

硫氮比对废水脱氮与沼气脱硫耦联功能菌的影响

陈子爱, 邓良伟*, 贺莉

(农业部沼气科学研究所, 成都 610041)

摘要:从废水脱氮与沼气脱硫耦联反应器中分离到了 2 株同步脱氮除硫功能菌——荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)和铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)。在 pH 7.0, 温度 30℃, 无供氧, 培养时间 2 d 的条件下进行了 2 株功能菌纯培养的同时脱氮除硫效果试验, 研究了不同硫氮比对同步脱氮除硫效果的影响。结果表明, 在同样条件下, 铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N 的去除率明显比荧光假单胞菌高, 但 2 株菌对 S^{2-} 的去除效率差别不大; 荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)同步脱氮除硫效果最佳的硫氮摩尔比 $[n(\text{S})/n(\text{N})]$ 分别为 5/2~5/3、5/3~5/4。同时荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)具有迅速将 NO_3^- -N 转化为 NO_2^- -N 的能力, 其未去除 NO_x^- -N 以 NO_2^- -N 为主, 尤其在低浓度初始 NO_x^- -N 条件; 铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)的未去除 NO_x^- -N 以 NO_3^- -N 为主。在追求单质硫产物时, 荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)最佳的 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 比分别为 5/4、5/3。

关键词:硫氮比; 菌株; 猪场废水; 脱氮; 沼气; 脱硫

中图分类号: X713 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)05-1394-08

Effect of Sulfide to Nitrate Ratios on the Strains Coupling Nitrogen Removal from Wastewater and Hydrogen Sulfide Removal from Biogas

CHEN Zi-ai, DENG Liang-wei, HE Li

(Biogas Scientific Research Institute of Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China)

Abstract: Two strains *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas aeruginosa* were isolated from the reactors coupling nitrogen removal from wastewater and hydrogen sulfide removal from biogas. It was investigated that sulfide to nitrate ratios had effects on the simultaneous removal of sulfide and nitrate of the two strains under the conditions of pH 7.0, temperature 30℃, anaerobic, cultured for 2 days. The results showed that the nitrate-nitrogen removal rate of *Pseudomonas aeruginosa* was higher than that of *Pseudomonas fluorescens* under the same conditions. The sulfide-sulfur removal rates of the two strains had little difference. The best molar $n(\text{S})/n(\text{N})$ of sulfide and nitrate removal rates of *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas aeruginosa* were 5/2-5/3, 5/3-5/4, respectively. *Pseudomonas fluorescens* could transform NO_3^- -N into NO_2^- -N fast, its principal NO_x^- -N not removed was NO_2^- -N, especially at the low initial concentration of NO_x^- -N. The NO_x^- -N not removed was NO_3^- -N by *Pseudomonas aeruginosa*. The best molar $n(\text{S})/n(\text{N})$ of sulfur as reaction outcome of sulfide-sulfur were 5/4, 5/3 by *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas aeruginosa*, respectively.

Key words: sulfide to nitrate ratios; microbial strain; swine wastewater; removal of nitrogen; biogas; removal of hydrogen sulfide

含有高浓度氨氮和有机物的畜禽养殖类废水, 如猪场废水、牛场废水等, 通常采用厌氧-好氧组合工艺进行处理。在厌氧出水好氧后处理过程中, 含氮化合物(主要是有机氮和氨氮)可被转化为硝酸盐或亚硝酸盐, 而硝酸盐和亚硝酸盐进入环境会产生多种危害^[1,2]。畜禽养殖废水厌氧消化产生的沼气的含有硫化氢, 而硫化氢则是一种强烈的神经性毒气^[3,4], 在湿热的环境下, 硫化氢也会强烈腐蚀金属材料、建筑物等^[5], 硫化氢在溶液中也会转为硫化物而严重污染水体环境。因此, 厌氧出水在排放前以及沼气利用之前都必须进行净化处理。

在前期研究工作中, 作者所在的研究团队成功将猪场废水脱氮与沼气脱硫过程进行了耦联, 取得了较好的废水中氮与沼气中硫化氢同步去除效果, 经济性、安全性和可操作性都显著优于沼气化学脱

硫和加氧生物脱硫^[6~8], 并从废水脱氮与沼气脱硫耦联反应器中分离出 2 株功能菌: 荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌^[9]。

近年来, 关于同步脱氮除硫技术在高氮和高硫废水处理中应用的研究比较活跃^[10~15], 目前报道较多的同步脱氮除硫微生物主要是硫杆菌属的脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)^[16,17], 也有一些研究发现施氏假单胞菌、苍白杆菌、芽孢杆菌也具有同步脱氮脱硫的能力^[18~22], 但是, 对于荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌的同步脱氮除硫性能还鲜见研究报道。

收稿日期: 2010-05-31; 修订日期: 2010-08-23
基金项目: 国家自然科学基金项目(30671540)
作者简介: 陈子爱(1975~), 女, 副研究员, 主要研究方向为废水生物处理及资源化, E-mail: cza0903@yahoo.com.cn
* 通讯联系人, E-mail: dlwbrtc@yahoo.com.cn

本研究的主要目的在于考察不同硫氮比条件下荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌的同步脱氮除硫性能,以为废水脱氮与沼气脱硫的耦联工艺的运行调控奠定基础。

