

文章编号:1673-1689(2010)01-0098-06

pH 冲击对同步厌氧生物脱氮除硫反应器性能的影响

蔡靖, 郑平*

(浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310029)

摘 要: 研究了 pH 冲击对同步厌氧生物脱氮除硫反应器性能的影响。同步厌氧生物脱氮除硫体系的酸碱缓冲容量不大, 反应液 pH 值对进水 pH 冲击的响应较为灵敏。实际响应曲线不同于单纯水力停留时间分布所致的理论响应曲线, 反应液 pH 值变化是水力传递等物理作用、基质解离等化学作用以及细菌代谢等生物作用的综合效应。pH 值冲击对硫化物氧化过程有一定的影响, 但可恢复。反应液 pH 值较高时, 出水硫酸盐质量浓度较低, 高 pH 值可抑制硫化物向硫酸盐的完全氧化。硝酸盐还原对 pH 冲击较为敏感, 但出水硝酸盐质量浓度对 pH 冲击的响应曲线具有滞后性, 可能与硝酸盐运输至细胞体内的运输方式有关。

关键词: 厌氧脱氮除硫; pH 冲击; 工艺性能

中图分类号: X 703. 1

文献标识码: A

Effect of pH Shock on Performance of Reactor for Simultaneous Anaerobic Sulfide and Nitrate Removal

CAI Jing, ZHENG Ping*

(College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The effect of pH shock on the performance of reactor for simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal was investigated in this study. The response of pH in reaction system to the pH shock was very sensitive, even though there were phosphate and carbonate to buffer pH variations. The practical pH responsive curve was different from the theoretical one caused by hydraulic retention time distribution, which means that is the comprehensive results from physical, chemical and biological interaction. The sulfide - oxidation was influenced in some way by pH shock, but recoverable. The higher pH in reaction system, the lower sulfate concentration in the effluent, which suggested that high pH inhibits the sulfur oxidation. The nitrate reduction was sensitive to pH shock, but the responsive curve of effluent nitrate concentration slightly lagged behind, which was possibly related with the mechanism of nitrate uptake.

Key words: anaerobic sulfide and nitrate removal, pH shock, operation performance

收稿日期: 2008-12-22

基金项目: 国家 863 计划项目 (2006AA06Z332); 国家自然科学基金项目 (30770039); 国家科技支撑计划项目 (2008BAD4B10)。

作者简介: 蔡靖 (1984 -), 女, 浙江温州人, 环境工程博士研究生。

*通讯作者: 郑平 (1962 -), 男, 浙江金华人, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事废物生物处理与资源化方面的研究。Email: pzhang@zju.edu.cn。

农业与食品加工等诸多行业,所排放的废水不仅含有高浓度的有机污染物,而且含有高质量浓度的硫酸盐和氨氮^[1-2]。以发酵行业的味精废水为例,其生产过程中产生的离交尾液 COD 质量浓度高达 30 000~70 000 mg/L,NH₄⁺-N 质量浓度高达 5 000~7 000 mg/L,SO₄²⁻ 质量浓度高达 8 000~9 000 mg/L。全国每年排放这类废水 1 500 万 t 以上^[3]。受高质量浓度硫酸盐和氨氮的影响,味精废水至今没有经济有效的治理技术,对环境的污染极为严重^[4]。

经过厌氧处理后,硫酸盐被还原为硫化物。它不仅会损害环境,如腐蚀金属材料、建筑物和艺术 品,也会损害人体呼吸系统、循环系统、消化系统及神经系统^[5]。氨氮是水体富营养化的重要致因,通常采用硝化反硝化工艺脱除。在硝化过程中氨氮转化成硝氮和亚硝氮。研究证明,一些微生物能够以硝酸盐为电子受体将硫化物氧化成单质硫^[6]。若将硫化物作为电子供体来还原硝化段产生的硝酸盐(简称为同步脱氮除硫),则可实现以废制废,达到对氮硫两种污染物的同时去除^[7]。

