

蔡靖, 郑平, 胡宝兰, 等. 2008. 硫氮比对厌氧生物同步脱氮除硫工艺性能的影响 [J]. 环境科学学报, 28(8): 1506–1514
Cai J, Zheng P, Hu B L, et al. 2008. The effect of sulfide to nitrate ratio on the performance of a simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(8): 1506–1514

硫氮比对厌氧生物同步脱氮除硫工艺性能的影响

蔡靖, 郑平*, 胡宝兰, 金仁村

浙江大学环境工程系, 杭州 310029

收稿日期: 2007-07-25 修回日期: 2007-11-02 录用日期: 2008-05-22

摘要:研究了硫氮摩尔比对厌氧生物同步脱氮除硫工艺高效性、稳定性和选择性的影响。单质硫型厌氧生物同步脱氮除硫反应(硫氮摩尔比为 5:2)的硫化物和硝酸盐容积去除速率高达 $4.86 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, 工艺效能明显高于混合型和硫酸盐型(硫氮摩尔比分别为 5:5 和 5:8)。单质硫型厌氧生物同步脱氮除硫反应各项出水指标的波动相对较小, 但当进水硫化物浓度超过临界值时, 工效失稳, 其主要原因是 pH 无法维持在所需范围。在所试的 3 种进水硫氮摩尔比下, 实际反应的硫氮摩尔比有靠拢 5:2 的趋势。将硫氮摩尔比调控在较高水平(硫氮摩尔比为 5:2), 可提高同步厌氧生物同步脱氮除硫反应对单质硫和氮气的选择性。对不同硫氮比时反应物之间的电子得失情况进行了分析。

关键词: 厌氧脱氮除硫; 硫氮比; 工艺效能

文章编号: 0253-2468(2008)08-1506-09 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

The effect of sulfide to nitrate ratio on the performance of a simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal process

CAI Jing, ZHENG Ping*, HU Baolan, JIN Rencun

Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029

Received 25 July 2007; received in revised form 2 November 2007; accepted 22 May 2008

Abstract: The effect of sulfide to nitrate (S/N) ratio on the performance of a simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal process was investigated on the basis of capacity, stability and selectivity. The volumetric sulfide-sulfur and nitrate-nitrogen removal rates at a molar S/N ratio of 5:2 were $4.86 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ and $0.99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively, which were higher than those at molar S/N ratios of 5:5 and 5:8. Moreover, the effluent fluctuation at a S/N ratio of 5:2 was less than at the other two ratios. During operation, the ratio of converted sulfide to converted nitrate tended to approach 5:2. The selectivity for elemental sulfur and dinitrogen was improved when the molar S/N ratio was set at 5:2 rather than 5:8 or 5:5. The process became unstable if the influent sulfide surpassed its critical concentration. The electron balance between the reactants was measured at each of the different molar S/N ratios.

Keywords: anaerobic sulfide and nitrate removal; S/N; operation performance

1 引言 (Introduction)

随着工农业的发展与人们生活水平的提高, 废水产生量也不断增加。其中, 许多工业废水、农业污水和城市污水都有含氮污染物和含硫污染物。在这些废水的生物处理中, 含氮化合物(主要是有机氮和氨氮)可被转化为硝酸盐或亚硝酸盐, 含硫化合物(主要是硫酸盐)则可被转化为硫化物。硝酸盐和亚硝酸盐进入环境会产生多种危害, 如“三致”作用, 引发高铁血

红蛋白血症, 造成水体富营养化(郑平等, 2004)。硫化物进入环境也会产生严重危害, 如强烈腐蚀金属材料、建筑物和艺术品。硫化氢则是一种强烈的神经性毒气, 会损害呼吸系统、循环系统、消化系统及神经系统(Bhamhani et al., 1991; 邓良伟等, 1998; Qaisar Mahmood et al., 2007)。因此, 这些污水在排放前必须进行达标处理。

生物处理技术一直是废水处理的主流技术, 因其经济高效而倍受人们青睐。研究证明, 一些微生

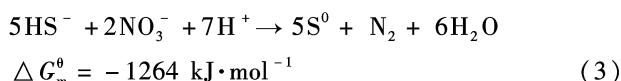
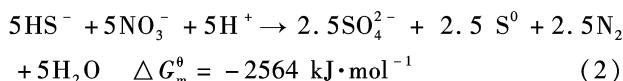
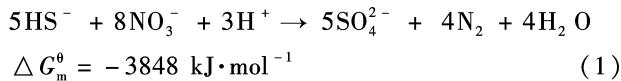
基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(No. 2006AA06Z332); 浙江省重大科技攻关项目(No. 2003C13005)

Supported by the Hi-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06Z332) and the Zhejiang Province Scientific and Technological Project (No. 2003C13005)

作者简介: 蔡靖(1984—), 女, 博士研究生; * 通讯作者(责任作者), E-mail: pzheng@zju.edu.cn

Biography: CAI Jing(1984—), female, Ph. D. candidate; * Corresponding author, E-mail: pzheng@zju.edu.cn

物能够以硝酸盐为电子受体将硫化物氧化成单质硫(Krishnakumar *et al.*, 1999).以此为依据,可研发厌氧生物同步脱氮除硫工艺,实现对硫化物和硝酸盐的同时去除.厌氧生物同步脱氮除硫的反应式如下:



从标准自由能变化的角度看,硫化物与硝酸盐反应有利于形成硫酸盐[反应式(1),简称硫酸盐型脱氮除硫反应]或硫酸盐与单质硫的混合物[反应式(2),简称混合型脱氮除硫反应].但是,从实用的角度看,若能控制以单质硫为反应产物[反应式

(3),简称单质硫型脱氮除硫反应],则更有利于根除污染和回收资源.比较上述3个反应可知,其反应物的化学计量关系存在较大差异.能否通过控制反应物之间的比例(即硫氮摩尔比)来制导反应类型?有关这方面的研究,迄今未见文献报道.本研究中拟就此作一探索,以为厌氧生物同步脱氮除硫工艺的开发提供理论依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 接种污泥

接种污泥取自杭州某养殖场厌氧污泥床反应器.部分污泥性状为:TS 145.03 g·L⁻¹, VS 68.68 g·L⁻¹, VS/TS 0.474.

