

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.253

一株锰氧化细菌 AL-6 与柚子皮生物炭耦合修复电解锰渣场污染地下水特性研究

安 强, 焦乙泉, 张晨怡, 邓舒曼, 金柠婕, 杨茂林

(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400044)

摘要: 为了研究电解锰渣场污染地下水中复杂废水的修复问题, 以农业废弃物柚子皮为原材料制成生物炭作为菌株 *Acinetobacter baumannii* AL-6 固定化载体 (MBC), 得到菌株生物炭耦合体系 (MBC)。探究了该耦合体系对含锰、氨氮以及高钙镁离子复合废水的综合处理能力, 同时构建序批式间歇反应器 (SBR) 以探究其在废水处理中的应用潜力。实验结果表明, MBC 在 48 h 内去除了 98.46% 的锰。与 2 个独立的实验组 (生物炭组, 菌株 AL-6 组) 相比, MBC 对锰的去除具有良好的协同作用。MBC 对锰的平均去除率为 15.87 mg/(L·h), 是菌株 AL-6 组的 1.09 倍, 生物炭组的 14.33 倍。此外, MBC 对氨氮的最大去除率为 71.92%, 对钙镁离子也有一定的去除效果, 分别为 41.46% 和 26.95%。在 SBR 中, MBC 能去除 90.1% 的锰和 85.44% 的氨氮。结果表明, 微生物固定化具有巨大的应用潜力, 可用于处理电解锰渣复合污染废水。

关键词: 锰去除; 复合污染; 生物炭; 电解锰渣; 生物固定化

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2023)05-072-11

The characteristics of a manganese oxidizing bacterium AL-6 coupled with grapefruit peel biochar to repair groundwater polluted by electrolytic manganese slag field

AN Qiang, JIAO Yixiao, ZHANG Chenyi, DENG Shuman, JIN Ningjie, YANG Maolin

(School of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: In order to study the remediation of complex wastewater from the groundwater polluted by the electrolytic manganese slag field, the biochar made from pomelo peel was used as the immobilized carrier for the strain *Acinetobacter baumannii* AL-6 (MBC), and the strain biochar coupling system (MBC) was obtained. The comprehensive treatment performance of the coupling system for composite wastewater containing manganese, ammonia nitrogen and high calcium and magnesium ions was investigated, and a Sequential Batch Reactor (SBR) was constructed to explore its application potential in wastewater treatment. The experimental results showed that MBC removed 98.46% of manganese within 48 h. Compared with two independent experimental groups (biochar group and strain AL-6 group), MBC had an excellent synergistic effect on the removal of manganese and the average removal rate of manganese was 15.87 mg/(L·h), 1.09 times of that of the strain AL-6 and 14.33 times of that of the biochar group. In addition, MBC had a maximum removal rate of 71.92% for ammonia nitrogen, and

收稿日期: 2021-09-26 网络出版日期: 2022-03-08

基金项目: 重庆市技术创新与应用示范项目(xstc2018jscx-mysbX0308)。

Supported by Chongqing Technology Innovation and Application Demonstration Project(xstc2018jscx-mysbX0308).

作者简介: 安强 (1979—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制理论与技术, (E-mail)anqiang@cqu.edu.cn。

also had a certain removal effect for calcium and magnesium ions, with removal rates of 41.46% and 26.95%, respectively. In the SBR, 90.1% of manganese and 85.44% of ammonia nitrogen were removed. The results show that immobilized biochar of strain AL-6 made from pomelo peel has great potential and can be used to treat wastewater polluted by electrolytic manganese slag.

Keywords: manganese removal; compound pollution; biochar; electrolytic manganese slag; biological immobilization

金属锰是工业发展的关键原材料和重要的战略资源。在过去的几十年中,中国的金属锰产量位居第一,占世界总产能的97.0%以上^[1]。巨大的锰产量在带来了经济效益的同时,也因电解锰渣露天堆放,防渗工作不完备等原因造成了环境污染问题。电解锰渣渗滤液的成分复杂,含有的主要离子有 Mn^{2+} 、 NH_4^+-N 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等^[2],其中锰和氨氮含量高,其次是钙镁离子。被锰和氨氮污染的饮用水摄入人体后会对人类健康造成有害影响。高浓度的锰摄入会导致不可逆的神经系统疾病^[3]。并且,体内过量的氨氮则会导致蓝色婴儿综合征、肝损伤和胃癌^[4]。与此同时,水体钙镁离子浓度过高会造成水体硬度增大水质变差,长期引用含钙镁离子过高的水会使患肾结石的风险增大。传统的水处理方法,如化学沉淀法、离子交换法、膜分离法等往往处理过程复杂,处理成本较高^[5]。相比之下,生物法因其成本低廉、技术成熟、工艺简单等特性在废水处理中被广泛应用。特别地,筛选高效处理特定水体污染的菌株,已成为近年来的研究热点。然而,菌株在不利环境或实际应用过程中往往会出现对污染物的去除性能下降以及功能菌流失等问题,使得单一菌株在实际应用中受到限制。

微生物固定化法因其在不利环境下能有效维持微生物的生物量而受到广泛关注^[6]。微生物固定化技术通常利用物理、化学或生物技术将游离微生物聚集成颗粒或吸附固定在特定材料上^[7]。生物炭因其具有制备工艺简单、机械强度大、原料易得等优点是良好的固定化载体。农业废弃物一直被认为是一种社会生态负担。许多农业废弃物每年都被焚烧和填埋,造成大量污染和浪费^[8]。将农业废弃物制成生物炭用于废水处理,实现资源再利用,可有效缓解环境压力。同时,有研究表明,生物炭有利于微生物的生长,如提高代谢活性、促进吸附和生长、抵御恶劣环境等^[9]。因此,生物炭固定化微生物成为一种十分有价值的废水处理方法。然而,目前使用这一方法来处理含锰复合废水的报道较少,且关于生物炭固定化微生物去除复合金属的有效性还待探究。

此前,已经分离出一株异养硝化好氧反硝化菌株 *Acinetobacter baumannii* AL-6。本研究使用柚子皮生物炭作为菌株 AL-6 的固定化载体,构建菌株和生物炭的耦合体系。探究了炭菌耦合体系对含锰、氨氮以及钙镁离子的复合废水的处理能力。同时,讨论了耦合体系在处理复杂废水时可能的机理。此外,还建立了一个序批式生物反应器(SBR),以评估该耦合体系在含锰复合废水处理中的应用潜力。本研究为微生物和生物炭在含锰复合废水处理中的应用提供了新的探索。