作者利用微生物的脱氮除硫反应研发了同步厌氧生物脱氮除硫工艺。在工程应用中,经常会遇到水量、水质波动所致的负荷冲击,影响反应器功效的稳定性。研究反应器的抗负荷冲击能力对于反应器的稳定运行具有重要的理论指导意义。对于同步脱氮除硫反应器稳定性的研究,迄今少见文献报道。作者考察了 p H 冲击对同步厌氧脱氮除硫反应器稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 接种污泥

接种污泥取自杭州某养殖场厌氧污泥床反应器,部分污泥性状为:TS 145.03 g/L,VS 68.68 g/L,VS/TS 0.474。

1.2 试验废水

试验废水采用模拟废水,其组成为 MgCl₂ 1 g/L,KH₂PO₄ 1 g/L,(NH₄)₂SO₄ 0.24 g/L,NaHCO₃ 1 g/L,微量元素液 1 ml/L。其中 Na₂S·9H₂O 模拟硫化氢经碱液吸收后的硫化物溶液,KNO₃ 模拟厌氧消化液中的硝态氮,微量元素溶液组成见表 1。

1.3 试验装置

供试上流式厌氧污泥床(UASB)反应器由有机玻璃制成,总容积为 1.7 L,有效容积为 1.6 L。反应器置于 28~30 恒温室中运行,工艺流程见图

1。进水由蠕动泵泵入反应器底部,流经污泥床后,由上部溢出。为了加强进水与污泥的混合,并消除可能的基质抑制效应,采用回流泵回流,回流比约为 2.5。

表 1 微量元素溶液组成

Tab. 1 Components of trace element solution

成分	质量浓度/(g/L)
EDTA	50
FeCl ₂ ·4H ₂ O	3.58
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
NaOH	11
MnCl ₂ ·2H ₂ O	2.5
(NH ₄ ⁺) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.5
CaCl ₂ ·2H ₂ O	7.34
ZnCl ₂	1.06
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.14

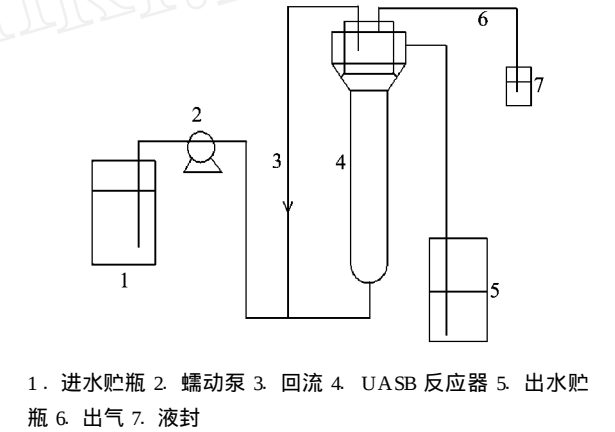


图 1 厌氧生物同步脱氮除硫工艺流程

Fig. 1 Flow chart of anaerobic sulfide and nitrate removal process

1.4 试验方法

在进行 p H 冲击试验前,该厌氧生物脱氮除硫反应器已稳定运行 4 个多月。其运行状态为:进水 p H 约为 7.0,水力停留时间(HRT)为 4 h 时,进水硫化物质量浓度和硝酸盐质量浓度分别为 520 mg/L 和 95.5 mg/L(平均值,分别以硫元素、氮元素计算),反应器容积硫化物去除速率和反应器容积硝酸盐去除速率分别为 6.23 kg/(m³·d)和 1.04 kg/(m³·d),出水硫化物和硝酸盐质量浓度分别为 0.51 mg/L 和 8.92 mg/L(平均值),几乎没有亚硝酸盐产生。