2.2 试验废水

试验废水采用模拟废水,其组成见表1.配制模拟废水时所需添加的微量元素溶液见表2.

表1 模拟废水组成

Table 1 Components of synthetic wastewater

KNO ₃	Na ₂ S·9H ₂ O	NaHCO ₃	MgCl ₂	KH ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	微量元素
按需添加	按需添加	1 g·L ⁻¹	1 g·L ⁻¹	1 g·L ⁻¹	0.24 g·L ⁻¹	1 mL·L ⁻¹

表2 微量元素溶液组成

Table 2 Components of trace element solution

成分	浓度/(g·L ⁻¹)	成分	浓度/(g·L ⁻¹)	成分	浓度/(g·L ⁻¹)
EDTA	50.00	FeCl ₂ ·4H ₂ O	3.58	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.50
NaOH	11.00	MnCl ₂ ·2H ₂ O	2.5	(NH ₄ ⁺) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.50
CaCl ₂ ·2H ₂ O	7.34	ZnCl ₂	1.06	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.14

2.3 试验装置

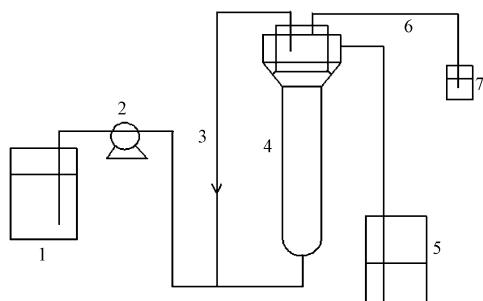
供试UASB反应器由有机玻璃制成,总容积为1.7L,有效容积为1.6 L.反应器置于28~30℃恒温室中运行.工艺流程见图1.进水由蠕动泵泵入反应器底部,流经污泥床后,由上部溢出.为了加强进水与污泥的混合,并消除可能的基质抑制效应,采用回流泵回流,回流比约为2.5.

2.4 试验方法

根据化学反应式(1)~(3),共设计3组硫氮比试验,即S/N(摩尔比值)分别为5:2、5:5和5:8.在控制水力停留时间(HRT)不变(0.41d)的条件下,通过提高进水基质浓度来增加容积负荷.以60 mg·L⁻¹的步幅提高进水硫化物浓度(以硫元素计),同时按硫氮比提高进水硝酸盐浓度.改变反应器运行参数后,持续运行一段时间直至出水水质稳定.

图1 厌氧生物同步脱氮除硫工艺流程(1.进水贮瓶,2.蠕动泵,3.回流,4.UASB反应器,5.出水贮瓶,6.出气,7.液封)

Fig. 1 Flow chart of anaerobic sulfide and nitrate removal process
(1. influent tank, 2. pump, 3. recycle stream, 4. UASB reactor, 5. effluent tank, 6. gas outlet, 7. water seal)



当反应难以控制或基质去除率低于50%时,认为工况失去实用价值,中止试验。通过降低进水浓度和容积负荷的方法使反应器恢复稳态,再开始下一组硫氮比试验。

由反应式(1)~(3)可知,厌氧生物同步脱氮除硫反应涉及氢离子的消耗,为了突出硫氮比对反应类型的影响,试验中将反应液pH控制在 7.0 ± 0.1 。

2.5 测定方法

硝氮(NO_3^- -N):紫外分光光度法(国家环保局,2002);亚硝氮(NO_2^- -N):N-(1-萘基)-乙二胺光度法(国家环保局,2002);硫化物(S^{2-} -S):亚甲基兰分光光度法(国家环保局,2002);硫酸盐(SO_4^{2-} -S):铬酸钡分光光度法(国家环保局,2002);pH值:PHS-9V型酸度计。

3 试验结果(Experimental results)

3.1 硫氮比为5:2时反应器的运行性能

在硫氮比为5:2的条件下,当进水硫化物浓度逐步从 $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硫化物、硝酸盐的去除率分别维持在99.5%、95.2%以上,出水硫化物、硝酸盐浓度分别低于 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,容积去除速率分别为 $4.87 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 $0.99 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (见图2)。进水硫化物浓度达到1060

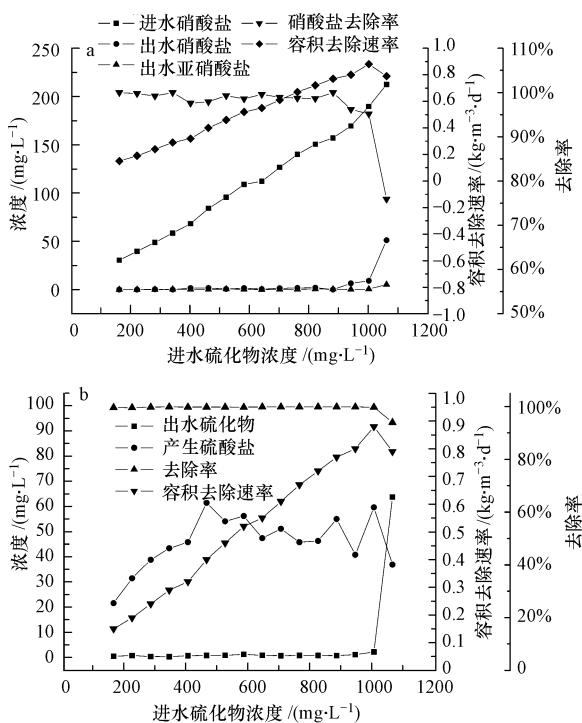


图2 硫氮比为5:2时的反应器运行性能

Fig. 2 Performance of the reactor with $\text{S}/\text{N} = 5:2$

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,出水硫化物浓度由 $2.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $63.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水硝酸盐浓度由 $9.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $51.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,尽管硫化物、硝酸盐的去除率仍有93.9%、75.9%,但已出现亚硝酸盐积累(浓度为5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右),反应液pH值剧烈变化,波动范围为7.7~9.3,反应难以继续。

