

研究报告

硫酸盐和氯离子对厌氧生物过程抑制作用的研究

王菊思 赵丽辉 贾智萍

王正兰 郭 玥

(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, 在厌氧体系中投加不同浓度的 SO_4^{2-} 和 Cl^- , 研究盐离子日加入量和累积量与厌氧体系抑制程度的关系, 得出维持厌氧体系正常运行所允许的日加入量(SO_4^{2-} 低于 144 mg/L, Cl^- 低于 3195 mg/L)和累积浓度(SO_4^{2-} 低于 300 mg/L, Cl^- 低于 20000 mg/L); 研究了污泥对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的负荷, 在 SO_4^{2-} /VS 浓度为 5.55 g/kg 和 Cl^- /VS 为 58.6 g/kg 时, 对厌氧体系无抑制作用。

关键词 硫酸盐, 氯离子, 厌氧消化, 抑制作用。

采用生物方法处理废水时, 水中盐的种类和浓度是影响微生物处理效果的不可忽视的因素。 SO_4^{2-} 和 Cl^- 是废水中常见的盐类, 在厌氧处理中 SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-} , 由于 S^{2-} 的存在, 对厌氧体系有较大毒性^[1], 会产生抑制作用, 但适量 S^{2-} 的存在, 有利于沉淀厌氧体系中的重金属离子, 可起到缓解重金属离子毒性的作用。 Cl^- 对厌氧发酵过程也有着很大的影响, 有的研究者指出, NaCl 最高允许浓度是 30000 mg/L^[2], 当浓度为 8300 mg/L 时已有抑制作用^[3], 因此, 找到厌氧体系正常运行所允许的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度, 对厌氧技术的应用以及维持其高效运行有着重要意义。本文采用在酒糟厌氧发酵体系中添加 Na_2SO_4 和 NaCl 的方法, 研究了 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对厌氧体系抑制作用的规律。

1 实验

SO_4^{2-} 和 Cl^- 对厌氧微生物的抑制作用实验在混合式厌氧反应器中进行, 反应器由 650 ml 抽滤瓶、1 L 的气体收集瓶和 1 L 的集水瓶组成。反应器中用 250 ml 的活性污泥接种, 以酒糟液为基质, 当体系达到平衡状态时, 开始加盐类, 实验分为 3 组, 每日分别投加不同浓度的 Na_2SO_4 和 NaCl, 投加情况见表 1。

实验中每日记录产气量, 并隔日测定消化

液中有机酸、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 S^{2-} 的含量。 SO_4^{2-} 用硫酸钡比浊法测定; S 及 S^{2-} 用碘量法及离子选择电极法测定; 气体中 H_2S 用醋酸锌吸收法及碘量法测定; Cl^- 用硫酸汞滴定法测定。

表 1 盐类的投加情况

盐类	反应器编号	反应时间(d)	日加入量(mg)	在厌氧体系中的浓度(mg/L)
SO_4^{2-}	1	1—34	132	240
	2	1—16	264	480
		17—30	528	960
	3	1—11	1320	2400
Cl^-	1	1—21	3227	1775
		22—28	4518	2485
		29—43	6454	3550
	2	1—9	8069	4438
	3	5—13	10029	5516

2 结果与讨论

2.1 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对厌氧体系的抑制作用

2.1.1 对产气的影响

产气量是厌氧生物过程运行状态的一个反应敏感的指标。评定厌氧体系受抑制的指标和方法, 已有报道^[4—6]。图 1 和图 2 分别给出了 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的加入对产气率(实验组产气与未