由于同步厌氧生物脱氮除硫工艺是一个产碱过程,过高的 p H 值将不利于该工艺的稳定运行。在本试验中,保持其他运行参数不变,对稳态运行

的反应器,采用突然提高进水 pH 值的方法,模拟机械故障或人为操作失误所致的 pH 冲击(冲击 pH 值分别为 8.0、9.0、10.0),冲击持续时间为 HRT 的 0.5 倍(即 2 h)。跟踪监测出水基质质量浓度、pH 值的变化。一旦冲击持续时间达到设定值,即恢复原来的操作参数,继续跟踪监测出水基质质量浓度和 pH 值的变化,直至其性能完全恢复。到恢复稳态的持续时间超过 HRT 的 100 倍后,再进行下一组冲击试验。冲击试验的操作方式见图 2。

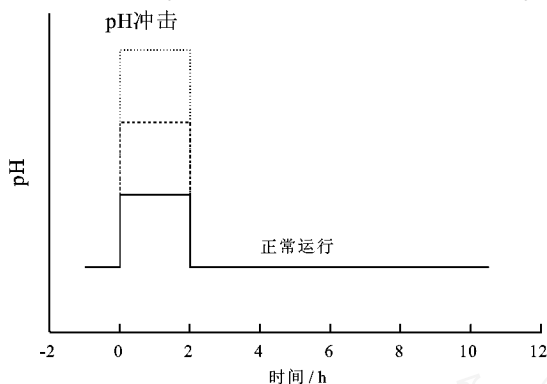


图2 冲击试验的操作方式

Fig. 2 Operation of shock tests

1.5 测定方法

硝氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$): 紫外分光光度法^[8]; 亚硝氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$): N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[8]; 硫化物($\text{S}^{2-} - \text{S}$): 亚甲基蓝分光光度法^[8]; 硫酸盐($\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$): 铬酸钡分光光度法^[8]; pH 值: PHS-9V 型酸度计。

2 结果与讨论

2.1 pH冲击对出水 pH 值的影响

由于回流有助于整个反应器内的基质质量浓度基本均匀一致,因此可将同步脱氮除硫反应器简化为连续流全混合反应器。若是不考虑生物反应及缓冲作用,仅仅考虑由于进水氢离子浓度改变所引起的反应液 pH 值变化,结果见图 3。当 pH 冲击开始后,反应液 pH 值应迅速直线上升,并在冲击结束时达到最大值。当 pH 冲击结束后,反应液 pH 值慢慢下降,最后恢复到初始状态。

反应器的实际 pH 值响应曲线见图 4。实际 pH 冲击对反应液 pH 的影响不如理论计算显著。遭受 pH 冲击时,反应液 pH 值在 0.5 h 内跃升到 8.0 左右,尔后几乎呈直线上升。pH 冲击结束 1 h 后,反应液 pH 值达到最大值, pH 冲击强度越大,上升幅度越大。反应液 pH 值越过最大值后开始缓慢回落,最后恢复到稳定状态。