3.2 硫氮比为5:5时反应器的运行性能

在硫氮比为5:5的条件下(见图3),将进水硫化物浓度逐步从 $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $760 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,硫化物去除率一直维持在99%以上,出水硫化物浓度低于 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,容积去除速率达到 $3.70 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 。但是,硝酸盐去除速率缓慢下降。当进水硫化物浓度为 $760 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硝酸盐去除率仅为48.4%,出水硝酸盐高达 $171.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,亚硝酸盐浓度积累至 $35.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,容积去除速率由 $0.91 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 降至 $0.78 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

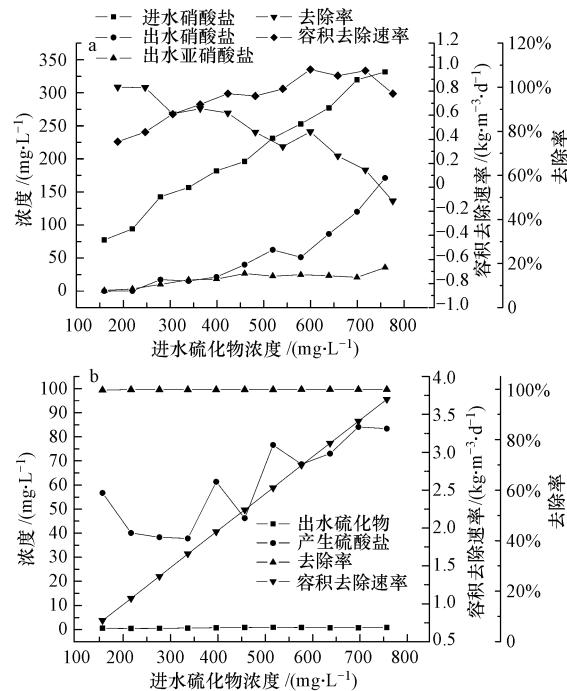


图3 硫氮比为5:5时的反应器运行性能

Fig. 3 Performance of the reactor with $\text{S}/\text{N} = 5:5$

3.3 硫氮比为5:8时的运行性能

在硫氮比为5:8的条件下(见图4),将进水硫化物浓度逐步从 $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $520 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,硫化物去除率一直维持在99%以上,出水硫化物小于 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,容积去除负荷可达 $2.53 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ 。但是,硝酸盐去除率缓慢下降。当进水硫化物浓度为 $520 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,硝酸盐去除率仅为48.2%,出水硝酸盐高达 $189.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,亚硝酸盐浓度积累到

$100.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,容积去除率由 $0.99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 降至

$0.85 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

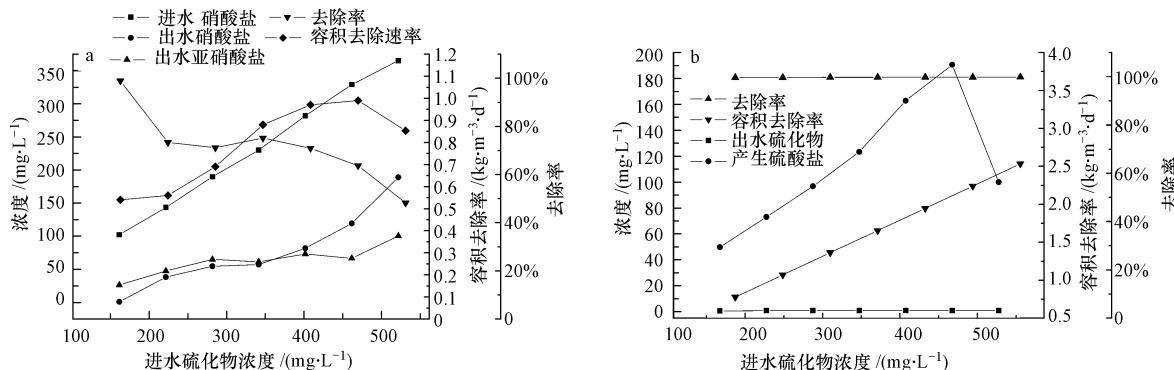


图 4 硫氮比为 5:8 时的反应器运行性能

Fig. 4 Performance of the reactor with $\text{S}/\text{N} = 5:8$

4 分析与讨论(Analysis and discussion)

4.1 硫氮比对工艺高效性的影响

容积去除速率可指示反应器的容积反应速率,污染物去除率可指示污染物的转化程度,出水浓度

可指示水质满足国家排放标准或后续处理工序的程度,它们都是评价工艺效能的重要指标。因此,分析工艺的高效性,可从这几个方面着手。不同硫氮比条件下反应器的工艺性能见表 3。

表 3 不同硫氮比时反应器的工艺性能

Table 3 Effects of S/N ratio on operation performance

硫氮比	进水硫化物浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	出水硫化物浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	硫化物 去除率	容积硫化物 去除速率 $/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1})$	进水硝酸盐浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	出水硝酸盐浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	硝酸盐 去除率	容积硝酸盐 去除速率 $/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1})$
5:2	1000 ¹⁾	2.3	99.8%	4.87 ¹⁾	189.7	9.1 ¹⁾	95.2% ¹⁾	0.99 ¹⁾
5:5	700	<1 ¹⁾	99.9% ¹⁾	3.40	319.5	119.9	62.5%	0.97
5:8	460	<1 ¹⁾	99.8%	2.53	329.0 ¹⁾	119.5	63.7%	0.99 ¹⁾

