

同步厌氧生物脱氮除硫工艺性能的研究

Process Performance of Simultaneous Anaerobic Sulfide and Nitrate Removal

蔡靖, 郑平*, Qaisar Mahmood, 黄可谈, 傅磊

CAI Jing, ZHENG Ping*, Qaisar Mahmood, HUANG Ke-Tan and FU Lei

浙江大学环境工程系, 杭州 310029

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

摘要 研究了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硝酸盐转化潜能, 稳态运行时的容积硫化物去除率和容积硝酸盐去除率分别为 $3.73\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $0.80\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; 能够耐受 580mg/L 的硫化物浓度和 110mg/L 的硝酸盐浓度, 适宜浓度分别为 280mg/L 和 67.5mg/L , 能够耐受较高的水力负荷, 适宜的水力停留时间为 0.13d , 反应器运行性能会因缩短水力停留时间而突发性恶化。

关键词 厌氧脱氮除硫, 运行性能

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1000-3061(2006)05-0840-05

Abstract The process performance of simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal was studied. The results showed that the process held a high sulfide and nitrate removal loading rate of $3.73\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and $0.80\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, respectively, under steady state. It was capable of tolerating high influent substrate concentration (580mg/L and 110mg/L) with the optimum substrate concentration of 280mg/L and 67.5mg/L . It was capable of tolerating short hydraulic retention time (HRT) with the optimum HRT of 0.13d . Careful operation was needed when HRT was shortened because the process performance was deteriorated abruptly.

Key words anaerobic sulfide and nitrate removal, operation performance

随着工农业的发展与人类生活水平的提高, 废水的排放量也随之增加。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可产生多种危害, 如“三致”作用, 引发高铁血红蛋白血症, 造成水体富营养化^[1]。硫化

物进入环境也可产生严重危害, 如强烈腐蚀金属材料、建筑材料和艺术品。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^[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。

长期以来, 生物处理技术一直是废水处理的主流技术, 它因经济高效而倍受人们青睐。已经研究证明, 一些微生物能够以硝酸盐为电子受体将硫化

Received: April 13, 2006; Accepted: May 23, 2006.

This work was supported by the grants from the National Natural Science Foundation of China (No. 30070017) and Zhejiang Province Important Key Technology Tackling Project (No. 2003C13005).

* Corresponding author. Tel 86-571-86971709

国家自然科学基金(No. 30070017) 浙江省重大科技攻关项目(No. 2002C13005)

物氧化成单质硫^[3,4]。作者拟利用这一生物脱氮硫化反应,探索同步厌氧生物脱氮除硫工艺,实现对硝酸盐和硫化物两种污染物的同时去除。

1 材料和方法

1.1 接种污泥

接种污泥取自杭州灯塔养殖场厌氧污泥床反应器。部分污泥性状为:TS 145.03g/L,VS 68.68g/L,VS/TS 0.474。

表 2 微量元素溶液组成
Table 2 Components of trace element solution

Component	g/L	Component	g/L	Component	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

1.3 试验装置

供试 UASB 反应器由有机玻璃制成,总容积 1.7L,有效容积 1.6L。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,用回流泵进行回流,回流比约为 2.5。

