

硫酸盐生物还原法处理含锌废水*

马晓航 华尧熙

叶雪明

(浙江省微生物研究所, 杭州 310012) (浙江省冶金研究院, 杭州 310006)

摘要 研究了用硫酸盐还原菌处理含锌废水的污泥床工艺及影响运行的主要因素。结果表明, 该工艺可在进水 COD 和锌浓度分别为 320 mg/L 与 100 mg/L 时有效运行, 有机物和 Zn^{2+} 的去除率分别达到 73.8% 和 99.63%。在水力滞留时间降至 6 h 时, Zn^{2+} 的去除率仍可达 94.55%。进水 Zn^{2+} 浓度低于 500 mg/L 时装置可以稳定运行, 而当浓度达到 600 mg/L 时, 硫酸盐还原菌受到 Zn^{2+} 的明显毒害。当进水 COD 1500 mg/L、 Zn^{2+} 500 mg/L, 水力滞留时间为 9 h 时, 装置的 Zn^{2+} 容积去除率可达 1329 mg/(L·d)。

关键词 硫酸盐还原菌, 重金属废水, 上流式厌氧污泥床。

用硫酸盐还原菌(SRB)处理重金属废水是近年发展很快的方法^[1-5]。其原理是利用 SRB 在厌氧条件下产生的 H_2S 和废水中的重金属反应, 生成金属硫化物沉淀以去除重金属离子。该方法的最大优点是: SRB 的培养可用一般有机废水, 因而废水的处理费用低; 大多数重金属硫化物溶度积常数很小, 因而重金属的去除率很高。但该法存在 2 个难以解决的问题: 反应器水力滞留时间较长; 出水中 COD 偏高。对这一方法的实际应用造成困难。为此, 本研究拟采用厌氧污泥床反应器培养硫酸盐还原菌, 以处理含锌废水。

1 材料和方法

(1) 污泥床反应器 由有机玻璃制成, 有效容积 1.5 L。反应器运行温度为 30℃, 废水用 LDB-M 电子蠕动泵加入反应器。

(2) COD 用重铬酸钾法测定。

(3) 反应器中硫化氢浓度测定 由反应器中吸取一定量的液体, 立即用乙酸锌固定, 然后用碘量法测定。

(4) 锌浓度用原子吸收法进行测定。

(5) 合成废水组成 实验中采用合成废水的营养成分为每 L 中加入: 酵母膏 3.0 g; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 g; 乳酸钠 40 ml; K_2HPO_4 10 g; Na_2SO_4 50 g。实验中将其稀释至所需要的浓度再加入 ZnSO_4 溶液。在进行硫酸盐浓度试验时

合成废水中硫酸盐均用氯化物, 并另加入 Na_2SO_4 到所需要的浓度。

2 实验结果

2.1 SRB 的富集及装置的启动

取河底污泥 0.3 L, 加入稀释 10 倍的 SRB 培养基, 在密封容器中于 30℃ 进行培养, 并定期测定 H_2S 浓度。7 d 后产生了较多的 H_2S , 浓度约 50 mg/L。这时将上部清液倒去一半, 再加入同样量的新鲜培养基, 再进行培养。以后每隔 2—3 d 再补充一次新鲜培养基。随着富集时间的延长, H_2S 浓度逐渐增加, 最后达到 300 mg/L 左右。这时再加入 100 目的碳粉 1.0 L 左右, 继续用同样方法进行富集。达到稳定后, 装入反应器中用蠕动泵进行加样。加样量为 4 L/d, 进水中加入 100 mg/L 的 Zn^{2+} 。并在保证出水中 Zn^{2+} 浓度在 5 mg/L 以下的条件下逐渐降低进水营养物的浓度。大约 15 d 左右, 进水的 COD 降到 300 mg/L。

2.2 进水 COD 浓度对 Zn^{2+} 去除能力的影响

进水 COD 浓度对出水 COD 及 Zn^{2+} 去除能力的影响结果如表 1 所示。

实验中进水 COD 由初始的 960 mg/L 逐渐降至 80 mg/L, 每隔 2 d 降低一个浓度。从结果

* 浙江省自然科学基金项目

收稿日期: 1994-10-11

表 1 进水 COD 浓度对反应器运行的影响

进水 COD 浓度 (mg/L)	出水 COD 浓度 (mg/L)	COD 去除 (%)	Zn ²⁺ 去除率 (%)	出水 H ₂ S (mg/L)	转化成 H ₂ S 的 COD	
					(mg/L)	占去除 COD (%)
960	411	51.2	99.25	78.55	246.0	45.2
640	225	64.9	99.61	80.15	249	60.1
480	154	67.9	99.57	79.35	247	76.0
320	184	73.8	99.63	43.28	180	76.2
160	51	68.8	99.25	20.04	136	85.5
80	106	-32.5	99.81	未检出		