1 材料与方法

1.1 菌种

本实验室分离的荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescens*)、铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)^[7-9]。

1.2 试验废水

本试验用废水为猪场废水厌氧消化液好氧后处理硝化阶段出水,其制取过程如下:猪场废水经过厌氧消化生产沼气,获得厌氧消化液,然后再对厌氧消化液进行好氧后处理直至硝化阶段,将消化液中氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)转化硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)或者亚硝态氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$),其水质为:COD 200 ~ 400 mg/L, BOD_5 15 ~ 30 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 45 ~ 100 mg/L, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 20 ~ 25 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 65 ~ 75 mg/L, pH 6.5 ~ 7.2。

1.3 试验方法

试验液为试验废水灭菌后加入硫化钠,然后接入由菌种制得的菌悬液,接种量为 10%,以未接种的试验液为空白对照,各做 2 个重复平行试验,静置培养。试验条件为 pH 7.0,温度 30℃。培养 2 d 后离心取上清液测定培养前后培养液中的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 S^{2-} 及 SO_4^{2-} 的含量,将平行试验结果取平均值,经空白

对照的结果作校正后,计算各菌株对 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 S^{2-} 的脱除率和 SO_4^{2-} 增加量。

为测试菌株在不同硫氮比情况下同步脱氮除硫能力,通过稀释废水或添加硝酸钾使各处理培养液中硫/氮摩尔比 [$n(\text{S})/n(\text{N})$] 分别为 5/1、5/2、5/3、5/4、5/5。

在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 5/3 条件下,进行 $\text{NO}_3^-\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ 摩尔比 [$n(\text{NO}_3^-\text{-N})/n(\text{NO}_2^-\text{-N})$] 分别为 10/0、7.5/2.5、5/5、2.5/7.5、0/10 的同步脱氮除硫效果影响试验。首先将试验废水继续曝气至 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 不能检出,将 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 全部转化成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,然后通过稀释废水或添加硝酸钾、亚硝酸盐使废水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}/\text{NO}_2^-\text{-N}$ 摩尔比符合上述要求。

1.4 分析项目与测定方法

$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 浓度和 pH 的测定分别采用酚二磺酸光度法、二硝基苯二胺光度法、铬酸钡分光光度法、亚甲基蓝分光光度法和酸度计法^[23]。

2 结果与分析

2.1 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 对荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌去除 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 的影响

图 1、图 2 分别为不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌培养液中 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 浓度及去除率变化。可以看出,不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下,培养后 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 浓度整体是随着培养时间延长而降低的,随着 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 降低 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 浓度下降幅度而增大。

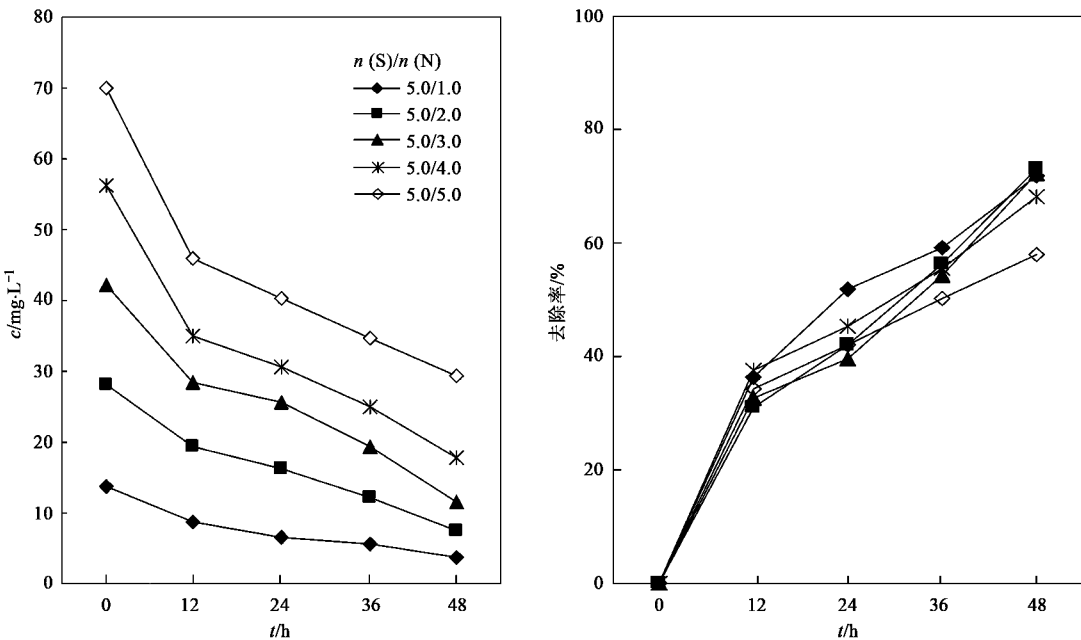


图 1 不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下荧光假单胞菌培养液中 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 的浓度及去除率变化

Fig. 1 Variation of $\text{NO}_x^-\text{-N}$ concentration and removal rate for *Pseudomonas fluorescens* with different $n(\text{S})/n(\text{N})$

