

硫/石灰石滤柱去除地下水中硝酸盐的研究

刘玲花

(水利部水质试验研究中心, 北京 100044)

王占生 王志石

(清华大学环境工程系)

76085.4

摘要 本文对硫/石灰石滤柱去除地下水中硝酸盐的工艺进行了报道。考察了滤柱的出水水质特性, 并对滤料上附着的微生物进行研究。结果表明: ①若硫/石灰石滤柱的进水浓度为 $25\text{mg/L}(\text{NO}_3\text{-N})$, 运行滤速为 1.5m/h , 则滤柱的运行周期为 21d , 在运行周期内, 硝酸盐去除率高于 98% 。滤柱穿透后, 经反复冲洗, 又很快恢复了运行。②滤柱滤料上存在大量的脱氮硫杆菌, 其活菌数为 $10^6 \sim 10^9$ 个/mL, 异养反硝化菌的活菌数为脱氮硫杆菌的 $1/10$ 。滤料表面还存在少量的排硫杆菌, 那不勒斯硫杆菌和硫酸盐还原菌, 但不存在氧化硫硫杆菌等其它硫杆菌。

关键词 硝酸盐 硫/石灰石滤柱 脱氮硫杆菌 反硝化 地下水

NITRATE REMOVAL FROM GROUNDWATER BY SULFUR/LIMESTONE FILTER COLUMN

Liu Linghua

(Water Quality Research Center, Ministry of Water Conservancy)

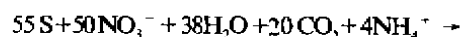
ABSTRACT The process of nitrate removal from groundwater by sulfur/limestone filter column was studied. Various parameters of effluent quality were analysed and microbes clinging to the packing materials were also experimentally studied. The results show: ① When the nitrate concentration of the influent is 25mg/L (in N) and filtration rate is 1.5m/h , the running period of the column is 21 days and nitrate removal efficiency during the period reaches over 98 percent. Back washing can recover the treatment capacity of the column completely after the breakthrough; ② There are a large number of thiobacillus denitrificans covering the packing materials, whose living number is 10^6 to 10^9 per mL packing materials. The living bacteria number of heterotrophic denitrificans is one tenth of the thiobacillus denitrificans number. There are a few thiobacillus thioparus, thiobacillus neaplitanus and sulphate-reducing bacteria on the surface of the packing materials. No other thiobacillus such as thiobacillus thio-oxidans was detected.

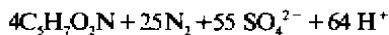
KEY WORDS nitrate, sulfur/limestone column, thiobacillus denitrificans, denitrification

生物反硝化过程是一种经济有效的硝酸盐去除方法, 它包括异养反硝化过程和自养反硝化过程两类。异养反硝化过程需要有机碳如甲醇等作为细菌的营养源及反硝化过程的还原剂。由于地下水中有有机碳含量低, 若采用异养反硝化法去除硝酸盐需额外投加有机物, 从而增加了运行成本并使后处理复

杂。用硫进行的自养反硝化过程具有无需投加有机物的优点, 而且硫的成本低^[1]。

脱氮硫杆菌是一种自养反硝化菌, 它在将硫或硫的化合物氧化为硫酸盐的同时, 将硝酸盐还原为氮气, 该过程用反应式表示如下:





反硝化过程产生的 H^+ 会降低环境的 pH 值,而脱氮硫杆菌生存的最优 pH 环境为中性,因此,需要中和反应。石灰石可以维持该过程的 pH 值,同时还可提供脱氮硫杆菌生长所需的无机碳。因此采用硫/石灰石滤柱可以有效地去除地下水中的硝酸盐^{[2][14]}。

要将硫/石灰石自养反硝化工艺用于饮用水中硝酸盐的去除,必须对其整个运行周期内的出水水质以及滤料表面的微生物进行研究,以便对该工艺有全面深入的了解。

1 实验部分

1.1 硫/石灰石滤柱的运行

实验流程见图 1,硫/石灰石滤柱为内径 9cm 的有机玻璃柱,内装体积比为 1:1 的硫磺和石灰石颗粒,硫磺和石灰石颗粒的粒径为 2~5mm,滤柱装填高度 1.58m,床层空隙充 48%,采用上向流,试验水样为未经消毒的地下水,除投加一定量的硝酸盐外,还向水中投加 0.25mg/L 的 Na_3PO_4 。

