

亚硝酸盐型同步厌氧生物脱氮除硫工艺的运行性能

蔡靖, 郑平

浙江大学环境工程系, 杭州 310029

摘要: 采用上流式厌氧污泥床(UASB)反应器研究了亚硝酸盐型同步厌氧生物脱氮除硫工艺的性能。该工艺具有很高的硫化物和亚硝酸盐转化潜能, 最大容积硫化物去除率和容积硝酸盐去除率分别为 13.4 kg/(m³·d)和 2.3 kg/(m³·d); 所能耐受的最大进水硫化物和亚硝酸盐浓度分别为 880 mg/L 和 252.7 mg/L; 最适进水硫化物和亚硝酸盐浓度分别为 460 mg/L 和 132.3 mg/L, 最适水力停留时间为 4 h。硫化物和亚硝酸盐的表观半抑制浓度分别为 403.9 mg/L 和 120.8 mg/L, 两者之间的联合毒性为拮抗作用。

关键词: 脱氮除硫, 亚硝酸盐, 硫化物, 工艺性能

Simultaneous removal of sulfide and nitrite by anaerobic bioprocess

Jing Cai, and Ping Zheng

Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract: We studied simultaneous removal of sulfide and nitrite by an anaerobic process in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. The process could remove sulfide and nitrite 13.4 kg/(m³·d) and 2.3 kg/(m³·d), respectively, of the reactor tolerated high influent substrate concentration (880.0 mg S/L and 252.7 mg N/L) with the optimum substrate concentration (460.0 mg S/L and 132.3 mg N/L). It tolerated short hydraulic retention time (HRT) with the optimum HRT of 4 h. The apparent half inhibition concentrations of sulfide and nitrite were 403.9 mg S/L and 120.8 mg N/L, respectively, under different influent substrate concentrations. The combined effect between sulfide and nitrite was antagonistic effect.

Keywords: anaerobic sulfide and nitrite removal, nitrite, sulfide, operation performance

诸多工业行业, 如发酵、化工、制药(农药和医药), 所排放的废水中含有高浓度的硫酸盐^[1]。在厌氧生物处理过程中, 这些废水经常产生硫化物。硫化物进入环境会造成严重危害, 如强烈腐蚀金属材料、建筑材料和艺术品种。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^[2]。因此, 在废水排出污水处理厂前, 必须对上述二次污染物进行深度处理。

研究证明, 一些微生物能够以硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体将硫化物氧化成单质硫^[3]。以此为依

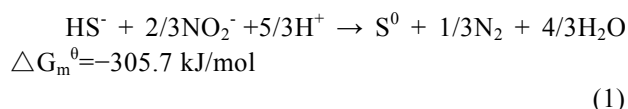
Received: April 7, 2009; **Accepted:** September 22, 2009

Supported by: National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (No. 2006AA06Z332), National Natural Science Foundation of China (No. 30770039).

Corresponding author: Ping Zheng. Tel: +86-571-86971709; E-mail: pzheng@zju.edu.cn

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No. 2006AA06Z332), 国家自然科学基金(No. 30770039)资助。

据, 可研发同步厌氧生物脱氮除硫工艺, 实现对硫化物和硝酸盐或亚硝酸盐的同时去除。与传统硝化工艺相比, 短程硝化工艺具有耗能少、速度快等优点^[4-8]。随着短程硝化工艺的推广应用, 短程硝化产生的亚硝酸盐可用作同步厌氧生物脱氮除硫的电子受体, 即亚硝酸盐型同步厌氧生物脱氮除硫, 其反应式为:



研究了亚硝酸盐型同步厌氧生物脱氮除硫工艺的性能。

1 材料和方法

1.1 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, VS 68.68 g/L, VS/TS 0.474。反应器中污泥接种量为 700 mL, 未经过驯化。

表 2 微量元素溶液组成

Table 2 Components of trace element solution

Component	Concentration(g/L)	Component	Concentration(g/L)	Component	Concentration(g/L)
EDTA	50	FeCl ₂ ·4H ₂ O	3.58	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
NaOH	11	MnCl ₂ ·2H ₂ O	2.5	(NH ₄ ⁺) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.5
CaCl ₂ ·2H ₂ O	7.34	ZnCl ₂	1.06	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.14

