盐还原菌与Fe-0协同处理含重金属酸性废水的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
FENG Ying. Treatment of Acid Wastewater containing heavy metals with sulfate reducing bacteria and Fe-0[D]. Tianjin: Tianjin University, 2004.
- [9] 狄军贞,赵微,郭俊杰,等. 改性麦饭石固定化颗粒处理AMD的特性实验[J]. 煤炭学报, 2016, 41(12): 3151-3157.
DI Junzhen, ZHAO Wei, GUO Junjie, *et al.* Characteristic test on treatment of AMD using modified immobilized particles of Maifan Stone[J]. Journal of Coal, 2016, 41(12): 3151-3157.
- [10] 暴秀丽. 改性褐煤对重金属的吸附及机理研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2018.
BAO Xiuli. The investigation of isothermal adsorption and mechanism of heavy metals adsorbed onto modified lignites[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2018.
- [11] HUANG B, LIU G, WANG P, *et al.* Effect of nitric acid modification on characteristics and adsorption properties of lignite[J]. Processes, 2019, 7(3): 167-183.
- [12] 徐敬尧,张明旭. 球红假单胞菌降解褐煤的试验研究[J]. 安全与环境学报, 2008(2): 47-50.
XU Jingyao, ZHANG Mingxu. Experimental study on lignite degradation by Pseudomonas SPP[J]. Journal of Safety and Environment, 2008(2): 47-50.
- [13] 江峰,孙容容,梁振声. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水的研究进展[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2018, 50(2): 1-10.
JIANG Feng, SUN Rongrong, LIANG Zhensheng. Research progress on the treatment of acid mine by sulfate reducing bacteria[J]. Journal of South China normal University (Natural Science Edition), 2018, 50(2): 1-10.
- [14] 安文博,王来贵,狄军贞. 铁屑协同SRB污泥固定化颗粒处理AMD动态试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(4): 8-11.
AN Wenbo, WANG Laigui, DI Junzhen. Dynamic experimental study on the iron cooperated dynamic experimental study on the iron cooperated[J]. Non-metallic Mines, 2017, 40(4): 8-11.
- [15] 狄军贞,王明昕,赵微,等. 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[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 3985-3990.
DI Junzhen, WANG Mingxin, ZHAO Wei, *et al.* Adaptability study on sludge particles of maifan stone immobilized SRB processing simulation acid coal mine drainage[J]. Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(7): 3985-3990.

- [16] 狄军贞, 任亚东, 郭俊杰, 等. 用作固定SRB碳源的玉米芯的最佳改性条件[J]. 环境工程学报, 2017, 11(8): 4566-4570.
DI Junzhen, REN Yadong, GUO Junjie, *et al.* Best conditions of modification about corncobas SRB fixed carbon source[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(8): 4566-4570.
- [17] 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, 2015.
JIANG Fu. Study on remediation of coal mine acid wastewater by cohesive corncob immobilized SRB sludge PRB system[D]. Fuxin: Liaoning University of Engineering and Technology, 2015.
- [18] 狄军贞, 王明佳, 孙 娟, 等. 改性褐煤吸附酸性矿山废水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 试验研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(4): 104-106.
DI Junzhen, WANG Mingjia, SUN Juan, *et al.* Experimental study on adsorption of Fe^{2+} and Mn^{2+} in acid mine drainage by modified lignite[J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(4): 104-106.
- [19] 汪小明, 严子春, 施 锦. 金属离子对活性污泥法处理效能的影响[J]. 石油化工应用, 2008(2): 1-3.
WANG Xiaoming, YAN Zichun, SHI Jin. Effect of metal ions on the treatment efficiency of activated sludge process[J]. Petrochemical applications, 2008(2): 1-3.
- [20] 狄军贞, 安文博, 戴男男, 等. 麦饭石及其改性处理微污染水动态实验研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 25-28.
DI Junzhen, AN Wenbo, DAI Nannan, *et al.* Dynamic experimental study on the treatment of micro-polluted water by medical stone and its modification[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(6): 25-28.
- [21] HAYASHI H, SYOGASE N, TSUNEDA S, *et al.* Removal of low concentrated cadmium ions using fixed-bed sulfate-reducing bioreactor with FS carrier[J]. Mine Drainage Treatment, 2003, 119(9): 559-563.
- [22] 康红丽, 刘向荣, 赵顺省, 等. 4种细菌降解内蒙古赤峰褐煤的实验研究[J]. 煤炭技术, 2019, 38(10): 130-133.
KANG Hongli, LIU Xiangrong, ZHAO Shunxing, *et al.* Study on degradation of chifeng lignite of inner mongolia by four kinds of bacteria[J]. Coal Technology, 2019, 38(10): 130-133.
- [23] 周剑林, 张 书, 王永刚, 等. 褐煤碳结构与含氧官能团分析方法研究[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 116-119,83.
ZHOU Jianlin, ZHANG Shu, WANG Yonggang, *et al.* Study on analysis method of lignite carbon structure and oxygen functional Groups[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(10): 116-119,83.