1 材料与方法

1.1 材料准备

柚子皮:购自中国江西,在自然条件下风干,放于恒温烘箱中(60℃)烘干至恒重,剪碎成1~2 cm小块备用。菌株:从鸡冠石污水处理厂(中国重庆)的活性污泥中分离出的具有异养硝化-好氧反硝化功能的鲍曼不动杆菌 *Acinetobacter baumannii* AL-6。

主要化学试剂:氯化锰($MnCl_2 \cdot 4H_2O$),用于配制含锰废水;氯化铵(NH_4Cl),用于配置氨氮废水;氯化钙($CaCl_2$)、氯化镁($MgCl_2$),用于配置含钙镁离子废水;硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)、氨基磺酸(NH_2SO_3H)、酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)等用于检测各类指标含量。所有试剂均为分析纯。

仪器:恒温培养振荡器(SHZ-82)、电子分析天平(AL104)、电热鼓风干燥箱(DHG-9070A)、台式高速离心机(TG16-WS)、紫外分光光度计(UV-1200)、无菌操作台(SW-CJ-IFD)、真空氮气箱式炉(GB11Q-B)、灭菌锅

(LHS-24C)等。

1.2 生物炭的制备

将准备好的柚子皮盛于坩埚中并放置到真空氮气箱式炉中,通过高温热解的方式制备柚子皮生物炭。首先将热解炉中空气排出,之后充入氮气,用五步升温法将温度升高至 500 °C 热解 2 h,待温度降至室温后取出柚子皮生物炭。用研钵将热解后的柚子皮进行研磨并过 40 目筛,控制粒径在 0.25~0.38 mm 之间。将研磨后的生物炭使用前用去离子水进行清洗,当洗涤滤液 pH 为中性后,将得到的生物炭放于恒温烘箱中保存,以备实验之用。

1.3 实验废水设定

电解锰渣废弃物浸出的渗滤液成分十分复杂,其中锰、氨氮、钙和镁的浸出含量占比很高^[10]。含量呈现出 $Mn^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > Ca^{2+}$ 的特征,随着堆存时间的增长对周围环境造成了严重的威胁^[11]。在袁玉南^[12]的研究中电解锰渣渗滤液锰含量达 1 631 mg/L、氨氮含量 654 mg/L、镁离子含量 933.4 mg/L、钙离子含量 294.8 mg/L。此外,根据重庆市秀山电解锰渣场地下水水质的特点,锰含量最高时可达 700 mg/L^[13]。按照电解锰渣各个污染物浸出的比例,以及在实际地下水中检测到的污染物质量浓度,进行了实验室废水的配置,设定了锰质量浓度为 800 mg/L、氨氮质量浓度为 320 mg/L、镁离子质量浓度为 450 mg/L 以及钙离子质量浓度为 150 mg/L 的复合污染废水。

1.4 耦合体系对锰、氨氮、钙镁复合废水去除实验

为了探究菌株 AL-6、柚子皮生物炭以及炭菌耦合体系(MBC)对复合废水的去除特性,设置了 3 组实验,分别为菌株 AL-6 组(纯菌)、BC 组(纯生物炭)和 MBC 组(炭菌耦合体系)。将菌株 AL-6 活化后按照 1%(v/v) 的接种量接种至含 250 mL 硝化培养基的锥形瓶中,其中菌株 AL-6 组含有 1%(v/v) 的活化菌株,BC 组含有 1 g 生物炭,MBC 组则含有 1%(v/v) 的菌株 AL-6 和 1 g 生物炭。随后在转速为 120 r/min,温度 30 °C 的恒温摇床中连续培养 144 h。每 24 h 取样,离心(7 000 r/min, 10 min)并过滤(0.22 μm 滤膜)测定各项水质指标。通过紫外分光光度法测定锰、总氮、硝态氮、亚硝态氮的含量,使用纳氏试剂法快速测定氨氮含量,以及使用火焰原子吸收法测定钙镁离子含量。实验一式三份。

1.5 耦合体系在 SBR 中的潜在应用

为探究 MBC 在未来水处理中的应用潜力,设计了一个 SBR 反应器,反应装置图见图 1。容积为 500 mL 的瓶子作为 SBR 反应装置的反应池,有效容积为 400 mL。SBR 装置中各个部件通过无菌橡胶软管连接。空气进入反应器之前通过无菌滤膜(0.22 μm)过滤。空气流速为 90~100 mL/min。每次的进出水控制在各 100 mL 使得反应器的总体积不变,液面维持稳定。SBR 中的性能参数设定及运行过程:在无菌条件下将 3 mL AL-6 菌悬液和 2 g BC 加入装有 400 mL 硝化培养基的反应器中。每 12 h 进行采样并测定锰、氨氮、钙和镁的质量浓度。运行参数如下:进水阶段 10 min,曝气搅拌阶段 666 min,沉淀阶段 40 min,出水阶段 4 min。