中可以看出,出水的 COD 随着进水 COD 的降低而降低,当进水 COD 为 160 mg/L 时降至最低,为 51 mg/L,如继续降低进水 COD 浓度出水 COD 浓度反而增加。这一现象估计是由于在营养物质不足的情况下,细菌自溶所致。反应器中硫化氢浓度随着进水 COD 浓度的增加而增加,当浓度达到 80 mg/L 时继续增加进水 COD, H₂S 浓度并不再增加。说明硫化氢的产生对 SRB 有抑制作用。在实验的浓度范围之内 Zn²⁺ 的去除率都在 99% 以上,当进水 COD 浓度降到 80 mg/L 时尽管装置中细菌可能已经发生自溶, Zn²⁺ 的去除率还是很高。在这一浓度下只运行了 2 d,没有进行长期研究,估计长期运行是不行的。考虑反应器进行的稳定性和出水水质,废水中营养物的加量应当控制在 300 mg/L 左右。

2.3 水力滞留时间对反应器稳定性的影响

在进水 COD 为 320 mg/L, Zn²⁺ 100 mg/L 的条件下逐渐提高进水速率。水力滞留期由 18 h 逐渐减少至 3 h,结果如表 2。

由表 2 实验结果可以看出,当水力滞留时间由 18 h 降至 9 h 时,对 Zn²⁺ 的去除率基本没有影响,继续降低水力滞留时间 Zn²⁺ 的去除率

表 2 水力滞留期对处理效率的影响

水力滞留 时间(h)	出水 COD (mg/L)	Zn ²⁺ 去除率 (%)	Zn ²⁺ 的容积去除 率[mg/(L·d)]
18	82.7	96.5	128.7
12	76.6	98.48	197
9	76	97.95	261.2
6	61	94.55	378.2
5	54	89.5	429.60
4	131	67.4	404.4
3	138	33.1	264.8

开始逐渐降低,当水力滞留时间降到 4 h 以后 Zn²⁺ 的去除效率急骤下降。分析装置对 Zn²⁺ 的总去除能力可以发现:随着水力滞留时间的减少装置单位容积对 Zn²⁺ 的去除效率逐渐提高,当水力滞留时间降到 5 h 时,反应器的 Zn²⁺ 去除能力最高,为 429 mg/(L·d)。如继续降低水力滞留时间去去除能力反而降低。当水力滞留时间为 3 h 时, Zn²⁺ 去除效率仅为 246.8 mg/(L·d)。这说明 SRB 的活性受到了抑制。

2.4 进水 Zn²⁺ 浓度对反应器稳定性的影响

实验中进水 Zn²⁺ 由初始的 100 mg/L 逐渐增加到 600 mg/L,结果见表 3。从表 3 结果可以看出该方法对 500 mg/L 以下的含锌废水都能有效地处理。随着浓度的提高,装置的单位体积

表 3 Zn²⁺ 浓度对 Zn²⁺ 去除率的影响

Zn ²⁺ 浓度 (mg/L)	进水 COD (m/L)	出水 Zn ²⁺ 浓度(mg/L)	出水 COD (mg/L)	Zn ²⁺ 去除率(%)	Zn ²⁺ 容积去 除率[mg/(L·d)]	H ₂ S 浓度 (mg/L)	转化成 H ₂ S 的 COD	
							(mg/L)	占去除 COD%
100	320	0.37	84	99.63	265.7	43.28	180	76.2
200	640	0.52	249	99.7	531.9	61.7	313	88.2
300	960	1.20	253	99.6	796.8	56.9	402	62.2
400	1280	0.45	367	99.9	1066.4	38.5	466	56.0
500	1600	1.62	514	99.7	1329.0	12.8	516	52.4
600	1920	267.0	617	54.0	864	未检出	319	27.0

处理效率也跟着提高,最高达 1329 mg/(L·d)。但如进一步提高进水锌浓度至 600 mg/L,则锌的去除能力反而大大降低,单位体积的去除效率仅为 864 mg/(L·d)。说明 SRB 已经受到锌的毒害作用。尽管如此,该结果也表明,本方法能够耐受较高浓度的 Zn^{2+} 冲击。

