

缺氧附着生长反应器同步脱氮除硫除碳运行效果探讨

李巍¹, 赵庆良^{1,2*}, 刘颖¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学城市水资源与环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要:在缺氧环境下,应用附着生长反应器,通过降低水力停留时间增加进水底物负荷,对废水中硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐和有机物等污染物质的降解情况进行了研究.结果表明,进水硫化物、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和有机物浓度分别为 200、52.5、20 和 20 mg/L,去除率分别达到 99%、99%、95.5% 和 80%,实现了兼养脱硫反硝化氮、硫、碳的同步去除.随着底物负荷的增大,硝酸盐和亚硝酸盐对冲击负荷的适应性逐渐变小;硝酸盐降解对进水负荷冲击的适应性强于亚硝酸盐;与增加进水负荷对反应器带来的冲击相比,缺氧环境的破坏对硝酸盐和亚硝酸盐的降解影响大;去除硫化物的 60% 被生物氧化为单质硫;缺氧反应器中发生了自养反硝化和异养反硝化作用,自养反硝化占主导地位,异养反硝化的发生力度为 21.76%.

关键词:兼养;同步;除硫;反硝化;亚硝酸盐;有机碳

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)07-1855-05

Simultaneous Removal of Sulfide, Nitrogenous Compounds and Organic Carbon by Anoxic Attached-Growth Bioreactor

LI Wei¹, ZHAO Qing-liang^{1,2}, LIU Hao¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment (SKLUWRE), Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: By decreasing hydraulic retention times to increase substrates loading rates under anoxic conditions, an attached-growth bioreactor packed with porous sponges was started to treat the wastewater contaminated by sulfide, nitrate, nitrite and organic carbon. The influent concentrations of sulfide, nitrate-nitrogen, nitrite-nitrogen and TOC were 200 mg/L, 52.5 mg/L, 20 mg/L, 20 mg/L and relevant removal efficiencies were 99%, 99%, 95.5% and 80% respectively. The simultaneous removal of nitrogenous compounds, sulfide and organic carbon was achieved by the desulfurization and denitrification process. With increasing of the substrate loading rates, the adaptabilities of nitrate and nitrite to the influent shock load decreased. The adaptability of nitrate to the shock load was better than that of nitrite. Compared with the impact on the bioreactor brought by the increasing of the influent shock load, the destruction of anoxic environment had greater influence on the degradation of nitrate and nitrite. 60% of the removed sulfide was converted to sulfur by microorganisms. The dominant reaction of autotrophic denitrification occurred together with the heterotrophic denitrification whose percent was 21.76%.

Key words: mixotrophic; simultaneous; desulfurization; denitrification; nitrite; organic carbon

厌氧工艺处理后的工业废水中经常含有硫化物(S^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)、氨氮(NH_4^+)和亚硝酸盐(NO_2^-)等污染物质^[1~3]. NO_3^- 和 NO_2^- 排入水体,会引起富营养化并且会产生毒性和臭味^[4,5], S^{2-} 若不及时处理会造成二次污染^[6,7].

由于 S^{2-} 和 NO_2^- 对微生物的抑制作用,常规的生物工艺对这类废水中污染物质的去除效果并不显著.由于在厌氧处理后的废水中含有较少有机物,应用异养反硝化工艺时必须外加有机碳源,费用较高且产生如一氧化二氮(N_2O)等副产物,污染大气环境^[8~10].一些研究应用还原态含硫化合物将 NO_3^- 还原为氮气(N_2),称为自养反硝化^[11~13].自养反硝化常用于低营养水中 NO_3^- 的去除^[14~16].虽然以上研究均取得了较好的去除效果,但是必须在无有机碳

的情况下进行,限制了该工艺的应用范围.一些研究^[17~19]将自养反硝化与异养反硝化相结合,称为兼养反硝化,实现了 S/S^{2-} 、 NO_3^- 和一定浓度有机物的同时去除,但是研究并未提及 NO_2^- 的降解.在有机碳和 NO_2^- 存在的条件下,废水中的 S^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和有机碳同时被去除的工艺至今鲜有报道.

本研究应用缺氧附着生长反应器将自养反硝化和异养反硝化相结合, S^{2-} 部分氧化为单质硫, NO_3^- 和 NO_2^- 被还原为 N_2 ,同时有机碳化合物也得到处理,实现了氮、碳、硫的同步去除.