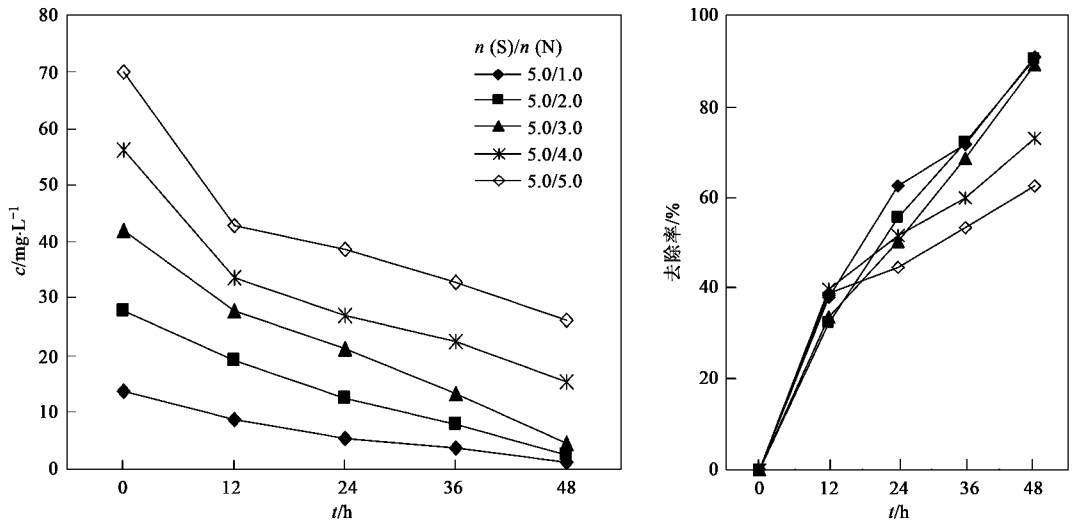


图 2 不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下铜绿假单胞菌培养液中 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的浓度及去除率变化

Fig. 2 Variation of $\text{NO}_x\text{-N}$ concentration and removal rate for *Pseudomonas aeruginosa* with different $n(\text{S})/n(\text{N})$

$n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 5/1、5/2、5/3、5/4 时荧光假单胞菌对 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的去除率差别不大, 为 70% 左右; $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 5/5 时下降为 60% 左右. 在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 5/1、5/2、5/3 时铜绿假单胞菌对 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的去除率差别不大, 为 90% 左右; $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 5/4、5/5 时铜绿假单胞菌对 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的去除率明显下降, 分别为 70% 和 60% 左右. 在相同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下, 铜绿假单胞菌的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 浓度下降幅度比荧光假单胞菌高, 即铜绿假单胞菌的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的去除率比荧光假单胞菌高. 因此, 2 株菌对 $\text{NO}_x\text{-N}$ 去除速率不同, 在同一时间内, 铜绿假单胞菌的对 $\text{NO}_x\text{-N}$ 去除速率比荧

光假单胞菌高.

当 $\text{NO}_x\text{-N}$ 、 S^{2-} 的初始浓度分别为 24 mg/L、85 mg/L 时, 不同 $n(\text{NO}_3\text{-N})/n(\text{NO}_2\text{-N})$ 条件下, 荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌培养后 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度变化见图 3、图 4. 用荧光假单胞菌培养后的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度明显比铜绿假单胞菌培养后的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度低, 但其 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度比铜绿假单胞菌高得多, 在 $n(\text{NO}_3\text{-N})/n(\text{NO}_2\text{-N})$ 为 10/0 时, 高出 8.5 mg/L, 差别最大. 由此可见, 荧光假单胞菌未去除的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 主要以 $\text{NO}_2\text{-N}$ 为主, 而铜绿假单胞菌未去除的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 则以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主, 而且荧光假单胞菌的出水 $\text{NO}_x\text{-N}$ 浓度明显高于铜绿假单胞菌, 也就是说, 在相

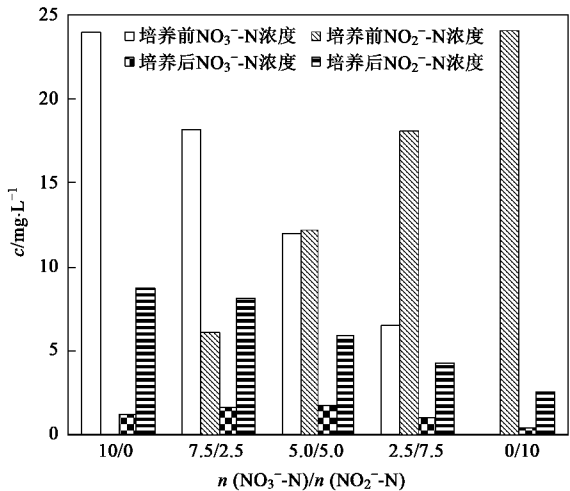


图 3 不同 $n(\text{NO}_3\text{-N})/n(\text{NO}_2\text{-N})$ 条件下

荧光假单胞菌培养液中 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 的浓度变化

Fig. 3 Variation of $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ concentration for *Pseudomonas fluorescens* with different $n(\text{NO}_3\text{-N})/n(\text{NO}_2\text{-N})$

