

利用无色硫细菌氧化废水中硫化物的研究*

左剑恶 袁琳 胡纪萃 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 本试验直接以硫酸盐还原相出水作为进水, 采用升流式好氧生物膜反应器, 在室温(18—22℃)条件下, 研究了利用好氧无色硫细菌去除水中硫化物的可行性。试验表明, 当硫化物容积负荷达到 $12 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ (以 H_2S 计, 下同), 水力停留时间为 22 min, pH 值为 7—8, 溶解氧浓度为 5.0—5.5 mg/L 时, 硫化物的去除率可达 90% 以上, 被去除的硫化物几乎全部转化为单质硫, 同时有机物的去除率约为 10%。试验结果还表明, 反应器内所需的溶解氧浓度和 pH 值的升高值分别与进水硫化物负荷和硫化物去除负荷呈线性关系。

关键词 好氧生物脱硫, 好氧填料床生物膜反应器, 无色硫细菌, 成单质硫。

为了去除水中溶解性硫化物, 过去人们多采用物理化学的方法^[1,2]。生物脱硫工艺是近年来才发展起来的 1 项新工艺, 通过微生物的作用使 S^{2-} 氧化为 S^0 。与物化法相比, 它具有很多优点^[3]。自然界中能氧化硫化物的微生物种类很多, 大部分属于化能营养型, 主要可分为 3 类: 丝状硫细菌, 光合硫细菌和无色硫细菌^[4]。为去除水中硫化物, Buisman 等人利用无色硫细菌进行了许多研究工作^[1,5,6]。

本研究以人工合成含硫酸盐有机废水作为硫酸盐还原相的进水, 主要目的是探讨利用微生物去除硫酸盐还原相出水中硫化物的可行性, 并对影响生物脱硫效果的主要因素进行研究, 考察好氧生物脱硫过程对后续厌氧反应的影响, 寻找好氧生物脱硫反应的适宜条件。

1 材料与方法

1.1 试验流程

本试验采用如图 1 所示的试验流程。

生物脱硫反应器有效体积为 0.26 L, 用直径为 40 mm 带锥底的玻璃管制成, 采用拉西瓷环作为填料, 沉淀池与反应器的尺寸完全一样, 反应在室温(18—22℃)下进行。

1.2 试验基质和接种污泥

进水采用人工合成硫酸盐有机废水。生物脱硫反应器的进水直接采用硫酸盐还原相出水, 其水质情况为: S^{2-} 100—200 mg/L, SO_4^{2-} 50—350 mg/L, COD 3000—4500 mg/L, pH 值 6.0—

7.0。

脱硫反应器的接种污泥取自实验室自行培养的菌种。

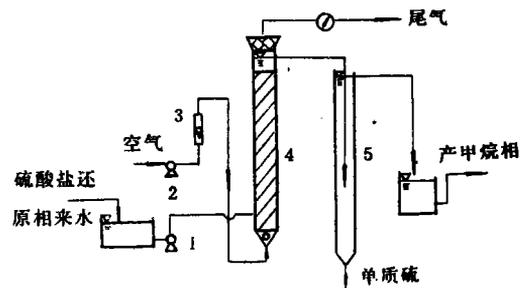


图 1 生物脱硫试验流程
1. 计量泵 2. 空气泵 3. 转子流量计
4. 脱硫反应器 5. 沉淀池

1.3 分析测定项目

本试验中分析测定的项目及方法见表 1。

表 1 分析测定项目及方法

分析项目	测定方法
溶解性硫化物	碘量法 ^[7]
硫酸根离子	烧灼残渣重量法 ^[7]
COD	C-86-3 型 COD 测定仪
气体流量	LZB-3 型转子流量计、 湿式气体流量计
水量	体积法
pH 值	pHC-3 型酸度计
挥发酸	气相色谱法 ^[7]
气体中 H_2S 浓度	醋酸锌吸收碘量法 ^[7]
溶解氧	YSI 溶解氧仪