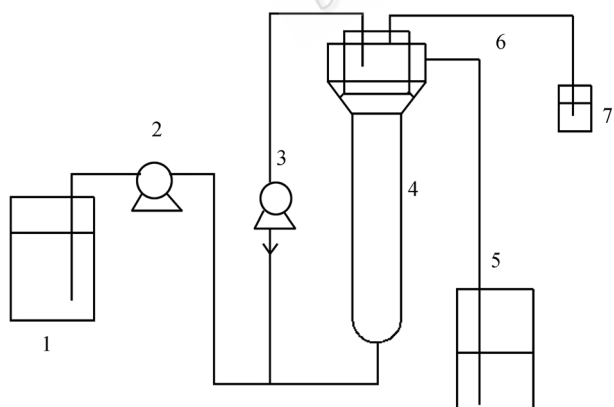


图 1 厌氧生物脱氮除硫工艺流程

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.

1.4 试验方法

试验中, 首先保持水力停留时间不变(10 h), 以

1.2 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。

试验过程中, 进水 pH 值为 7.0 ± 0.1 。

1.3 试验装置

供试 UASB 反应器由有机玻璃制成, 总容积 1.7 L, 有效容积 1.6 L。反应器置于 $28^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 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。

表 1 模拟废水组成

Table 1 Components of synthetic wastewater

Component	Concentration	Component	Concentration (g/L)
NaNO ₂	Add as needed	MgCl ₂	1
Na ₂ S·9H ₂ O	Add as needed	KH ₂ PO ₄	1
NaHCO ₃	1 g/L	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.24
Trace element solution	1 ml/L		

提高进水基质浓度的方式来提高容积负荷, 考察反应器的容积转化效率。初始进水硫化物浓度为 160 mg/L, 其提升步幅为 60 mg/L, 进水亚硝酸盐浓度的提升步幅根据化学计量式计算。改变反应器运行参数后, 运行一段时间直至出水水质稳定。至反应难以控制或基质去除率小于 50%时, 认为反应器功能失常, 中止试验。在完成浓度试验后, 保持最佳进水基质浓度不变, 以逐步缩短水力停留时间的方式来提高容积负荷, 直至反应器功能失常而终止试验。

1.5 分析方法

硝氮(NO_3^- -N): 紫外分光光度法^[9]; 亚硝氮(NO_2^- -N): N-(1-萘基)-乙二胺光度法^[9]; 硫化物硫(S^{2-} -S): 亚甲基兰分光光度法^[9]; 硫酸盐硫(SO_4^{2-} -

S): 铬酸钡分光光度法^[9]; pH 值: pH S-9V 型酸度计。

2 结果与讨论

2.1 工艺运行性能

在保持水力停留时间(HRT)不变的条件下, 将进水硫化物浓度逐步从 160 mg/L 提高到 880 mg/L 时, 反应器容积去除速率逐步从 0.78 kg/(m³·d)提高到 3.97 kg/(m³·d), 硫化物去除率维持在 90%以上, 出水硫化物浓度由低于 1 mg/L 升至 65.8 mg/L(图 2)。将进水亚硝酸盐浓度逐步从 43.4 mg/L 提高到 158.0 mg/L 时, 反应器容积亚硝酸盐去除速率从 0.21 kg/(m³·d)提高到 0.65 kg/(m³·d), 亚硝酸盐去除率为 98.1%; 将进水亚硝酸盐浓度进一步提高到 252.7 mg/L 时, 出水亚硝酸盐浓度升高到 133.3 mg/L, 去除率仅为 47.3%, 容积亚硝酸盐去除速率降至 0.58 kg/(m³·d)。在反应器运行过程中, 未检测到硝酸盐产生。

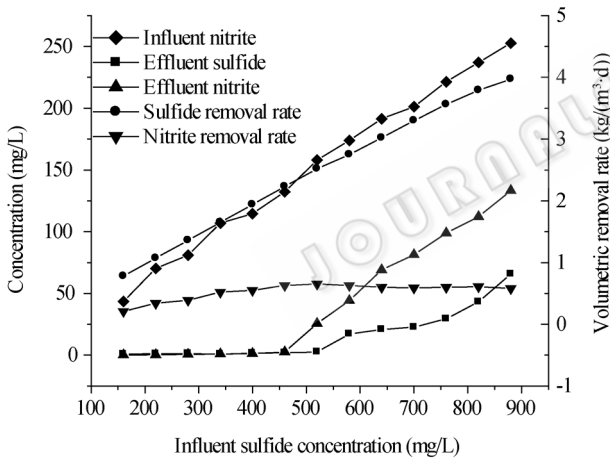


图 2 不同进水基质浓度下的工艺运行性能
Fig. 2 Performance of the reactor at different influent concentrations.