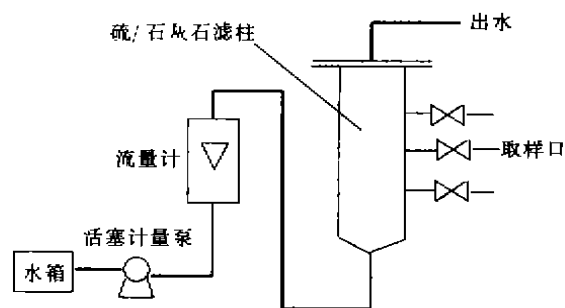


图 1 硫/石灰石处理工艺流程图

实验首先将脱氮硫杆菌接种到硫/石灰石滤柱中,经过驯化培养后再通入试验用水。待滤柱运行稳定后,对滤柱出水水质及滤料上的微生物进行分析监测。

1.2 滤柱中滤料上微生物的定性鉴定实验

取一定体积的滤料,放入无菌锥形瓶中,加入一定量的生理盐水,剧烈振荡,使滤料上的生物膜脱落,然后取适量菌悬液接种到适当的培养基中,在最适宜的温度下培养一段时间后,根据细菌的生理生化特性定性鉴定生物膜内可能含有的细菌。我们测定了最有代表性的中性硫杆菌—排硫杆菌、嗜酸

性硫杆菌—氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌、异养反硝化菌及硫酸盐还原菌,配培养基参见文献^[9]。

1.3 滤柱中滤料上微生物的定量测定方法

本研究测定了滤料表面存在的自养脱氮硫杆菌和异养反硝化菌的数量,测定方法采用最大可能菌量计数法,此法测定的是活菌数。

菌液制备方法如下:取 5mL 滤料,放在无菌的三角瓶中,加入 30mL 无菌生理盐水,再加入玻璃珠,剧烈振荡 5 min,将滤料上的生物膜打散,然后用无菌移液管稀释成不同倍数的菌悬液。

将各种稀释度的菌悬液,分别接种于装有自养脱氮硫杆菌和异养反硝化菌培养基的带塞试管中,重复接种 3 管,并做空白对照培养管,在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 下培养,定期观察产气,培养液混浊情况以及检验培养液中亚硝根的产生及硝酸根的消失情况。最后根据生长菌管数,确定数量指标,查表计算样品中反硝化菌(自养脱氮硫杆菌或异养菌)的最大可能数量。

2 实验结果及讨论

2.1 滤柱出水水质特性

滤柱运行所采用的滤速为 1.54l m/h,水力停留时间为 1.025 h。

图 2 为硫/石灰石滤柱连续运行过程中所采用的进水硝酸盐负荷。为了测定硫/石灰石滤柱承受冲击负荷的能力,运行期间,变动进水硝酸盐负荷。由图可见,滤柱进水硝酸盐负荷波动较大,最小为 $485.6\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ (以 N 计),最大为 $620.3\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 。虽然进水硝酸盐负荷变化较大,但对硝酸盐去除率影响不大,由图 3 可见,当增加进水硝酸盐负荷时,滤柱出水硝酸盐含量略有增加,但增加幅度极小。在 20 多天的运行周期里,硝酸盐的去除率一直在 95% 以上。硫/石灰石滤柱在去除硝酸盐的过程中,之所以能承受较强的冲击负荷,与采用上流式生物膜反应器有关,因反硝化过程产生的氮气容易随水流走,运行周期内未发生气堵现象。

图 4 是运行周期内滤柱进水与反硝化出水中硝酸盐深度变化情况。在脱氮硫杆菌进行的自养反硝化过程中,硫是电子供体。被氧化成硫酸盐,理论上,每去除 1mg/L 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,将产生 $7.7\text{mg}/\text{L}$ SO_4^{2-} 。

经过上流式硫/石灰石滤柱处理后,出水浊度明显增加,但滤柱运行期间,出水浊度变化无规律,有时突然增大,有时突然降低(图5)。滤柱进水浊度变化不大,基本上接近于零,而出水浊度有时达 3.5 度。反硝化出水浊度增加,主要是由于滤料上细菌的不断生长、繁殖与老化死亡,死亡的那部分生物由于上