注:标注 1) 的数字为最佳比值。

据文献报道,生物短程硫化(以氧为电子受体将硫化物氧化成单质硫)工艺的容积硫化物去除率为 $0.042 \sim 0.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (Stefess *et al.*, 1989; Buisman *et al.*, 1991, 1990a, 1990b; Reyes-Avila *et al.*, 2004),反硝化工艺的容积硝氮负荷为 $0.175 \sim 0.594 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (陈凤冈, 1995; Koenig *et al.*, 1997)。由表 3 可知,本研究中 3 个硫氮比下的相应指标值皆优于文献报道值,其中又以硫氮比为 5:2 时的工艺效能最佳。在硫氮比为 5:2 的条件下,反应器的容积硫化物和硝酸盐去除率分别为 $4.87 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$;硫化物和硝酸盐去除率分别为 99.8% 和 95.2%;出水硫化物和硝酸盐浓度分别为 $2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (略高于国家排放标准 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $9.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些指标充分体现了厌氧生物同步脱氮除硫工艺的高效性。

4.2 硫氮比对工艺稳定性的影响

稳定性是反应器投入实用的必要性能。由于在

废水生物处理中,反应器的基本功能是达标处理,因此,出水水质的稳定性可用于工艺稳定性的评价。

不同硫氮比时反应器的工艺稳定性见表 4。由表 4 可知,在硫氮比为 5:2 的条件下,出水 pH 和含硫化合物浓度的波动相对较大;而在硫氮比为 5:5 或 5:8 的条件下,出水 pH 波动相对较小,但含氮化合物浓度的相对波动较大。硫化物和亚硝酸盐是人们通常认为的抑制剂,但此时它们的浓度均低于其临界抑制浓度[硫化物和亚硝酸盐的抑制浓度分别为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Krishnakumar *et al.*, 1999; Xiushan *et al.*, 1993)、 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Strous, 1999)],因此,推测反应液 pH 的大幅波动是工效失稳的主要诱因。之所以反应液 pH 会大幅度波动,一是因为脱氮除硫反应是耗酸反应(式(1)~(3)),可引起反应液碱度升高;二是因为硫化物是碱性物质,反应液中积累硫化物可增加反应液碱度。反硝化作用的最

适 pH 范围为 7~8,如果反应液 pH 偏离这个范围,那么它会抑制亚硝酸盐还原,造成中间产物亚硝酸盐积累(范彬等,2000),所以,亚硝酸盐浓度可以指示厌氧生物同步脱氮除硫反应的工况.不仅如此,

亚硝酸盐具有生物毒性(Jørgensen et al., 1990),若超过临界浓度,则会加剧同步厌氧生物同步脱氮除硫反应的失稳.

表 4 不同硫氮比时的工艺稳定性

Table 4 Effects of different S/N ratios on the performance stability

硫氮比	进水硫化物 /(mg·L ⁻¹)	进水硝酸盐 /(mg·L ⁻¹)	出水 pH 值	出水硫化物 /(mg·L ⁻¹)	出水硝酸盐 /(mg·L ⁻¹)	产生硫酸盐 /(mg·L ⁻¹)	积累亚硝酸盐 /(mg·L ⁻¹)
5:2	160~1600	30.4~212.5	6.93~9.30	<1~63.83	0~51.2	21.7~59.7	0~5.2
5:5	160~760	77.5~331.5	6.92~7.10	<1~<1	0~171.2	27.8~84.4	0.9~35.7
5:8	160~520	102.4~365.2	6.96~7.01	<1~<1	1.2~189.1	48.5~194.0	26.5~100.6

在反应过程中,由于硫化物与硝酸盐的转化程度不同,实际反应的硫氮比并非是进水控制的硫氮比.实际反应的硫氮比与进水硫化物浓度之间的关系见图 5.当进水硫氮比为 5:2 时,随着进水硫化物浓度的提高,实际反应的硫氮比波动于 2.36~2.62 之间,与进水硫氮比相吻合;当进水硫氮比为 5:5 时,尽管在进水硫化物浓度较低的情况下,实际反应的硫氮比与进水硫氮比相差不大;但随着进水硫化物浓度的提高,实际反应的硫氮比明显偏离进水硫氮比,趋向进水硫氮比为 5:2 时的反应硫氮比.从反应式(1)~(3)看,硫氮比 5:5 介于硫氮比 5:2 和 5:8 之间,混合型脱氮除硫反应本身具有不稳定性;再加上微生物对基质的转化程度存在差异,致使实际反应的硫氮比偏离进水硫氮比.当硫氮比为 5:8 时,实际反应的硫氮比在 0.70~0.96 之间波动,从总体来看,比值较为平稳,略高于进水硫氮比,这可能是硝酸盐不完全还原所致.综上分析,可以认为单质硫型同步脱氮除硫反应(硫氮比 5:2)的稳定性

明显优于其它 2 个脱氮除硫反应(硫氮比 5:5 和 5:8).

4.3 硫氮比对反应选择性的影响

从自由能变化的角度看,在硫化物的生物氧化过程中,形成硫酸盐(硫酸盐型脱氮除硫反应)要比形成单质硫(单质硫型脱氮除硫反应)更为有利.但是,从控制污染和回收资源的角度看,更希望发生单质硫型厌氧生物同步脱氮除硫反应.反应器内主导反应的类型可用选择率来评价,其定义(郑平等,2006)为:

$$\Phi = X_o/X_i \quad (4)$$

式中, Φ 为选择率; X_o 为生成目的产物所消耗的关键组分的物质的量; X_i 为已转化的关键组分的物质的量.