收稿日期:2007-07-21;修订日期:2007-09-19

基金项目:黑龙江省杰出青年科学基金项目(JC04-11);教育部“长江学者与创新团队发展计划”项目(IRT0424)

作者简介:李巍(1980~),女,博士研究生,主要研究方向为废水脱氮、脱硫,E-mail:weiwei199231@sina.com

* 通讯联系人,E-mail:zhq1962@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 缺氧附着生长反应器

缺氧附着生长反应器如图 1 所示,反应器有效容积为 3.52 L,温度保持在 $30^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. 反应器内污泥接种自连续搅拌厌氧反应器,污泥浓度 (MLVSS) 为 15.19 g/L,接种量为 1.5 L. 为了防止菌体流失,规格为 8 mm × 8 mm × 8 mm 的海绵块作为填料投入反应器中. 填料及其表面附着的活性污泥被多孔挡板固定在反应器的附着生长区,一部分未被填料固定的污泥进入底部的悬浮生长区. 人工配水从反应器底部进入,在蠕动泵的驱动下不断循环,泥、水充分混合. 反应器最上部为三相分离器,可将固、液、气较好地分离,产生的生物气用水封收集. 反应器高度的 1/3 和 2/3 处分别插入 pH 测量探头和氧化还原电位 (ORP) 测量探头,用于 pH 值和 ORP 的测量.

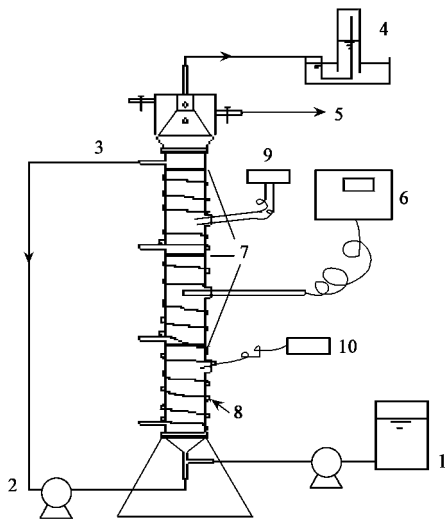


图 1 缺氧附着生长反应器

Fig.1 Schematic diagram and instructions of the anoxic attached-growth bioreactor

1.2 实验进水

采用人工配水,硫化钠提供 S^{2-} ,硝酸钾提供 NO_3^- ,亚硝酸钠提供 NO_2^- ,葡萄糖提供有机碳,碳酸氢钠为无机碳源,磷酸二氢钾提供磷元素和钾元素. 由于自来水中含有铁等微生物生长所需的其它微量元素,进水由自来水稀释. 进水 S^{2-} 浓度 (以 S 计) 为 200 mg/L, NO_3^- 浓度 (以 N 计) 为 52.5 mg/L, NO_2^- 浓度 (以 N 计) 为 20 mg/L, TOC 浓度 (以 C 计) 为 20

mg/L, IC 浓度 (以 C 计) 为 113.7 mg/L. 采用 1 mol/L 的盐酸将 pH 值调整为 7.0.

1.3 分析方法

采用分光光度计 (UV-2500, 日本) 测定 S^{2-} 浓度. SO_4^{2-} 、 NO_2^- 和 NO_3^- 采用离子色谱 (DIONEX ICS3000, 美国) 测定. N_2 由气相色谱仪 (Agilent4890D, 美国) 分析. 有机碳和无机碳的浓度应用 TOC 测定仪 (TOC-V_{CPH}, 日本) 进行测量. 利用酸度计 (PH-3CT, PH-3C, 中国) 分别对 pH 值和 ORP 进行测量. 以上各测量方法均采用标准方法^[20].

