

镍对厌氧消化过程的抑制作用研究*

王菊思 赵丽辉 贾智萍 王正兰 郭 玘

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085) (北京市太阳能研究所, 北京 100083)

摘要 采用混合式厌氧反应器, 以酒精废水为基质, 在相同条件的不同反应器中每日加入不同浓度的镍离子(以硝酸镍形式加入), 研究不同浓度的镍离子对厌氧体系的抑制作用, 以及体系中溶解态的镍离子含量与抑制程度的关系。结果表明, 日加入镍量低于 36.4mg/L 时, 对体系无影响; 在 40—60mg/L 时, 产生轻微的抑制; 超过 80mg/L 时, 对体系造成严重的抑制。当体系中溶解态镍离子浓度低于 2.5mg/L 时, 体系不受影响。厌氧体系正常运行允许的镍日加入量应不超过污泥干重的 0.08%。

关键词 镍, 厌氧消化, 抑制作用。

厌氧技术在废水和废物处理中, 发挥着重要的作用, 但它的处理效果受很多因素的直接影响。某些重金属离子的存在, 会对厌氧发酵产生抑制作用, 其抑制作用的程度随金属种类及浓度的不同而有差异^[1-4], 有些金属离子在很低的浓度下就表现出很强的毒性。目前已有过一些关于镍对厌氧体系影响的报道^[5,6]。本文就镍对高浓度有机废水的厌氧处理过程的抑制作用进行探讨, 考察镍的加入对产气率、COD 去除率以及有机酸含量和组成的影响, 找出镍累积量与厌氧体系受抑制的关系, 给出厌氧污泥对金属离子的承受能力, 为厌氧法处理高浓度有机废水时重金属离子控制提供参考依据。

1 实验

厌氧消化实验采用混合式反应器, 以半连续实验方式进行, 实验方法及条件见文献^[7]。抑制性研究实验在 4 个反应器中进行, 其中 1、2 和 3 号为添加镍离子的反应器, 日摄入镍量分别为 36.1、72.3 和 109.0mg/L, 4 号反应器为对照组。在投加镍盐之前, 测定各个反应器中污泥的 TS、VS 和镍含量, 同时对混合液中的 COD、有机酸、镍含量、pH、碱度和氨氮进行测定, 作为抑制实验的本底数据。加入镍盐后, 每 24h 记录 4 个反应器的日产气量; 每 48h 对出料中的 COD、挥发性有机酸、pH 及镍含量进行测定, 以便观察和评

价镍对厌氧生物过程的影响。

2 结果与讨论

2.1 镍对产气率和 COD 去除率的影响

正常运转的厌氧消化器由于镍盐的加入, 厌氧生物过程受到了抑制, 其抑制程度可从相对产气率(与对照组产气量之比)和 COD 去除率的变化表现出来, 实验结果表明, 抑制程度与每日摄入的镍量与累积量有直接关系(见图 1)。

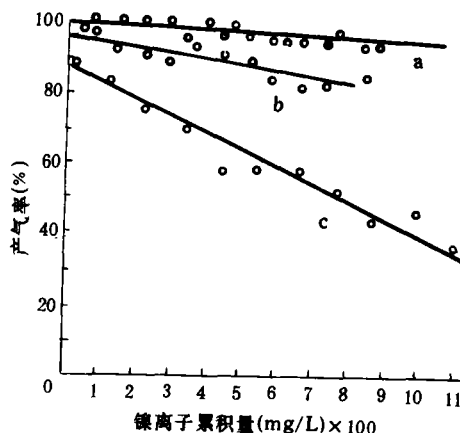


图 1 镍离子累积量对产气率的影响

a. 1号反应器 b. 2号反应器 c. 3号反应器

* 国家“七五”科技攻关课题

1993年7月20日收到修改稿

从图1看出,镍的日加入浓度对体系造成的影响远远超过镍在体系中的累积浓度所造成的影响,当3个反应器中的镍离子累积量达到同一水平(800mg/L)时,其产气率不同;日加入镍量为36、72和109mg/L的反应器,产气率分别下降5%、15%和60%,说明镍对产气率的影响主要取决于日加入镍量。为维持厌氧体系正常运行,镍的日加入量应不超过40mg/L,这一结果与Ashley^[6]报道的日加入50mg/L的镍含量对厌氧体系有抑制作用的结果是相近的。

