

混合金属离子对厌氧生物处理过程抑制作用的研究*

王菊思

赵丽辉

贾智萍

王正兰

郭 琦

(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 100083)

摘要 研究了在厌氧生物处理中同时存在铜、锌、镍和铬多种重金属离子时, 其对厌氧生物过程的影响; 考察了不同日加入金属总量与抑制程度的关系。当日加入总量低于 20mg/L 时, 对体系无影响; 在 20—30mg/L 时, 产生轻微的抑制; 高于 50mg/L 时, 对体系产生明显的抑制作用。为维持厌氧生物过程正常运行, 每 g 污泥(干重)所承受的由每日进料引入体系的混合金属离子的总量应不超过 0.6mg; 厌氧体系中的溶解态金属总量应低于 1.0mg/L。实验还表明, 混合金属离子对厌氧体系的抑制作用比单个金属离子要强。

关键词 厌氧生物处理, 重金属, 抑制作用。

厌氧生物发酵作为处理工业废水的技术, 应用中常会受到废水中的有毒物质的影响, 这些有害物质或毒害或抑制厌氧生物处理过程。某些无机物(如重金属离子)在很低浓度下, 可能有促进细菌生长的作用, 而在某一浓度下又可能会抑制细菌的生长。有关单个重金属离子对厌氧生物过程的影响已有专门的研究^[1-3]及综述报道^[4-6]。有的研究者指出, 如果在体系中同时存在有多种重金属离子, 其对厌氧体系影响就会发生协同效应。Mosey^[4]指出, 不同种类的单个金属离子引起厌氧体系相同程度抑制的浓度是相近的。多种金属离子同时存在时, 引起相同程度抑制作用的混合金属离子的浓度等于各个金属离子浓度(mmol)数的总和。本文在研究了单个金属离子(铜、铬、镍、锌和铅)对厌氧体系的抑制规律的基础上, 对铜、锌、镍和铬 4 种离子同时存在于体系中对厌氧生物过程所产生的抑制作用进行了研究, 比较了混合离子存在与单个重金属离子对厌氧生物过程影响的相似性及差异性。

1 实验

实验装置和方法与已报道的单个金属离子抑制作用的实验^[7-8]相同, 以酒糟液为基质, 先将 4 种被实验的金属离子以硝酸盐形式加入到进料中, 然后与进料一起加入厌氧体系。1、2 号和 3 号反应器为实验组, 4 号为对照组, 混合金属离子的投加情况见表 1。投加金属离子后每 24h 记录各反应器的产气量, 每 48h 测定消化液

中的有机酸、COD 和各种金属离子的浓度, 以观察厌氧体系受抑制的情况。

表 1 各反应器加入混合离子的情况¹⁾

反应器 编号	试验时 间(d)	日加入量(mg/L)	
		各金属离子分量	各金属离子总量
1	1—13	2.08	8.33
	14—25	4.16	16.64
2	1—13	5.21	20.84
	14—19	8.32	33.28
	20—29	16.60	66.40
3	1—13	8.33	33.28
	14—19	12.46	49.84
	20—25	24.97	99.88

1) 各离子指 Cu、Zn、Ni 和 Cr

2 结果与讨论

2.1 混合金属离子对厌氧体系的影响

受到抑制或影响的厌氧体系可用不同参数来进行判断, 如产气率和 COD 去除率的下降, 以及有机酸含量的升高等。图 1、2 和 3 分别给出了 3 个反应器加入混合金属离子后, 体系产气率、COD 和有机酸含量的变化情况。由图 1 可见, 在整个试验周期内, 体系的产气率、COD 去除率和有机酸含量均未发生变化, 说明日加入混合金属离子浓度低于 16.7mg/L 时, 对厌氧体系的运行没有影响。2 号反应器在试验期内的前 15d, 日加入金属离子总量为 20.8mg/L, 图 2 表明, 这期间