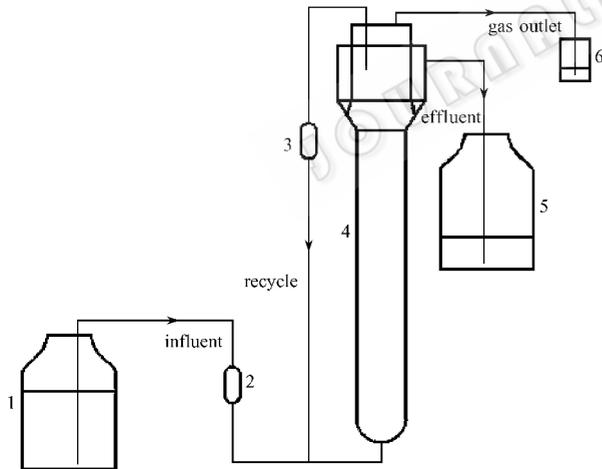


图 1 厌氧生物脱氮除硫工艺流程

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 分析方法

硝氮(NO_3^- -N)采用紫外分光光度法测定;亚硝氮(NO_2^- -N)采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定;氨氮(NH_4^+ -N)采用水杨酸-次氯酸盐光度法测定;硫化物(S^{2-})采用亚甲基蓝分光光度法测定;硫酸盐(SO_4^{2-})采用铬酸钡分光光度法测定;pH 值采用

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。

表 1 模拟废水组成

Table 1 Components of synthetic wastewater

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

PHS-9V 型酸度计测定^[5]。

2 结果与讨论

2.1 反应器的启动

反应器的初始污泥接种量为 0.8L。启动初期(1~16d),逐步将进水硝酸盐(以 N 元素计)和硫化物(以 S 元素计)浓度分别从 40mg/L 和 114mg/L 提高到 69mg/L 和 236mg/L,将水力停留时间(HRT)由 50h 缩短至 33.1h,硝酸盐去除率大于 80%,硫化物去除率约为 99.5%,反应器的 pH 为 7.8~8.2。17~26d,将进水硝酸盐和硫化物浓度继续提高到 76.07mg/L 和 264.09mg/L,硝酸盐去除率平均为 72.39%,硫化物去除率平均为 99.42%,反应器的 pH 上升至 8.35~8.52,硝酸盐和硫化物的容积去除率分别为 0.071kg/(m³·d)和 0.323kg/(m³·d)。尾气中检测出的硫化物浓度低于 1mg/L。

据文献报道,生物短程硫化(将硫化物氧化成单质硫)工艺的容积硫化物去除率可达到 0.042~0.294kg/m³·d^[6-9],反硝化工艺的容积硝氮负荷为 0.175~0.594kg/m³·d^[10,11]。经过 26d 的运行,供试反应器的容积去除率达到了文献报道的水平,由此认为反应器启动成功。

2.2 反应器的潜能

反应器启动成功以后,分别通过增加进水基质浓度和减小水力停留时间,进一步研究反应器的潜能。在反应器改变运行参数后,运行一段时间直至反应器出水稳定,即去除率变化程度小于 2%(表 3)。

2.2.1 最高容积硫化物去除率:容积去除率是衡量

反应器潜能的重要指标。在保持 HRT 不变,逐步将进水硫化物浓度从 100mg/L 提高到 580mg/L 的情况下(表 4)反应器容积去除率逐步从 0.66kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)提高到 3.01kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),硫化物去除率维持在 90% 以上。在保持进水硫化物浓度不变,逐步将 HRT 从 1d 缩短到 0.12d 的情况下(表 5),反应器容积去除率逐步

从 0.52kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)提高到 4.17kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),硫化物去除率维持在 99% 以上。反应器的硫化物容积负荷远高于 Reyes-Avila 等人的报道值^[12]。比较上述两种工况可知,缩短 HRT 比提高进水基质浓度更能挖掘生物脱硫反应器的潜力。在后一情况下,出水硫化物浓度低于 1.3mg/L。

表 3 启动期间生物反应器的工作性能

Table 3 Performance of bioreactor during start-up

Time (d)	Sulfide				Nitrate			
	Inf. conc. (mg/L)	Eff. conc. (mg/L)	Removal /%	Loading rate [$\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Inf. conc. (mg/L)	Eff. conc. (mg/L)	Removal /%	Loading rate [$\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]
1	114.05	2.00	98.24	0.125	41.00	8.60	79.02	0.038
5	176.15	1.36	99.02	0.158	53.56	9.70	86.43	0.059
9	191.51	0.83	99.54	0.324	60.48	10.96	82.47	0.085
16	236.40	0.96	99.59	0.404	68.96	7.86	88.95	0.104
20	255.40	1.45	99.46	0.565	82.50	24.9	71.08	0.135
23	260.04	1.12	99.57	0.676	72.20	20.57	73.07	0.142
26	264.09	1.56	99.42	0.763	76.07	21.47	72.39	0.168