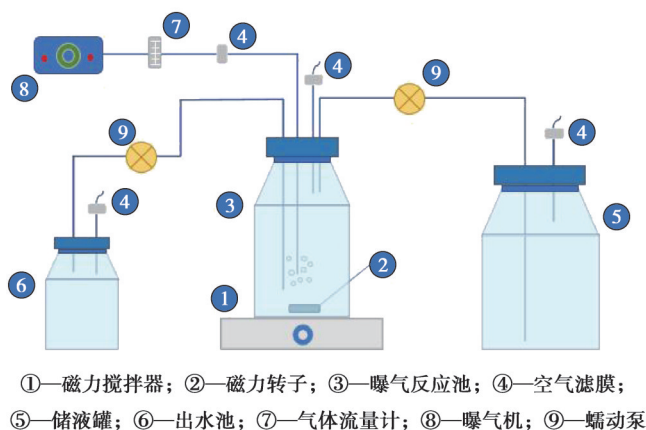


图 1 SBR 反应器装置图

Fig.1 The SBR reactor installation diagram

2 结果与讨论

2.1 材料特性

2.1.1 生物炭的表征

在前期的研究中探究了柚子皮生物炭的特性^[14]。柚子皮生物炭的比表面积为 $0.259 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 9×10^{-5} ,平均孔径为 1.467 nm ,具有良好的孔隙结构,这些特征有利于污染物的去除。图2是柚子皮生物炭的傅里叶红外光谱图。从图2中可以看出其傅里叶红外变换的峰值主要有:特征区的 $1558, 1395, 1254 \text{ cm}^{-1}$ 以及指纹区的 $1009, 870, 698 \text{ cm}^{-1}$ 。 1558 cm^{-1} 和 1395 cm^{-1} 代表的是 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{CH}/-\text{CH}_3$ 的弯曲震动^[15], 1254 cm^{-1} 代表 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的震动吸收^[16]。 1009 cm^{-1} 代表 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩震动^[17], $870 \sim 698 \text{ cm}^{-1}$ 属于芳香烃 $\text{C}-\text{H}$ 键震动^[18]。由此可知在柚子皮生物炭上的表面官能团主要有: $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{CH}/-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 。在之前的研究中发现生物炭表面官能团对锰和氨氮的去除起着重要的作用。An等^[14]使用 NaOH 碱改柚子皮生物炭对锰进行吸附发现 $-\text{COOH}$ 、 CO_3^{2-} 以及各类丰富的含氧官能团极大的促进了锰的吸附。此外,陈梅等^[19]研究了生物炭对氨氮的吸附机制,结果表明玉米秸秆炭对氨氮的吸附能力与其表面官能团($-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}=\text{C}$)之间具有显著相关性;而稻壳生物炭对氨氮的吸附能力相关性最显著的则为生物炭的比表面积,其次是表面官能团($-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{C}$),最后是灰分含量。

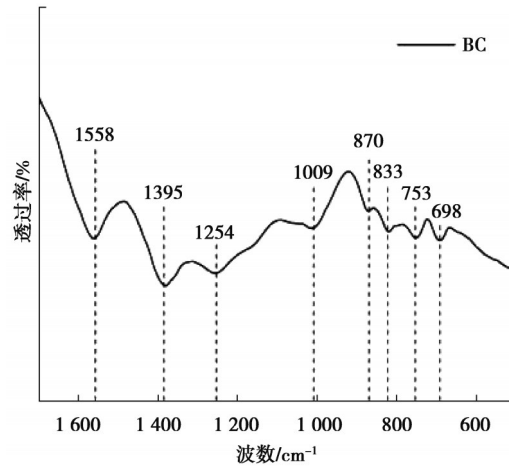


图2 柚子皮炭红外光谱^[14]

Fig. 2 The FTIR of pomelo peel^[14]

2.1.2 菌株锰氧化性能

前期的研究中发现菌株AL-6有着良好的锰处理效果,当锰质量浓度为 300 mg/L 时,菌株对锰的最大去除率可达到 98.69% (144 h)^[20]。在一定锰质量浓度范围内,锰对菌株AL-6的生长有着促进作用,当锰质量浓度超过 500 mg/L 时,菌株AL-6受到锰毒害作用的影响,生长受到抑制^[20]。图3为菌株AL-6在含锰培养基中培养后的X射线衍射图(XRD)、红外光谱以及扫描电镜图。通过扫描电镜发现在含锰培养基上培养的菌株AL-6表面附着有大量的片状物质,根据XRD发现在 2θ 处为 $21.81^\circ, 35.12^\circ, 38.37^\circ$ 和 55.30° 的特征峰与 MnO_2 的晶型一致,另外在 $23.13^\circ, 32.95^\circ$ 和 55.12° 处的峰则与 Mn_2O_3 晶型相符合,推测在反应过程中锰主要以 MnO_2 、 Mn_2O_3 等氧化形式被去除^[20]。Bai等^[21]的研究中也发现,微生物锰氧化物成分被鉴定为 MnO_2 、 Mn_2O_3 。傅里叶红外光谱对比了菌株AL-6处理锰前后的官能团变化,发现 $-\text{OH}$ 的不对称拉伸振动峰从 3300 cm^{-1} 移动到 3304 cm^{-1} ^[22]。烷烃 $-\text{CH}_2$ 的不对称拉伸峰从 2924 cm^{-1} 移至 2927 cm^{-1} ^[22]。 1637 cm^{-1} 处的峰值移动到 1640 cm^{-1} 处,这归因于 $\text{N}-\text{H}$ 对称拉伸振动^[23]。红外光谱结果表明,锰离子主要与细菌表面的羟基,氨基和烷烃结合。此外,红外光谱显示在 580 cm^{-1} 处出现了一个新的特征峰,主要是 $\text{Mn}-\text{O}$ 键在八面体环境中的振动^[24]。在前期的研究中发现生物锰氧化物具有普遍的八面体结构。并且这种 $\text{Mn}-\text{O}$ 键主要来源于 MnO_2 或 Mn_2O_3 等物质^[25],这与XRD结果相对应。