* 国家“七五”科技攻关课题

收稿日期: 1995-02-15

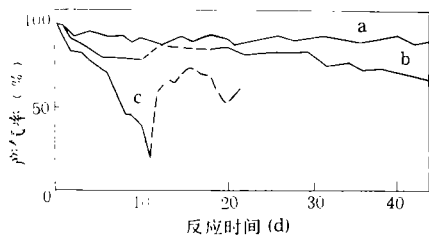


图1 投加 SO_4^{2-} 时,各反应器的相对产气率随时间的变化

a. 1[#] 反应器 b. 2[#] 反应器 c. 3[#] 反应器

加盐离子时体系产气之比)的影响。在投加 SO_4^{2-} 的实验中,1[#]反应器日加入 SO_4^{2-} 为 240 mg/L。由图1可以看出,第2、3 d时产气率下降10%左右,直至实验停止时(46 d),一直维持在这一水平,表明这一浓度的 SO_4^{2-} 日投入对厌氧体系影响不大,可维持长期正常的运转。2[#]反应器在前4 d加入 SO_4^{2-} 1440 mg/L,产气率下降了30%,表明对厌氧体系产生较大的影响,在第10 d停止加硫酸盐,使体系恢复到实验初始状态,从第16 d又开始每日加入480 mg/L SO_4^{2-} ,产气率缓慢下降18%左右,至32 d将 SO_4^{2-} 日加入浓度增至960 mg/L,产气率很快下降25%,并逐渐降低。到实验结束时(44 d),产气率已降低了66.8%,说明体系已受到中度抑制。3[#]反应器的日加入浓度为2400 mg/L,仅10 d时间,产气率就降至18.0%,说明此浓度使体系受到了较为严重的抑制。此后停止加入 SO_4^{2-} ,体系的产气率恢复至50%—70%。由图2可看出,在投加 Cl^- 的实验中,1[#]反应器的日加入量由1775 mg/L升至3350 mg/L,但其产气率的影响不是很大,保持在90%左右,

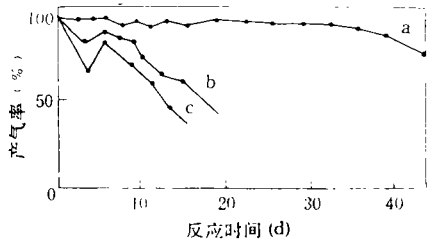


图2 投加 Cl^- 时各反应器相对产气率随时间的变化

a. 1[#] 反应器 b. 2[#] 反应器 c. 3[#] 反应器

说明此浓度对体系没有影响。2[#]和3[#]反应器的加入浓度分别为4437.5 mg/L和5516 mg/L,在此浓度下产气率逐日下降,3[#]反应器的产气率低于2[#]反应器,说明此浓度范围内 Cl^- 对厌氧体系造成了较严重的抑制。

2.1.2 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与厌氧体系中有机的关系

在厌氧发酵过程中,产甲烷菌对抑制性物质最为敏感,厌氧体系被抑制,首先是产甲烷菌降低活性,影响了有机酸向甲烷的转化。厌氧体系中低碳有机酸含量的升高以及高碳挥发酸的出现和含量增加,是厌氧体系受抑制的表现。图3和图4分别给出了 SO_4^{2-} 和 Cl^- 加入量与体系中有机的关系。从图中可以看出,无论是投加 SO_4^{2-} ,还是 Cl^- ,随着投加浓度的加大,不仅有机酸的浓度随之增加(可达数千 mg/L),而且有机酸的组成也发生了变化,在2[#]和3[#]反应器中均检出了丙酸、丁酸和戊酸,这些高碳挥发酸的出现说明厌氧体系已受到严重的抑制。实验结果表明,厌氧体系引入 SO_4^{2-} 和 Cl^- ,在足够高的浓度时,会使厌氧体系受到影响,表现出产气率下降和体系中有机的浓度升高,这是体系受到抑制作用的标志。盐离子加入浓度越高,厌氧体系受抑制越严重。但 SO_4^{2-} 和 Cl^- 相比,厌氧体系对前者的耐受力更小,维持厌氧体系正常运行可允许的 Cl^- 加入浓度可比 SO_4^{2-} 高一个数量级,这是由于 SO_4^{2-} 在厌氧体系中转变成毒性更大的 S^{2-} 。