如图 6 所示,在进水硫化物浓度为 160~520 mg·L⁻¹ 的条件下,若控制进水硫氮比为 5:2,则硫酸盐产量为 21.7~54.1 mg·L⁻¹,硫酸盐选择率为 0.10~0.14;若将进水硫氮比提高到 5:5,则硫酸盐产量增加到 37.8~76.6 mg·L⁻¹,硫酸盐选择率为 0.10~0.36;若将进水硫氮比继续提高到 5:8 时,则硫酸盐产量增加到 49.8~190.6 mg·L⁻¹,硫酸盐选择率为 0.31~0.41.

当进水硫化物浓度为 520 mg·L⁻¹ 时,控制硫氮比为 5:2、5:5 与 5:8,相应的硫酸盐产率分别为 8.6%、14.7% 和 36.6%.但是,根据反应式(1)~(3),在厌氧生物同步脱氮除硫过程中,3 个反应的理论硫酸盐产率分别为 0、50% 和 100%.在硫氮比为 5:2 的条件下,之所以有小部分硫化物被氧化成硫酸盐,可能是因为硫化物与氧气发生了反应(Cline et al., 1969; Charles et al., 1998).在硫氮比为 5:5 和 5:8 的条件下,之所以硫酸盐产率低于理论值,其原因之一则可能是部分硝酸盐没有被完

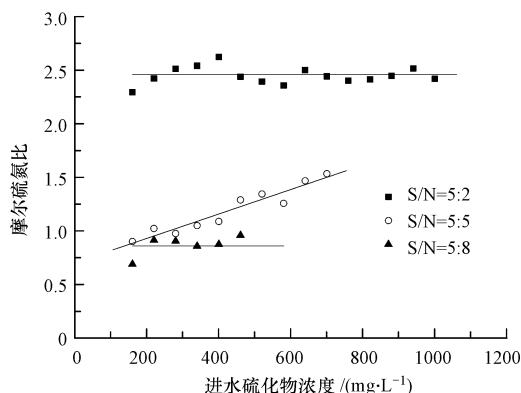


图 5 实际反应的摩尔硫氮比与进水硫化物浓度之间的关系

Fig. 5 Relationship between real S/N ratio and influent sulfide concentration

全还原为氮气。以硫氮比 5:8 为例,当进水硫化物为 $520 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($16.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,进水硝酸盐浓度为 $365.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($26.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),若完全还原为氮气,理论上需要获得电子 $26.08 \times 5 = 130.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;但实际上硝酸盐还原产生氮气 $75.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($2.70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和亚硝酸盐 $100.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($7.19 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),因此,实际消耗电子 $2.70 \times 5 \times 2 + 7.19 \times 2 = 41.38 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,该电子数量仅为理论值的 31.7%。

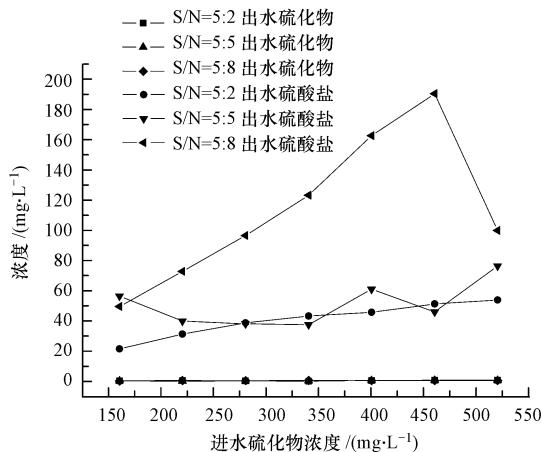


图 6 不同硫氮比对硫化物氧化的影响

Fig. 6 Effect of S/N ratios on sulfide oxidation

由图 7 可知,在相同的硝酸盐浓度下,硫氮比对硝酸盐的还原产物具有明显影响。在进水硝酸盐浓度相对较低($95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的情况下,当硫氮比为 5:2 时,硝酸盐去除率高于 99%,出水硝酸盐浓度在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右;而当硫氮比为 5:8 时,亚硝酸盐积累至 $26.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着进水硝酸盐浓度的提高,硫氮比对硝酸盐还原的影响加剧。在进水硝酸盐浓度为

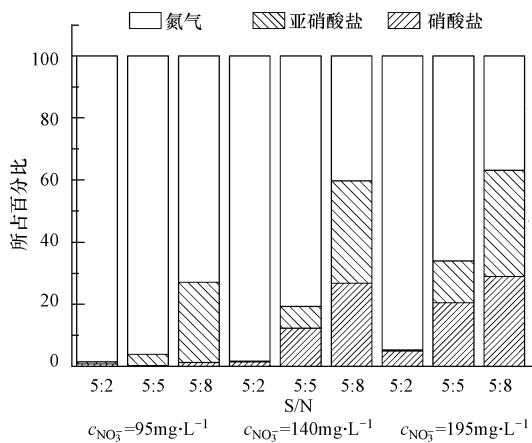


图 7 硫氮比对硝酸盐还原的影响

Fig. 7 Effect of S/N ratios on nitrate reduction

$190 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,控制硫氮比为 5:2 时,硝酸盐去除率为 95.7%,反应液中积累的亚硝酸盐浓度小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;控制硫氮比为 5:5、5:8 时,反应液中积累的亚硝酸盐浓度分别为 $26.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $65.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