2 结果与讨论

2.1 缺氧附着生长反应器内含氮化合物的降解

脱硫反硝化缺氧附着生长反应器启动初期采用间歇进水,每 24 h 进水 1 L,每次进水时间为 30 min. 各污染物物质去除率达到 90% 后,增加进水负荷,每 24 h 进水 2 L. 此阶段悬浮区的污泥在上升水流的带动下不断进入附着生长区,被填料附着或截留,悬浮区内只有少量颗粒污泥悬浮. 附着生长区的活性污泥由最初的黑色逐渐变为黄白色,这是由生成的大量 S 沉积在污泥中造成的. 间歇进水运行至第 150 d,反应器内各物质的去除效果趋于稳定,去除率均达 80% 左右,改为连续进水. 连续进水运行最初阶段 HRT 为 41.4 h,进水 S^{2-} 、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 TOC 容积负荷分别为 115.9、30.4、11.58 和 11.58 mg/(L·d). 运行至第 15 d,在进水各物质浓度不变的情况下,将 HRT 降为 27.08 h, S^{2-} 负荷提高至 177.27 mg/(L·d). 运行至第 45 d 继续降低 HRT 为 25.14 h, S^{2-} 负荷升至 190.9 mg/(L·d). 从第 73 d 开始,将 HRT 降为 19.56 h, S^{2-} 、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 TOC 容积负荷分别达到 245.5、64.4、24.5 和 24.5 mg/(L·d). 经检测,反应器产生的生物气主要为 N_2 ,并无 H_2S 、 N_2O 等易造成环境污染的气体生成,反应器内的 ORP 保持在 -300 mV 左右.

NO_3^- 和 NO_2^- 的降解情况见图 2. 当 HRT 分别为 41.4 h 和 27.08 h 时, NO_3^- 的去除率接近 100%, 去除效果好, NO_2^- 的去除率逐渐升高,最高达 90.65%. 虽然在第 15 d 时, HRT 降为 27.08 h, 但是由于此时各底物负荷较小,对反应器造成的冲击较小. 当 HRT 降低为 25.14 h 时,由于进水负荷的增大, NO_3^- 和 NO_2^- 的去除效果出现下降的趋势,但波动幅度较小,随着时间的推移逐渐恢复到稳定运行状态. 第 64 d 反应器出现泄漏, NO_3^- 和 NO_2^- 的去除

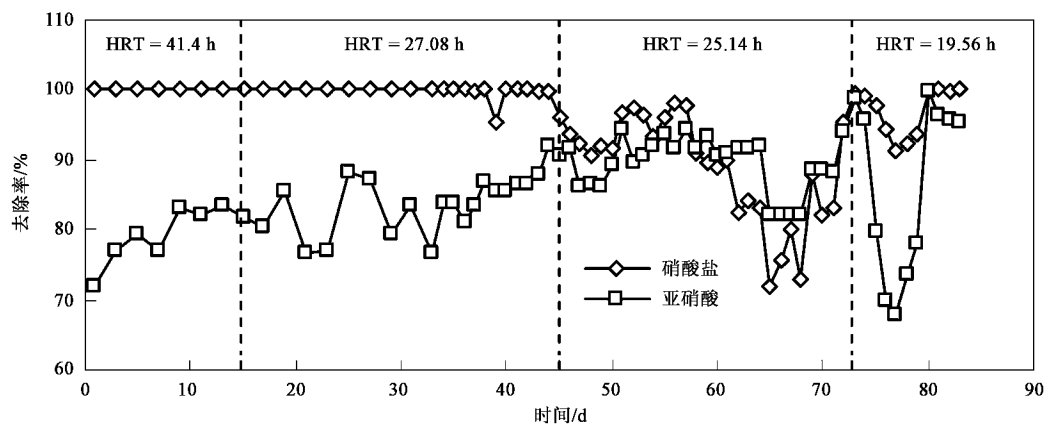


图 2 亚硝酸盐和硝酸盐去除率

Fig.2 Removal efficiencies of nitrite and nitrate

率均有所下降,主要原因是外部进入大量氧气破坏了缺氧环境,反硝化受到抑制,但是该现象在反应器修补后迅速缓解.在第 73 d 将 HRT 再次降低为 19.56 h,此时 NO_3^- 和 NO_2^- 的降解情况迅速恶化,尤其是 NO_2^- 的去除率出现很大波动,最低达到 68%.分析原因可知,由于此时各底物的负荷较大,当再次增加负荷时,微生物降解活动受到冲击, NO_3^- 和 NO_2^- 的去除率受到影响而降低.随着微生物对新负荷的适应,去除效果恢复原状, NO_3^- 和 NO_2^- 的去除率最高可达 99.98% 和 99.55%.氧气泄漏破坏缺氧环境和进水负荷增大都会给反应器带来冲击,但是前者对 NO_3^- 和 NO_2^- 降解的影响要比后者大. NO_3^- 降解对进水冲击负荷的适应较强, NO_2^- 降解对进水冲击负荷的适应性较弱.随着负荷的增大, NO_3^- 和

NO_2^- 对冲击负荷的适应性逐渐变小.