表 4 不同硫化物浓度下的反应器的运行情况(平均值)

Table 4 Performance of reactor at different sulfide concentrations

Inf. conc. (mg/L)	Eff. conc. (mg/L)	Loading rate [$\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Removal percentage
100	0.96 ± 0.08	0.67 ± 0.01	99.04 ± 0.08
160	0.84 ± 0.27	1.03 ± 0.09	99.47 ± 0.20
220	0.45 ± 0.15	1.34 ± 0.32	99.79 ± 0.08
280	0.54 ± 0.05	1.46 ± 0.09	99.81 ± 0.05
340	14.4 ± 0.22	1.93 ± 0.06	95.76 ± 0.03
400	21.6 ± 0.05	2.40 ± 0.10	94.60 ± 0.04
460	31.6 ± 0.37	2.62 ± 0.08	93.13 ± 0.07
520	45.2 ± 0.46	2.96 ± 0.10	91.30 ± 0.10
580	50.3 ± 0.37	3.29 ± 0.08	91.33 ± 0.09

表 5 不同 HRT 下的反应器的运行情况(平均值)

Table 5 Performance of reactor B at different HRT

HRT /d	Eff. conc. (mg/L)	Loading rate [$\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Removal percentage
1	0.95 ± 0.22	0.52 ± 0.01	99.57 ± 0.09
0.64	0.80 ± 0.08	0.79 ± 0.04	99.64 ± 0.15
0.51	0.47 ± 0.04	1.04 ± 0.001	99.79 ± 0.06
0.39	0.58 ± 0.06	1.34 ± 0.13	99.74 ± 0.03
0.31	0.47 ± 0.04	1.65 ± 0.02	99.79 ± 0.07
0.21	0.45 ± 0.06	2.41 ± 0.01	99.80 ± 0.04
0.17	0.37 ± 0.04	2.92 ± 0.06	99.83 ± 0.04
0.15	0.43 ± 0.04	3.34 ± 0.001	99.80 ± 0.02
0.13	1.28 ± 0.08	3.75 ± 0.01	99.42 ± 0.04
0.12	1.29 ± 0.08	4.18 ± 0.004	99.57 ± 0.09

2.2.2 最高容积硝酸盐去除率:在保持 HRT 不变,逐步将进水硝酸盐浓度从 24.2mg/L 提高到 140.7mg/L 的情况下(表 6)反应器容积硝酸盐去除率逐步从 0.16kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)提高到 0.41kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),硝酸盐去除率从 100% 降至 50.89%。在保持进水硝

酸盐浓度不变,逐步将 HRT 从 1d 缩短到 0.12d 的情况下(表 7),反应器容积硝酸盐去除率逐步从 0.12kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)提高到 1.02kg($\text{m}^3 \cdot \text{d}$),硝酸盐去除率从 92% 以上降低至 58.78%。比较上述两种工况可知,缩短 HRT 的反应性能优于提高进水基质浓度的

表 6 不同硝酸盐浓度下的反应器的运行情况(平均值)