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1995-01-26

2 试验结果

反应器接种后即开始直接用硫酸盐还原相的出水以较小流量连续运行,第3 d后开始测定数据,测定的参数主要包括进水流量、进出水硫化物和硫酸盐的浓度、溶解氧、pH、COD、VFA等。试验共进行了40 d。经过数据处理,各项运行结果如图2和图3所示。

由图2可知,反应器的水力停留时间(HRT)由55 min逐渐减少到22 min,硫化物负荷由3 kg/(m³·d)提高到12 kg/(m³·d)。由于受硫酸盐还原相的影响,反应器的运行分为2个阶段:第1阶段(1—22 d)为硫化物负荷较低阶段;第2阶段(23—40 d)为硫化物负荷较高阶段。第1阶段的进水硫化物浓度平均为120 mg/L左右,反应器内的溶解氧为3.0—4.0 mg/L,pH值为7.2—7.4左右,硫化物去除率为85%左右,尾气中H₂S浓度接近0,去除的硫化物均转变成了单质硫。第2阶段由于进水硫化物浓度由120 mg/L左右突然增加到210 mg/L左右,使得硫化物负荷也由6 kg/(m³·d)一下上升到10 kg/(m³·d),在适当调整空气量,增大反应器内的溶解氧后,反应器仍能保持较低的出水硫化物浓度,硫化物去除率上升为96%左右,这说明反应器具有较好的抗冲击负荷的能力。在硫化物负荷为8—12 kg/(m³·a)的条件下运行了17 d,反应器内的pH维持在

7.5左右,溶解氧为5.0—5.5 mg/L,硫化物去除率达到90%以上,尾气中H₂S浓度未检出,被去除的硫化物基本都转变为单质硫。

图2还表明了脱硫反应器内pH值的变化情况。可以看出,随着硫化物容积负荷的提高,反应器内的pH值上升,在第1阶段,pH值约上升0.8—1.0,在第2阶段,pH值的上升量为1.2—1.5。

由图3可了解到脱硫反应器内COD、SO₄²⁻、挥发酸(VFA)的变化情况。在整个运行过程中,SO₄²⁻基本没有升高,相反地,在多数情况下,出水SO₄²⁻比进水SO₄²⁻略有降低,去除率约在10%左右。同时,COD的变化幅度也较小,大部分情况下,去除率都在15%以内,由图3还可以看出,经过生物脱硫反应后,VFA总量略有升高和降低,变化率都在15%以内,在进水中,乙酸占总VFA的比约为70%,经脱硫反应以后,出水VFA中乙酸仍占绝大部分。

3 讨论

3.1 硫化物负荷对生物脱硫过程效果的影响

能否在高硫化物负荷下保持较好的脱硫效果,是衡量脱硫反应器优劣的一个重要指标,表2列出了不同硫化物负荷下脱硫反应器的运行情况。

由表2可以看出,在逐渐提高反应器硫化

表2 不同硫化物负荷下脱硫反应器的运行情况(平均值)

硫化物容积 负荷[kg/(m ³ ·d)]	进水硫 化物(mg/L)	出水硫 化物(mg/L)	硫化物去 除率(%)	DO (mg/L)
<0.5	83	13.2	80	1.5—2.0
3.0—5.0	107	14.9	85	2.8—3.5
5.0—9.0	129	18.4	86	3.5—4.5
9.0—12.0	189	20.4	92	5.0—5.5

物容积负荷的同时,要相应提高反应器内的DO浓度,当进水硫化物容积负荷为5—12 kg/(m³·d)时,可以使出水硫化物浓度维持在20 mg/L左右,而反应器对硫化物的去除率则可以一

直维持在较高水平(90%左右)。这表明,生物脱硫反应器在硫化物负荷较高的情况下能达到去除硫化物的良好效果。

无色硫细菌(CSB)是一类适应能力较强、

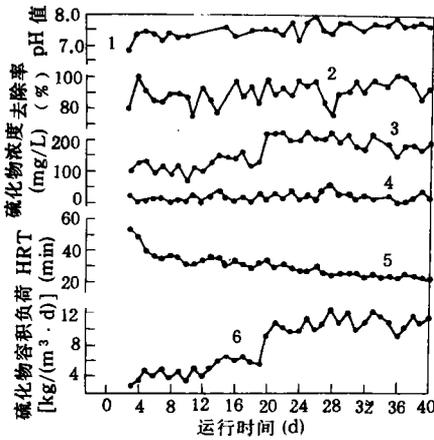


图 2 反应器运行结果(1)