由于镍离子的加入对体系中的厌氧菌产生了抑制和损害,使其对有机物的降解能力大大降低,使得COD去除率下降,图2所示实验结果证实了这一点。3个反应器的日加入镍量不同,对

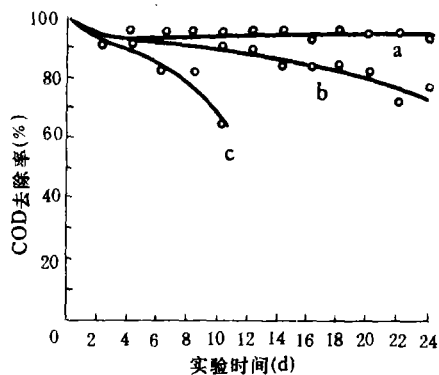


图2 3个反应器的COD去除率随时间的变化情况

a. 1号反应器 b. 2号反应器 c. 3号反应器

COD去除率的影响有很大差异。在实验周期(24h)内,1号反应器的COD去除率基本上稳定在95%,2号反应器由95%降至78%,而3号反应器在10d之内,COD去除率由93%降至66%,这说明镍对体系的COD去除率的影响,同样取决于日加入量。

2.2 镍加入量与体系中有机酸含量和组成的关系

厌氧体系受抑制的程度,还可以从体系中有有机酸的累积及有机酸组成的改变来判断。图3给出了3个反应器中的有机酸含量随时间的变化情况,即1号反应器中,20d之内未出现有机酸的累积,2号反应器在第20d时有机酸累积至

1745mg/L,而3号反应器在10d时,有机酸含量

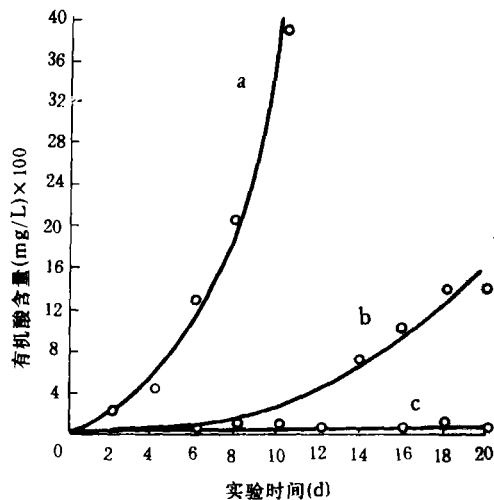


图3 不同反应器中有机酸含量随时间的变化

a. 1号反应器 b. 2号反应器 c. 3号反应器

就已高达3895mg/L,说明日加入镍量越多,有机酸在体系中的累积就越快,浓度也越高。体系受到抑制时,除有机酸含量增高外,有机酸的组成也随之发生变化,图4给出了2号和3号反应器中,镍累积量对有机酸组成的影响。从中看出,2号和3号反应器都是受到抑制的反应器,但由于日加入镍量的不同,在相同的反应时间里,其有机酸的组成及含量是不同的。2号反应器在10d

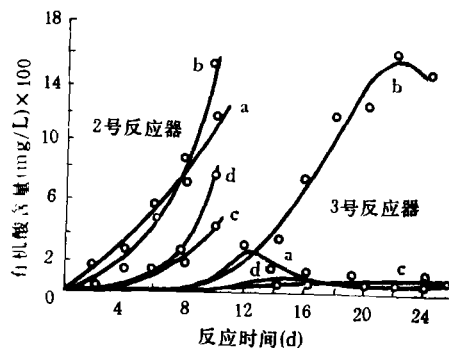


图4 2号和3号反应器中有机酸组成及浓度与时间的关系之后丙酸浓度为1560mg/L,出现了少量的丁酸和戊酸,而3号反应器中不仅丙酸浓度达到了1520mg/L,还出现了高浓度的丁酸和戊酸,而且较为容易降解的乙酸也产生了累积(1160mg/L),这是由于体系中大量地摄入了镍离子,产甲

烷菌受到了严重的损害,使低碳酸进一步向甲烷的分解受到了抑制,而高碳酸的出现不仅表明甲烷菌被抑制,而且产酸菌也受到损害,使高碳酸的分解受到抑制,表明厌氧消化系统已处于严重被抑制状态。

