

硫酸盐还原作用对厌氧消化过程的影响与控制

竺建荣 胡纪苹 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京)

摘要 本文综述和分析了厌氧消化过程中, 硫酸盐还原作用的影响及控制方法, 对于硫酸盐还原细菌的种类及生长特性进行了归纳, 同时指出: 硫酸盐还原作用对厌氧消化的抑制影响主要来自二方面: 一是基质的竞争性利用; 二是还原产物硫化物对细菌生长的抑制作用。根据不同的过程原理, 控制硫酸盐还原作用的方法有: 物理法—空气或纯 O_2 充气技术; 化学法—投加化学药剂; 生物法—二相厌氧消化工艺, 其中以生物法最有应用价值。有关二相厌氧消化工艺的运行特性与微生物学基础, 处理高浓度硫酸盐废水的可行性等, 文章进行了分析探讨。

关键词: 硫酸盐还原作用 厌氧消化 二相厌氧消化工艺

目前, 随着高浓度有机废水的厌氧生物处理技术的发展, 对于各种特殊工业废水的厌氧处理已逐渐成为人们的研究对象^[1], 例如高浓度硫酸盐的工业废水, 包括造纸废水, 食品加工废水, 化工废水, 抗生素制药废水等。这些废水的进水COD在1000~12000mg/L, 硫酸盐含量为1980~31200mg/L。由于高硫酸盐含量引起强硫酸盐还原作用, 进而对消化产生严重的抑制效应, 因此, 这些废水的厌氧处理已成为一个急待研究解决的问题, 焦点是硫酸盐还原作用的影响。下面简要介绍一些高浓度硫酸盐废水处理的研究概况。

1 硫酸盐还原作用的影响机制

高浓度硫酸盐废水对厌氧消化产生的抑制影响, 除了硫酸根离子本身所造成的离子强度改变之外, 主要是硫酸盐还原作用过程及其代谢产物所带来的影响。硫酸盐还原作用是由硫酸盐还原细菌的活动引起的。这类细菌与光合细菌、产甲烷细菌等一样, 实际上是一组进行硫酸盐还原代谢反应的有关

细菌的统称^[2, 3]。根据不同的生理生化特性, 它们可以分为异化硫酸盐还原细菌和异化硫还原细菌(“异化”的意思是指还原的硫酸盐组分并未同化为细菌的细胞组分, 而是作为产物释放)。前者可以利用乳酸盐、丙酮酸盐、乙醇等作为碳源和能源, 还原硫酸盐生成硫化物; 后者则不能还原硫酸盐, 只能还原元素硫或其它含硫化合物(如亚硫酸盐, 硫代硫酸盐)。一般的研究多限于异化硫酸盐还原细菌。

异化硫酸盐还原细菌都是严格的厌氧细菌。它们又可分为二组(图1)。组I: 利用乳酸盐、丙酮酸盐、乙醇等作为生长基质, 但只氧化到乙酸盐的水平, 并将乙酸盐作为代谢终产物排出体外, 故又称不完全氧化菌。组II: 不同于组I, 它们专一性地氧化某些脂肪酸, 特别是乙酸, 以及乳酸、琥珀酸等, 最终彻底降解为 CO_2 , 故又称完全氧化菌。迄今为止, 组I的细菌——脱硫弧菌(*Desulfovibrio*)和脱硫肠状菌(*Desulfotomaculum*)研究较多, 它们不仅数量最多, 而且了解也较透彻。