2.2 缺氧附着生长反应器内硫化物的降解

反应器内 S^{2-} 的降解和 SO_4^{2-} 的生成情况见图 3.当 HRT 在 41.4 ~ 19.56 h 变化时, S^{2-} 的去除率均保持较高水平,达 99% 以上.由于启动前,向未接种微生物的反应器内通入相同组分的进水用以确定非生物 S^{2-} 的量为 20% 左右,则仅有 160 mg/L (200 mg/L $\times$ 0.8) 的 S^{2-} 用于微生物反硝化. S^{2-} 易被非生物氧化成 SO_4^{2-} ,则非生物氧化的 SO_4^{2-} 的量应为 40 mg/L (200 mg/L $\times$ 0.2) 左右.式 (1) ~ (6) 表示的是 S^{2-} 通过 NO_3^- 和 NO_2^- 转化为 S 和 SO_4^{2-} 的过程.

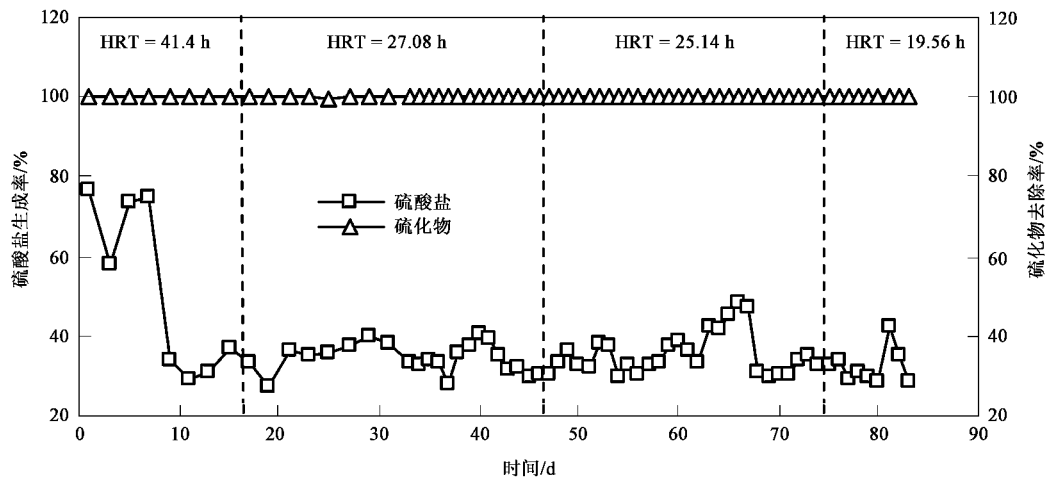
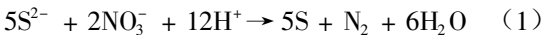
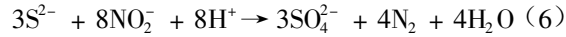
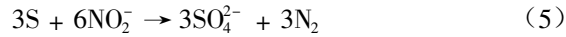


图 3 硫化物去除率与硫酸盐生成率

Fig.3 Removal efficiencies of sulfide and generating efficiencies of sulfate

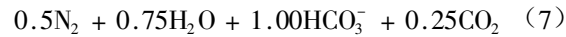
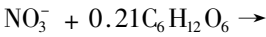


从式(1)和式(4)可知,160 mg/L的 S^{2-} 全部转化为 S 所需的含氮化合物为 35 mg/L (160 mg/L $\times$ 14/64).从式(3)和式(6)可知, S^{2-} 全部转化为 SO_4^{2-} 时所需的含氮化合物为 140 mg/L (160 mg/L $\times$ 28/32).而实验中发生自养反硝化的含氮化合物为 50 mg/L左右,较接近生成 S 时的数值,因此 SO_4^{2-} 的生成量较少.但是由于化学氧化的作用, SO_4^{2-} 占去除 S^{2-} 的比例相对升高,约 40%.