2.3 溶解态镍离子与抑制作用的关系

实验结果表明,每个反应器中的溶解态镍离子(Ni^{2+})的含量都随试验时间的延长而增加。由图 5 可见,日加入镍量越高,体系中 Ni^{2+} 浓度也越高,但是,当 3 个反应器中的镍累积量达到同

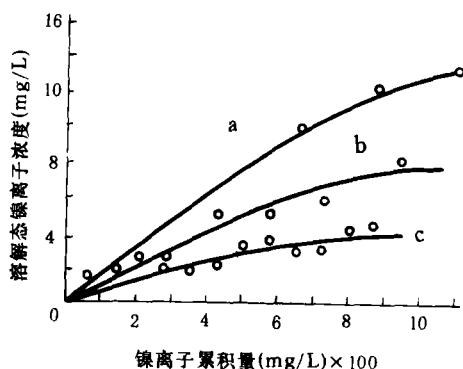


图 5 各反应器中镍离子累积量与溶出量的关系

a. 1 号反应器 b. 2 号反应器 c. 3 号反应器

一水平(850mg/L)时,溶液中的 Ni^{2+} 浓度却有很大差异,说明 Ni^{2+} 浓度主要与日加入量有关。厌氧体系受抑制的程度与 Ni^{2+} 含量有着密切的关系。图 6 和图 7 分别给出了 Ni^{2+} 含量与产气率和有机酸总量的关系。当 1 号和 3 号反应器中的

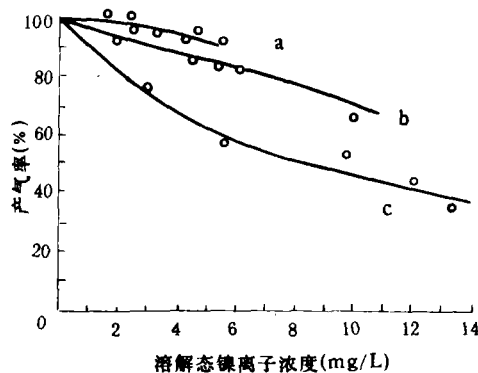


图 6 Ni^{2+} 含量对产气率的影响

a. 1 号反应器 b. 2 号反应器 c. 3 号反应器

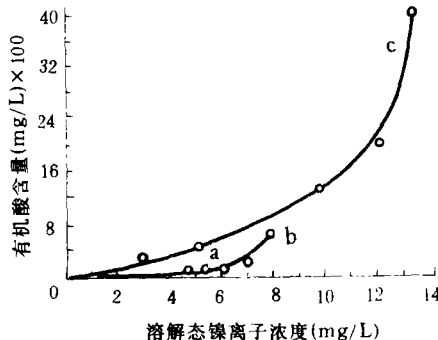


图 7 Ni^{2+} 含量对有机酸含量的影响

a. 1 号反应器 b. 2 号反应器 c. 3 号反应器

Ni^{2+} 含量都在 5mg/L 时,产气率下降分别为小于 10%和大于 40%,有机酸浓度分别为 100mg/L 和 400mg/L。当体系中 Ni^{2+} 含量达到相同量时,对于日加入量不同的反应器所需时间不同,日加入浓度越低,所需时间越长,以较低浓度加入镍,可以有足够的时间使厌氧微生物对其产生适应性;较高的日加入量,会使体系中微生物很快受到损害,形成难以恢复的抑制作用。

2.4 厌氧污泥对镍的承受能力

以单位污泥干重来表示对金属离子的承受情况,使不同厌氧体系有了相对的可比性。表 1 中列出了 3 个反应器中污泥量及承受日加入镍量的情况。实验结果表明,日加入镍量在污泥干

表 1 污泥对镍的负荷与抑制程度的情况

反应器编号	日加入镍离子浓度 (mg/L)	加入镍离子污泥干重 (%)	体系溶解态镍离子平均浓度 (mg/L)	产气下降率 (%)	抑制情况
1	36.4	0.08	2.5	< 5	基本无抑制
2	72.7	0.20	4.2	5—20	轻度抑制
			8.5	> 40	重度抑制
3	109.1	0.27	5.9	20—40	中度抑制
				> 40	重度抑制

重的 0.08% 以下时,厌氧体系基本不受影响;当日加入镍量分别为污泥干重的 0.2% 和 0.27% 时,厌氧体系分别受到明显抑制和强烈抑制。为保持厌氧体系的正常运行允许镍加入量不超过污泥干重的 0.08%。对于厌氧体(下转第 42 页)