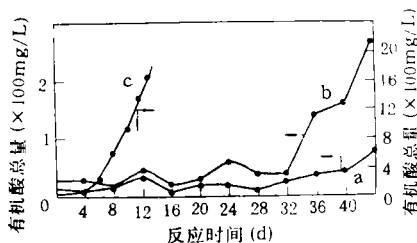


图3 投加硫酸盐反应器有机酸随时间的变化

a. 1[#] 反应器 b. 2[#] 反应器 c. 3[#] 反应器

2.1.2 SO_4^{2-} 、 Cl^- 累积量与抑制作用的关系

每日向厌氧体系中引入氯离子和硫酸根,它们的浓度在体系中会逐渐升高,由于每日出料中带走一部分 Cl^- ,因此厌氧体系内 Cl^- 的累

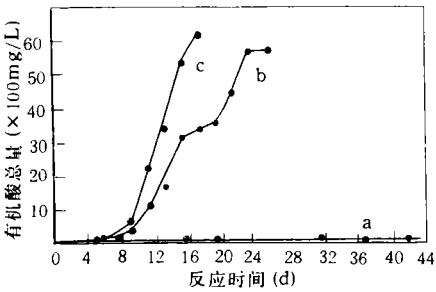


图 4 投加氯离子反应器的有机酸含量随时间的变化
a. 1[#]反应器 b. 2[#]反应器 c. 3[#]反应器

积浓度升高不是无限的，经过一定时间，体系中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的累积会达到平衡，即此时每日进料中的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 与出料中带走的量相当，日加入浓度越高，达到此平衡浓度所需天数越多，平衡时的浓度值也越高。体系中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度的累积可以根据下式计算：

$$c = A(1 - \frac{V_e}{V_o})^0 + A(1 - \frac{V_e}{V_o}) + A(1 - \frac{V_e}{V_o})^2 + \cdots + A(1 - \frac{V_e}{V_o})^{n-1} \quad (1)$$

式中， c 为厌氧体系中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 在任何一天的浓度； A 为日加入浓度； V_e 为每日出料体积； V_o 为厌氧体系有效体积； n 为投加 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的天数， $n=0$ 时为实验的第 1 天。

表 2 盐类日加入量和累积浓度与抑制程度的关系

盐类	反应器编号	日加入量 (mg/L)	体系中累积量 (以 S 计, mg/L)	产气率下降 (%)	抑制程度
SO_4^{2-}	1	144	<300	<5	基本无抑制
		240	500	10	轻度抑制
	2	480	1000	10—20	轻度抑制
		960	2000	20—40	中度抑制
	3	1200	3000	20—40	重度抑制
		2400	4000	>40	重度抑制
Cl^-	1	1775	<11000	<1	无抑制
		2445	11000—15000	<2	基本无抑制
		3500	15000—20400	<5	基本无抑制
			20400—22000	5—10	轻度抑制
	2	4438	<21000	7—20	轻度抑制
			21000—25000	20—40	中度抑制
			>25000	>40	重度抑制
	3	5516	<17000	10—20	轻度抑制
			17000—25000	20—40	中度抑制
			>25000	>40	重度抑制

实验结果表明，由(1)式计算的 Cl^- 浓度与实验值是比较吻合的，由于 SO_4^{2-} 在厌氧体系中还原成 S^{2-} 和 S ，因此加入到厌氧体系中的 SO_4^{2-} 不只是以 SO_4^{2-} 形式存在，而是以 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 和 S 多种形式共存，还会有部分以 H_2S 形式进入气体中，但所测定的体系中含硫总量(SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 S)随引入 SO_4^{2-} 而逐日升高。由于有 H_2S 的生成和逸出，在加入 SO_4^{2-} 的实测体系中含硫总量要比按上述公式计算值低。厌氧体系受抑制的程度不仅与日加入的盐量有关，与盐类在体系中累积量也有密切关系，当每日的加入量很低时，即使有长时间的积累也不会对体系产生抑制，但每日的大剂量加入与小剂量加入相比，即使其累积量相当，但其产气率却大幅度的降低。例如，日加入 Cl^- 量为 1775 mg/L，体系中累积量为 17684.0 mg/L 时，产气率为 99%，而日加入 Cl^- 量为 5516 mg/L，累积量为 15983.0 mg/L 时，产气率下降至 47%，这可能是由于每日加入较低浓度的 Cl^- ，对厌氧菌起到了驯化作用。表 2 中给出了日加入量和体系中累积量与抑制程度的关系。由表 2 中数据看到，厌氧体系对 Cl^- 累积浓度耐受程度要相当于 S^{2-} 的 30—40 倍。