在间歇进水阶段,由于进出水时间仅为 30 min, S^{2-} 转化为 S 后不能及时排出,在反应器内不断循环,被继续氧化为 SO_4^{2-} ,造成了 SO_4^{2-} 的积累,因此在图 3 中连续运行初期 SO_4^{2-} 比例较高.随着反应器连续稳定运行,累积现象缓解.在第 64 d 由于反应器泄漏,过多氧气进入反应器氧化 S^{2-} , SO_4^{2-} 的量有所上升,随着反应器重新封闭 SO_4^{2-} 的量恢复正常水平.

2.3 缺氧附着生长反应器内 TOC 的降解

异养反硝化的发生力度主要由 TOC 的去除效果来反映,图 4 为反应器内 TOC 的降解和 pH 值变化的情况.TOC 去除率随着 HRT 变化的幅度较小,停留在 80%附近.当在较高底物负荷的基础上继续降低 HRT 时,由于冲击负荷的影响,TOC 去除率在第 73~79 d 内有所波动,随后恢复正常.TOC 进水浓度为 20 mg/L,相应的发生异养反硝化的含氮化合物的量根据式(7)计算可得,为 14.8 mg/L (20 mg/L $\times$ 0.8 $\times$ 14/15.12).而去除的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 的总量为 68 mg/L左右,则异养反硝化的比例仅为 21.76% (14.8 mg $\cdot$ L $^{-1}$ /68 mg $\cdot$ L $^{-1}$),78.24%的 NO_3^- 和 NO_2^- 发生了自养反硝化.从 pH 值的变化情况可知,由于生成 S 时消耗氢离子,出水 pH 值有所升高,为 7.4 左右.



一些研究将自养反硝化进行了改进^[21,22],但是必须在无有机碳的情况下进行.一些研究^[23~25]应用兼养反硝化虽取得较好的处理效果,却不能对 NO_2^- 进行处理.而本研究的附着生长反应器实现了兼养状态下 S^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 TOC 的同时去除,大大扩大了脱硫反硝化的应用范围.

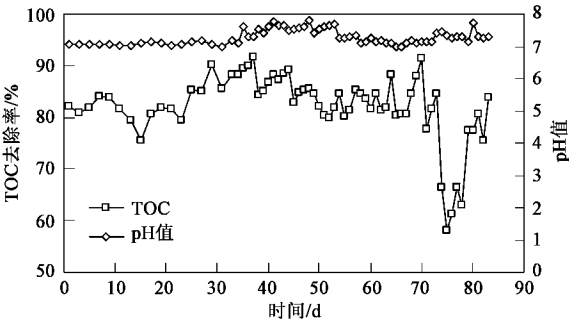


图 4 TOC 去除率及 pH 值变化

Fig.4 Removal efficiencies of TOC and variation of pH

3 结论

(1)缺氧附着生长反应器中 S^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 TOC 去除率分别达到 99%、99%、95.5% 和 80%,在有机碳存在的情况下实现了兼养同步脱硫反硝化.

(2)在缺氧附着生长反应器内,自养反硝化占主导地位,发生力度为 78.24%.去除的 S^{2-} 中有 60% 被微生物转化为单质硫.

(3)与增加进水负荷对反应器带来的冲击相比,缺氧环境破坏对 NO_3^- 和 NO_2^- 降解的影响大. NO_3^- 降解对进水冲击负荷的适应性强于 NO_2^- .随着负荷的增大, NO_3^- 和 NO_2^- 对冲击负荷的适应性逐渐变小.

参考文献:

[1] Vassel J L, Jupsin H, Annachatre A P. Nitrogen removal during leachate treatment: comparison of simple and sophisticated systems [J]. Water Science and Technology, 2004, 50(6): 45-52.

[2] Szpyrkowicz L, Kaul S N. Biochemical removal of nitrogen from tannery wastewater: performance and stability of a full-scale plant [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79 (8): 879-888.

[3] Chang I S, Kim B H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition [J]. Chemosphere, 2007, 68(2): 218-226.

[4] Baker L A. Design considerations and application for wetland treatment of high-nitrate waters [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(1): 389-395.