- 1. 出水 pH 值 2. 硫化物去除率 3. 进水硫化物浓度
- 4. 出水硫化物浓度 5. HRT 6. 硫化物容积负荷

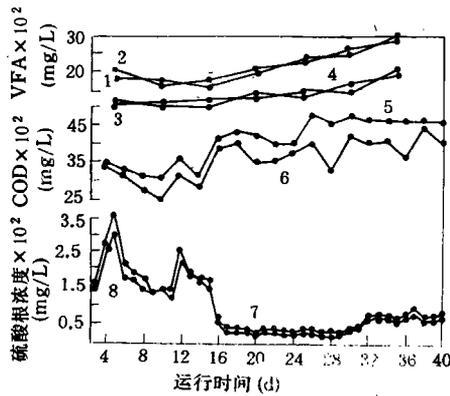


图 3 反应器运行结果(2)

- 1. 出水 VFA 2. 进水 VFA 3. 出水乙酸浓度
- 4. 进水乙酸浓度 5. 进水 COD 6. 出水 COD
- 7. 进水硫酸根浓度 8. 出水硫酸根浓度

生长繁殖迅速、生化反应速率很高的细菌。在硫化物负荷较高时，可供细菌利用的基质较多，一方面会使 CSB 的生化反应速率加快，另一方面也会促使 CSB 加快繁殖，增大生物量。所以即使此时硫化物负荷很高，或者进水中硫化物浓度较高，反应器仍能维持较低的硫化物出水浓度，去除率可维持在较高水平上。

硫化物负荷对脱硫反应器中硫化物转变为何种形式也有很大影响。当反应器在低负荷的

条件下运行，常发生 SO_4^{2-} 浓度升高的现象，当反应器在硫化物高负荷的条件下运行， SO_4^{2-} 浓度则较少上升，甚至还有下降。

脱硫反应分为两步进行^[6]，其中第 1 步的反应速率远高于第 2 步。当反应器中硫化物充足即 F/M 较大时，CSB 主要进行第 1 步反应，并且把生成的单质硫排出体外；F/M 较小时，CSB 从第 1 步反应中得不到足够的能量，就开始把体内或体外的单质硫通过第 2 步反应氧化为硫酸根，获得生长和活动所必需的一部分能量，此时，出水中 SO_4^{2-} 浓度就会升高。

因此，在本试验范围内，硫化物容积负荷越高，微生物脱硫反应器越能保持良好的运行效果，且不易发生出水中 SO_4^{2-} 浓度升高的现象，运行条件易于控制，运行效果较为稳定。

3.2 DO 对生物脱硫效果的影响

DO 也是影响生物脱硫效果的 1 个重要因素。在试验过程中，发现在一定的硫化物负荷下，随着 DO 的升高，硫化物去除率逐渐升高，而出水 SO_4^{2-} 浓度逐渐升高。有研究表明，DO 对水中硫化物的化学氧化作用远小于生物氧化作用^[9]。因此，可认为在硫化物负荷一定时，DO 的升高会引起反应器内生物氧化作用的加强，即导致 CSB 活性的增高，使其氧化能力加强，因而引起出水 SO_4^{2-} 浓度的升高。因此，在一定的硫化物负荷下，维持适宜的 DO 是十分重要的。

试验发现在不同的硫化物负荷下，反应器内部都存在一个最佳 DO 值，此时，反应器对硫化物的去除率比较高(90%以上)，绝大部分 S^{2-} 转化为 S^0 ，基本不生成 SO_4^{2-} 。显而易见，最佳 DO 值与硫化物负荷有关，见图 4。

由图 4 可以看出，二者呈较好的线性关系，通过直线拟合得出其方程为：

$$DO = 1.37 + 0.365 \times F_v \quad (1)$$

其中，DO 为最佳 DO 值(mg/L)； F_v 为硫化物容积负荷[kg/(m³·d)]。根据式 1，可大致估计出反应器所需的 DO 浓度，对于试验和生产实践都有指导意义。