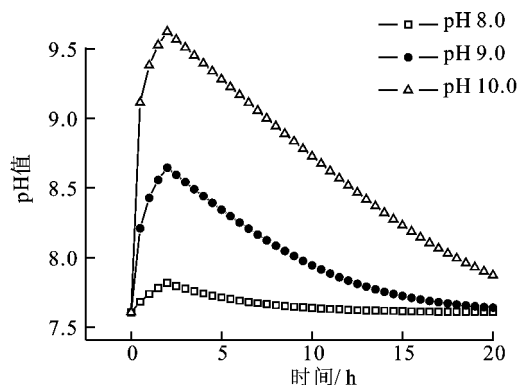


图3 pH冲击的理论响应曲线

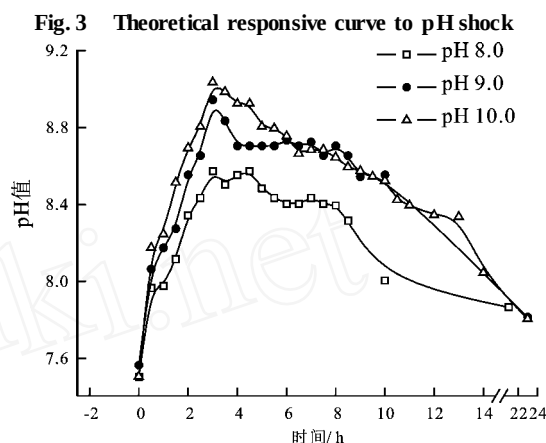


图4 pH冲击的实际响应曲线

Fig. 4 Practical responsive curve to pH shock

尽管反应液中存在酸碱缓冲体系,但其容量不大,因此反应液 pH 值对 pH 冲击的响应仍十分灵敏。根据理论计算, pH 升至 8.0 的冲击强度可使反应液 pH 值由 7.60 升到 7.67,升幅为 0.07。pH 冲击结束后(即第 2 小时),反应液 pH 值达到最大值;至 pH 冲击结束 8 h 后(即第 10 小时),基本恢复到平衡状态。在实际测定中, pH 升至 8.0 的冲击强度就可使反应液 pH 值由 7.50 升到 8.57,升幅为 1.07。pH 冲击结束后,反应液 pH 值继续上升,1 h 后才达到最大值;至 pH 冲击结束 20 h 后(即第 22 小时),才基本恢复到平衡状态;响应曲线类似零级反应动力学曲线。上述现象表明,反应液 pH 值变化不仅仅是进水 pH 值升高的直接结果,更可能是 pH 值冲击引起同步脱氮除硫性能恶化的间接结果。一般认为,微生物的生长和代谢与 pH 值密切相关^[9]。pH 值变化会引起多种效应:影响微生物体表面的电荷变化,进而影响微生物对营养物的吸收;影响微生物体内的酶活性,进而影响微生物细胞内的生物化学反应;影响硫化物的存在形式,进而影响基质的有效性和毒性。

2.2 pH冲击对硫化物氧化的影响

由图 5 可知,遭遇 pH 冲击时,出水硫化物质量浓度几乎呈线性上升;冲击结束 1 h 后,出水硫化物质量浓度达到最大值,pH 冲击强度越大,上升幅度越大;尔后出水硫化物质量浓度快速下降,至冲击结束 4 h 后(即第 6 小时)恢复到稳定状态。在所试条件下,pH 冲击对硫化物的氧化有一定的影响,但影响不大。

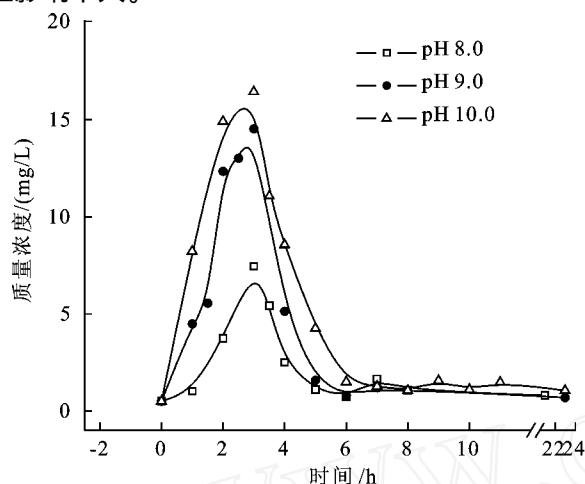


图 5 pH冲击对硫化物氧化的影响

Fig.5 Effect of pH shock on sulfide oxidation

据文献报道,生物脱硫反应器一般在中性略偏碱性条件(pH 7~8)下运行。笔者发现,当反应液 pH 值过高时(9.11 ± 0.38),会导致反应器运行失稳^[10]。在所试条件下,遭受 pH 升至 9.0 的冲击时,反应液 pH 值升至 8.94,已超过高适宜 pH 范围,出水硫化物质量浓度也相应升至 14.93 mg/L。但经过 3 h 后,反应液 pH 缓慢降至 8.70,出水硫化物质量浓度回落到 0.8 mg/L。这表明高 pH 冲击对硫化物氧化的影响具有可恢复性。