2.5 进水硫酸盐浓度对 Zn^{2+} 去除力的影响

实验中为了避免干扰,进水 COD 浓度提高到 640 mg/L,结果见表 4。

表 4 进水中硫酸盐浓度对 SRB 活性的影响			
硫酸盐浓度 (mg/L)	出水 COD (mg/L)	H ₂ S 浓度 (mg/L)	Zn ²⁺ 去除率 (%)
1500	273	81	97.37
1000	148	80	99.89
500	125	76.1	99.76
300	167	64.1	99.26
150	220	19.1	99.12
100	208	未检出	99.41

表 4 结果表明,该法在所试范围内对 Zn^{2+} 的去除率均在 97% 以上。分析 H₂S 浓度表明,SRB 的活性受硫酸盐浓度影响。在硫酸根浓度低于 500 mg/L 时,SRB 的活性随着硫酸根浓度的降低而降低。至 100 mg/L 时,出水中已经测不到 H₂S,在该浓度下看来不能长期运行。由于一般的工业废水中硫酸盐的浓度都较高,因而硫酸盐的浓度不会影响本方法的应用。

3 讨论

本实验结果表明,SRB 能够利用低浓度营养物有效地去除重金属离子。从理论上分析,SRB 分解有机物的最后产物是 CO₂ 和 H₂S,因此可以通过计算 H₂S 的生成量推算出被分解的有机物(COD)的总量。从本实验结果计算,分解的有机质中有很大部分并没有转化为 H₂S。可认为其中有很大部分被产甲烷菌所利用转化成了甲烷。由于热力学原因,SRB 在利用低浓度有机质时比产甲烷菌有更大的优势^[6]。这也可以解释随着进水 COD 浓度的降低 H₂S 的转化率逐渐提高这一现象。

一般认为在厌氧条件下,由 SRB 产生的 H₂S 对产甲烷菌会产生抑制作用^[7],但对 SRB

自身的抑制作用的报道却不多。分析本实验结果可以看出,SRB 对环境中 H₂S 积累也很敏感。在这种条件下 SRB 不一定受到 H₂S 毒害,只是由 SO₄ 产生 H₂S 的代谢途径受到了抑制。由于 SRB 的代谢途径多种多样,当产 H₂S 途径受到抑制后它还可以通过其它途径得到能量^[8]。由于 H₂S 产生量的减少是受反馈抑制作用的影响,因此它对 H₂S 浓度是很敏感的,实验结果也证实了这一点。当 H₂S 产生受到抑制之后,COD 的去除总量还在随着进水浓度的提高而提高,说明产甲烷菌的活性还在提高。这一结果说明在一定条件下,SRB 对 H₂S 要比产甲烷菌更为敏感。H₂S 的这种反馈抑制作用对废水的处理是有益的。它可以在有效去除重金属离子的前提下防止 H₂S 过量产生,保证出水水质。

Zn^{2+} 对 SRB 的毒害作用已有报道^[3,8]。本实验中所采用的 Zn^{2+} 浓度较高,已超过了以前所报道的浓度。在该浓度下能够长期运行,其原因是反应器中 SRB 活性较高,产生的 H₂S 及时除去了进水中的 Zn^{2+} ,而使反应器中实际 Zn^{2+} 浓度保持在一个较低水平上之故。

反应器经过长期运行会积累金属硫化物沉淀。金属硫化物沉淀可以作为载体,使微生物吸附于其上生长。该反应器溶液中重金属离子的实际溶度很低,因而硫化物沉淀不会对 SRB 造成毒害。当反应器经过长时间运行,菌体和硫化物的混合物有可能在反应器中大量积累,为保证反应器正常运行,可将其放出一部分。由于放出的污泥中重金属含量较高,可由冶炼厂回收再生。

参考文献

- 1 Ueki katsuji et al. J. Gen. Appl. Microbiol. 1992, 38: 195
- 2 Dvorak D H et al. Biotechnol. Bioeng. 1992, 40 (5):609
- 3 Ueki katsuji et al. J. Environ. Sci. Health. 1991, A26(8): 1471
- 4 Ueki katsuji et al. J. Ferment Technol. 1988, 66(1): 43
- 5 Ueki Katsuji et al. J. Gen. Appl. Microbiol. 1989, 35: 151
- 6 Zeikus J G. Curr. Microbiol. 1984, 11: 7
- 7 匡欣,王菊思.环境科学学报.1993, 13(4): 414
- 8 Postage J R. The sulfate-reducing bacteria. Cambridge: Cambridge University, 1979

tive to acid deposition in this country.