[5] Oenema O, Roest C W. Nitrogen and phosphorus losses from agriculture into surface waters: the effects of policies and measures in the Netherlands [J]. Water Science and Technology, 1998, 37(3): 19-30.

[6] Wiessner A, Kappelmeyer U, Kusch P, et al. Sulphate reduction and the removal of carbon and ammonia in a laboratory-scale constructed wetland [J]. Water Research, 2005, 39: 4643-4650.

[7] Reyes-Avila J, Razo-Flores E, Gomez J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification [J]. Water

- Research, 2004, **38**: 3313-3321.
- [8] Tallec G, Garnier J, Gousailles M. Nitrogen removal in a wastewater treatment plant through biofilters: nitrous oxide emissions during nitrification and denitrification [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2006, **29** (5-6): 323-333.
- [9] Chidthaisong A, Conrad R. Turnover of glucose and acetate coupled to reduction of nitrate, ferric iron and sulfate and to methanogenesis in anoxic rice field soil [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2000, **31**: 73-86.
- [10] Wrage N, Velthof G L, Oenema O, *et al.* Acetylene and oxygen as inhibitors of nitrous oxide production in *Nitrosomonas europaea* and *Nitrosospira briensis*: a cautionary tale [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, **47**: 13-18.
- [11] Zhang T C, Lampe D G. Sulfur: limestone autotrophic denitrification process for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments [J]. Water Research, 1999, **33**(3): 599-608.
- [12] Moon H S, Ahn K H, Lee S. Use of autotrophic sulfur-oxidizers to remove nitrate from bank filtrate in a permeable reactive barrier system [J]. Environmental Pollution, 2004, **129**: 499-507.
- [13] Kim H R, Lee I S, Bae J H. Performance of a sulphur-utilizing fluidized bed reactor for post-denitrification [J]. Process Biochemistry, 2004, **39**: 1591-1597.
- [14] Hasegawa K, Shimizu K, Hanaki K. Nitrate removal with low N_2O emission by application of sulfur denitrification in actual agricultural field [J]. Water Science and Technology, 2004, **50**(8): 145-151.
- [15] Gadekar S, Nemati M, Hill G A. Batch and continuous biooxidation of sulphide by *Thiomicrospira* sp. CVO: Reaction kinetics and stoichiometry [J]. Water Research, 2006, **40**: 2436-2446.
- [16] Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, *et al.* Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment [J]. Water Research, 2007, **41**: 1253-1262.
- [17] Lee D U, Lee I S, Choi Y D, *et al.* Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification [J]. Process Biochemistry, 2001, **36**: 1215-1224.
- [18] Oh S E, Yoo Y B, Young J C, *et al.* Effect of organics on sulfur-utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions [J]. Journal of Biotechnology, 2001, **92**: 1-8.
- [19] Kim E W, Bae J H. Alkalinity requirements and the possibility of simultaneous heterotrophic denitrification during sulfur-utilizing autotrophic denitrification [J]. Water Science and Technology, 2000, **42**(3-4): 233-238.
- [20] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (19th ed). Washington D C USA: American Public Health Association, 1994.
- [21] Mahmood Q, Zheng P, Cai J, *et al.* Anoxic sulfide biooxidation using nitrite as electron acceptor [EB/OL]. Journal of Hazardous Materials. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez?cmd=Retrieve&db=pubmed&dopt=Abstract&list_uids=17261349, 2007-01-08.
- [22] Wang A J, Du D Z, Ren N Q, *et al.* Tentative study on a new way of simultaneous desulfurization and denitrification [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2005, **13**(3): 422-425.
- [23] Sierra-Alvarez R, Guerrero F, Rowlette P, *et al.* Comparison of chemo-, hetero- and mixotrophic denitrification in laboratory-scale UASBs [J]. Water Science and Technology, 2005, **52**(1-2): 337-342.
- [24] Krishnakumar B, Manilal V B. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions [J]. Biotechnology Letters, 1999, **21**: 437-440.
- [25] Kalyuzhnyi S, Gladchenko M, Mulder A, *et al.* DEAMOX—New biological nitrogen removal process based on anaerobic ammonia oxidation coupled to sulphide-driven conversion of nitrate into nitrite [J]. Water Research, 2006, **40**: 3637-3645.