国家“七五”科技攻关课题

1993 年 8 月 6 日收到修改稿

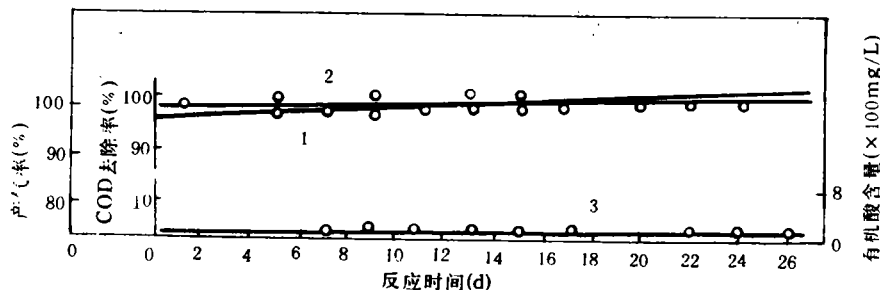


图 1 1号反应器中产气率、COD 去除率和有机酸含量随时间的变化情况

1. 产气率 2. COD 去除率 3. 有机酸含量

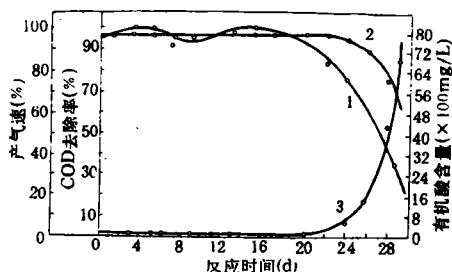


图 2 2号反应器中产气率、COD 去除率和有机酸含量随时间的变化情况

1. 产气率 2. COD 去除率 3. 有机酸含量

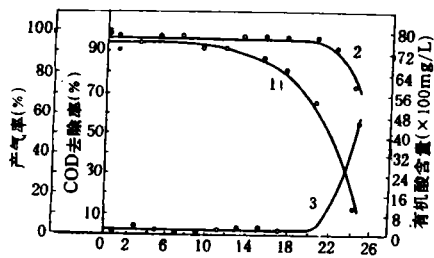


图 3 3号反应器中产气率、COD 去除率和有机酸含量随反应时间的变化情况

1. 产气率 2. COD 去除率 3. 有机酸含量

厌氧体系处于正常运行状态,当日加入总量增至 66.4mg/L 时,10d 后(即实验的第 25d 后),产气率降至 28%,有机酸含量猛增至 6900mg/L,说明这一水平的混合金属离子浓度对厌氧体系起到了较严重的抑制作用。有机酸浓度增高的同时产气率明显下降,这一现象说明,产甲烷菌较产酸菌更容易受到抑制,受抑制的甲烷菌不能将有机酸完全、迅速地转化成甲烷气,与此同时,产酸菌却仍能将原始有机物分解为有机酸,因而使大

量的有机酸在体系中累积起来。3 号反应器的日加入总量较 2 号反应器高,由图 3 和图 2 的比较可看出,尽管它们的变化趋势相近,但受抑制的程度 3 号较 2 号更重。

2.2 污泥对金属离子的负荷

金属离子对厌氧体系的抑制程度,是由金属离子对厌氧活性污泥的毒性来决定的。厌氧体系中的污泥量不同,相同浓度的金属离子造成的抑制程度也不同,给出单位重量的污泥对金属离子的负荷,使不同的厌氧体系有了相对的可比性。由表 2 可知,日加入混合金属离子总量与污泥干重之比为 0.6mg/g 以下时,厌氧体系不受影响;为 0.99mg/g 时,有轻微的抑制作用;超过 3.1mg/g 时,对体系产生较强烈的抑制作用。

2.3 溶解态金属离子浓度与厌氧体系受抑制作用的关系

图 4 给出了 1、2 号和 3 号反应器中溶解态金属离子总浓度与产气率变化的关系。图 4 表明无论日加入量多少,对于不同反应器,当体系中的溶解态金属离子浓度相同时,其产气率也有相同程度的变化,所以 3 个反应器的溶解态离子浓度与产气率的关系曲线是重合的。实验结果表明,当体系中溶解态金属离子总浓度低于 1.0 mg/L 时,产气率下降不超过 10%,当体系中溶解态金属离子总浓度在 1—2.5mg/L 范围时,随着总离子浓度的升高,产气率明显下降,金属离子浓度每增加 0.1mg/L,产气率约下降 1.0%。