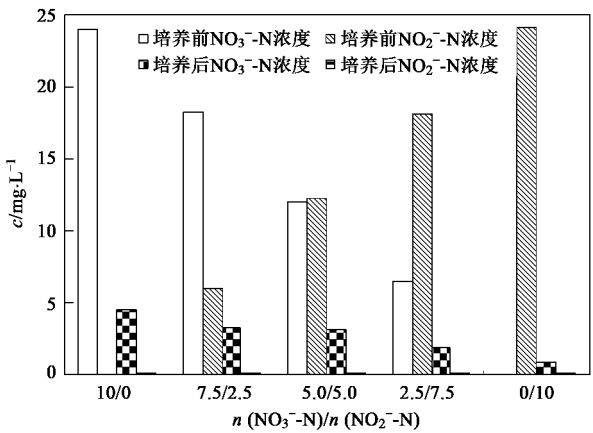


图 4 不同 $n(\text{NO}_3\text{-N})/n(\text{NO}_2\text{-N})$ 条件下

铜绿假单胞菌培养液中 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 的浓度变化

Fig. 4 Variation of $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ concentration for *Pseudomonas aeruginosa* with different $n(\text{NO}_3\text{-N})/n(\text{NO}_2\text{-N})$

同 NO_x^- -N初始浓度下,铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N的去除率高于荧光假单胞菌。

2.2 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 比对荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌去除 S^{2-} 的影响

荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌在不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下 S^{2-} 培养前后浓度变化见图 5、图 6。培养后 S^{2-} 浓度随着 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 的降低而减少,去除率则明显升高。即当 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 分别为 5/1 和 5/2 时,荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌对 S^{2-} 的去除率分别为 60% ~ 70%、65% ~ 75%,而当 $n(\text{S})/n(\text{N})$

分别 5/3、5/4 和 5/5 时,荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌对 S^{2-} 的去除率都达到 85% 以上,但差别不大。结果表明, $n(\text{S})/n(\text{N})$ 越低,电子受体 NO_x^- -N的量越充足,硫化物的氧化反应进行得也越完全,其去除速率、去除率也越高。相比较而言,铜绿假单胞菌和荧光假单胞菌对 S^{2-} 去除速率差别不大。

2.3 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 对荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌同步去除 S^{2-} 、 NO_x^- -N 的影响

S^{2-} 与 NO_x^- -N同时达到一定的去除率是评判脱氮除硫同步性的重要依据。不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件

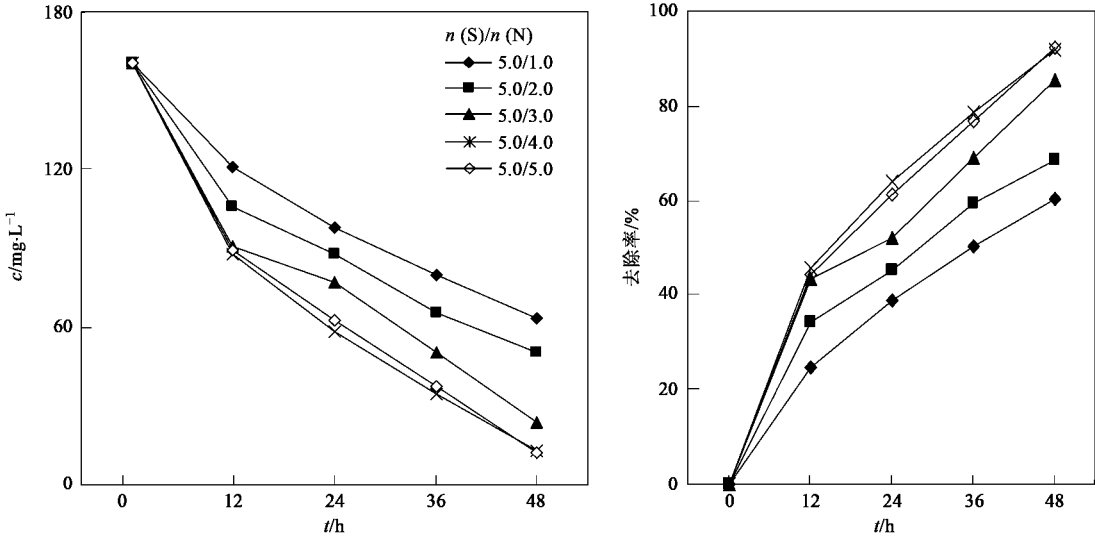


图 5 不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下荧光假单胞菌培养液中 S^{2-} 的浓度及去除率变化
Fig.5 Variation of S^{2-} concentration and removal rate for *Pseudomonas fluorescens* with different $n(\text{S})/n(\text{N})$