物膜脱落的间歇性是导致反硝化出水浊度变化不规则的重要原因。

我国饮用水水质标准中规定浊度不超过 3 度,而经过自养反硝化处理后的水的浊度有时会超过饮用水指标,因而在硫/石灰石滤柱后设置过滤装置,以便滤去反硝化出水中的生物膜。试验采用沙滤料,沙子的直径为 0.5—1.2cm,装填高度为 75cm。从图 5 可以看出,反硝化出水经过滤后,浊度大大降低,过滤后水浊度最高只有 1.2 度,达到了饮用水标准。



图2 滤柱进水硝酸盐负荷随运行时间的变化

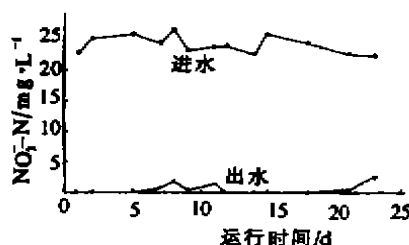


图3 滤柱进水和反硝化出水中的硝酸盐含量随运行时间的变化

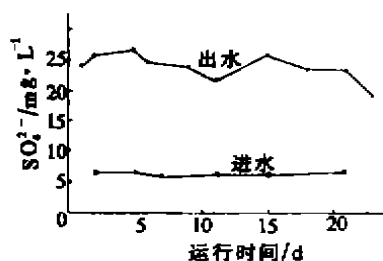


图4 滤柱进水和反硝化出水中的硫酸盐

含量随运行时间的变化

向流水力冲刷作用,从滤料表面脱落,随水流带出柱外。硫/石灰石滤柱运行的水力负荷为 $23.4\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$,水力负荷较低,因而生物膜的脱落只能是间歇性的,即某段时间内,可能有大量细小的生物膜脱落,因而出水浊度较大,而在另一段时间内,生物膜脱落不明显,因而出水浊度变化不大,由此可见,细小的生

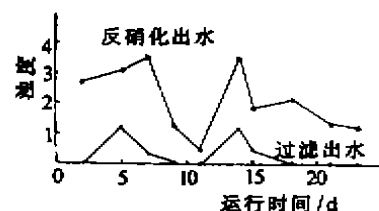


图5 滤柱反硝化与过滤出水的浊度随运行时间的变化

脱氮硫杆菌进行的自养反硝化过程产生了 H^+ ,需要消耗碱度,因而柱中会有少量的石灰石溶解,导致反硝化出水硬度增加(图 6)。

反硝化出水中亚硝酸盐含量的变化情况见图 7。运行周期内,亚硝酸盐浓度小于 0.03mg/L (以 N 计)。亚硝酸盐很不稳定,容易氧化为硝酸盐;消毒

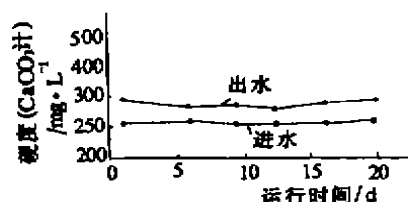


图6 滤柱进水及出水的硬度随运行时间的变化

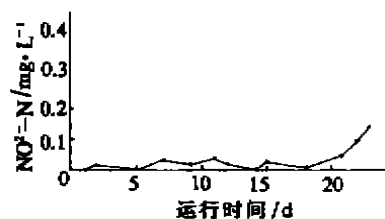


图7 滤柱反硝化出水中亚硝酸盐含量随运行时间的变化

时,加入氯或臭氧都能将亚硝酸盐氧化为硝酸盐,因此反硝化出水中残留微量亚硝酸对水质影响不大。

2.2 硫/石灰石滤柱中滤料上微生物的定性鉴定结果

检验表明,滤柱中不存在氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌。因为这两种菌只能生长在 pH 低于 6.0 的环境条件下,而硫/石灰石滤柱中的 pH 为中性,