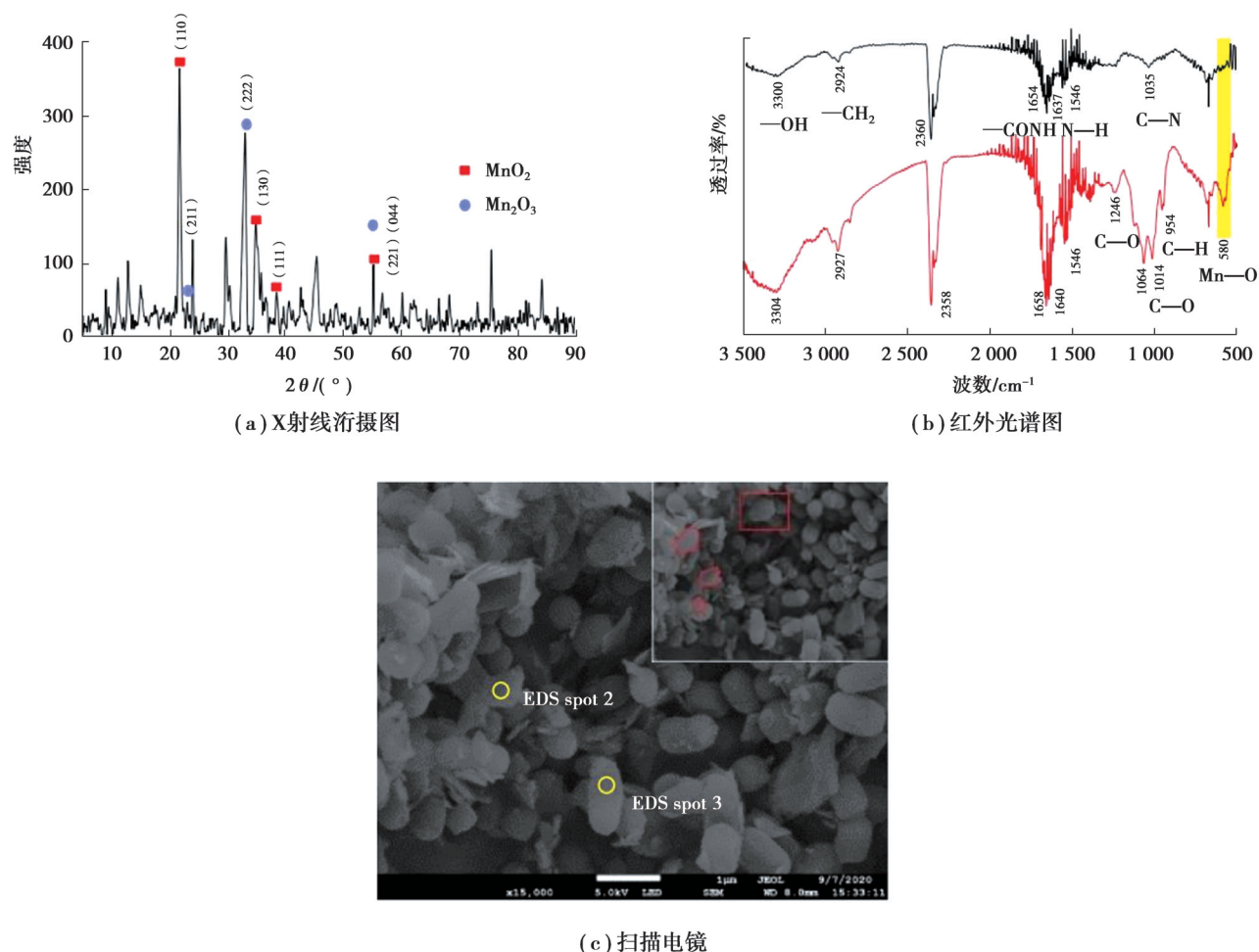


图3 菌株AL-6的X射线衍射图、红外光谱图以及扫描电镜^[20]

Fig. 3 The XRD, FTIR and SEM of strain AL-6^[20]

2.1.3 炭菌耦合体系特性

为了探究MBC中菌株AL-6的固定情况,在前期的研究中通过磷脂法、好氧速率法(OUR)分析了菌株的生物量和生物活性,并使用扫描电镜观察菌株在生物炭上的分布状况^[26]。研究发现,即使在120 h衰亡期时活菌生物量(以磷为单位)也很高,可达到17.2 nmol/g,此时的单位生物量活菌耗氧速率为0.027 mg/(h·nmp),表明菌株的生物代谢活性高^[26]。这证明柚子皮生物炭可以作为保持菌株高生物量与生物活性的优良载体。此外,通过扫描电镜(图4)观察到大量的菌株附着在生物炭上。柚子皮生物炭表面上的褶皱和沟壑为菌株提供了良好的附着位点,有利于菌株AL-6的定植。进一步的,生物炭为菌株的生长提供良好的环境,可以抵御一定程度上环境变化带来的影响,有效减少了菌株的流失。

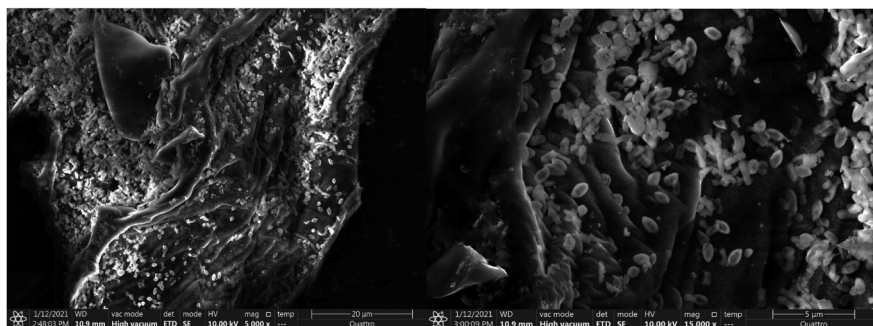


图4 炭菌耦合体系扫描电镜图^[26]

Fig.4 The SEM of co-system^[26]

2.2 复合废水去除特性

2.2.1 菌株 AL-6 对复合废水去除特性

菌株 AL-6 对含锰复合废水的去除情况由图 5 所示。在 48 h 内菌株 AL-6 对锰的去除呈现快速下降的趋势,废水中的锰质量浓度由 800 mg/L 下降至 104 mg/L。在 72 h 时,菌株 AL-6 对锰的去除效果达到最大,最大去除率为 96.8%(图 5(a))。对氨氮的去除也是在反应的前 48 h 内达到最大,由初始的 320 mg/L 下降至 108 mg/L,最大去除率为 66.24%(图 5(b))。在硝化反应过程中硝酸盐和亚硝酸盐几乎没有积累,对环境友好。此外,虽然钙镁离子常常作为菌株生长的微量元素,但微生物对钙镁的吸收吸附有限。菌株 AL-6 对钙镁离子的去除如图 5(c) 所示,镁离子只在初始的 24 h 有所下降(24 h 去除率为 20.87%),在后期的处理过程中去除效果达到稳定,而钙离子则在 96 h 达到最大去除率 35.9%。在 3 种金属离子都存在的情况下,当生物量保持不变时,受结合位点可用的表面空间有限可能会导致金属离子相互竞争在生物吸附剂上的官能团^[27]。据研究表明重金属相比于轻金属更容易被生物吸附^[28]。锰离子与钙镁离子在竞争吸附位点时更具优势。此外,钙离子、锰离子可以与菌株表面的负电荷集团结合,使得菌株成为钙离子理想的成核位点,这一过程也使得菌株在富锰环境中得到保护从而更高效的进行水处理^[29]。