体系中溶解态金属离子浓度与体系中累积加入的金属离子总量有很好的相关性(见图 5)。

表 2 厌氧体系中污泥对金属离子的负荷

反应器 编号	污泥干重 (g)	混合金属离子日加入量		溶解态金属 离子浓度 (mg/L)	产气率下降 (%)	抑制程度
		(mg/g)				
1	17.2	0.29		0.52	<2	无抑制
		0.58		0.87	<2	无抑制
2	20.3	0.62		0.89	<2	无抑制
		0.99		1.20	10	轻度抑制
		1.97		>1.93	24—72	中度抑制
3	19.2	0.99		1.35	11	轻度抑制
		1.56		1.66	30	中度抑制
		3.13		1.6—25.6	>40	重度抑制

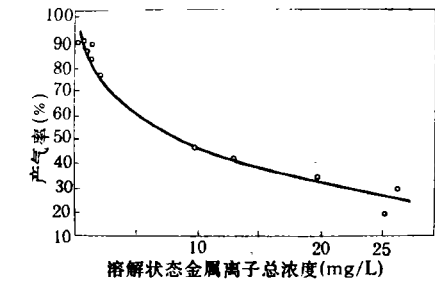


图 4 溶解态金属离子浓度与产气率变化的关系

在体系中累积加入金属离子总量低于 500mg/L 时,体系中的溶解态金属离子浓度基本保持在不超过 1.0mg/L 的水平,在累积加入量为 500—800mg/L 时,体系中溶解态金属离子浓度是随着

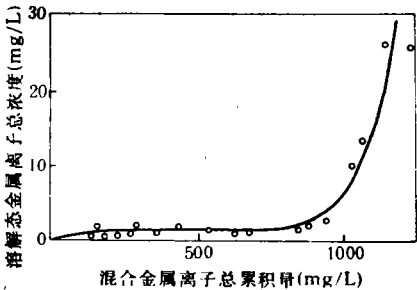


图 5 混合金属离子总累积量与溶解态金属离子浓度的关系

累积量的增加而增加的,表明厌氧体系已经达到了承受金属离子的极限,累积金属离子稍有增加,就会引起溶解态金属离子浓度的急剧上升。从图 5 中看出,溶解态金属离子浓度的急剧增加,必然引起厌氧体系的急剧恶化,这由图 4 中产气率随溶解态离子浓度的增加而直线下降反

映出来。
实验中发现,在将 Cu、Zn、Ni 和 Cr(Ⅲ)等量地加入到厌氧体系时,厌氧消化液中溶解态的各种金属离子浓度并不相等。表 3 以 2 号反应器为例,给出了日加入混合金属量和溶解态各个金属离子的浓度以及溶解态离子占加入累积量的百分比。从表 3 数据看到:①在厌氧体系正常运行时,例如实验的前 20d 之内,各种金属溶解态离子的浓度基本维持在一个恒定的水平。(Cu²⁺ 0.03,Zn²⁺ 0.09—0.20,Ni²⁺ 0.4—0.9,Cr³⁺ 0.17—0.24mg/L),该浓度随着累积量的增加没有明显的变化,当体系中的溶解态离子浓度开始明

表 3 混合金属加入量与溶解态离子的浓度

项 目	反应时间(d)				
	1	5	11	20	24
混合金属 Cu	5.21	26.05	57.31	101.05	201.18
离子中各 Zn	5.21	26.05	57.31	101.05	201.18
金属离子 Ni	5.21	26.05	57.31	101.05	201.18
累积浓度 Cr	5.21	26.05	57.31	101.05	201.18
(mg/L)					
厌氧液中 Cu	0.037	0.031	0.049	0.031	0.055
各金属离 Zn	0.094	0.063	0.052	0.021	0.136
子的浓度 Ni	0.398	0.510	0.635	0.885	1.435
(mg/L) Cr	0.172	0.212	0.154	0.237	0.303
厌氧液中混合					
离子总量(mg/L)	0.701	0.816	0.890	1.174	1.929
溶解态离 Cu	0.7	0.12	0.08	0.020	0.027
子与加入 Zn	1.8	0.24	0.09	0.016	0.067
累积量之 Ni	7.6	1.96	1.10	0.660	0.710
比(%) Cr	3.3	0.81	0.27	0.177	0.150