3 厌氧污泥对 SO_4^{2-} 的承受能力

相同的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的加入量对含污泥量不同的体系引起的抑制程度是不同的,在以往的报道中,虽然研究对象相同,但体系中的污泥量不同,因此所得出的结果有很大的差异,采用污泥对盐类的负荷(mg/kg)做为评价抑制程

度的指标,使不同的厌氧体系的研究结果有了相对的可比性,表 3 给出了污泥对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的负荷情况。

从表 3 中看出,若维持厌氧体系正常运行,日加入 SO_4^{2-} 量与污泥量应低于 5.55 g/kgVS ;此值为 $5-15 \text{ g/kgVS}$ 时,有轻度抑制作用;高于 40 g/kgVS 时,产生强烈抑制作用。日加

表 3 污泥对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的负荷情况

盐类	反应器编号	污泥干重 (g)	日加入量/污泥干重 (g/kgVS)	产气率下降 (%)	抑制程度
SO_4^{2-}	1	15.56	5.6	<5	基本无抑制
			9.3	10	轻度抑制
	2	18.73	13.4	10-20	轻度抑制
			30.8	20-40	中度抑制
	3	17.57	41.0	20-40	重度抑制
			82.0	>40	重度抑制
Cl^-	1	17.80	50.0	<1	无抑制
			70.3	<2	基本无抑制
			102.0	<5	基本无抑制
	2	17.80	124.6	7-20	轻度抑制
				20-40	中度抑制
				>40	重度抑制
	3	17.10	161.3	10-20	轻度抑制
				20-40	中度抑制
				>40	重度抑制

入 Cl^- 量与污泥量在 50 g/kgVS 时,体系不受影响;在 $100-120 \text{ g/kgVS}$ 时,对体系有轻度的抑制;超过 130 g/kgVS 时,将产生严重抑制。

4 SO_4^{2-} 在厌氧体系中的转化

实验证明,加入到厌氧体系中的 SO_4^{2-} ,有相当部分还原成 S^{2-} ,还有一部分被还原成 S。转变成 S 的又有一部分变成 H_2S 随气体排出。这种转化的比例取决于厌氧体系的还原能力和厌氧体系的运转状况。关于 SO_4^{2-} 对厌氧体系的抑制机理,已有另文报道^[7,8]。表 4 给出各反应器不同 SO_4^{2-} 日加入量时,消化液中实际检出的 $\text{S}^{2-}+\text{S}$ 的浓度,排出 H_2S 量(以 S^{2-} 计)以及理论计算的厌氧体系中应残留的硫含量(均以 S^{2-} 计)。厌氧体系中残留 S^{2-} 的理论计算按下式进行:

$$\text{S}^{2-}(\text{mg/L}) = c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2 - W \quad (2)$$

式中, c_1 为前一日消化液中的 S 浓度; V_1 为有效体积; c_2 为出料中 S 浓度; V_2 为出料体积; W 为气体 H_2S 排出量。

1[#] 反应器日加入浓度为 240 mg/L (相当于 $\text{S}^{2-}80 \text{ mg/L}$),实验测量的消化液中的 $\text{S}^{2-}+\text{S}$ 浓度与理论计算的厌氧体系应残留的硫总量很相近,说明 1[#] 反应器属正常运转的厌氧体系,几乎可将全部加入的 SO_4^{2-} 转化成 S^{2-} 和 S。在日加入 $\text{SO}_4^{2-}240 \text{ mg/L}$ 的情况下,厌氧体系中的总硫浓度为 490 mg/L 左右时就达到平衡,即每日加入的硫量等于每日排料中带走的硫量,厌氧消化液中的硫总量处于一个恒定状态,虽然每日进料中带入硫酸根,但体系中总硫量不再升高,因此,厌氧体系不会因每日 SO_4^{2-} 的引入出现恶化趋势。2[#] 反应器的 SO_4^{2-} 日加入浓度为 480 mg/L 时,实测的 $\text{S}^{2-}+\text{S}$ 浓度值与理论