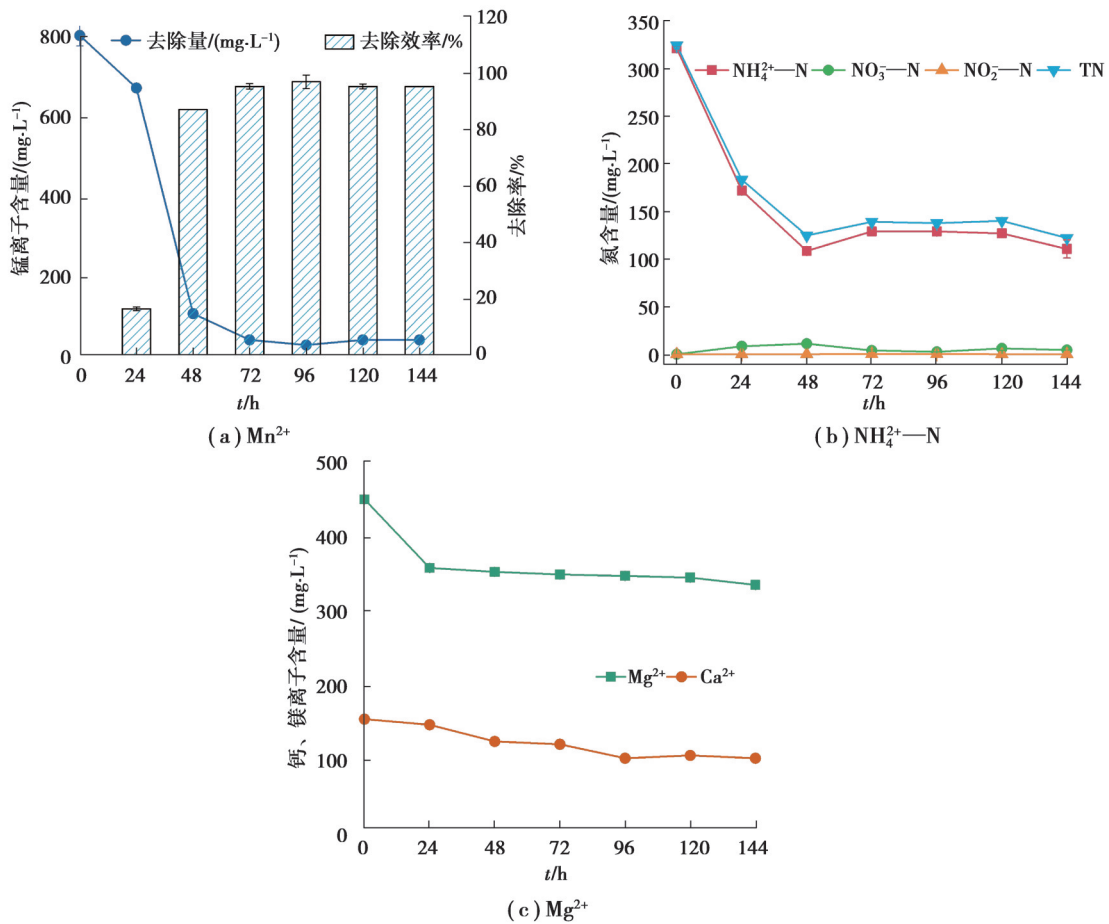


图 5 菌株 AL-6 MBC 对复合污染物去除特性

Fig. 5 Removal characteristics of strain AL-6 for complex pollutants

2.2.2 柚子皮生物炭对复合废水去除特性

与菌株 AL-6 相比,柚子皮生物炭对各污染物的吸附作用要小的多。由图 6(a) 可知,BC 在 15 h 对锰离子达到最大吸附量为 91 mg/g,并且在随后的过程中出现了锰脱附现象,溶液锰质量浓度又升高到 769.77 mg/L,说明其锰吸附性能并不稳定。此外,柚子皮生物炭对氨氮几乎没有去除,仅在 9 h 时有微小的吸附,吸附量为 8.54 mg/g,依靠单纯的吸附作用无法将氨氮去除到满意水平。图 6(c) 显示了 BC 对钙镁离

子的吸附作用,前9 h快速吸附,随后达到吸附饱和趋于稳定,对钙镁离子的最大去除量分别为19.23 mg/g和56 mg/g。柚子皮生物炭对 Mn^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的最大吸附容量分别为26.57, 2.98, 7.69, 14.76 mg/g (图6(d))。在本文的前期研究中^[26],柚子皮生物炭在单一锰污染水体中的最大锰吸附容量为37.93 mg/g要远高于在复合废水中的锰吸附量26.57 mg/g,这与复合废水成分复杂各离子之间竞争吸附位点有关^[30]。Lee等^[31]研究了不同改性生物炭对镉、铅和锌的去除特性,研究发现,生物炭对单一重金属的去除能力要远优于在混合废水中对该金属的去除,去除效率 $Pb > Cd > Zn$,表明在生物炭表面上重金属离子之间竞争性吸附的发生。