显升高时,厌氧体系受到抑制,此时,体系中的累

积量越多,溶解态离子浓度升高越快。②溶解态镍离子浓度大大高于其它 3 种离子,在正常运行时, Ni^{2+} 浓度比 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 高出几乎一个数量级,比 Cr^{3+} 也高出 2—3 倍。当体系受到抑制作用时,虽然几种离子浓度均有升高,但 Ni^{2+} 浓度比其它 3 种离子高出几十倍,例如 2 号反应器第 29d 时, Ni^{2+} 的浓度相当于 Cu^{2+} 的 208 倍, Zn^{2+} 的 29 倍、 Cr^{3+} 的 17 倍。这可能与镍的硫化物的溶度积大大高于其它金属硫化物有关(见表 4)。③在几种金属离子混合存在时, Ni^{2+} 离子抑制了其它几种金属离子的溶解,例如在单独加入

Cu^{2+} 的厌氧实验中,正常运行时,体系中溶解态 Cu^{2+} 浓度可以允许达到 0.5mg/L,在出现轻度抑制作用的情况下, Cu^{2+} 的浓度上升至 2.0mg/L 左右^[8],而在混合金属的实验体系中,溶液中 Cu^{2+} 的浓度始终低于 0.1mg/L,即使厌氧体系已处在受严重抑制的状况, Cu^{2+} 离子浓度也仅达到 0.117mg/L,这个数值比单独加入铜的实验体系在重度抑制时 Cu^{2+} 的浓度达到 4.0mg/L 以上要低数十倍。锌和铬也有相似的情况。另一方面,与镍单独加入的情况相比,多种金属离子混合存在情况下, Ni^{2+} 的浓度也在比前者低的情况下就

表 4 几种金属离子碳酸盐及硫化物的溶度积

化合物名称	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	CuS	NiS	PbS	ZnS	CuCO_3	NiCO_3	PbCO_3	ZnCO_3
K_{sp}	5.0×10^{-31}	4.0×10^{-35}	3.0×10^{-19}	1.6×10^{-26}	1.6×10^{-24}	1.6×10^{-9}	6.0×10^{-9}	5.0×10^{-13}	1.0×10^{-10}

能引起相同程度的抑制作用。例如 Ni^{2+} 单独加入的实验中, Ni^{2+} 达到 2.5mg/L 时,对体系仍无抑制作用,而与其它金属混合存在时, Ni^{2+} 的浓度为 1.4mg/L 时,已形成中度抑制作用,此时几种金属离子的总浓度也仅为 1.9mg/L,仍低于 Ni^{2+} 单独存在时引起抑制作用的浓度。这说明,多种金属离子存在的协同作用。

2.4 混合金属离子与单个金属离子对厌氧体系抑制作用的比较

表 5 列出了铜、锌、镍和 3 价铬 4 种金属离子单独存在和混合存在时,对厌氧体系所起作用的比较。由所列的几项指标看到,维持厌氧体系

正常运行所允许加入混合金属离子的总浓度不能高于每个金属单独存在时所允许值最低的那个金属的浓度。例如,在铜、锌、镍和铬(Ⅲ)4 种金属中,允许加入浓度最低的是铜离子为 20mg/L,那么混合金属离子所允许的总浓度不能超过 20mg/L,对厌氧体系无抑制的溶解态混合金属离子浓度为不高于 1.0mg/L,这一数值与锌和铬(Ⅲ)相近,但高于铜,又远远低于镍单独存在时的 5.0mg/L。厌氧污泥对几种金属离子混合存在时的承受能力,比单个金属离子要低,如金属离子单独存在时,所允许的日加入量与污泥干重之比分别为:铜 0.09mg/g、锌 0.12mg/g、镍 0.08

表 5 混合金属离子与单个金属离子对厌氧体系作用的比较

不引起抑制的浓度上限	金属离子分别投加				金属离子混合投加				
	Cu	Zn	Ni	$\text{Cr}(\text{Ⅲ})$	Cu	Zn	Ni	$\text{Cr}(\text{Ⅲ})$	总量
日加入浓度(mg/L)	20	50	36	36	5	5	5	5	20
溶解态金属离子浓度(mg/L)	0.5	<1.0	<5.0	<1.0					1.0
金属离子的污泥负荷(%)	<0.09	<0.12	<0.08	<0.10	0.016	0.016	0.016	0.016	0.064