Key words: sulfate ions, soils, adsorption capacity, aquatic ecosystems.

Method for Testing the Photodegradability of Herbicides Adsorbed on HPTLC Plates. Yue Yongde (Dept. of Environ. Protection, Anhui Agriculture University, Hefei 230036); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 16–18

A rapid and effective method to detect the photodegradability of herbicides in an adsorption state was developed with a high performance thin layer chromatography (HPTLC) technique. Two herbicides, chlortoluron and fluorodifen, were applied directly on a silica gel 60 F254 high performance thin layer plate (10X20cm) by Linomat IV in a dosage of 400–800 ng per slit, then irradiated under natural sunlight, and then the HPTLC plates were developed and measured with a DESAGA 60 Scanner. The photolytical dynamics of chlortoluron and fluorodifen, the optimal dosage and other test conditions were also described in this paper.

Key words: herbicides, high performance thin layer chromatography (HPTLC), chlortoluron, fluorodifen.

Treatment of Zn^{2+} Contaminated Wastewater with a Method of Sulfate Bio-reduction. Ma Xiaohang et al. (Zhejiang Institute of Microbiology, Hangzhou 310012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 19–21

A process for the treatment of Zn^{2+} containing wastewater by sulfate-reducing bacteria in an up-flow anaerobic sludge bed reactor has been studied. When the concentrations of COD and Zn^{2+} in influent were 320 mg/L and 100 mg/L, respectively, the reactor could be successfully operated. Under this condition the removal rates of COD and Zn^{2+} were 73.8% and 99.8% respectively. When the concentration of Zn^{2+} was less than 500 mg/L the reactor was operated successfully. Whereas when the Zn^{2+} concentration in influent was higher than 500 mg/L the activity of the sulfate-reducing bacteria was suppressed by Zn^{2+} . When the Zn^{2+} concentration was 500 mg/L and the retention time was 9 h, the reactor had a volume removal rate of Zn^{2+} reaching as high as 1329 mg/(L · d).

Key words: sulfate reducing bacteria; heavy metal wastewater; upflow anaerobic sludge bed reactor.

Study on the Characteristics of a New Class of Double Hydroxyl Stratified Clay Materials for

Removing SO_2 from Flue Gas. Chen Yinfei et al. (Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 22–25

An experimental study was conducted on the desulfurization characteristics of a synthesized class of double hydroxyl stratified clays as a desulfurizer of high temperature flue gases. The results show that after roasted at a high temperature the materials had a higher capacity of desulfurization, a higher rate of SO_2 adsorption, and a higher selectivity to SO_2 . By studying the reaction rates at different temperatures, the optimum temperature for each of the stratified double hydroxides (SDH) was found to be 700°C for NiAl SDH and 750°C for both ZnAl SDH and ZnMgAl SDH. The selectivity to SO_2 was found to increase with the temperature rising from 500°C to 750°C. During the first 10 minutes after a regeneration, the SDHs had essentially an unchanged reaction rate and an insignificantly decreased capacity of desulfurization.

Key words: clay, stratified double hydroxides, desulfurization, SO_2 , flue gas.

BOD/DO Mathematic Models for the Water Quality of Lake Moshuihu in Wuhan City and Their Parameters Identification. Mao Rongsheng et al. (Dept. of Rivers, Wuhan University of Hydraulic and Electric Engineering, Wuhan 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 26–31

In terms of hydrology, water quality and topography, the Moshuihu Lake in Wuhan City was zoned into five sub-lake areas, for each of which a BOD/DO mathematic model of a scatter structure was set up, together with a method developed for identifying the parameters of the models. The simulation study and model testing gave satisfactory results. Systematology and microcomputerized programming operation were applied as an analysis was made. The developed models were found to meet the needs for planning and managing the water quality of the lake.

Key words: lake, water quality, BOD/DO model, parameters identification, simulation.

Formation of Chloroform during Water Disinfection with Chlorine Dioxide. Wang Yongyi et al. (Dept. of Environ. Eng., Qingdao College of Architecture and Construction Engineering, Qingdao 266033); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 32–34

The results show that chlorine reacts with organic