在进水硫化物和亚硝酸盐浓度分别为 460 mg/L 和 132.3 mg/L 的条件下, 出水硫化物和亚硝酸盐浓度仅为 1.9 mg/L 和 2.5 mg/L, 去除率高达 99.6%和 98.1%, 可将其视为适宜进水基质浓度。保持该进水基质浓度不变, 逐步缩短 HRT, 反应器运行状况如图 3 所示。将 HRT 逐步从 10 h 降至 4 h 时, 出水硫化物和亚硝酸盐浓度分别为 1.9 mg/L 和 5.9 mg/L,

去除率高达 99.6%和 95.6%。继续将 HRT 缩短至 3 h 时, 出水硫化物和亚硝酸盐浓度分别为 6.3 mg/L 和 27.7 mg/L, 去除率高达 98.6%和 79.1%; 将 HRT 进一步缩短到 1.5 h 时, 容积硫化物去除速率和容积亚硝酸盐去除速率高达 13.4 kg/(m³·d)和 2.3 kg/(m³·d), 出水硫化物和亚硝酸盐浓度分别为 39.7 mg/L 和 69.1 mg/L, 去除率分别为 91.4%和 50.5%。由于污泥大量流失, 反应器运行难以为继。

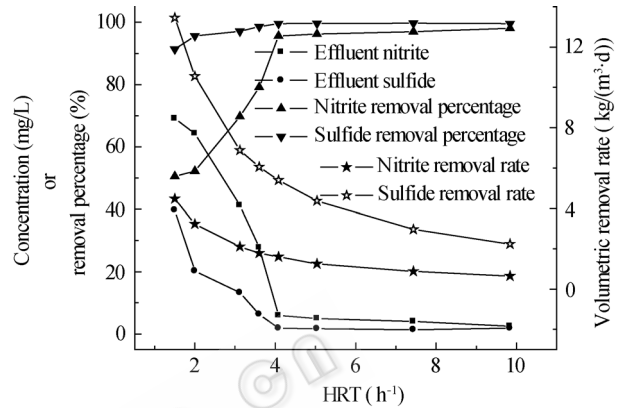
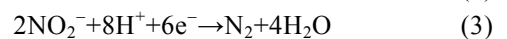
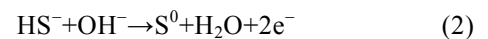


图 3 不同水力停留时间下的工艺运行性能
Fig. 3 Performance of the reactor at different HRTs.

据文献报道, 生物脱氮除硫工艺的容积硫化物去除速率为 2.4~6.24 kg/(m³·d)(以硝酸盐作为电子受体)^[10], 短程反硝化工艺的容积亚硝氮负荷为 0.33~0.87 kg/(m³·d)^[11-12]。亚硝酸盐型同步脱氮除硫工艺的容积负荷远高于文献报道值。

2.2 表观半抑制浓度

亚硝酸盐型脱氮除硫反应的两种基质(亚硝酸盐和硫化物)皆为毒物^[13], 若基质未被完全去除, 残留基质会对微生物产生抑制作用。根据 McCarty 的半反应概念^[14-15], 可将同步脱氮除硫反应分解为硫化物氧化和亚硝酸盐还原 2 个“半反应”(见式 2、3), 并建立硫化物(或亚硝酸盐)与工艺效能抑制率(抑制率+去除率=100%)之间的方程, 进而算出硫化物(或亚硝酸盐)的表观半抑制浓度。



在改变进水基质浓度的条件下, 硫化物和亚硝酸盐的表观半抑制浓度分别为 403.9 mg/L 和 120.8 mg/L (图 4、5)。据文献报道, 硫化物和亚硝酸盐的半抑制

浓度为 800 mg/L^[16-17]和 70 mg/L^[18], 本试验所得硫化物表现半抑制浓度仅为文献报道值的一半, 而亚硝酸盐表现半抑制浓度则为文献报道值的 2 倍。