Table 6 Performance of reactor at different nitrate concentrations

Inf. conc. (mg/L)	Eff. conc. (mg/L)	Loading rate [$\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Removal percentage	Increasing nitrite (mg/L)
24.2	0 ± 0.00	0.16 ± 0.004	100.00 ± 0.00	0.55 ± 0.13
39.1	0 ± 0.00	0.29 ± 0.03	100.00 ± 0.00	1.34 ± 0.24
56.8	0.7 ± 0.01	0.35 ± 0.01	98.75 ± 0.02	0.04 ± 0.02
67.5	3.7 ± 0.16	0.41 ± 0.01	94.52 ± 0.09	1.12 ± 0.16
86.2	8.9 ± 0.24	0.49 ± 0.02	89.68 ± 0.12	22.3 ± 2.36
100.25	14.9 ± 1.14	0.57 ± 0.04	85.14 ± 0.74	25.3 ± 2.27
110.4	47.3 ± 3.43	0.65 ± 0.06	57.16 ± 1.27	25.5 ± 3.50
135.8	52.5 ± 3.37	0.77 ± 0.02	61.34 ± 2.49	42.1 ± 3.61
140.7	69.1 ± 6.57	0.81 ± 0.04	50.89 ± 3.19	35.0 ± 4.08

表 7 不同硝酸盐容积去除率下的反应器 B 的运行情况(平均值)

Table 7 Performance of reactor at different nitrate concentrations

HRT /d	Eff. conc. ($\mu\text{g/L}$)	Loading rate [$\text{kg}(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Removal percentage/%	Nitrite conc. ($\mu\text{g/L}$)
1	1.86 ± 0.16	0.12 ± 0.01	96.56 ± 0.17	2.29 ± 1.02
0.64	1.90 ± 0.23	0.19 ± 0.02	96.49 ± 0.19	5.91 ± 0.89
0.51	4.15 ± 0.10	0.28 ± 0.002	92.33 ± 0.07	7.98 ± 0.18
0.39	1.31 ± 0.13	0.34 ± 0.02	97.58 ± 0.16	3.50 ± 0.11
0.31	0.54 ± 0.14	0.38 ± 0.02	99.00 ± 0.16	7.01 ± 0.54
0.21	0.65 ± 0.08	0.55 ± 0.03	98.80 ± 0.08	2.43 ± 0.48
0.17	1.24 ± 0.17	0.65 ± 0.18	97.71 ± 0.22	4.62 ± 1.01
0.15	1.09 ± 0.14	0.72 ± 0.05	97.99 ± 0.18	2.79 ± 0.38
0.13	1.75 ± 0.09	0.83 ± 0.03	96.77 ± 0.10	8.79 ± 1.28
0.12	22.3 ± 1.5	1.73 ± 0.18	58.78 ± 1.24	13.9 ± 2.17

反应性能。

2.3 反应器的最适进水浓度

2.3.1 最适进水硫化物浓度 :由图 2 可以看出,在所试范围内(100 ~ 580mg/L),进水硫化物浓度对硫化物去除率的影响不大,反应器工作状况良好,尽管随着硫化物浓度的升高,出水硫化物浓度也略有升高,但硫化物去除率均保持在 90% 以上。然而根据国家污水排放标准(GB8978-1996),硫化物浓度必须低于 1.0mg/L,当进水硫化物浓度大于 280mg/L 时,出水硫化物浓度超过国家污水排放标准。因此,进水硫化物浓度宜控制在 280mg/L 以下。

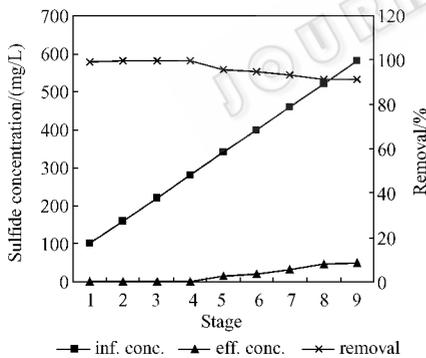


图 2 反应器进出水硫化物浓度

Fig. 2 Variation of sulfide concentration vs time

2.3.2 最适硝酸盐进水浓度 :在进水硝酸盐浓度从 24.2mg/L 升高到 140.7mg/L 的过程中,出水硝酸盐浓度由低于检测下限升高到 69.1mg/L,硝酸盐去除率由 100% 降至 50.89%。其中,当进水硝酸盐浓度升高到 67.5mg/L 后,出现亚硝酸盐积累,出水亚硝酸盐浓度从 1.12mg/L 升至 35mg/L(图 3)。