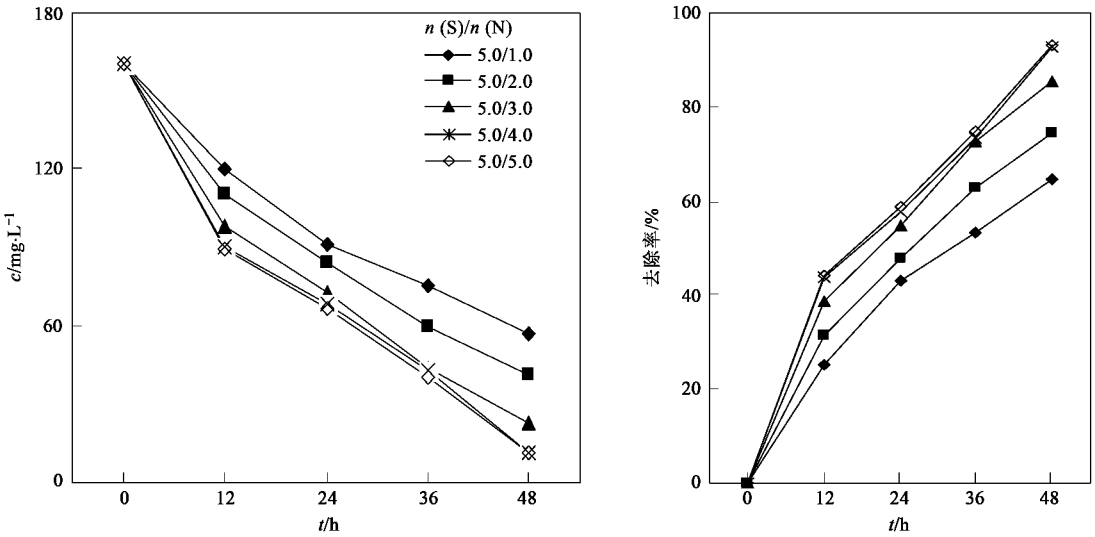


图 6 不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下铜绿假单胞菌培养液中 S^{2-} 的浓度及去除率变化
Fig.6 Variation of S^{2-} concentration and removal rate for *Pseudomonas aeruginosa* with different $n(\text{S})/n(\text{N})$

下,荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N、 S^{2-} 去除率见图7. 荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌对 S^{2-} 去除率在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/3、5/4、5/5时明显高于 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/1和5/2. 而对 NO_x^- -N去除率略有差别,荧光假单胞菌对 NO_x^- -N去除率在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/1、5/2、5/3略高于5/4,但差异不大,5/5时最

低. 而铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N去除率在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/1、5/2、5/3时明显高于 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/4和5/5,因此,荧光假单胞菌对 S^{2-} 、 NO_x^- -N同时去除率最大的 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/2~5/3之间,而铜绿假单胞菌对 S^{2-} 、 NO_x^- -N同时去除率最大的 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/3~5/4之间.

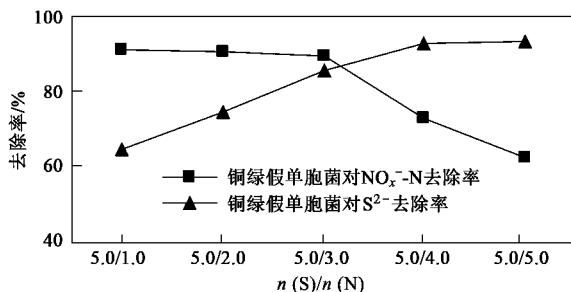
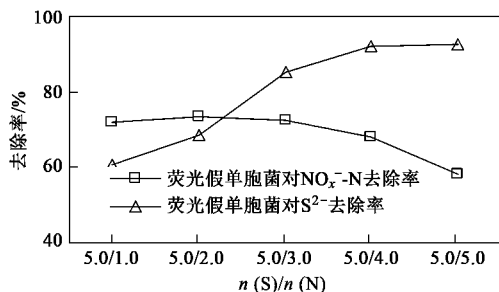


图7 荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌在不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下对 NO_x^- -N、 S^{2-} 去除率

Fig. 7 Variation of NO_x^- -N and S^{2-} removal rate for *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas aeruginosa* with different $n(\text{S})/n(\text{N})$

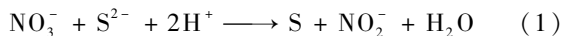
3 讨论

3.1 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 对同步去除 S^{2-} 、 NO_x^- -N的影响

从图1、图2、图5、图6中可知, $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/1和5/5时,铜绿假单胞菌、荧光假单胞菌对 S^{2-} 、 NO_x^- -N的去除效率相差较大;而在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/2、5/3、5/4时,菌株对 S^{2-} 、 NO_x^- -N的去除效率较为接近. 同时,随着 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 降低, S^{2-} 去除率升高而 NO_x^- -N去除率明显降低. 这是因为 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/1时, S^{2-} 、 NO_x^- -N的浓度相差较大, S^{2-} 浓度相对过量,而 NO_x^- -N浓度不足,而 S^{2-} 与 NO_x^- -N反应按一定比例进行,因此, S^{2-} 浓度还有大量剩余,故 S^{2-} 的去除率低,而 NO_x^- -N虽然去除率较高,但参与反应 NO_x^- -N量比其它 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件少. 在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/5时, NO_x^- -N相对过量,而 S^{2-} 不足,因此, NO_x^- -N因没有多余的 S^{2-} 参与反应而大量剩余,故 NO_x^- -N的去除率比其它 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件低,而 S^{2-} 的去除率最高,但 S^{2-} 、 NO_x^- -N的参与反应量来说, $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/5是最大的.