硫化物和亚硝酸盐对产甲烷菌的半抑制浓度分别为 525~1500 mg/L^[19]和 4.0~6.4 mg/L^[20]。由此可以推断, 亚硝酸盐的毒性远远大于硫化物。由于运行中控制了亚硝酸盐的毒害作用(即将亚硝酸盐控制在抑制浓度以下), 微生物对硫化物的氧化能力受到限制, 本试验所得的硫化物表现半抑制浓度低于文献报道值。这表明, 经过较长时间驯化, 微生物可以提高对亚硝酸盐的耐受能力, 因此亚硝酸盐表现半抑制浓度高于文献报道值。

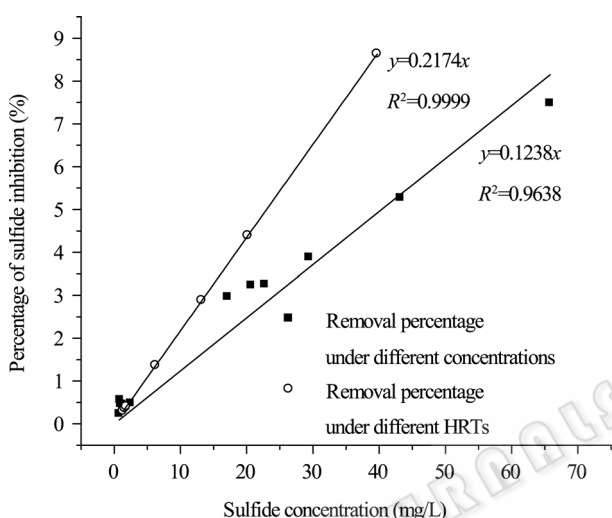


图 4 出水硫化物浓度与抑制率之间的关系
Fig. 4 Relation between effluent sulfide and sulfide inhibition.

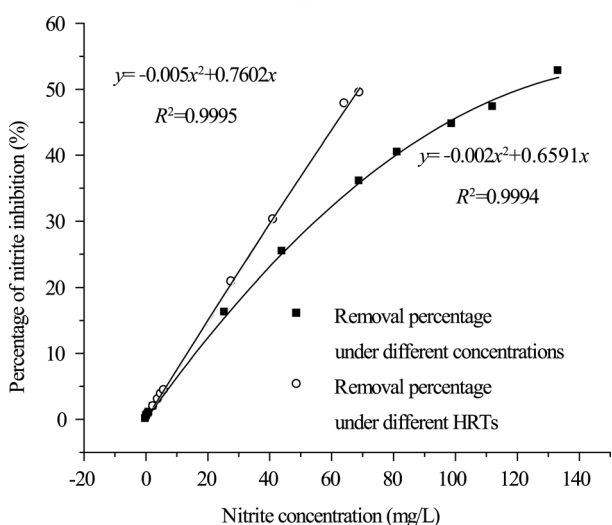


图 5 出水亚硝酸盐浓度与抑制率之间的关系
Fig. 5 Relation between effluent nitrite and nitrite inhibition.

在改变水力停留时间的条件下, 硫化物和亚硝酸盐的表现半抑制浓度分别为 230.0 mg/L 和 68.8 mg/L (图 4、5)。一般情况下, 保持合适进水基质浓度, 缩短水力停留时间可以获得较高的容积负荷, 如硝化工艺^[21]、厌氧氨氧化工艺等^[22]。但随着水力停留时间的缩短, 微生物转化基质的反应时间也缩短。在水力停留时间较短的条件下, 一方面微生物不能及时转化有毒基质, 另一方面其对有毒基质的耐受性减弱, 从而导致基质的表现半抑制浓度变小。

2.3 联合毒性

由于反应器内硫化物浓度(<70 mg/L)远远低于表现半抑制浓度, 不会单独对反应器性能产生显著的抑制作用, 故本实验仅讨论硫化物和亚硝酸盐对亚硝酸盐去除的联合毒性。

一般认为, 亚硝酸盐的毒性机理为解耦联作用, 即瓦解跨膜 H⁺梯度, 影响 ATP 合成^[23]。硫化物毒性机理是直接或间接地使酶失活, 如铁氧化还原蛋白、细胞色素 c、辅酶 A 和辅酶 M 等^[24]。由于两者的作用靶位不同, 因此假设两者的联合毒性为相加作用。根据相加作用定义, 可建立以下方程。

$$I_s \times [S] + I_N \times [N] = I \quad (4)$$

式中: I 为硫化物和亚硝酸盐对亚硝酸盐去除的联合抑制程度, I_s 为硫化物对亚硝酸盐去除的抑制程度, I_N 为亚硝酸盐的自抑制程度, [S] 为反应器内硫化物浓度, [N] 为反应器内亚硝酸盐浓度。