排硫杆菌和那不勒斯硫杆菌在中性 pH 环境中最适生长,严格自养,靠将硫氧化成硫酸盐获取生长所需的能量,利用硝酸盐或铵盐作为合成细胞的氮源,所有这些条件在硫/石灰石滤柱中都能满足。检验结果也表明,滤柱中确实存在这两种菌,但它们都是严格好氧菌,氧是最终电子受体,而滤柱中溶解氧浓度低,其生长受到溶解氧浓度的限制,因而,这两种菌在滤柱中的数量不可能太多。当用海泥、池泥、河泥接种,富集培养排硫杆菌时,培养 3~4 d 后,培养液就变酸、变浊,一星期内, pH 由中性降为 3,说明菌量较多。而用滤料上脱落的菌悬液接种在相同的液体培养基中培养时,需一个星期时间,培养液才渐渐变得混浊,而 pH 降得也很慢,一个星期后, pH 值才由中性降为 5.7。通过这种现象,可粗略地说明滤料表面的排硫杆菌数量极小。

在硫/石灰石滤柱滤料上,还检验出了异养反硝化菌。它们是利用有机物作为电子供体,硝酸盐作为电子受体的一类细菌,另外,异养反硝化菌还必须利用有机碳合成细菌细胞。硫/石灰石滤柱中,异养反硝化所需的有机基质主要来自水中少量的有机物,滤料上硫杆菌属的排泄物以及不断脱落的生物膜。由于地下水有机物含量很低,细菌的排泄物及死亡的细菌数量也有限。因此,滤料上异养反硝化菌的数量将远远低于脱氮硫杆菌。

在硫/石灰石滤柱滤料上还存在少量的硫酸盐还原菌。它是一种严格厌氧菌,利用硫酸盐作为电子受体,有机物作为电子供体,将硫酸盐还原为硫化氢。

硫酸盐还原菌在无机培养基上生长很差^[9],说明该菌必须用有机碳作为生长基质。在硫/石灰石滤柱中,溶解氧浓度较低,硫酸盐含量较高,这些条件

有利于硫酸盐还原菌的生长繁殖,但由于滤柱处于无机营养状态,有机物含量有限,因此,硫酸盐还原菌的生长受到限制。

1.3 硫/石灰石滤柱中滤料上自养脱氮硫杆菌及异养反硝化菌的定量测定结果

硫/石灰石滤柱以 1.5m/h 的滤速,运行了 10 d 后,从滤柱不同高度取出滤料,测定滤料上脱氮硫杆菌和异养反硝化菌的活菌数。

硫/石灰石滤柱不同高度处滤料上自养脱氮硫杆菌和异养反硝化菌的活菌数见表 1 和表 2。从表 1 可以看出,滤料上脱氮硫杆菌的活菌数在 $10^8 \sim 10^9$ (个/mL 滤料) 之间。脱氮硫杆菌量分布与滤料采样高度有一定的对应关系,靠近进水处,由于水中作为电子受体的硝酸盐浓度高,滤料上脱氮硫杆菌数量也高。滤柱由上而下,随着反硝化作用的进行,硝酸盐浓度逐渐降低,滤料上脱氮硫杆菌的数量也存在递减趋势。在离进水 10cm 高处,每 mL 滤料所含的脱氮硫杆菌高达 8.4×10^9 个,可见滤料表面聚集的脱氮硫杆菌数量相当多。

从表 2 可以看出,每 mL 滤料上积累了约 $10^7 \sim 10^8$ 个异养反硝化菌,其数量比自养脱氮硫杆菌低近 10 倍。由此可见,硫/石灰石滤柱中,硝酸盐的去除主要依靠自养脱氮硫杆菌的作用,而异养反硝化菌所起的作用较微弱。异养反硝化菌在滤柱中的分布与脱氮硫杆菌相似,也是进水处数量最高,沿滤柱由下及上,异养反硝化菌的数量逐渐降低。

表 1 硫/石灰石滤柱中滤料上自养脱氮硫杆菌活菌计量

样品位置 /m	滤料 /mL	菌悬液 /mL	菌液中菌量 /个 (m 菌液)	滤料上菌量 /个 (mL 滤料)
1.13	5	30	2.0×10^7	1.2×10^8
0.9	5	30	3.0×10^7	1.8×10^8
0.7	5	30	1.1×10^8	6.6×10^8
0.3	5	30	1.4×10^9	8.4×10^9
0.1	5	30	1.4×10^9	8.4×10^9