mg/g 和铬(Ⅲ)0.1mg/g,而混合金属离子共存时,毒性要高于单个金属存在的情况,至少要按几种金属离子中毒性最大的一个来估计其对厌氧体系的影响。

3 结 论

(1)混合金属离子共存时,对厌氧体系的毒性大于单个金属离子,至少要按几种金属离子中

毒性最大的一种来估计其对厌氧体系的影响。在铜、锌、镍和铬(3价)4种金属离子共存的情况下,维持厌氧消化正常运行所允许的金属离子日引入总浓度为20mg/L;在20—30mg/L时,引起产气率下降10%—15%,有轻微的抑制作用;当接近50mg/L时,有明显的抑制作用。

(2)对厌氧体系起毒害作用的是溶解态的金属离子,对厌氧体系无抑制作用的溶解态金属离子总浓度为1.0mg/L以下,超过2.0mg/L时,会引起产气率下降。

(3)为维持厌氧生物过程正常运行,每克污泥(干重)所承受的由每日进料引入体系的混合金属离子的总量应不超过0.6mg;超过1.0mg

时,会引起轻微的抑制作用。

参考文献

- 1 McDermott G N et al. . J. Water Pollu. Control Fed. . 1963, 35 (5):655
- 2 McDermott G N et al. . In Proc. 17th ind. Waste Conf. , Purdue Univ. , Enging. Extn Ser. . 1962, 112:461
- 3 McDermott G N et al. . J. Water Pollu. Control Fed. . 1965, 37: 163
- 4 Mosey F E. . J. Water Pollu. Control Fed. . 1976, 75(1):10
- 5 Mosey F E et al. . Water Pollu. Control. . 1975, 74(1):18
- 6 Alexandra Kouzelli-Katsiri et al. . Environ. Technol. Letters. . 1988, 9:261
- 7 王菊思. 环境科学. 1991, 12(6):2
- 8 王菊思. 环境化学. 1990, 9(6):49

《环境科学》征稿简则

1.《环境科学》由中国科学院环境科学委员会和中国科学院生态环境研究中心主办,创刊于1976年,是我国最早正式出版的关于环境科学的学术期刊。本刊宗旨是:面向经济建设和环保实践,报道我国环境科学的最新研究成果,新技术和新方法,交流环境管理经验,介绍国内外环境科学进展和动态,促进环境污染控制和生态环境建设,推动我国环境保护工作和环境科学事业的发展。

2.本刊主要读者为关于环境科学和环境保护的研究人员、工程技术人员、环境管理干部和大专院校有关专业的师生等。

3.本刊欢迎投稿。来稿请注意下列事项:

(1)稿件力求观点明确,数据可靠,层次分明,结构完整,文字精练。

(2)研究报告一般不超过6000字(含图表文献),专论综述不超过7000字(含图表文献)动态和简讯务求简短明确。

(3)来稿附中英文摘要、关键词、英译题目、作者姓名的汉语拼音和工作单位英文名称,均打字。

(4)来稿应达到定稿要求。钢笔16开300或400字稿纸抄写,要求字迹工整,标点准确,勿用自造简化字,打字稿用小四号字,行间距适中,以便编辑加工。

(5)易混淆的外文字母请用铅笔标明文种,大小写,正斜体。文中首次出现的生物名称应注明拉丁学名。

(6)插图用绘图纸黑墨精绘,并在文中注明图的位置,图题,图注等。图中文字标写清楚,照片必须黑白清晰。

(7)来稿必须使用国务院颁发的《中华人民共和国法定计量单位》(SI单位)。计量单位用符号表示,如mg, m, h, d等。科技名词术语用国内通用写法。作者译的新名词术语,文中第一次出现时请注明原文。

(8)参考文献择主要的列出,不列入未公开发表的资料。文献按文中出现先后次序编排,书写格式:

期刊:作者(外文也要姓列名前)。期刊名。年,卷(期):页

书籍:作者、书名。版次(第1版不标注),出版地:出版社,出版年:页码

文集:作者;编者。余同书籍。

专利文献:作者。题(篇)名。专利文献种类,专利号,年:页码

(9)来稿文责自负。编辑对来稿可作文字和编辑技术修改或删节。切勿一稿两投,三个月内未见通知者,作者可另行处理。对未刊稿件一般不退,请自留底稿。

(10)本刊同意国内外检索类期刊和文摘数据库无稿酬摘录本刊所载论文。凡不同意无稿酬摘录的作者,请来稿同时附声明,否则,按同意对待。

(11)来稿请注明是否为国家或省部级科技攻关项目,国家自然科学基金项目,国际合作项目等。

(12)来稿请附单位业务介绍信和作者详细地址、电话、邮政编码,挂号寄至北京2871信箱《环境科学》编辑部。邮政编码:100085,电话:2545511—2138,电报挂号:5499。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

New Progress in Environmental Strategy. Mao Wen'yong (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 1—4

The new progresses in environmental strategy since the 1980s were discussed, which were characterized by the following aspects: (1) Environmental strategy has been expanded to cover the fields of socioeconomic development, forming a new strategy for environment and development; (2) Priority of environmental strategy has shifted from pollution control to ecosystems and resources conservation; (3) Measures for pollution control have changed from the end-of-pipe treatment of wastes to cleaner production, including the production of green products; (4) One of the primary approaches to ecological and environmental conservation has been found to be developing economy while eliminating poverty; and (5) The national strategy of a developing country for environment and development should be in combination with the global environmental strategy while taking international cooperation into account. The future environmental strategy of China, expressed by the China's Agenda 21, has been also described.

Key words: environmental strategy, pollution control, ecological conservation, cleaner production, China's Agenda 21.

Study on the Industrial Ecological Engineering in the Emei Semiconductor Materials Factory. Zhang Yizhang (Emei Semiconductor Materials Factory, Sichuan Province 614200), Chen Lujun (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 5—8

A study on the industrial ecological engineering (IEE) was conducted in the Emei Semiconductor Materials Factory by applying the fundamentals of ecology and the methodology of systems engineering and by following the ecological engineering principles of integration, coordination, circulation and regeneration. The design, implementation and evaluation of IEE were also carried out, including the perfection of production chains and the conversion of industrial and domestic wastes to resources. The basic theories on IEE were also described in more details based on the analysis of ecological structures in industries. The results show that the realization of IEE allowed the resources and energy being most efficiently used in the factory, reducing the discharge of pollutants that in turn decreased the damage of industrial production to human beings, thus really achieving the unification of social, economic and environmental benefits.

Key words: ecological engineering (eco-engineering), industrial eco-engineering (IEE), cleaner production, pollution control.

Study on the Inhibition of Mixed Heavy Metals to Anaerobic Digestion. Wang Jusi, Zhao Lihui et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Wang Zhenglan et al. (Beijing Institute of Solar Energy); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 9—13

The inhibition of mixed heavy metals (copper, zinc, nickel and chromium) to the anaerobic system in a digester, and the relationship between the concentration of heavy metals daily added and the degree of their inhibition were studied. No inhibition was found when the daily addition of mixed heavy metals was less than 20 mg/L. The digestion system was slightly inhibited when the daily addition was 20—30 mg/L; was seriously inhibited when the daily addition was more than 50 mg/L; and was in normal operation when the ratio of the concentration of heavy metals daily added to that of activated sludge (dry matter) was less than 0.064% and the total concentration of dissolved, mixed heavy metals in the system was less than 1.0 mg/L. The results show that mixed heavy metals had a much stronger toxicity to an anaerobic system than each of the single heavy metals.

Key words: anaerobic digestion, heavy metal, inhibition.

Study on the Total Amount Control of Atmospheric SO₂ Emission in Handan City, Hebei Province. Fang Dong et al. (Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(4), 1994, pp. 14—18

The current status of SO₂ pollution in Handan City has been evaluated by using the general programme LEECM-2 which can generate a matrix of urban air pollution transmission functions and the shares of contribution. Then based on this, the total amount control of atmospheric SO₂ emission was studied. The results show that the programme LEECM-2 provides a convenient and practical calculation tool for the total amount control of air pollution, which will be helpful to promote the efforts for the total emission control in small-and medium-sized cities. The results also show that the basic reduction, equal weight reduction, source intensity optimization and economic optimization must be taken into an integrated account to develop a pollution reduction strategy for fairly and reasonably sharing the emission based on the principle of polluter pays.

Key words: air pollution, total emission control,