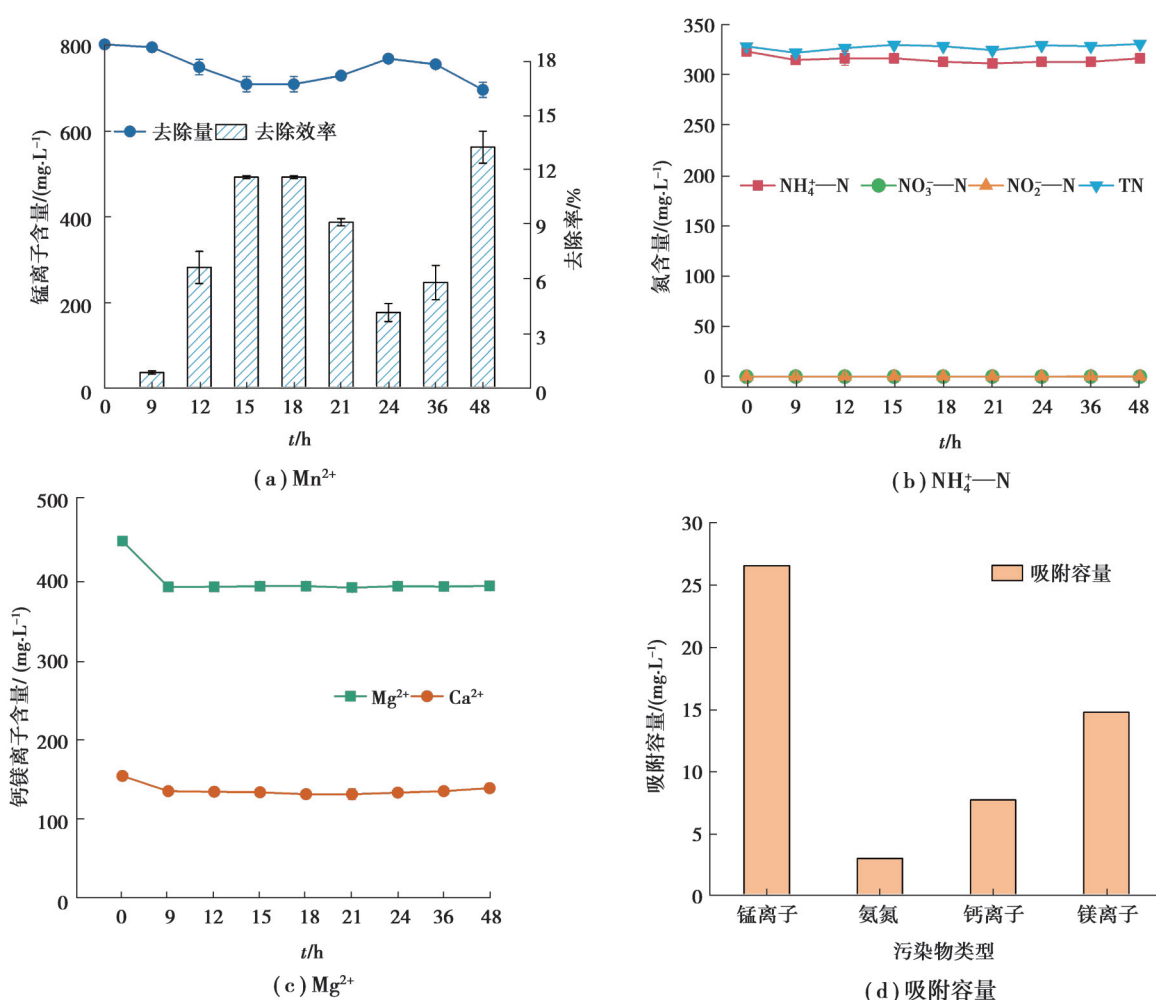


图6 BC对复合污染物去除特性

Fig. 6 Removal characteristics of BC for complex pollutants

2.2.3 炭菌耦合体系对复合废水去除特性

图7显示了MBC体系对 Mn^{2+} 、 NH_4^+-N 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 复合污染的去除特性。初始 Mn^{2+} 质量浓度为800 mg/L, NH_4^+-N 质量浓度为320 mg/L、 Ca^{2+} 质量浓度为150 mg/L、 Mg^{2+} 质量浓度为450 mg/L。由图7(a)中可以看出MBC在24 h对 Mn^{2+} 的去除量就可达到278.18 mg/L,在48 h之后最大锰去除率为98.46%。由图7(b)中可以看出初始氨氮质量浓度为320 mg/L时,MBC对 NH_4^+-N 的最大去除率为71.92%,在48 h NH_4^+-N 的含量略有上升并在随后保持稳定。在早期的研究中发现即使是使用氢氧化钠改性的柚子皮生物炭对 NH_4^+-N 的吸附去除效果并不好,最大去除率仅有21%^[14]。此外,在反应过程中硝酸盐和亚硝酸盐仅有少量的积累,表明炭菌耦合体系在处理 NH_4^+-N 污染时表现出环境友好的特性。从图7(c)中可以看出,MBC对钙镁有一定的去除效果最大去除率可分别达到41.46%和26.95%。复合废水因成分复杂,在污染物去除过程中相互干扰或

相互促进,有研究表明锰离子和氨氮之间存在着竞争吸附,为了竞争电子受体相互抑制,随着氨氮质量浓度上升锰的去除效率下降^[20]。镁离子则可以提高菌株 AMO 酶的活性,有助于氨氮的去除^[32]。图 7(d)反映了菌株组、生物炭组以及耦合体系组对各污染物的去除速率。生物炭对锰、氨氮、钙镁的平均去除速率分别为 1.10, 0.56, 0.41, 1.20 mg/(L·h)。菌株 AL-6 对锰、氨氮、钙镁的平均去除速率分别为 14.53, 4.42, 0.64, 2.08 mg/(L·h)。MBC 对锰、氨氮、钙镁的平均去除速率分别为 15.87, 4.98, 0.96, 2.08 mg/(L·h)。结果表明,耦合体系对于复合废水的处理能力要优于生物炭以及菌株 AL-6,对锰的去除速率是菌株 AL-6 组的 1.09 倍,生物炭组的 14.33 倍。此外,由图 7(d)可知在 MBC 去除锰、氨氮以及钙镁过程中菌株 AL-6 对污染物的去除作用占据主导地位,生物炭对菌株的固定化与保护作用,进一步提高了菌株对复合废水的处理能力。