用上述方程对表 3 数据进行拟合, 结果为 I_s = -0.4450 ± 0.1142; I_N = 0.6145 ± 0.0448 (R² = 0.9897)。这表明在不同进水基质浓度条件下, 硫化物对亚硝酸盐去除的抑制为负作用, 亚硝酸盐的自抑制是正作用。即反应器中硫化物不会恶化亚硝酸盐的去除效果, 反而会缓解亚硝酸盐的自抑制作用。硫化物与亚硝酸盐的联合作用并非是前面假设的相加作用, 而是拮抗作用。据文献报道, 硫化物浓度过高时 (800 mg/L), 可抑制反硝化过程^[17-18]。但关于低浓度硫化物 (<70 mg/L) 与亚硝酸盐的联合作用, 迄今未见文献报道, 有待深入研究。

在改变水力停留时间的条件下 (表 4), I_s = -0.0958 ± 0.0109; I_N = 0.7707 ± 0.0048 (R² = 0.9999)。亚硝酸盐的自抑制略微增强, 为改变进水基质浓度条

表 3 不同进水基质浓度下硫化物和亚硝酸盐对亚硝氮去除的联合毒性

Table 3 Combined effects between sulfide and nitrite at different influent concentrations

Sulfide Concentration (mg/L)	Nitrite Concentration (mg/L)	Inhibition rate of nitrite (%)	Sulfide Concentration (mg/L)	Nitrite Concentration (mg/L)	Inhibition rate of nitrite (%)
0.89	0.02	0.05	1.02	0.30	0.43
1.27	0.50	0.62	0.79	0.93	0.87
1.55	1.18	1.03	1.86	2.53	1.91
2.50	25.57	16.18	17.15	44.13	25.39
20.69	69.03	36.05	22.75	81.34	40.40
29.45	98.94	44.69	43.21	112.13	47.29
65.80	133.30	52.75			

表 4 不同水力停留时间下硫化物和亚硝酸盐对亚硝氮去除的联合毒性

Table 4 Combined effects between sulfide and nitrite at different HRTs

Sulfide Concentration (mg/L)	Nitrite Concentration (mg/L)	Inhibition rate of nitrite (%)	Sulfide Concentration (mg/L)	Nitrite Concentration (mg/L)	Inhibition rate of nitrite (%)
1.86	2.53	1.91	1.36	4.03	2.97
1.64	4.97	3.79	1.86	5.95	4.38
1.55	1.18	1.03	1.86	2.53	1.91
6.27	27.75	20.81	13.24	41.25	30.23
20.21	64.29	47.78	39.70	69.11	49.46

件下的 1.25 倍。而硫化物对亚硝酸盐去除的解毒作用减弱, 仅为改变进水基质浓度条件下的 21%。这表明随着水力停留时间缩短, 硫化物与亚硝酸盐的拮抗作用减弱, 机理有待进一步研究。

3 结论

亚硝酸盐型脱氮除硫工艺具有很高的硫化物和亚硝酸盐转化潜能, 最大容积硫化物去除率和容积硝酸盐去除率分别为 13.4 kg/(m³·d)和 2.3 kg/(m³·d); 所能耐受的最大进水亚硝酸盐和硫化物浓度分别为 252.7 mg/L 和 880 mg/L; 最佳进水硫化物和亚硝酸盐浓度分别为 460 mg/L 和 132.3 mg/L, 最适水力停留时间为 4 h。

在改变进水基质浓度的条件下, 硫化物和亚硝酸盐的表观半抑制浓度分别为 403.9 mg/L 和 120.8 mg/L。在改变水力停留时间的条件下, 硫化物和亚硝酸盐的表观半抑制浓度分别为 230 mg/L 和 68.8 mg/L。硫化物和亚硝酸盐之间的联合作用表现为拮抗作用, 机理有待深入研究。