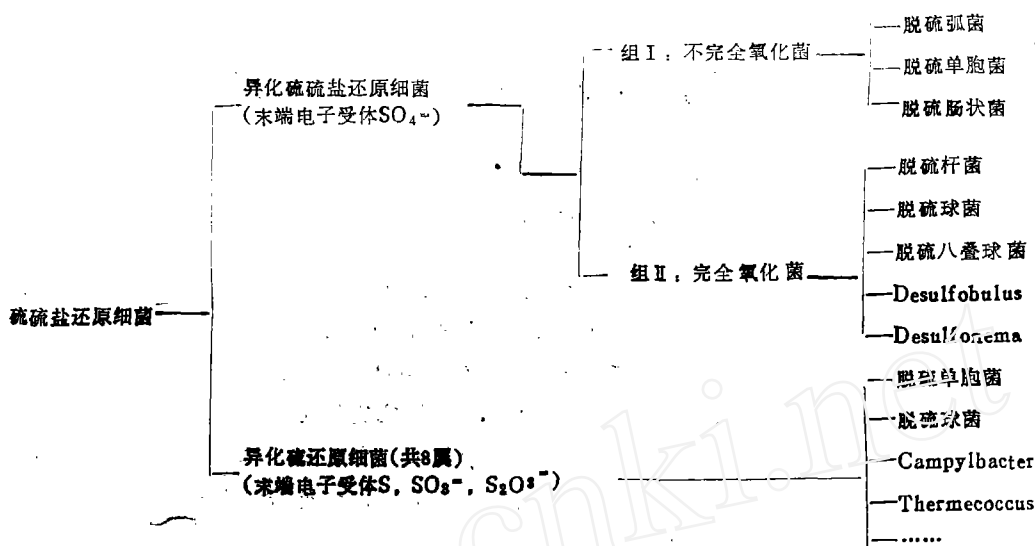
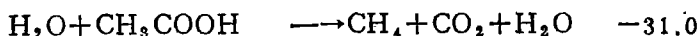
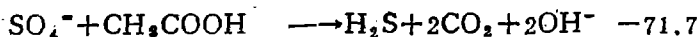
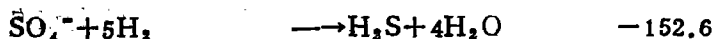


图1 硫酸盐还原细菌的分类

硫酸盐还原细菌的特点是以 SO_4^{2-} 作为末端电子受体。这一生化反应与产甲烷细菌的甲烷反应极为相似，见下述反应式：

$\Delta G_o'$ (KJ/mol反应)



还原 SO_4^{2-} 的氢既可来自乳酸盐等有机物脱下的氢，也可来自分子氢。因此，硫酸盐还原细菌一般都具有氢化酶，这与产甲烷细菌相同。根据硫酸盐还原的化学反应式，通常认为硫酸盐还原细菌对厌氧消化的抑制作用主要来自二方面：

第一，基质的竞争性利用，又称初级抑制作用。硫酸盐还原细菌可以利用乙酸盐与 H_2 作为生长基质，这二者同时也是产甲烷细菌的生长基质，由此在二类细菌之间存在基质的竞争性利用。基质的利用与动力学常数有关(表1)〔4〕。从表1可以看出，硫酸盐还原细菌对 H_2 和乙酸盐均有较高的亲和能力(即 K_m 值较低)，比产甲烷细菌大5~15倍。也就是说，在基质浓度较低的自然生态环境中硫酸盐还原细菌占优势。事

实上，江河、湖泊、海洋等的底泥沉积物，情况也确实如此。造成这一现象的原因可能是，硫酸盐还原反应从热力学角度比产甲烷反应更易进行，因此更有竞争性优势。然而，产甲烷细菌具有较高的最大反应速率 $V_{\max}$ ，在 H_2 和乙酸盐浓度较高的条件下，能够有效地进行物质转化，保持物质代谢平

表1 硫酸盐还原细菌和产甲烷细菌的生长动力学参数

细菌	基质	K_m (mmol/L基质)	$V_{\max}$ (mmol/gVSS·d)
硫酸盐还原细菌	乙酸	0.2	15.4
	H_2	0.001	112
产甲烷细菌	乙酸	3.0	30.4
	H_2	0.006	123

衡, 即有竞争性优势。所以, 在高浓度有机废水的厌氧处理反应器中, 产甲烷反应是主导反应。据报道〔5〕, 一个进水硫酸盐含量为1000mg/L的厌氧反应器, 进水COD浓度从5000mg/L降低到500mg/L时, 硫酸盐还原细菌占有的电子流比重从11.1%增加到34.2%, 产甲烷细菌则从88.9%下降到65.8%。这一结果体现了硫酸盐还原细菌与产甲烷细菌的竞争性关系。