在不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下,铜绿假单胞菌、荧光假单胞菌对 S^{2-} 的去除效率差别不大,尤其在 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为5/3、5/4、5/5时;但铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N去除效率明显高于荧光假单胞菌,也就是说,铜绿假单胞菌、荧光假单胞菌对 NO_x^- -N去除效率较为接近的条件下,荧光假单胞菌对 S^{2-} 的去除

率略高于铜绿假单胞菌. 这是因为铜绿假单胞菌、荧光假单胞菌对 NO_x^- -N反应后所剩的 NO_x^- -N形式不同. 铜绿假单胞菌未反应的 NO_x^- -N以 NO_3^- -N为主,而荧光假单胞菌则以 NO_2^- -N为主,在相同的 NO_x^- -N浓度条件下,剩余为 NO_2^- -N比 NO_3^- -N显然要多耗 S^{2-} ,见反应式(1)~(2). 因此,荧光假单胞菌对 S^{2-} 的去除率高于铜绿假单胞菌.



3.2 $n(\text{NO}_3^-/\text{N})/n(\text{NO}_2^-/\text{N})$ 对同步去除 S^{2-} 、 NO_x^- -N的影响

图8分别是荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌在不同 $n(\text{NO}_3^-/\text{N})/n(\text{NO}_2^-/\text{N})$ 条件下对 NO_x^- -N、 S^{2-} 的去除率. 荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N和 S^{2-} 的去除率趋势相同,即随着的降低,对 NO_x^- -N的去除率依次增加,而对 S^{2-} 的去除率则相反,依次减少.

这是由于 NO_3^- -N的还原过程是从 NO_3^- -N $\longrightarrow$ NO_2^- -N $\longrightarrow$ N_2 ,因此, NO_2^- -N反应要比 NO_3^- -N少一步,故在相同时间条件下, NO_2^- -N的转化比 NO_3^- -N快[见反应式(1)~(2)];另外,停留在亚硝酸盐阶段的短程硝化比全程硝化速度快^[24~26]. 由此可见,以 NO_2^- -N为电子受体需要反应器小而少,在脱氮除硫的投资成本上更占优势.

同时,在相同 NO_x^- -N量和形成同样产物的前提下, NO_3^- -N反应所需的 S^{2-} 比 NO_2^- -N更多,反应式如

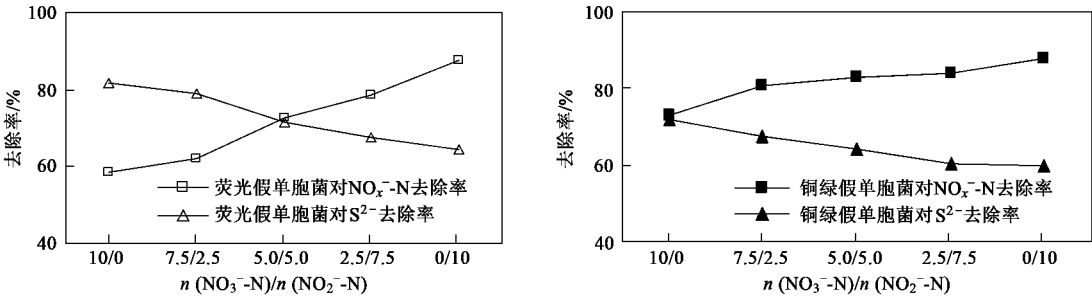
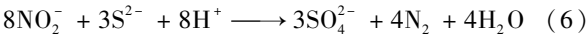
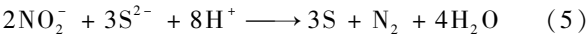
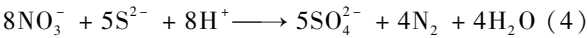
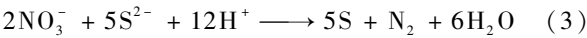


图 8 荧光假单胞菌和铜绿假单胞菌在不同 $n(\text{NO}_3^- \text{-N})/n(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 条件下对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 S^{2-} 去除率

Fig. 8 Variation of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ and S^{2-} removal rate for *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas aeruginosa* with different $n(\text{NO}_3^- \text{-N})/n(\text{NO}_2^- \text{-N})$

下^[27].



由以上反应式可以得出:在相同 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度条件下,当 S^{2-} 的反应产物以单质硫为主时,每 mol $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 要比 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 多消耗 1 mol S^{2-} ;当 S^{2-} 的反应产物以硫酸盐为主时,每 mol $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 要比 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 多消耗 0.25 mol S^{2-} .

从 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 S^{2-} 同步去除率角度,图 8 显示荧光假单胞菌菌株最适合 $n(\text{NO}_3^- \text{-N})/n(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 为 5.0/5.0,即 1:1. 而铜绿假单胞菌菌株最适合 $n(\text{NO}_3^- \text{-N})/n(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 为 10/0.

3.3 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 对反应产物的影响

微生物去除 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 S^{2-} 的实质是微生物以 S^{2-} 为电子供体、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为电子受体进行氧化还原反应,以获取代谢活动所需要的能量.本研究不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 对同步脱氮除硫效果影响的目的是获取 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 S^{2-} 最佳去除效果的 $n(\text{S})/n(\text{N})$. $n(\text{S})/n(\text{N})$ 影响同步脱硫反硝化过程的本质主要是由于不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 下自养硫氧化/反硝化反应进行的程度不同,也即硫化物氧化的最终产物不同,同步脱氮除硫的化学反应方程见式(3)~(6).