Krishnakumar 等人^[6]认为,高 pH 值会导致硫化物氧化不彻底,造成终产物以单质硫为主。Mahmood 等人^[11]也发现,pH 值升高时,硫酸盐产量急剧减少。另有文献[12~14]报道,在硫化物氧化过程中,高 pH 值会引起中间产物(如硫代硫酸盐、聚多硫酸盐等)积累。然而,上述报道的现象都发现于反应液长期处于高 pH 值的状态下。在本试验中,高 pH 值持续时间较短,但也发现了类似现象,见图 6。pH 值冲击开始时,出水硫酸盐质量浓度直线下降;冲击结束 1 h 后,出水硫酸盐质量浓度达到最小值;越过最小值,出水硫酸盐质量浓度慢慢回升,最后恢复到稳定状态。出水硫酸盐质量浓度对 pH 冲击的响应曲线,与反应液 pH 值对 pH 冲击的响应曲线具有良好的负相关性。反应液 pH 值较高

时,出水硫酸盐质量浓度较低;随着反应液 pH 值慢慢回落,出水硫酸盐质量浓度慢慢回升。

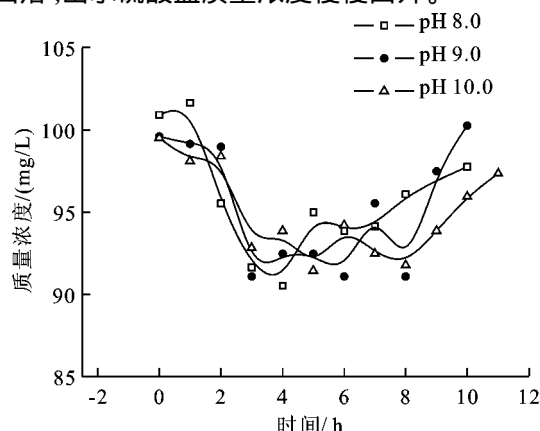
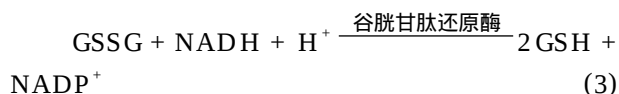
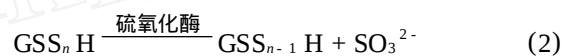


图 6 pH冲击对硫酸盐产量的影响

Fig.6 Effect of pH shock on sulfate production

通常认为硫化物先氧化为单质硫,再进一步被氧化为硫酸盐^[15]。根据 Suzuki 提出的硫氧化模型,硫氧化反应式为:



其中 S_n 为聚合态硫;GSH 为还原型谷胱甘肽;GSS_nH 为谷胱甘肽多硫化物中间体;GSSG 为氧化型谷胱甘肽。

在单质硫氧化为亚硫酸盐的过程中,通过谷胱甘肽多硫化物作为中间体,硫原子逐个从聚合态 S_n 上解离下来,被氧化成亚硫酸盐。当硫原子全部被氧化后,生成的氧化型谷胱甘肽可在谷胱甘肽还原酶作用下,再生成还原型谷胱甘肽^[16-18]。若 pH 值过高, $[H^+]$ 质量浓度较低,式(3)不易向右进行,从而影响单质硫向亚硫酸盐的氧化过程,最后导致硫酸盐产生量的减少。

2.3 pH冲击对硝酸盐还原的影响

由图 7 可知,遭受 pH 冲击时,出水硝酸盐质量浓度几乎呈线性上升,但不同于出水 pH 值和硫化物质量浓度的响应曲线;出水硝酸盐质量浓度没有在冲击结束 1 h 后达到最大值,而是继续上升,在冲击结束 6 h 后(第 8 小时)才达到最大值,pH 冲击强度越大,上升幅度越大;越过最大值后,出水硝酸盐质量浓度缓慢下降,至 pH 冲击结束 20 h 后(即第 22 小时)恢复到稳定状态。