表 3 缺氧相中不同细菌的计数结果

取样点	细菌总数菌落 计数(好氧)/gVSS	细菌总数菌落 计数(厌氧)/gVSS	异养反硝化细菌 菌落计数/gVSS	异养反硝化细菌 MPN/gVSS	脱氮硫杆菌 MPN /gVSS
D ₁	3.9×10^8	5.2×10^7	3.1×10^7	2.8×10^7	1.4×10^7
D _{1/2}	5.59×10^8	4.41×10^8	1.2×10^8	2.3×10^8	1.4×10^7
D ₂	7.98×10^8	4.6×10^8	1.65×10^8	1.5×10^8	1.1×10^8
D _{2/3}	9.25×10^8	3.8×10^8	1.25×10^8	5.3×10^8	4.2×10^7
D ₃	3.24×10^8	5.3×10^8	1.72×10^7	6.6×10^7	6.2×10^3

脱氮硫杆菌在样品 D₂ 和 D_{2/3} 中含量较高,这一含菌量与测得的 D₂ 和 D_{2/3} 样品有较高的脱氮作用率相一致。

曝气相中 SVI 受缺氧相逸出的悬浮固体浓度所影响。要使 ANANOX 系统的运转稳定和保持高处理效率,厌氧/缺氧和好氧污泥的分离是重要环节。本处理系统与常规的反硝化-反硝化处理过程相比较,产生污泥少,并产生甲烷。达到了既去除 COD、TSS 和 N,又获得甲烷的目的。磷去除率的提高有待进一步研究。

ANANOX 系统处理城市废水,总 COD 去除 90%,TSS 和 N 分别去除 89% 和 80%,并产生甲烷。缺氧相污泥的细菌学测定表明,脱氮硫杆菌在将硫酸化成 SO₄²⁻ 和将 NO₃⁻ 还原成氮中起着一定的作用。这种测定的结果当属首次。

参考文献

- Jewell W J, Switzenbaum M J J (ed). *Proc. of the Seminar*.

- Amherst: University of Massachusetts, 1985; 17—54
- Yoda M et al. Switzenbaum M J J (ed). *Proc. of the Seminar*. Amherst: University of Massachusetts, 1985; 161—195
- Grin P et al. Switzenbaum M J J (ed). *Proc. of the Seminar*. Amherst: University of Massachusetts, 1985; 109—124
- Nucci N L et al. Switzenbaum M J J (ed). *Proc. of the Seminar*. Amherst: University of Massachusetts, 1985; 307—350
- Schellinkhout A et al. Switzenbaum M J J (ed). *Proc. of the Seminar*. Amherst: University of Massachusetts, 1985; 259—276
- Genung R K et al. Switzenbaum M J J (ed). *Proc. of the Seminar*. Amherst: University of Massachusetts, 1985; 127—160
- Collivignarelli C et al. *Conference on Technical Advance*. Nice; 1989; 479—488
- Yang Xiushan, Garuti G and Tilche A. *Biotech. Lett.*, 1993, 15 (5); 531
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 9th edition, Washington, D. C. 1989

(上接第 7 页)

系中的 Ni²⁺ 含量,维持正常运行所允许的污泥负荷应不超过 200mg/kgVS。当超过 380mg/kgVS 时,厌氧体系就受到明显的抑制作用。

3 结论

(1) 厌氧体系受镍影响的程度与日加入镍量有关,日加入浓度低于 36.4mg/L 时,基本无抑制;日加入浓度为 40—60mg/L 时,体系受到轻微的影响;超过 80mg/L 时,对厌氧体系产生严重的抑制作用。

(2) 厌氧体系中 Ni²⁺ 含量与日加入量成正比,在相同累积浓度下, Ni²⁺ 浓度越高,所产生的

抑制作用越严重。Ni²⁺ 浓度低于 2.5mg/L 时,厌氧体系基本不受影响;在 8—12mg/L 时,受到严重抑制作用。

(3) 维持厌氧体系正常运行所允许的镍日加入量应不超过污泥干重的 0.08%。

参考文献

- Richard E S. *Sciences Technol.*, 1983, 17(1); 416A
- Mosey F E et al. *Water Poll. Control*, 1975, 7; 18
- Mosey F E. *Water Poll. Control*, 1976, 75; 10
- Lawrence A W et al. *J. Water Poll. Control Fed.*, 1965, 37(5)
- Ashley N V et al. *Water Research*, 1982, 16; 963
- Medermott G N et al. *J. Water Poll. Control Fed.*, 1965, 37; 163
- 王菊思. *环境科学*, 1991, 12(6); 2