3.3 生物脱硫过程中 pH 值的变化规律

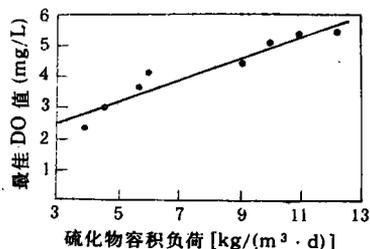


图 4 最佳 DO 值与硫化物容积负荷的关系

pH 值也是影响脱硫过程的因素之一，多数 CSB 的适宜 pH 值为 6—8。在本研究中，生物脱硫反应器进水 pH 值为 6.5 左右，因此进入反应器前不必调节 pH 值，试验结果表明，可以得到较好的脱硫效果。

由 S^{2-} 变为 S^0 的过程是一个产碱的过程，会引起出水 pH 值的上升，其升高值与被氧化的 S^{2-} 有关。试验结果证明，pH 升高值确实与反应器的硫化物去除负荷呈直线关系，见图 5。通过直线拟合，可得到其方程为：

$$\Delta pH = 0.074 + 0.053 \times F_r \quad (2)$$

式中， ΔpH 为 pH 升高值； F_r 为硫化物去除负荷 [$kg/(m^3 \cdot d)$]。

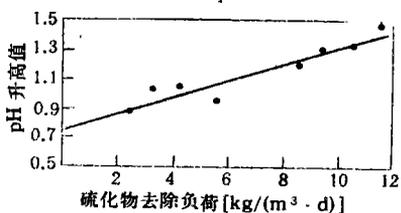


图 5 反应器内 pH 升高值与硫化物去除负荷的关系

3.4 生物脱硫过程中 COD 和 VFA 的变化

脱硫反应器内 COD 的变化主要由 2 方面原因引起：进水中的硫化物被去除；由于异养微生物的存在，消耗了一部分有机碳。扣除由于硫化物被去除所造成的 COD 的变化，脱硫反应器的 COD 去除率在 10% 左右(见图 3)。

由图 3 可知，经过生物脱硫反应器后，VFA 的总量和组成变化不大，VFA 的总量的变化率在正负 15% 之间，乙酸仍然占 75% 左

右，这种出水对产甲烷反应有利。

经过脱硫反应器后，COD 和 VFA 的变化不大，说明反应器内异氧微生物不活跃。对反应器内的生物膜进行扫描电镜观察的结果也表明，自养型硫细菌是生物膜中的优势菌种，异养菌仅在生物膜表面少量存在。这可能是由于较高的 H_2S 浓度和高 COD 浓度抑制了异养细菌的生长。

4 结论

(1) 采用好氧生物膜反应器进行生物脱硫在技术上是可行的，在进水硫化物浓度为 200 mg/L 左右，硫化物容积负荷为 $12 kg/(m^3 \cdot d)$ ，HRT 为 22 min，DO 为 5.0—5.5 mg/L，pH 值为 7—8 的条件下，硫化物的去除率可达 90% 以上，被去除的硫化物几乎全部转化为单质硫，有机物的去除率在 10% 左右。

(2) 硫化物的去除率主要与硫化物容积负荷和 DO 浓度有关，在保证去除率为 90% 以上时，反应器内所需的 DO 浓度与硫化物容积负荷呈线性关系。

(3) 反应器内 pH 值会由于硫化物的氧化而升高，其升高值与硫化物去除负荷呈线性关系。

(4) 好氧生物膜反应器填料表面附着的优势菌种为 CSB。

参 考 文 献

- 1 Buisman C J et al. Wat. Res., 1990, 24(2): 245
- 2 国家环境保护局编. 1993 年国家环境保护最佳实用技术汇编. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 82—84
- 3 Buisman C J et al. Proceeding of the 5th International Symposium of Anaerobic Digestion. Bologna, Italy, 1988: 19—22
- 4 翁酥颖等. 环境微生物学. 北京: 科学出版社, 1985: 57—65
- 5 Buisman C J et al. Wat. Res., 1990, 24(3): 313
- 6 Buisman C J et al. Wat. Sci. Tech., 1991, 24(3/4): 347
- 7 宋仁元等译. 水和废水标准检验法. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 402—433
- 8 Kuenen J G., Plant Soil. 1975, 43: 49
- 9 Buisman C J et al. Wat. Res., 1990, 24(5): 667