由式(3)~(6)可见, $n(\text{S})/n(\text{N})$ 不同,硫化物氧化的最终产物为单质 S、 SO_4^{2-} 中的其中之一或两者都有.当硫化物氧化的最终产物为单质 S 时,其理论 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 $\geq 5/2$;最终产物为 SO_4^{2-} 时,其理论 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 $\leq 5/6$;最终产物为单质 S、 SO_4^{2-} 都存在时,其理论 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 介于 $5/6 \sim 5/2$. 在本研究中 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 在 $5/5 \sim 5/2$ 之间时,其产物均

有单质 S、 SO_4^{2-} ;而当 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 为 5/1,理论产物应该是单质硫,但实际是以单质硫为主,有少量硫酸盐.但硫酸盐随着 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 减少而增加的趋势是符合上述理论的.

荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 S^{2-} 去除后的产物分别见图 9、图 10. 其中的 N_2 生成量由 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除量换算得到,单质硫生成量由被去除的硫化物的量和硫酸盐-S 的增加量换算得到.图 9、图 10 结果显示, N_2 生成量和硫酸盐-S 的增加量随着 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度升高而增加,单质硫生成量先呈上升趋势,其原因是在 S^{2-} 足够的前提下, N_2 生成量随着底物 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度增加而增加.硫酸盐-S 的增加量是由于有过量的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 存在,与单质硫进一步反应而产生,且在单质硫充足的条件下,硫酸盐-S 的增加量与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度成正比.当底物 S^{2-} 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 越充足,其反应后产物也越多,因此,单质硫生成量呈上升趋势,而后单质硫生成量呈下降主要是因为

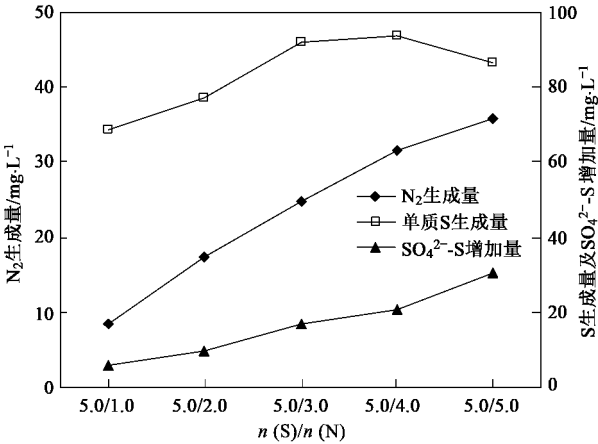


图 9 荧光假单胞菌在不同 $n(\text{S})/n(\text{N})$ 条件下对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 S^{2-} 去除后产物变化

Fig. 9 Variation of reaction products of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ and S^{2-} for *Pseudomonas fluorescens* with different $n(\text{S})/n(\text{N})$

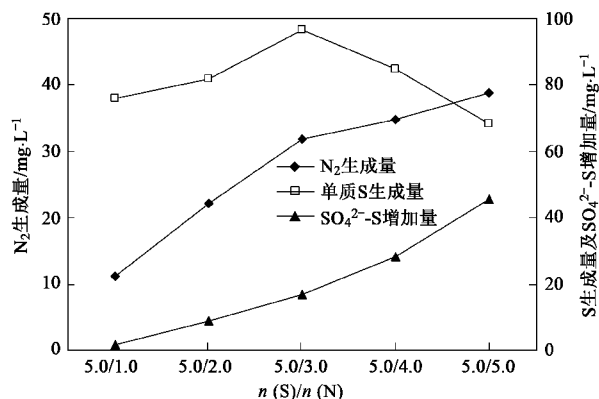


图 10 铜绿假单胞菌在不同 $n(S)/n(N)$ 条件下对 NO_x^- -N、 S^{2-} 去除后产物变化

Fig. 10 Variation of reaction products of NO_x^- -N and

S^{2-} for *Pseudomonas aeruginosa* with different $n(S)/n(N)$

随着 NO_x^- -N 浓度不断增加,硫酸盐-S 的增加量也相应增加,其增加幅度超过了单质硫生成量.由图 9、图 10 可见,荧光假单胞菌的单质硫生成量最高是在 $n(S)/n(N)$ 为 5/4,而铜绿假单胞菌在 $n(S)/n(N)$ 为 5/3 时单质硫生成量最高.在 $n(S)/n(N)$ 为 5/4 时,铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N 的去除率比荧光假单胞菌高,但单质硫生成量却比荧光假单胞菌低,其原因与 2 种对 NO_x^- -N 所未除去的形式不同有关,从 2.1 节 $n(NO_3^- - N)/n(NO_2^- - N)$ 对同步脱氮除硫效果的影响试验结果可知,铜绿假单胞菌对未去除的 NO_x^- -N 主要以 NO_3^- -N 为主,而荧光假单胞菌则以 NO_2^- -N 为主,而从 NO_3^- -N $\rightarrow$ NO_2^- -N 过程需要消耗 S^{2-} ,因此,在 $n(S)/n(N)$ 为 5/4 时,荧光假单胞菌尽管对 NO_x^- -N 的去除率比铜绿假单胞菌低,但硫的去除效率 2 株菌差别不大,同时由于铜绿假单胞菌在 $n(S)/n(N)$ 为 5/4 时硫酸盐生成量高于荧光假单胞菌,因而单质硫生成量低于荧光假单胞菌.