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on Removing Hexavalent Chromium by Sulfate-Reducing Bacteria (SRIV). Wang Pin et al. (Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 1—4

A strain of sulfate-reducing bacteria capable of reducing hexavalent chromium was isolated from electroplating sludge by using Hungate anaerobic technique. The strain was a motile curved rod, possessing singly polar flagella. The cell was 0.5—0.8 μm in length, non-sporing, non-capsules, Gram-negative. The oxidation was incomplete, leading to acetate production; and glucose, sucrose, pyruvate, $\text{H}_2 + \text{CO}_2$, alcohol, and formate were fermented in the absence of an external electron acceptor. These characteristics established the isolate as *Desulfovibrio* sp. Reclaiming of hexavalent chromium with the isolate has shown that it was resistant to Cr(VI) concentrations of up to $10 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ at the optimum temperature 30°C and at optimum pH 7.0. And under such conditions, the optimum Cr(VI) concentration for its growth was $4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$. The removal of Cr(VI) was 99.8%. SRIV strain was an engineered strain in removing Cr(VI) from wastewater.

Key words: sulfate-reducing bacteria, chromium, electroplating wastewater.

Inhibition of Nickel to the Anaerobic Digestion.

Wang Jusi et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 5—8

The inhibition of nickel ion to anaerobic digestion was described in this paper. Nickel ion was added at different concentrations in three experimental digesters. No inhibition effect on the anaerobic system was observed when daily addition of nickel to the digester was less than 36.4 mg/L. When the daily addition of nickel was 40—60 mg/L, or more than 80 mg/L, however, digestion system was inhibited significantly or seriously, respectively. Toxicity of nickel to anaerobic system was found to be dependent on the concentration of dissolved nickel ions in digester. The system was not affected when the concentration of dissolved nickel ion is less than 2.5 mg/L. At the ratio of concentration of daily nickel addition to activated sludge (dry weight) being less than 0.08 (w/w), the digestion system would be normally running.

Key words: nickel, anaerobic digestion, inhibition effect.

Crops Lead Pollution by Sludge Land Application.

Yang Zhuoya, Wang Hongkang. (Resource and Environment College, Beijing Agricultural

University, Beijing, 100094); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 9—11

Pot experiments and field trails were conducted to study the effect of soil lead levels on phytotoxicity, growth and tissue accumulation in soybean and rice grown on sludge treated calcareous soil. The results indicated that lead didn't cause significant growth depression symptoms of the two crops. The lead tolerabilities of two crops were equal. As a whole, the higher lead concentration in soil would bring about higher lead concentration in crops tissue. The lead accumulation rate of the two crops was different, soybean absorbed fewer lead than rice. Soil lead concentration 260 mg/kg would make rice seed lead concentration to reach 1 mg/kg. This value was suggested as critical level in the soil, and 600 mg/kg was calculated as maximum permissible concentration in sludge when it is applied on cropland.

Key words: lead, sludge, soybean, rice, control standard.

Nonlinear Description of Industry-Environment

Systems. Qi Anshen et al. (Department of Physics, Beijing Normal University); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 12—15

In this note, a nonlinear dynamic modeling describing the time evolutions of industry-environmental systems is established using the theory and method of self-organization. The model characterizes the interactions amongst the output, the investment in environment protection, the improvements in production technique and pollution control, and the environmental capacity. The modeling is simple and easy to use. Additionally, the modeling is employed to study the problems of industry development and environmental pollution in Baiyin region, Gansu Province.

Key words: industry-environment system, the theory of self-organization, nonequilibrium phase transition, coordinative development.

Current Level and Distribution of Environmental Radiation in Beijing. Zhang Wenying et al. (Beijing

Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 16—19

This paper reports the environmental radiation level in Beijing. The monitoring sites were set up by net-grid method. In Beijing the grid point-weighted average values for γ radiation dose and cosmic ray outdoors radiation dose are 56.2 and 32.3 nGy/h, respectively. The area-weighted average values of U-238, Th-232, Ra-226, K-40 and Cs-137 in soil are 19.4, 34.1, 21.4, 662 and 8.3 Bq/kg, respectively. The concentration range of U, Th and