据文献[19]报道,硫化物质量浓度过高时,会抑制反硝化过程。一般认为,硫化物的抑制作用主要取决于水中硫化氢的质量浓度^[20]。 H_2S 可以通过形成

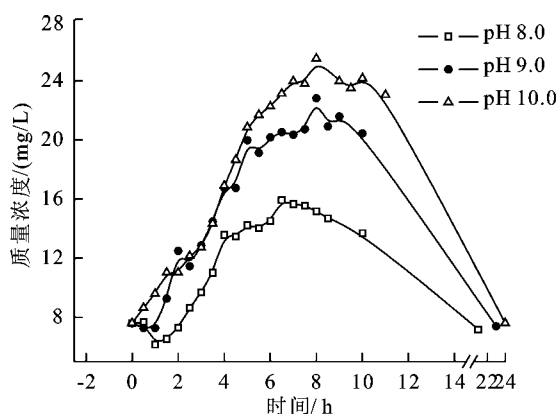


图7 pH冲击对硝酸盐还原的影响

Fig. 7 Effect of pH shock on nitrate reduction

硫链使辅酶A和辅酶M失活^[21]。然而,硫化氢所占比例是受pH值左右。在所试条件下,反应器内残留的硫化氢并没有超过临界抑制浓度(1 mmol/L),因此不会对反硝化过程产生显著抑制。

从文献[23]看,自养反硝化的最佳pH值为6.5~7.5;但当pH值偏离适宜范围(即高于8或低于6)时,反硝化速率大幅度下降^[23]。遭受pH冲击时,反应液pH值在0.5 h内突跃到8.0左右,尔后直线上升。在pH冲击结束6 h后(第8小时),反应液pH值虽已慢慢回落,但仍处在8.70左右。

直到反应液pH值低于8.70后,出水硝酸盐质量浓度才开始慢慢降低。在pH冲击过程中,所产生的亚硝酸盐很少($< 1 \text{ mg/L}$)。这表明硝酸盐还原过程对pH值波动的敏感性高于硫化物氧化过程,可能与硝酸盐进入细胞体内时需要通过 NO_3^-/H^+ 同向转运载体有关^[1],反应液中氢离子浓度过低,不利于硝酸盐运输到细胞体内。

3 结 语

1) 同步厌氧生物脱氮除硫体系的酸碱缓冲容量不大,反应液pH值对pH冲击的响应较为灵敏。反应器对pH冲击的实际响应曲线不同于单纯水力停留时间分布所致的理论响应曲线,反应液pH变化是水力传递等物理作用、基质解离等化学作用以及细菌代谢等生物作用的综合效应。

2) pH冲击对硫化物氧化过程有一定的影响,但可恢复。反应液pH值较高时,出水硫酸盐质量浓度较低,高pH值可抑制硫化物向硫酸盐的彻底氧化。

3) 硝酸盐还原对pH冲击较为敏感,但出水硝酸盐质量浓度对pH冲击的响应曲线具有滞后性。

参考文献(References):

- [1] 北京水环境技术与设备研究中心,北京市环境保护科学研究院,国家城市环境污染控制工程技术研究中心. 三废处理工程技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 王伟,阮文权,邹华,等. EGSB反应器处理高浓硫酸盐废水[J]. 食品与生物技术学报,2006,25(6):23-28.
WANG Wei, RUAN Wen-quan, ZOU Hua, et al. Treatment of sulfate-rich wastewater with EGSB reactor[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006,25(6):23-28. (in Chinese)
- [3] 王凯军,秦人伟. 发酵工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [4] 陶涛,詹德昊,卢秀青,等. 味精废水治理的现状与进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(1):68-73.
TAO Tao, ZHAN De-hao, LU Xiu-qing, et al. Present situation and advancement in monosodium glutamate wastewater treatment[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002,3(1):68-73. (in Chinese)
- [5] Mahmood Q, Zheng P, Cai J, et al. Sources of Sulfide in waste streams and current biotechnologies for its removal[J]. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2007,8(7):1126-1140.
- [6] Krishnakumar B, Manilal V B. Bacterial oxidation of sulfide under denitrifying conditions[J]. *Biotechnological Letter*, 1999, 21: 437-440.
- [7] Kleerebezem R, Mendez R. Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 45(10):349-356.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2005.
- [9] Karlina S, Andreas F H, Jack J M, et al. The effect of biogeochemical processes on pH[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 105:30-51.
- [10] 蔡靖,郑平,胡宝兰,等. pH和碱度对同步厌氧生物脱氮除硫性能的影响[J]. 化工学报,2008,59(5):1264-1270.
CAI Jing, ZHENG Ping, HU Bao-lan, et al. Influence of pH and alkalinity on process performance of simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(5):1264-1270. (in Chinese)