表 2 硫/石灰石滤柱中滤料上异养反硝化菌活菌计量

样品位置 /m	滤料 /mL	菌悬液 /mL	菌液中菌量 /个(mL菌液)	滤料上菌量 /个(mL滤料)
1.13	5	30	4.5×10^8	2.7×10^7
0.9	5	30	2.0×10^8	1.2×10^7
0.7	5	30	1.1×10^7	6.6×10^7
0.3	5	30	4.5×10^7	2.7×10^8
0.1	5	30	1.4×10^8	8.4×10^8

2.4 硫/石灰石滤柱中滤料上微生物的扫描电镜观察

2.4.1 脱氮硫杆菌的分离纯化与电镜观察

将硫/石灰石滤柱中滤料上的微生物接种到脱氮硫杆菌培养基上进行分离纯化。脱氮硫杆菌分离用的培养基与计数用培养基成分相同,利用硫代硫酸盐作为电子供体,经过一定时间的富集培养,培养液呈乳白色并均匀混浊,接触空气表明有硫积累;厌氧条件下,有氮气产生,经过几次液体培养基富集培养后,取富集液在硫代硫酸盐琼脂培养基上划线培养,产生细小的白色菌落,该菌用电子显微镜观察,其形态是杆状菌,端生鞭毛运动,菌体大小为 $0.5 \sim 0.6 \times 1.5 \sim 2.7 \mu\text{m}$,无孢子,以上生理生化特征表明该菌为脱氮硫杆菌。

2.4.2 滤料上微生物的扫描电镜观察

采用扫描电子显微镜观察了微生物在滤料上的分布情况,为硫/石灰石过滤法除去水中硝酸盐的研究提供了一定的参考资料。

滤料表面附着的微生物基本上都是短杆菌、细菌的密度很高;滤料高度 93cm 处,硫磺颗粒表面的微生物,主要为杆菌,另外还可看到数量极少的球菌,在菌的周围可见到细菌的分泌物。两者比较,滤料高度 93cm 处滤料表面的细菌密度低于滤料高度为 50cm 处的细菌密度;

滤料高度 135cm 处,从硫磺颗粒表面的,细菌形态看,主要为杆菌,也发现少量球菌,滤料高度 135cm 处滤料表面的细菌密度比滤料高度为 93cm 和 50cm 处都低,由此可见,随着滤料高度的增加,由于反硝化过程不断进行,水中硝酸盐浓度逐渐降低,滤料表面的微生物的生长密度也在逐渐下降。滤料表面

50cm 处,滤料表面完全被细菌覆盖,而且细菌重叠已不那么严重了,有的滤料表面甚至未被细菌覆盖。(扫描电镜照片略)

3 结论

通过对硫/石灰石自养反硝化工艺连续运行时出水水质变化情况及滤料上微生物情况进行研究,得出如下初步结论:

(1)若进水浓度为 $25\text{mg/L}(\text{NO}_3^- - \text{N})$,滤速为 1.5 m/h ,水力停留时间为 1.05h ,滤柱在 $22^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$ 下进行,其运行周期为 21d 。在运行周期内,硝酸盐去除率大于 98% ,出水亚硝酸盐小于 $0.03\text{mg/L}(\text{NO}_2^- - \text{N})$,出水浊度变化无规律,有时较高,有时较低。

(2)采用上向流,反硝化过程产生的氮气容易随水流出,实验过程中未发生堵塞现象。

(3)硫/石灰石滤柱滤料上,含有大量的脱氮硫杆菌,活菌数约为 $10^8 \sim 10^9$ 个/mL 滤料。其数量分布与滤料高度有一定的关系,靠近进水处,滤料上脱氮硫杆菌数量最高,沿着水流方向,其数量渐渐降低。

(4)硫/石灰石滤料上,含有一定数量的异养反硝化菌,其数量约为 $10^7 \sim 10^8$ 个/mL 滤料,是脱氮硫杆菌数的 $1/10$ 。滤料上异养反硝化菌数量沿滤柱高度分布有一定的规律性,靠近进水处,异养反硝化菌最多,沿着水流方向,其数量逐渐降低。