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Microbial Purification and Recovery of Pu-239 from Nuclear Industrial Wastewater. Li Fude et al. (Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 1-3

From Pu-containing wastewater from nuclear industry, 13 strains of bacteria were isolated and screened out, and observed for their abilities of enriching Pu-239. One of them, called strain OR, was found to be one which can efficiently accumulate Pu-239 and to have the highest capacity of accumulating Pu-239 as compared to *Desulphovibrio* sp., *S. cerevisiae*, *Actionmycetes* sp., and *Rhizopus* sp.. The optimum conditions under which strain OR can efficiently accumulate Pu-239 were pH6, 30°C, and a dosage of 0.05 g wet culture per ml of solution to be treated. Under these conditions, a Pu-239 removal of 99% was given by reacting for 5 min. and up to 97% of Pu-239 were recovered by desorbing 2 times with 0.5 mol/L of NaHCO₃. Alpha-energy spectrometric detection showed the presence of Pu-239 in the cells of strain OR. The analysis using scan electronic microscope in combination with transmission electronic microscope showed that the adsorption of Pu-239 onto strain OR occurred mainly due to the surface adsorption and flocculation of cell walls.

Key words: microbe, Pu-239, purification, recovery.

Study on the Photooxidation of Brominated Alkanes. Zhong Jinxian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Chen Dazhou (Chinese Research Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 4-6

Under simulated atmospheric conditions, the photochemical reactions were studied in the four systems of CH₃Br + H₂O₂ + O₂, CH₃Br + O₂, CHBr₃ + H₂O₂ + O₂, and CHBr₃ + O₂. Irradiated by UV at 253.7 nm, H₂O₂ in these systems was decomposed to give OH radical which then reacted with CH₃Br and CHBr₃. The products of these reactions were determined with a Fourier Transform Infrared Spectroscopy in a 20 m long

path cell. As the products of photochemical reactions, CO, CO₂, CH₂O and H₂O were detected in both systems of CH₃Br + H₂O₂ + O₂ and CH₃Br + O₂; CO, CO₂ and H₂O were detected in the system of CHBr₃ + H₂O₂ + O₂; and CO and CO₂ were detected in the system of CHBr₃ + O₂. Based on these products, the photochemical reactions which possibly occurred were suggested and reasonable explanations were given.

Key words: photochemical oxidation, OH radical, brominated alkanes.

Biotechnological Removal of Sulfides in the Effluent from Sulfate Reducing Reactors. Zuo Jian'e et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 7-10

Studies have been carried out on the possibility of converting sulfides directly by colourless sulfur bacteria into elemental sulfur in the treatment of effluent from sulfate reducing reactors. The treatment was conducted in an upflow biofilm reactor packed with Rascchig rings at an ambient temperature (18-22°C). The results show that sulfides were removed at a rate of over 90% and almost all of sulfides removed were converted into elemental sulfur while organics being removed at a rate of about 10% only, when the treatment was conducted with a sulfide volumetric loading of 12 kg H₂S/(m³ · d), a hydraulic retention time of 22 minutes and a dissolved oxygen (DO) concentration of 5.0-5.5 mg/L and at a pH value of 7-8. The results also show that the DO concentration required in the biofilm reactor and the increase in pH value were linearly correlated to the sulfide loading in the influent and to the amount of sulfides removed, respectively.

Key words: aerobic microbial desulfurizing process, upflow aerobic biofilm reactor, colourless sulfur bacteria, elemental sulfur.

Alleviating Effect of Silicon on Aluminum Toxicity to Wheat Growth in Acid Soil. Huang Qiaoyun et al. (Dept. of Soil Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 11-13

Pot culture experiments were carried out to study the effect of silicon application in acidic soil on the