综上情况,电子受体(硝酸盐)相对不足时,硫化物易被氧化为单质硫,硝酸盐易被还原为氮气;电子受体相对过量时,单质硫易被进一步氧化为硫酸盐,硝酸盐则易被还原产生亚硝酸盐;将硫氮比调控在较高的水平(硫氮比为 5:2),可以提高厌氧生物同步脱氮除硫反应对单质硫和氮气的选择性。

4.4 反应物之间的电子平衡

在厌氧生物同步脱氮除硫过程中,硝酸盐被还原,是电子受体;硫化物被氧化,是电子供体。由图 8 可知,当硫氮比为 5:2 时,随着进水硫化物浓度的提高,反应中得失的电子数量也增大,但硫化物提供的电子数量总是多于硝酸盐得到的电子数量,这表明除硝酸盐外,还存在其它电子受体(所接受的电子数量在 $5.97 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)。由于进水未经特殊除氧处理,出水曝露在空气中,因此,氧气可能是额外的电子受体(Cline *et al.*, 1969; Charles *et al.*, 1998)。在无色硫细菌脱硫体系中, Buisman 等(1991)用上清液测定了化学氧化脱硫的贡献,当出水硫化物浓度低于 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,化学氧化脱硫的贡献小于 1%;随着硫化物浓度的升高,化学氧化脱硫的贡献增大,当出水硫化物浓度为 $162 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,化学氧化脱硫的贡献达 40.1%。Buisman(1991)研究了水溶液中的硫化物非催化氧化与生物氧化,结果表明,在硫化物浓度小于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,生物氧化速率是化学氧化速率的 75 倍,即使硫化物浓度为

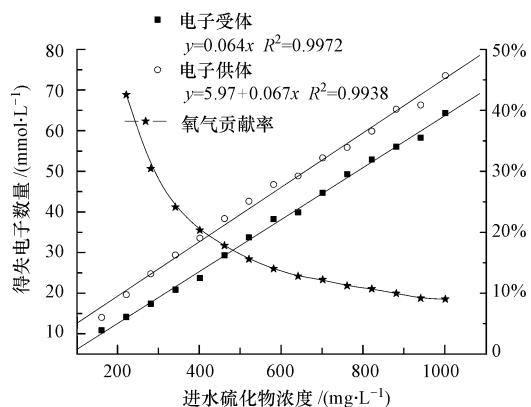
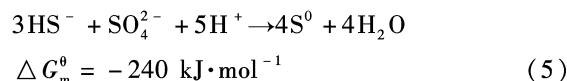


图 8 硫氮比为 5:2 时的电子得失情况

Fig. 8 Variation of electron at S/N ratio = 5:2

600 mg·L⁻¹,生物氧化速率也达化学氧化速率的6倍(Buisman,1991).在本试验中,当硫氮比为5:2(即电子受体相对不足)时,硫化物的化学自氧化数量是一个常数,其消耗的电子数量维持在5.97 mmol·L⁻¹左右,不受进水硫化物浓度升高的影响.从图2b分析,硫化物的化学自氧化能力相对有限,否则出水硫化物浓度不会高达63.8 mg·L⁻¹.

由图9可知,与硫氮比为5:2时的情况类似,当硫氮比为5:5时,反应过程中的得失电子数量也随进水硫化物浓度的提高而增加;而且表观上硫化物提供的电子数量少于硝酸盐得到的电子数量,反应物之间得失电子的数量之差高达13.2 mmol·L⁻¹.此外,按反应式(2)计算的理论硫酸盐产率应为50%,但实际硫酸盐产率也明显低于计算值.笔者推测可能在反应器内发生了硫化物与硫酸盐之间的歧化反应(简称为厌氧硫氧化),即:



1 mol 硫化物完全转化为单质硫,可释放2 mol 电子;1 mol 硫化物完全转化为硫酸盐,则可释放8 mol 电子.根据实际硝酸盐还原中所接受的电子数

量,计算的硫化物氧化状况见表5.由于硝酸盐不能被还原为氮气,实际硝酸盐接受的电子数量低于根据反应式(2)所得的计算值,相应的硫酸盐产生量也低于该计算值.此外,由于硫酸盐与硫化物之间发生歧化反应生成单质硫,实际单质硫产生量则高于根据反应式(2)所得理论值.假如考虑硫化物与硫酸盐之间的歧化反应,反应体系中得失的电子数量基本持平.这意味着当硫氮比为5:5时,反应器内可能存在硫化物与硫酸盐的歧化反应.

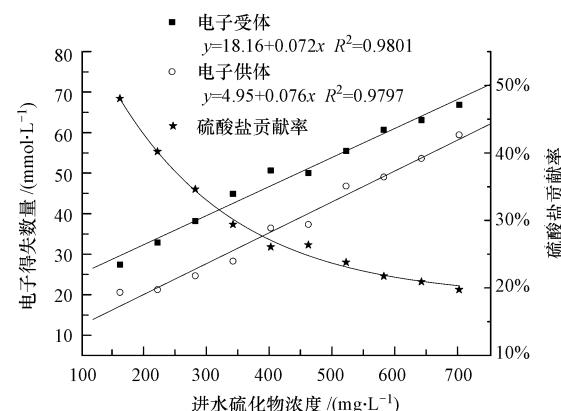


图9 硫氮比为5:5时的电子得失情况

Fig. 9 Variation of electron with S/N ratio = 5:5

表5 根据实际硝酸盐还原状况所推得的硫化物氧化状况

Table 5 Oxidation status of sulfide according to the number of electrons accepted by nitrate