从硝酸盐去除率看,当进水硝酸盐浓度低于 100mg/L 时,硝酸盐去除率可保持在 85% 以上,但当进水硝酸盐浓度超过 67mg/L 时,亚硝酸盐浓度高于 22.3mg/L。虽然目前国家污水排放标准(GB8978-

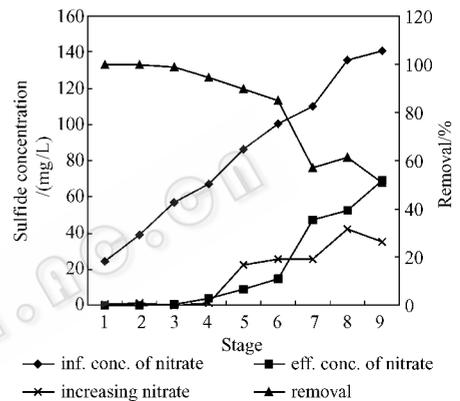


图 3 反应器进出水硝酸盐浓度

Fig. 3 Variation of nitrate concentration vs time

1996)中并没有规定出水亚硝酸盐浓度,但是由于亚硝酸盐毒性较大,进水硝酸盐浓度宜控制在 67.5mg/L 以下。

2.4 反应器的最适 HRT

2.4.1 硫化物转化 :在所试范围内,HRT 对硫化物去除率的影响不显著。由图 4 可以看出,当反应器 HRT 从 1d 缩短到 0.12d 时,出水硫化物浓度始终维持在 1.29mg·S/L 以下,硫化物去除率则保持在 99% 以上。

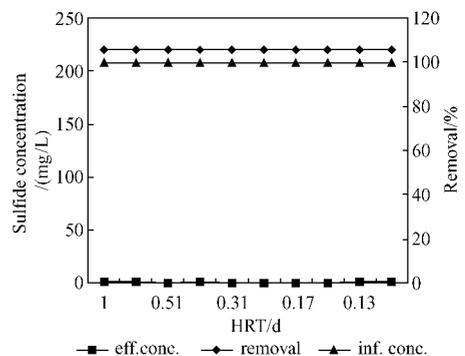


图 4 反应器进出水硫化物浓度

2.4.2 硝酸盐转化:在所试范围内, HRT对硝酸盐去除率的影响十分显著。由图5可以看出,当反应器HRT从1d缩短到0.13d时,出水硝酸盐浓度始终维持在1.75 mg/L以下,硝酸盐去除率保持在92%以上。但当反应器HRT从0.13d缩短到0.12d时,出水硝酸盐浓度急剧升至22.3mg/L,硝酸盐去除率跌至58.78%,出水亚硝酸盐浓度也由8.79mg/L升至13.90mg/L。当HRT小于0.12d时,硝酸盐容积负荷已大于 $1\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。对本反应器而言,此时容积负荷已经接近临界值,所以反应器效能降低。另一方面,由于微生物降解速度有限,当HRT过小时,使其来不及处理进水中的硝酸盐,从而导致出水中的基质浓度上升。

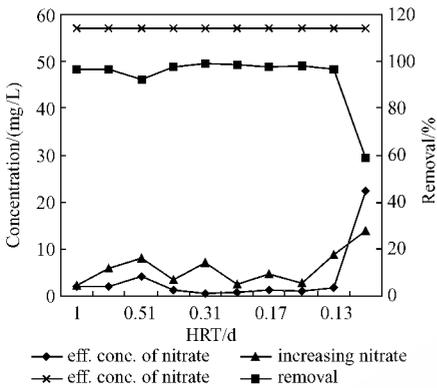


图5 反应器进出水硝酸盐浓度

Fig.5 Variation of nitrate concentration vs HRT

3 结论

(1)同步厌氧生物脱氮除硫工艺具有很高的硫化物和硝酸盐转化潜能,稳态运行时的容积硫化物去除率和容积硝酸盐去除率分别为 $3.73\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 和 $0.80\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。在进水基质浓度较低、HRT较短工况下的反应器转化潜能优于在基质浓度较高、HRT较长工况下的反应器转化潜能。