Chinese)

- [11] Mahmood Q, Zheng P, Hayat Y, et al. Effect of pH on anoxic sulfide oxidizing reactor performance[J]. **Bioresource Technology**, 2008, 99(8):3291 - 3296.
- [12] Buisman C J N, Ijspeert P, Lettinga G. Kinetic parameters of a mixed culture oxidizing sulfide and sulfur with oxygen [J]. **Biotechnology and Bioengineering**, 1991, 38:813.
- [13] Jassen A J H, Ma S C, Lens P, et al. Performance of a sulfide oxidizing expanded bed reactor supplied with dissolved oxygen[J]. **Biotechnology Bioengineering**, 1997, 53:32 - 40.
- [14] Krishnakumar B, Majumdar S, Manilal V B, et al. Treatment of sulfide containing wastewater with sulfur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor(RFLR) [J]. **Water Research**, 2005, 39:639 - 647.
- [15] Tang K, Baskaran V, Nemati M. Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries[J]. **Biochemical Engineering Journal**, 2009, 44(1):73 - 94.
- [16] Suzuki I. Oxidation of elemental sulfur by an enzyme system of *Thiobacillus thiooxidans* [J]. **Biochim Biophys Acta**, 1965, 104 (2): 359 - 371.
- [17] Suzuki I. Incorporation of atmospheric oxygen¹⁸ into thiosulfate by the sulfur-oxidizing enzyme of *Thiobacillus thiooxidans* [J]. **Biochim Biophys Acta**, 1965, 110 (1): 97 - 101.
- [18] Suzuki I, Siver M. The initial product and properties of the sulfur-oxidizing enzyme of *Thiobacilli* [J]. **Biochim Biophys Acta**, 1966, 122 (1): 22 - 33.
- [19] Aranda-Tamara C, Estrada-Alvarado M I, Texier A C, et al. Effects of different quinoid redox mediators on the removal of sulphide and nitrate via denitrification[J]. **Chemosphere**, 2007, 6(11): 1722 - 1727.
- [20] Cheny, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. **Bioresource Technology**, 2008, 99 (10): 4044-4064.
- [21] 涂保华, 张洁, 张雁秋. 对厌氧消化中硫化氢毒性的控制[J]. 污染防治技术, 2003, 6(4):57 - 59.
TU Bao-hua, ZHANG Jie, ZHANG Yan-qiu. Research on controlling toxicity of sulfureted hydrogen in anaerobic digestion[J]. **Pollution Control Technology**, 2003, 6(4):57 - 59. (in Chinese)
- [22] Sorensen J, Rasmussen L K, Koike I. Micromolar sulfide concentrations alleviate acetylene blockage of nitrous oxide reduction by denitrifying *Pseudomonas fluorescens* [J]. **Canadian Journal of Microbiology**, 1987, 33:1001 - 1005.
- [23] 王白杨. 废水生物处理脱氮原理与新工艺[J]. 江西师范大学学报:自然科学版, 2006, 30(4):399 - 403.
WANG Bai-yang. Denitrification theory and novel processes of biological wastewater treatment[J]. **Journal of Jiangxi Normal University:Natural Science**, 2006, 30(4):399 - 403. (in Chinese)

(责任编辑:李春丽)