实际获得 电子数量 (mmol·L ⁻¹)	理论单质 硫产量 (mg·L ⁻¹)	理论硫酸盐 产量 (mg·L ⁻¹)	实际单质硫 产量 (mg·L ⁻¹)	实际硫酸盐 产量 (mg·L ⁻¹)	硫酸盐 减少值 (mg·L ⁻¹)	减少硫酸盐 获得的电子数量 (mmol·L ⁻¹)	表观“多余” 电子量 (mmol·L ⁻¹)
27.46	66.85	93.15	102.75	56.69	36.46	6.84	6.87
32.84	118.18	101.82	179.48	40.09	61.73	11.57	11.60
38.14	146.23	133.77	241.18	38.31	95.45	17.90	13.48
44.88	203.26	136.74	301.57	37.81	98.93	18.55	16.58
50.63	248.34	151.66	337.97	61.31	90.35	16.94	14.18
50.07	346.31	113.69	412.94	46.22	67.47	12.65	12.70
55.49	397.41	122.59	442.53	76.56	46.03	8.63	8.69
60.66	417.33	162.67	510.55	68.60	94.07	17.64	11.60
63.12	516.71	123.29	566.22	73.02	50.27	9.43	9.47
66.85	576.82	123.18	615.16	84.08	39.09	7.33	7.38

由图10可知,当硫氮比为5:8时,随着进水硫化物浓度的提高,反应过程中得失的电子数量也随着增加,硫化物供体提供的电子数量与硝酸盐得到的电子数量基本持平.对这一现象的解释是:在硝酸盐过量的条件下,硫化物提供的电子数量相对不

足,反应器内硫化物浓度始终保持在较低水平(低于1 mg·L⁻¹),硫化物与硫酸盐之间的歧化反应可以忽略不计.换言之,当硫氮比为5:8时,同步脱氮除硫反应是反应器内的主导反应.

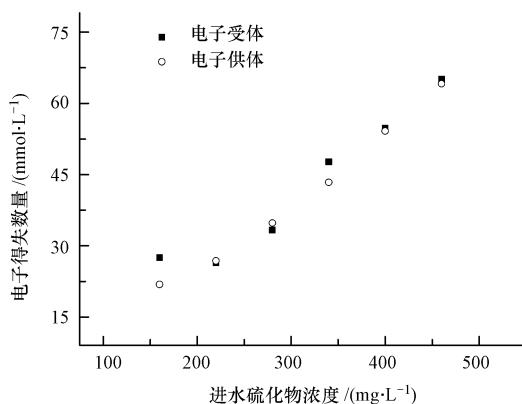


图 10 硫氮比为 5:8 时的电子得失情况

Fig. 10 Variation of electron with S/N ratio = 5:8

5 结论(Conclusions)

1) 表观上,单质硫型厌氧生物同步脱氮除硫反应(硫氮比 5:2)的工艺效能明显高于混合型和硫酸盐型(硫氮比 5:5 和 5:8)。控制进水硫氮比为 5:2 时,反应器内硫化物和硝酸盐的容积去除率高达 $4.86 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$;硫氮比为 5:5 时,相应值分别为 $3.70 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.97 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$;硫氮比为 5:8 时,相应值分别为 $2.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

2) 总体上,单质硫型厌氧生物同步脱氮除硫反应(硫氮比 5:2)的工艺稳定性优于混合型和硫酸盐型(硫氮比 5:5 和 5:8)。控制硫氮比为 5:2 时,除 pH 外,各项出水指标的波动值均相对较小。但是,随着进水硫化物浓度的升高,工效失稳;其主要原因是 pH 无法维持在所需范围。在控制进水硫氮比为 5:5 时,实际反应的硫氮比有靠拢 5:2 的趋势。

3) 方法上,将硫氮比调控在较高的水平(硫氮比 5:2),可以提高厌氧生物同步脱氮除硫反应对单质硫和氮气的选择性。进水硫化物浓度为 $520 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,控制硫氮比为 5:2、5:5 和 5:8,硫酸盐产率分别为 8.6%、14.7% 和 36.6%。实际硫酸盐产生量低于理论计算值,其主要原因是硝酸盐不能被完全还原为氮气,随着基质浓度升高,这种效应增强。

4) 硫氮比为 5:2 时,硫化物提供的电子数量多于硝酸盐得到的电子数量,氧气可能是额外的电子受体。硫氮比为 5:5 时,硫化物提供的电子数量少于硝酸盐得到的电子数量,硫化物与硫酸盐之间的歧化反应可能是其致因。硫氮比为 5:8 时,硫化物与硝酸盐之间的电子得失数量基本持平。

责任编辑简介:郑平(1962—),男,浙江大学环境工程系教授,博士生导师,主要从事废水生物处理与环境微生物方面的教学和研究工作。Tel:0571-86971709;E-mail:pzheng@zju.edu.cn.

References:

- Bhamhani Y, Singh M. 1991. Physiological effects of hydrogen sulfide inhalation during exercise in healthy men [J]. Applied Physiology, 71: 1872—1877
- Buisman C J N, Lettinga G. 1990a. Sulfide from anaerobic waste treatment effluent of a paper mill [J]. Water Research, 24 (3): 313—319
- Buisman C J N, Bert G, Ijspeert P, et al. 1990b. Optimization of sulfur production in biotechnological sulfide-removing reactor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 38: 50—56
- Buisman C J N, Ijspeert P, Lettinga G. 1991. Kinetic Parameters of a mixed culture oxidizing sulfide and sulfur with oxygen [J]. Biotechnology and Bioengineering, 38: 813
- Campos J L, Carvalho S, Portela R A, et al. 2007. Kinetics of denitrification using sulphur compounds: Effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds [J]. Bioresource Technology, 99 (5): 1293—1299
- Charles G, Jlann S. 1998. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite and accumulation [J]. Water Research, 32 (3): 831—839
- Chen F G, Li W G, Pan G M, et al. 1995. The Study of nitrogen removal with anoxic—aerobic biomembrane process [J]. China Environmental Science, 15 (2): 135—138 (in Chinese)
- Cline J D, Richards F A. 1969. Oxygenation of hydrogen sulfide in seawater at constant salinity, temperature and pH [J]. Environmental Science Technology, 3: 838—843
- Cypionka H, Widdel F, Pfennig N. 1985. Survival of sulfate-reducing bacteria after oxygen stress, and growth in sulfate-free oxygen-sulfide gradients [J]. FEMS Microbial Ecology, 31: 39—45
- Deng L W, Tang Y, Wu Y. 1998. Mechanism of biological desulfurization and its progress [J]. Shanghai Environmental Science, 5: 35—39 (in Chinese)
- Fan B, Qu J H, Liu S X, et al. 2000. Removal of nitrate in drinking water [J]. Techniques and Equipments for Environmental Pollution Control, 1 (3): 44—50 (in Chinese)
- Jrgensen B A. 1990. Thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments [J]. Science, 249 (4965): 152—154
- Kelly D P. 1985. Physiology of the thiobacilli: elucidating the sulphur oxidation pathway [J]. Microbial Science, 2 (4): 105—109
- Koenig A, Liu L H. 1997. The study of landfill leachate treatment by *Thiobacillus denitrificans* [J]. Environmental Science, 18: 51—54 (in Chinese)
- Koenig A, Liu L H. 1996. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulfur [J]. Water Science Technology, 34 (5-6): 469—476
- Koenig A, Liu L H. 2001. Kinetic model of autotrophic denitrification in

- sulfur packed-bed reactors [J]. Water Research, 35 (8): 1969—1978
- Koenig A, Liu L H. 2002. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors [J]. Journal of Biotechnology, 99:161—171
- Krishnakumar B, Manilal V B. 1999. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions [J]. Biotechnology Letters, 21(5): 437—440
- Kruithof J C, van Bennekom C A, Dierx H A, et al. 1988. Nitrate removal from groundwater by sulfur/limestone filtration [J]. Water Supply, 6:207—217
- Miu Y Q . 2004. Mechanism and technology of bio-desulphurization in wastewater [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 236 (in Chinese)
- Moriarty D J, Nicholas D J. 1970. Products of sulphide oxidation in extracts of *Thiobacillus concretivorus* [J]. Biochem Biophys Acta, 197:143—151
- Nielsen A, Vollertsen J, Hvittved-Jacobsen T. 2003. Determination of kinetics and stoichiometry of chemical sulfide oxidation in wastewater of sewer networks [J]. Environmental Science Technology, 37:3853—3858
- Qaisar Mahmood, Zheng P, Cai J, et al. 2007. Sources of Sulfide in waste streams and current biotechnologies for its removal [J]. Journal of Zhejiang University Science A, 8(7): 1126—1140
- Reyes-Avila J, Razo-Floresa E, Gomez J. 2004. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification [J]. Water Research, 38: 3313—3321
- Schulz H N, Jorgensen B B, Fossing H A, et al. 1996. Community structure of filamentous sheath-building sulfur bacteria *Thioploca* spp. off the coast of Chile [J]. Applied and Environmental Microbiology, 62:1855—1862
- State Environmental Protection Administration of China. 2002. Method of Water and Wastewater (4rd edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 252—275, 319—335 (in Chinese)
- Stefess G C, Yebeb J G. 1989 . Factors influencing elemental sulfur production from sulfide or thiosulfate by autotrophic thiobacilli [J]. Forum Microbiology, 12: 92—101
- Strous M, Kunen J G, Jetten M S M. 1999. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation [J]. Applied and Environmental Microbiology, 65:3248—3250
- Trouve C, Chazal P M, Gueroux B, et al. 1998. Denitrification by new strains of *Thiobacillus denitrificans* under non-standard conditions: Effect of temperature, pH and sulphur source [J]. Environmental Technology, 19: 601—610
- Warounak L, Ajit P. 2007. Electron donors for biological sulfate reduction [J]. Annachhatre Biotechnology Advances, 25 (5): 452—463
- Yang X S, Garuti G., Tilche A. 1993. Denitrification with *Thiobacillus denitrificans* in the ANANOX process[J]. Biotechnology Letters, 15 (5): 531—536
- Zheng P, Feng X S. 2006. Biotechnology for Wastes Treatment [M]. Beijing:Higher Education Press, 92 (in Chinese)
- Zheng P, Xu X Y, Hu B L. 2004. New Theory and Technology for Biological Nitrogen Removal [M]. Beijing: Science Press, 10—20 (in Chinese)
- Zuo J E, Yuan L, Hu J C, et al. 1995. The study on oxidizing sulfide in the wastewater by Colorless Sulfur Bacteria [J]. Environmental Science, 16(6): 7—10 (in Chinese)
- 中文参考文献:**
- 陈凤冈, 李伟光, 潘桂珉, 等. 1995. 缺氧—好氧生物膜法脱氮技术的研究[J]. 中国环境科学, 15(2):135—138
- 邓良伟, 唐一, 吴彦. 1998. 生物脱硫机理及其研究进展[J]. 上海环境科学, 5:35—39
- 范彬, 曲久辉, 刘锁祥, 等. 2000. 饮用水中硝酸盐的脱除[J]. 环境污染治理技术与设备, 1(3):44—50
- Koenig Albert, 刘玲花. 1997. 脱氮硫杆菌处理垃圾填埋场渗滤污水的研究[J]. 环境科学, 18:51—54
- 国家环境保护总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 252—275; 319—335
- 郑平, 冯孝善. 2006. 废物生物处理[M]. 北京:高等教育出版社, 92
- 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 2004. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 10—20
- 左剑恶, 袁琳, 胡纪萃, 等. 1995. 利用无色硫细菌氧化废水中硫化物的研究[J]. 环境科学, 16(6): 7—10