表 4 SO_4^{2-} 对厌氧生物过程的影响

编 号	项目(mg/L)	实验时间(d)					
		0	1	5	9	13	17
1	SO_4^{2-} 日加入量	0	240	240	240	240	240
	体系中 $\text{S}^{2-} + \text{S}$		284.7	411.3	399.6	430.4	450.8
	H_2S (以 S^{2-} 计)	4.85	11.7	23.23	20.27	20.76	18.00
	残留 S 量(以 S^{2-} 计)		308.3	372.3	419.8	442.9	463.5
	相对产气量(%)	100.0	93.9	94.7	90.9	89.4	90.9
2	SO_4^{2-} 日加入量	0	480.0	480.0	480.0	480.0	480.0
	体系中 $\text{S}^{2-} + \text{S}$		272.1	759.3	838.4	1012.4	735.6
	H_2S (以 S^{2-} 计)	5.9	11.4	26.7	27.2	35.6	36.8
	残留 S 量(以 S^{2-} 计)		300.0	625.4	804.4	893.9	1091.5
	相对产气量(%)	100.0	100.0	85.2	81.5	82.6	74.6
3	SO_4^{2-} 日加入量	0	2400.0	2400.0	2400.0	0	0
	体系中 $\text{S}^{2-} + \text{S}$			857.3	1009.1	888.7	854.2
	H_2S (以 S^{2-} 计)	4.80	7.8	27.4	46.0	54.8	39.1
	残留 S 量(以 S^{2-} 计)		800.0	2600.9	4028.9	3294.9	1735.0
	相对产气量(%)	100.0	90.3	78.5	46.7	66.7	76.3

计算的体系应残留的硫总量值也相近,这表明厌氧体系将加入的 SO_4^{2-} 几乎全部还原为 S^{2-} 和 S。当在 3[#]反应器中日加入 SO_4^{2-} 量为 2400 mg/L 时,实测的 $\text{S}^{2-} + \text{S}$ 值与理论计算的体系中应残留的总量值有很大的差别,这是由于体系中投加的 SO_4^{2-} 浓度过高,在短时间内, SO_4^{2-} 还原成 $\text{S}^{2-} + \text{S}$ 的量过大,致使细菌受到抑制,使降解过程终止,同时未被还原的 SO_4^{2-} 也不再继续向 S^{2-} 转化,因此使理论 $\text{S} + \text{S}^{2-}$ 值与实测值产生较大的差别。

3 结论

(1) 维持厌氧体系正常运行,体系中的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 日加入浓度应分别不超过 144 mg/L 和 3195 mg/L;当日加入浓度分别为 144—480 mg/L 和 3195—3550 mg/L 时,受到轻微的影响;当浓度分别为 480—960 mg/L 和 3550—4260 mg/L 时,产生中度抑制;当超过 960 mg/L 和 4260 mg/L 时,体系受到重度抑制。

(2) 厌氧体系中硫(各种状态的硫)的累积浓度低于 300 mg/L 时,体系不受影响;在 300—1000 mg/L 时,1000—2000 mg/L 和高于

2000 mg/L 时,体系将分别受到轻度、中度和重度抑制作用。 Cl^- 的累积浓度不超过 20000 mg/L 时,对体系无影响,在 20000—22000 mg/L、22000—25000 mg/L 和超过 25000 mg/L 时,体系分别受到轻度、中度和重度抑制。

(3) 维持厌氧体系正常运行的污泥对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的负荷,应分别不超过 5.55 g/kgVS 和 58.6 g/kgVS。

(4) 厌氧体系耐受 SO_4^{2-} 的浓度比 Cl^- 的浓度要低得多,这是由于体系将 SO_4^{2-} 还原成了毒性更强的 S^{2-} 的缘故。

参考文献

1 McCarty P L. Anaerobic Treatment Fundamentals. Part 1—14, Public work, 1964: 9—12
2 圃田, 赖和等. 酸酵工学会誌. 1977, 55(1): 22
3 McCarty P L. J. of water pollution control federation, 1961, 33(4): 399
4 王菊思等. 环境化学. 1990, 9(6): 49
5 王菊思等. 环境化学. 1991, 12(6): 2
6 王菊思等. 环境化学. 1993, 12(6): 5
7 匡欣等. 环境科学学报. 1993, 13(4): 405
8 匡欣等. 环境科学学报. 1993, 13(4): 413