因此,从追求单质硫产物来说,荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌最适合的 $n(S)/n(N)$ 分别为 5/4、5/3.

4 结论

(1) 以猪场废水厌氧消化液好氧后处理硝化阶段出水为试验废水,通过不同硫氮比对铜绿假单胞菌、荧光假单胞菌同步脱氮除硫效果影响的静态试验,认为在同样条件下,铜绿假单胞菌对 NO_x^- -N 的去除率明显比荧光假单胞菌高,但 2 株菌对 S^{2-} 的去除效率差别不大.

(2) 铜绿假单胞菌、荧光假单胞菌对 NO_x^- -N、

S^{2-} 转化的最佳的氮硫比分别为 5/3 ~ 5/4、5/2 ~ 5/3.同时荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescens*) 具有迅速将 NO_3^- -N 转化为 NO_2^- -N 的能力,其未去除 NO_x^- -N 以 NO_2^- -N 为主,尤其在低浓度初始 NO_x^- -N 条件;铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 的未去除 NO_x^- -N 以 NO_3^- -N 为主.在追求单质硫产物时,荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌最佳的 $n(S)/n(N)$ 分别为 5/4、5/3.

参考文献:

- [1] 吴剑,齐鄂荣,程晓如,等.废水生物脱氮技术的发展[J].武汉大学学报(工学版),2002,35(1):76-79.
- [2] 郑平,徐向阳,胡宝兰.新型生物脱氮理论与技术[M].北京:科学出版社,2004.10-20.
- [3] 邓良伟,唐一,吴彦.生物脱氮机理及其研究进展[J].上海环境科学,1998,17(5):35-39.
- [4] 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.
- [5] 张榕林,贾平丽.沼气脱硫运行中几个问题的探讨[J].中国沼气,1993,11(2):39-42.
- [6] Deng L W, Chen H J, Chen Z A, et al. Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(23):5600-5608.
- [7] 陈子爱,邓良伟,陈会娟,等.废水脱氮与沼气脱硫耦联菌株的驯化和分离[J].环境科学,2008,29(4):1099-1103.
- [8] 陈会娟,邓良伟,陈子爱.猪场废水脱氮与沼气脱硫耦联反应器的启动[J].环境科学学报,2008,28(8):1542-1548.
- [9] 陈子爱.同步脱氮除硫菌株的筛选、分离和鉴定[J].中国沼气,2008,26(6):3-7.
- [10] 贡俊,张肇铭.脱氮硫杆菌氧化硫化氢过程中的生物氧化和化学氧化[J].环境科学学报,2006,26(3):477-482.
- [11] 王爱杰,杜大仲,任南琪,等.脱氮硫杆菌在废水脱硫、脱氮处理工艺中的应用[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(4):423-425,429.
- [12] Krishnakumar B, Manilal V B. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions [J]. Biotechnology Letters, 1999, 21(5):437-440.
- [13] Cai J, Zheng P, Mahmood Q. Influence of transient pH and substrate shocks on simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,174(1-3):162-166.
- [14] Cai J, Zheng P, Mahmood Q. Simultaneous sulfide and nitrate removal in anaerobic reactor under shock loading [J]. Bioresource Technology, 2009,100(12):3010-3014.
- [15] 蔡靖,郑平, Mahmood Q,等.同步厌氧生物脱氮除硫工艺性能的研究[J].生物工程学报,2006,22(5):840-844.
- [16] 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.

[17] Syed M, Soreanu G, Falletta P, *et al.* Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes-A review[J]. Canadian Biosystems Engineering,2006,**48**(2):1-14.

[18] 李献,马光庭. 生物脱氮除硫(S^{2-})菌株的分离和特征[J]. 广西农业生物科学,2006,**25**(1):52-55.

[19] 么兰,郭么,管世敏. 一株硫化氢脱臭菌的分离、纯化与鉴定[J]. 山西农业大学学报(自然科学版),2007,**27**(3):267-269.

[20] 蔡靖,郑平,胡宝兰. 脱氮除硫菌株的分离鉴定和功能确认[J]. 微生物学报,2007, **47**(6):1027-1031.

[21] Mahmood Q, Hu B L, Cai J, *et al.* Isolation of *Ochrobactrum* sp. QZ2 from sulfide and nitrite treatment system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,**165**(1-3):558-565.

[22] Mahmooda Q, Zheng P, Hua B L, *et al.* Isolation and characterization of *Pseudomonas stutzeri* QZ1 from an anoxic sulfide-oxidizing bioreactor [J]. Anaerobe, 2009,**15**(4):108-115.

[23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002. 252-275, 319-335.

[24] 任勇翔, 彭党聪, 王志盈, 等. 亚硝酸型硝化-反硝化工艺处理焦化废水中试研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2002,**34**(3):256-259.

[25] 徐冬梅,聂梅生,金承基. 亚硝酸型硝化试验研究[J]. 给水排水,1999,**25**(7):37-39.

[26] 刘吉明,杨云龙. 短程硝化-反硝化生物脱氮技术研究[J]. 山西建筑,2004,**30**(8):67-68.

[27] 王爱杰,杜大仲,任南琪. 脱氮硫杆菌同步脱硫反硝化技术的关键因素研究[J]. 地球科学进展,2004,**19**(6):533-536.