REFERENCES

- [1] Lens PNL, Visser A, Janssen AJH, *et al.* Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. *Crit Rev Env Sci Tec*, 1998, **28**(1): 41–88.
- [2] Mahmood Q, Zheng P, Cai J, *et al.* Sources of sulfide in waste streams and current biotechnologies for its removal. *J Zhejiang Univ Sci A*, 2007, **8**(7): 1126–1140.
- [3] Krishnakumar B, Manilal VB. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions. *Biotechnol Lett*, 1999, **21**(5): 437–440.
- [4] Cai J, Zheng P, Mahmood Q, *et al.* Process performance of simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal. *Chin J Biotech*, 2006, **22**(5): 840–844.
蔡靖, 郑平, Mahmood Q, 等. 同步厌氧生物脱氮除硫工艺性能的研究. *生物工程学报*, 2006, **22**(5): 840–844.
- [5] Wang AJ, Du DZ, Ren NQ, *et al.* An innovative process of simultaneous desulfurization and denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *J Environ Sci Heal A*, 2005, **40**(10): 1939–1950.
- [6] Cardoso RB, Sierra-Alvarez R, Rowlette P, *et al.* Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. *Biotechnol Bioeng*, 2006, **95** (6): 148–1157.

- [7] Zhang LH, Schryver PD, Gussem BD, *et al.* Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review. *Water Res*, 2008, **42**(1/2): 1–12.
- [8] Zheng P, Xu XY, Hu BL. *New Theory and Technology for Biological Nitrogen Removal*. Beijing: Science Press, 2004.
郑平, 徐向阳, 胡宝兰. *新型生物脱氮理论与技术*. 北京: 科学出版社, 2004.
- [9] China Bureau of Environmental Protection. *Methods for Monitor and Analysis of Water and Wastewater*. 4th ed. Beijing: China Press of Environmental Science, 2002.
国家环保局. *水和废水监测分析方法*. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] Tang K, Baskaran V, Nemati M. Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochem Eng J*, doi:10.1016/j.bej.2008.12.011.
- [11] Pérez R, Galí A, Dosta J, *et al.* Biological nitrogen removal (BNR) using sulfides for autotrophic denitrification in a sequencing batch reactor (SBR) to treat reject water. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 6646–6649.
- [12] Chen X. *The Study on Shortcut Nitrification and Denitrification by Immobilized Technology*. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2008.
陈旭. *生物膜法短程硝化反硝化脱氮的研究*. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [13] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour Technol*, 2008, **99** (10): 4044–4064.
- [14] McCarty PL, Smith DP. Anaerobic wastewater treatment. *Environ Sci Tech*, 1986, **20**(12): 200–206.
- [15] Zheng P, Feng XS. *Biotechnology for Waste Treatment*. Beijing: Higher Education Press, 2006.
郑平, 冯孝善. *废物生物处理*. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [16] Krishnakumar B, Manilal VB. Bacterial oxidation of sulphide under denitrifying conditions. *Biotechnol Lett*, 1999, **21**(5): 437–440.
- [17] Xiushan Y, Garuti G., Tilche A. Denitrification with *Thiobacillus denitrificans* in the ANANOX process. *Biotechnol Lett*, 1993, **15** (5): 531–536.
- [18] Peng YZ, Zhu GB. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2006, **73**: 15–26.
- [19] O'Flaherty V, Mahony T, O'Kennedy R, *et al.* Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochem*, 1998, **33**(5): 555–569.
- [20] O'Reilly C, Colleran E. Toxicity of nitrite toward mesophilic and thermophilic sulphate-reducing, methanogenic and syntrophic populations in anaerobic sludge. *J Ind Microbiol Biotech*, 2005, **32**(2): 46–52.
- [21] Chen XL. *Study on Monosodium Glutamate Wastewater Treatment with SHARON-ANAMMOX Process*. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
陈旭良. *短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理味精废水的研究*. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [22] Jin RC. *Performance of Autotrophic Nitrogen Removal Bioreactors*. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
金仁村. *自养型生物脱氮反应器性能的研究*. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [23] Meijer EM, van der Zwaan JW, Wever R, *et al.* Anaerobic respiration and energy conversion in *Paracoccus denitrificans*. *Euro J Biochem*, 1979, **96**: 69–76.
- [24] Perheron G, Michaud S, Beret N, *et al.* Nitrate and nitrite reduction of a sulphide-rich environment. *J Chem Tech Biotech*, 1998, **72**: 213–220.