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Joint Production Technology for Resource-Transfer of Paper-Making Black Liquor. Sun Lianchao and Mu Huanzhen et al. (EIA Unit, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 1-2
The black liquor resource-transfer technology is an original conception. Through recovering resources to treat pollution, it transforms the utilization of straw from single cellulose paper making into comprehensive use of cellulose, lignin, glycans and other resources. At the same time, black liquor pollution is thoroughly treated without second pollution, the components of black liquor are separated and many kinds of raw materials produced. It provides a vast prospect for further development and has remarkable environmental, social and economic benefits.

Key words: joint production technology, paper making black liquor, recovering resources.

Inhibition of Sulphates and Chlorides to Anaerobic Digestion. Wang Jusi et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 3-7

The effects of sulphates (SO_4^{2-}) and Chlorides (Cl^-) concentration on the anaerobic digestion process in a batch digestion reactor were studied. The experimental results indicate that the digestion system would be normally running when the concentration of daily addition was less than 144 mg/L for SO_4^{2-} and 3195 mg/L for Cl^- and the permissible accumulated amount in the digestion system was 300 mg/L for SO_4^{2-} and 20000 mg/L for Cl^- , respectively. No inhibition effect on the anaerobic system occurred when the loading of SO_4^{2-} and Cl^- to activated sludge (dry weight) was less than 5.55 g/kg (SO_4^{2-} /VS) and 58.6 g/kg (Cl^- /VS), respectively.

Key words: sulphates, chlorides, anaerobic digestion, inhibition effects.

Relationship between Organic Acid Content in Paddy Soil and Release of Methane from It in the Red Earth Hilly Areas in South China. Wang Weidong et al. (Changsha Institute of Agricultural Modernization, Chinese Academy of Sciences, changsha 410125); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 8-12

Organic acid content (OAC) in paddy soil and re-

lease of methane (ROM) from it in the red earth hilly areas in South China were determined with spectrophotometry and microcomputer controlled gas chromatography, respectively. Four fertilization plots were found to have a consistent temporal trend of variation in OAC but not in ROM, and to have a correlativity between OAC and ROM as follows: the plot applied fully with organic manure ($r=0.981$) > the plot fertilized in a normal way ($r=0.855$) > the plot applied fully with chemical fertilizers ($r=0.353$) > the plot applied with a biogas residue ($r=0.0213$). Four water management plots were found to have a consistent temporal trend of variation in both OAC and ROM, except for the plot of constant moisture, and to have a correlativity between OAC and ROM as follows: 10 cm deep water covered plot ($r=0.993$) > frequently drained plot ($r=0.910$) > 3 cm deep normal water covered plot ($r=0.714$) > constant moisture plot ($r=0.00526$). OAC has the same vertical distribution in soil depth as that of ROM.

Key words: organic acid content, release of methane, paddy field, greenhouse gas.

Characterization of the Adsorption of Sulfates onto Different Types of Soil. Kuang Qijun et al. (Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, 1995, **16**(4), pp. 13-15

The characteristics of sulfates adsorption onto the representative types of soil in the three provinces of Jiangxi, Hubei and Hunan were studied in order to further understand the effects of acid deposition on aquatic ecosystems in China, and the capacity of ecosystems in typical areas to buffer an acid deposition and their values of critical loading. The results show that the red soil, particularly from Jiangxi Province, has the strongest capacity of adsorbing sulfates with a maximum adsorption capacity of 11.52 mg/g, and others in an order of decreasing maximum adsorption capacity are yellow soil of 11.14 mg/g, brown-red soil of 8.83 mg/g, yellow-brown soil of 6.86 mg/g, yellow-red soil of 6.53 mg/g, and red-lime soil of 3.55 mg/g which is only 30% of that for red soil and the weakest one. It is expected that Jiangxi Province where red soil is dominately distributed would be one of the areas which are most sensi-