第二, 硫酸盐还原产物硫化物对细菌生长的直接抑制作用, 又称次级抑制作用。硫化物, 特别是 H_2S , 对许多细菌的生长都有抑制作用, 其中以 H_2S 的毒性最大, 因为它能自由地透过细胞膜。在水液溶中, H_2S 可以解离为 $HS^- + H^+$, 故 H_2S 毒性与水溶液pH值有关。由于试验条件各不相同, 且难以精确控制和测定pH值及 H_2S 浓度, 因此, 有关硫化物对厌氧消化的影响试验结果也相差甚远。Lawrence与McCarty报道〔6〕, 在pH6.9~7.3的范围内, 可溶性硫化物逐渐增加到200mg/L的阈值时, 产气量只是逐步下降。超过这一阈值, 则产气迅速下降并趋于停止。在一个批量试验中, 乙酸裂解型产甲烷活性抑制40%时, 游离 H_2S 浓度约为50mg/L, 完全抑制时为200mg/L〔7〕。不过, 也有高耐受值的试验结果。Isa等人报道〔5〕, 一个高速厌氧滤池中, pH7.35~7.67的范围内, 乙酸裂解型或氢营养型产甲烷活性抑制50%时游离 H_2S 浓度高于1000mg/L。产生这些差异的原因, 一方面是各试验基质及浓度不一, 另一方面是产甲烷细菌的存在形态不一。但有一点可以肯定, 硫化物对产甲烷反应有抑制作用, 由此对进水中的硫酸盐也有一定的限量要求。Karhadkar等人认为进水中硫酸盐含量限值最高可达5000mg/L〔8〕。

除了上述二方面的影响机制外, 厌氧反应器中硫酸盐还原细菌与产甲烷细菌之间的竞争还应考虑细菌本身的附着生长特性等。

作者曾以二相UASB工艺作为研究对象, 对微生物的生态分布进行初步的探讨〔9〕。结果发现, 产甲烷细菌的附着成球能力较强, 而硫酸盐还原细菌较弱。这对产甲烷细菌的滞留和生长均有重要影响。另外, 进水中适量硫酸盐的存在有利于厌氧消化过程的进行。在厌氧反应器进水口的局部区域, 由于氢浓度较高, 形成中间代谢产物积累, 如丙酸盐。如果存在硫酸盐还原细菌, 则不仅可氧化丙酸盐生成乙酸和 CO_2 , 而且还可利用 H_2 。所以有理由推测, 产乙酸细菌和产甲烷细菌对高浓度 H_2 的敏感性受到硫酸盐还原细菌的调节。Mulder等人证实〔1〕, 在一个升流式反应器中丙酸盐的转化完全与硫酸盐的存在有关, 如果没有硫酸盐的存在则出现丙酸盐和丁酸盐的累积。

2 硫酸盐还原作用的控制

硫酸盐还原作用的控制, 依据不同的过程原理可分为物理方法, 化学方法和生物学方法。生物学方法在下一部分介绍, 本部分着重讨论物理和化学方法。

物理方法——在反应器或管道中通入压缩空气或纯 O_2 , 借助 O_2 的氧化能力消除 H_2S 的抑制影响, 减弱或消除硫酸盐还原作用〔10〕。这种方法在高浓度有机废水的厌氧处理中无法应用, 但在厌氧处理出水的后续处理及城市污水处理系统中非常有用。例如, 城市污水处理厂的集水管道, 往往因管路较长而出现部分或局部的厌氧环境, 致使硫酸盐还原作用发生, 形成 H_2S 而腐蚀管网, 同时带来臭味, 影响市容卫生。为了克服这一问题, 曾经采取在管网中注入压缩空气的做法, 以期提高水体溶解氧(DO)值, 减弱或消除硫酸盐还原作用(水体DO值大于1mg/L就可免除 H_2S 的产生)。但是, 通入压缩空气的方法不太成功, 原因是主干管网末端的DO值并无明显增加, 且运行费用较高。最近, 英国BOC公司与水研究中心协