(5)硫/石灰石滤柱滤料上,存在少量的排硫杆菌,那不勒斯硫杆菌和硫酸盐还原菌,但不含氧化硫硫杆菌,氧化亚铁硫杆菌,新型硫杆菌,中间硫杆菌,代谢不全硫杆菌。

(6)滤料表面扫描电镜照片表明,滤料上附着的细菌主要为短杆菌、杆菌的密度很高。靠近进水处滤料表面杆菌的密度明显高于靠近出水处滤料表面的杆菌密度。

参考文献

- 1 刘玲花. 环境科学, 1993, 24(2): 63
- 2 Batchelor B A, W Lawrence J. Water Pollution Control Federation
- 3 刘玲花. 环境工程, 1994, (3): 3
- 4 Kruithof T C, Van Bennekom C A. Water Supply, 1988, (6): 207

MGS 对活性艳红 X-3B 絮凝作用的研究

陈翠贞

李卓美 张雪馨

(广州市化学工业研究所, 广东 510055)

(中山大学, 广东 510275)

摘要 在二聚氰胺和甲醛生成的缩合物(简称 Y_0 试剂)的基础上, 引入硫脲链节, 合成了一种新型的阳离子聚电解质 MGS, 报道了 MGS 与染料活性艳红 X-3B 的絮凝作用, 在 pH=10, 投量为 5gMGS/g 活性艳红, 作用 6h 后, 作用液上清液透光率接近并达到 100%。

关键词 聚电解质 染料 絮凝作用

STUDY ON THE FLOCCULATION BETWEEN MGS AND ACTIVE RED X-3B

Chen Cuizhen

(Chemical Industry Institute of Guangzhou)

聚电解质是指含有聚离子的物质, 在大分子上连接有大量的可离子化的基团, 当这些基团为阳离子时, 则称为阳离子聚电解质。在应用和基础研究方面, 过去着重在阴离子型聚电解质, 现在阳离子聚电解质的品种日益增多。由二聚氰胺和甲醛生成的缩合物(简称 Y_0 试剂), 就是一种阳离子聚电解质, 可以用作脱色剂、固色剂、增稠剂等, 但 Y_0 试剂分子量低, 只有几百到几千^[1], 从而影响了它作为高分子聚电解质性能的发挥及其应用。在 Y_0 试剂的基础上引入

尿素链节 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-$, 合成了阳离子聚电解质 MG^[2], 使产品分子量大大提高, 可达数万, 电荷密度可控, 从而更好地发挥其高分子聚电解质的作用, MG 不仅生产成本比 Y_0 试剂低, 而且对活性染料的溶液也有很好的脱色作用^[2,3]。我们在 Y_0 试剂的基础上引

入硫脲链节 $-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-$, 结果成功地合成了一种新型阳离子聚电解质 MGS, 和 Y_0 、MG 比较, 在染料的絮凝净化上有一定优势。MGS 絮凝染料的特点

1994-08-16 收修改稿

是使用方便, 价格合理, 最佳投料量比 MGS : 活性艳红 = 5 : 1, MGS 的价格约 4 元/kg。

2 实验部分

2.1 MGS 的合成

2.1.1 原料

双氰胺(二聚氰胺)纯度 $\geq 98.5\%$ (福建三明化工厂), 甲醛 AR (湖北大学化工厂), 硫脲 AR (江苏胡埭助剂厂)。

2.1.2 合成方法

将一定比例的双氰胺、甲醛与硫脲共缩聚。反应物置于装有搅拌器、温度计、冷凝管的三颈瓶内, 反应温度控制在 85 ~ 95℃, 聚合一定时间, 得到无色透明的胶状物, 放置冷却后, 变为白色固体。

2.2 MGS 的性能表征

2.2.1 产品的纯化

加热使粗产品溶于一定量的蒸馏水中, 用 G2 号玻璃漏斗滤去不溶解物质。在搅拌条件下, 将其滴入到八倍于溶液的丙酮中。抽滤后, 将沉淀物在 60℃ 下真空干燥, 得纯化产品。

2.2.2 pH 的测定

5 Postgate T R Laboratory Practice. 1974 (15), 1239

6 多伊尔 H W 细菌的新陈代谢

作者 刘玲花, 1965 年 8 月生, 1992 年毕业于清华大学环境工程系, 获博士学位。现主要从事水处理、水环境污染及其控制等方面的研究工作。