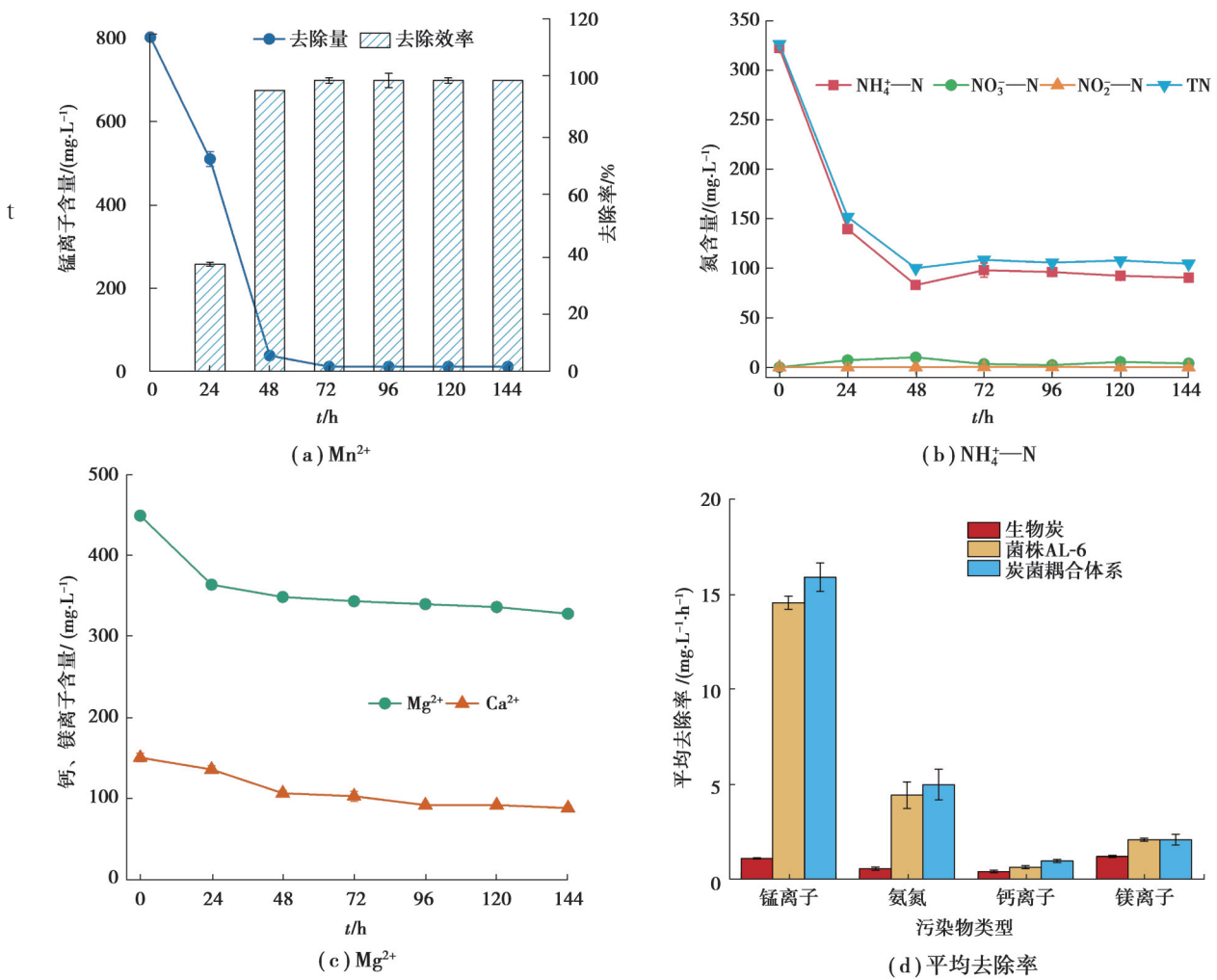


图 7 MBC 对复合污染物去除特性

Fig. 7 Removal characteristics of the coupling system for complex pollutants

2.3 SBR 应用特性

图 8 中反应了 MBC 体系在 SBR 反应器中对含 Mn^{2+} 、 NH_4^+-N 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 复合废水的处理特性。图 8(a) 显示出水锰质量浓度在反应初 12 h 内大幅度的下降, Mn^{2+} 质量浓度下降至 524.55 mg/L, 在 48 h 之后 SBR 反应器锰出水达到稳定, 最大锰去除率为 90.1%。MBC 体系对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的去除在反应的 48 h 后达到最大并逐渐稳定, 最大去除量分别为 65.79 mg/L 和 45.50 mg/L。相比之下, 炭菌耦合体系对钙镁的去除效果并不理想, 虽然钙镁是菌株生长的必要微量元素, 但是菌株对钙镁的吸收和利用还是十分有限。图 8(b) 可以看出 MBC 体系在 SBR 中对氨氮有良好的去除效果。在反应器运行的初期氨氮的去除效果显著, 在第 36 h 时氨氮去除

量达到 245.31 mg/L,最大去除率为 85.44%。此外,在整个硝化反应过程中, NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 仅有少量的积累,最大积累量分别为 22.25 mg/L 和 3.91 mg/L,显示 MBC 体系在处理氨氮废水表现出了环境友好的特性。综上,炭菌耦合体系对复合污染废水的处理,除了钙镁离子的处理效果不佳,对锰和氨氮的处理具有很大的应用潜力。

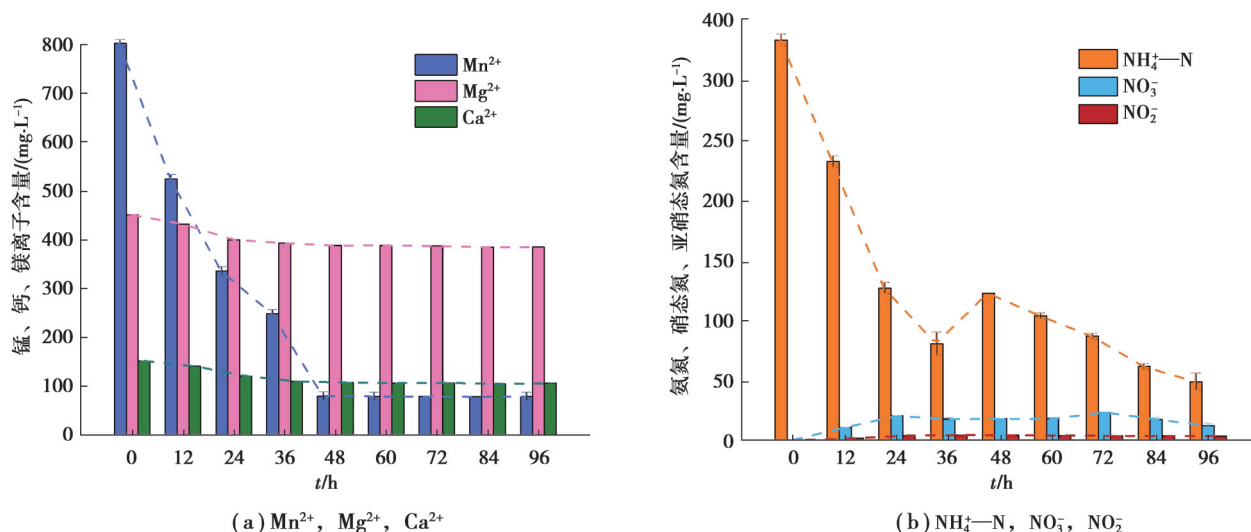


图8 炭菌耦合体系在SBR实验中的复合废水处理性能

Fig. 8 Composite wastewater treatment performance in SBR experiment by the coupling system

3 结 论

考察了菌株 AL-6、柚子皮生物炭以及炭菌耦合体系对锰、氨氮、钙镁离子复合污染水体的修复能力,并设计了 SBR 反应器来探究炭菌耦合体系的潜在应用价值,得到以下结论:

1) 柚子皮生物炭有着良好的孔隙结构和丰富的含氧官能团,是微生物固定化的良好载体。

2) MBC 对锰、氨氮的去除主要机理是由于微生物的作用,通过生物氧化的方式将 Mn^{2+} 氧化成 Mn_2O_3 等锰氧化物吸附在菌体表面。在复杂废水中,各离子之间相互竞争,重金属锰的生物吸附效果要强于轻金属钙、镁。

3) 在 SBR 反应器中的应用,炭菌耦合体系表现出了良好的锰和氨氮的去除能力,48 h 内 Mn^{2+} 的最大去除率为 90.1%,氨氮的最大去除率为 85.44%,并且可以保证稳定的出水质量,为后期的实践应用提供了理论依据。