(2)同步厌氧生物脱氮除硫工艺能够耐受较高的硫化物浓度,当进水硫化物浓度高于 $580\text{mg}/\text{L}$ 时,硫化物去除率仍可保持在90%以上。但该工艺所能耐受的硝酸盐浓度相对较低,当进水硝酸盐浓度高于 $110\text{mg}/\text{L}$ 时,硝酸盐去除率降至85%以下。综合考虑反应器的效能和国家污水排放标准,进水硫化物浓度和硝酸盐浓度宜分别控制在 $280\text{mg}/\text{L}$ 和 $67.5\text{mg}/\text{L}$ 。

(3)同步厌氧生物脱氮除硫工艺能够耐受较高的水力负荷,当反应器HRT从1d缩短到0.13d时,硫化物去除率保持在99%以上,硝酸盐去除率保持在92%以上。硝酸盐转化对HRT的敏感性高于硫化物转化,当HRT从0.13d缩短到0.12d时,出水硝酸盐浓度急剧升至 $22.3\text{mg}/\text{L}$,硝酸盐去除率跌至58.78%,出水亚硝酸盐浓度也由 $8.79\text{mg}/\text{L}$ 升至 $13.90\text{mg}/\text{L}$ 。反应器运行性能的恶化具有突发性。

REFERENCES(参考文献)

- [1] Zheng R(郑平), Xu XY(徐向阳), Hu BI(胡宝兰). New Theory and Technology for Biological Nitrogen Removal(新型生物脱氮理论与技术). Beijing: Science Press(科学出版社), 2004
- [2] Deng LW(邓良伟), Tang Y(唐一), Wu Y(吴彦). Mechanism of biological desulfurization and its progress. *Shanghai Environmental Science*(上海环境科学), 1998, 17(5): 35-39
- [3] Gommers PJF. Simultaneous sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized bed reactor, I. start up and reactor performance. *Wat Res*, 1988, 22: 1075-1083
- [4] Gommers PJF. Simultaneous sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized bed reactor, II. measurements of activities and conversions. *Wat Res*, 1988, 22: 1085-1092
- [5] State Environmental Protection Administration of China(国家环保局). Method of Water and Wastewater(3rd edition). Beijing: China Environmental Science Press(中国环境科学出版社), 1997
- [6] Stefess GC, Yebeb JG. Factors influencing elemental sulfur production from sulfide or thiosulfate by autotrophic thiobacilli. *Forum Microbiology*, 1989, 12: 92-101
- [7] Buisman CJN, Bert G, Ijspeert P, Lettinga G. Optimization of sulfur production in biotechnological sulfide-removing reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 1990, 38: 50-56
- [8] Buisman CJN, Ijspeert P, Lettinga G. Kinetic parameters of a mixed culture oxidizing sulfide and sulfur with oxygen. *Biotechnology and Bioengineering*, 1991, 38: 813
- [9] Buisman CJN, Lettinga G. Sulfide from anaerobic waste treatment effluent of a paper mill. *Wat Res*, 1990, 24(3): 313-319
- [10] Koenig Albert, Liu LH(刘玲花). The study of landfill leachate treatment by *Thiobacillus denitrificans*. *Environmental Science(环境科学)*, 1997, 18: 51-54
- [11] Chen FQ(陈凤冈), Li WQ(李伟光), Pan GM(潘桂珉), Liu JX(刘俊新), Jin CJ(金承基). The study of nitrogen removal with anoxic-aerobic biomembrane process. *China Environmental Science(中国环境科学)*, 1995, 15(2): 135-138
- [12] Reyes-Avila JS, Razo-Flores E, Gomez J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Wat Res*, 2004, 38(14-15): 3313-3321