参考文献

- [1] He D J, Shu J C, Wang R, et al. A critical review on approaches for electrolytic manganese residue treatment and disposal technology: Reduction, pretreatment, and reuse[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126235.
- [2] Shu J C, Wu H P, Chen M J, et al. Fractional removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using carbonate and struvite precipitation[J]. Water Research, 2019, 153: 229-238.
- [3] Khan K, Factor-Litvak P, Wasserman G A, et al. Manganese exposure from drinking water and children's classroom behavior in Bangladesh[J]. Environmental Health Perspectives, 2011, 119(10): 1501-1506.
- [4] An Q, Zhou Y, Zhao B, et al. Efficient ammonium removal through heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by Acinetobacter baumannii strain AL-6 in the presence of Cr(VI)[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2020, 130(6): 622-629.
- [5] Li L C, Zou D S, Xiao Z H, et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management

- and sustainable resource use[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210: 1324-1342.
- [6] Yan J, Jetten M, Rang J L, et al. Comparison of the effects of different salts on aerobic ammonia oxidizers for treating ammonium-rich organic wastewater by free and sodium alginate immobilized biomass system[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(5): 669-673.
- [7] Zhang H D, Marchant-Forde J N, Zhang X Y, et al. Effect of cornstalk biochar immobilized bacteria on ammonia reduction in laying hen manure composting[J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2020, 25(7): 1560.
- [8] Bhatnagar A, Sillanpää M, Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 244-271.
- [9] Lee J Y, Lee S H, Park H D. Enrichment of specific electro-active microorganisms and enhancement of methane production by adding granular activated carbon in anaerobic reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 205: 205-212.
- [10] 陈红亮. 新鲜电解锰渣和长期堆存渣的矿物成分和毒性特征的差异分析[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 34(2): 32-36.
- Chen H L. Differences analysis of minerals compositions and toxicity characteristics between the fresh electrolytic manganese residue and the stockpiling residue[J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2016, 34(2): 32-36. (in Chinese)
- [11] 冉争艳. 鸟粪石沉淀法处理电解锰渣渗滤液中高浓度氨氮[D]. 贵州: 贵州大学, 2015.
- Ran Z Y. Removal of ammonia nitrogen from manganese residue landfill leachate by struvite precipitation[D]. Guizhou: Guizhou University, 2015. (in Chinese)
- [12] 袁玉南. 电解锰渣渗滤液中低浓度氨氮的去除研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- Yuan Y N. Study on the treatment method of ammonia-nitrogen from electrolytic manganese residue leachate[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018. (in Chinese)
- [13] 肖佳, 谢玉利. 重庆市秀山县电解锰渣场地下水处理工艺研究[J]. *中国锰业*, 2020, 38(5): 70-74.
- Xiao J, Xie Y L. A study on leachate treatment technology of electrolytic manganese slag field in Xiushan County of Chongqing[J]. *China's Manganese Industry*, 2020, 38(5): 70-74. (in Chinese)
- [14] An Q, Miao Y, Zhao B, et al. An alkali modified biochar for enhancing Mn²⁺ adsorption: performance and chemical mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 248: 122895.
- [15] Shen B X, Li G L, Wang F M, et al. Elemental mercury removal by the modified bio-char from medicinal residues[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 272: 28-37.
- [16] Luo M K, Lin H, Li B, et al. A novel modification of lignin on corncob-based biochar to enhance removal of cadmium from water[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259: 312-318.
- [17] Liu Z G, Xue Y W, Gao F, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions using alkali-modified biochars[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2016, 28(1/2/3/4): 26-32.
- [18] Uchimiya M, Orlov A, Ramakrishnan G, et al. In situ and ex situ spectroscopic monitoring of biochar's surface functional groups[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 102: 53-59.
- [19] 陈梅, 王芳, 张德俐, 等. 生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5421-5429.
- Chen M, Wang F, Zhang D L, et al. Effect of biochar structure on adsorption characteristics of ammonia nitrogen[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5421-5429. (in Chinese)
- [20] An Q, Jin L, Deng S M, et al. Removal of Mn(II) by a nitrifying bacterium *Acinetobacter* sp. AL-6: efficiency and mechanisms[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(24): 31218-31229.
- [21] Bai Y H, Su J F, Wen Q, et al. Removal of tetracycline by denitrifying Mn(II)-oxidizing bacterium *Pseudomonas* sp. H117 and biomaterials (BMO and MBMO): efficiency and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123565.
- [22] Li D, Li R Y, Ding Z X, et al. Discovery of a novel native bacterium of *Providencia* sp. with high biosorption and oxidation ability of manganese for bioleaching of heavy metal contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125039.
- [23] Dessie Y, Tadesse S, Eswaramoorthy R. Physicochemical parameter influences and their optimization on the biosynthesis of

- MnO₂ nanoparticles using *Vernonia amygdalina* leaf extract[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(8): 6472-6492.
- [24] Bakr E A, El-Attar H G, Salem M A. Efficient catalytic degradation of single and binary azo dyes by a novel triple nanocomposite of Mn₃O₄/Ag/SiO₂[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(8): e5688.
- [25] Mahani R M, Darwish A G, Ghoneim A M. Dielectric relaxation processes in Mn₂O₃/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(3): 2130-2136.
- [26] An Q, Zhang C Y, Zhao B, et al. Insight into synergies between *Acinetobacter* sp. AL-6 and pomelo peel biochar in a hybrid process for highly efficient manganese removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148609.
- [27] Fosso-Kankeu E, Mulaba-Bafubiandi A F, Mamba B B, et al. Prediction of metal-adsorption behaviour in the remediation of water contamination using indigenous microorganisms[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2786-2793.
- [28] Choi J, Lee J Y, Yang J S. Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 157-162.
- [29] Wu Z Z, Su J F, Ali A, et al. Study on the simultaneous removal of fluoride, heavy metals and nitrate by calcium precipitating strain *Acinetobacter* sp. H12[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124255.
- [30] Rudi N N, Muhamad M S, Lee T C, et al. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents[J]. *Heliyon*, 2020, 6(9): e05049.
- [31] Lee H S, Shin H S. Competitive adsorption of heavy metals onto modified biochars: comparison of biochar properties and modification methods[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 299: 113651.
- [32] Yu Y, An Q, Zhou Y, et al. Highly synergistic effects on ammonium removal by the co-system of *Pseudomonas stutzeri* XL-2 and modified walnut shell biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 280: 239-246.

(编辑 郑洁)