作,联合开发出一种纯 O_2 直接充气技术。具体做法是:将液态纯 O_2 贮存于高压容器,然后根据需要在集水管口通过气化器进行自动控制充氧。由于 O_2 自气化器放出,为保证有效的充氧作用已维持一定的压力,所以不再需要空压机。同时,为了获得较好的充氧效果, O_2 一般在水泵出口的垂直管侧壁注入。应用这种纯 O_2 充气技术,可以有效地阻止厌氧状态的形成和 H_2S 的产生。从1973年以来,在英国和澳大利亚已配置了100多套这种技术装置,在美国也已得到承认,并证实它是控制硫化物产生的有效途径。目前已有许多成功应用的实例。如澳大利亚昆士兰州的一个城市污水处理厂,原来污水排放管区的平均 H_2S 浓度在夏季超过了 3 mg/L ,臭味严重。多年来采用压缩空气法治理也不见效。后来采用 O_2 充气技术,使 H_2S 得到良好控制,低于 0.8 mg/L (味感阈值),臭味基本消除。

化学方法——在反应器或构筑物中投加化学药剂,如金属盐类,氯气,过氧化氢等,使之与 H_2S 发生化学反应,减弱或消除硫酸盐还原作用的影响。应用金属无机盐类(如 $CaCO_3$)直接去除 SO_4^{2-} 的方法也属于这一类。投加化学药剂的方法有时虽较有效,但成本相当昂贵。目前,研究较多的是选择性硫酸盐还原作用抑制剂的开发^[1]。许多金属盐类,如 $Na_2As_2O_4$, $K_2Cr_2O_4$, $PdCl_2$, Na_2MoO_4 等对硫酸盐还原作用都有抑制影响,其中以 Na_2MoO_4 的效应最大。有趣的是, Na_2MoO_4 抑制硫酸盐还原作用的同时,并不抑制产甲烷细菌和发酵细菌的生长。Sorensen报道^[11],海洋沉积物中加入 20 mmol/L 钼酸盐,可以完全抑制硫酸盐还原活性并导致产甲烷活性的立即上升。Anderson等人报道^[1],在实验室小试和中试反应器中,投加 $0.6\sim 1.0\text{ mol/L}$ Na_2MoO_4 ,可以较为有效地控制硫酸盐还原细菌的活动。但是, Na_2MoO_4 对硫酸盐还原细菌的

抑制作用及机理尚未完全肯定。Karhadkar等人^[8],Hilton和Archer等人报道^[12],投加 10 mol/L 或 20 mol/L 钼酸盐,既抑制硫酸盐还原作用,也抑制产甲烷作用。Gao的研究也证实钼酸盐的抑制效果不太理想,这种技术尚难接受^[1]。即使钼酸盐具有选择性的抑制硫酸盐还原作用,药剂本身价格昂贵,也使它的生产实践应用受到限制。

3 二相厌氧消化工艺控制硫酸盐还原作用的可行性

二相厌氧消化是一种新型的厌氧处理工艺。它的提出是根据参与厌氧消化的微生物类群不同,分别在二个独立的反应器中培养优势发酵细菌和产甲烷细菌,以期提高厌氧消化效率,提高工艺的运行稳定性。近年来,应用二相厌氧消化工艺处理高浓度硫酸盐废水的可行性已经受到人们越来越多的重视和研究。

利用二相厌氧消化工艺处理高浓度硫酸盐废水,从原理上来说是一种生物学方法。在一般产酸相反应器中,发酵细菌占优势。如二相UASB工艺中^[9],产酸相的发酵细菌含量约 10^7 个/ml,比产甲烷细菌高 $2\sim 3$ 个数量级。产甲烷细菌量少且活性低,故有机物质的降解以发酵细菌的代谢反应为主,结果生成各种有机酸(包括乳酸等)和 H_2 ,并以中间代谢产物的形式出现。这些都为硫酸盐还原细菌的生长提供了适宜的营养组分。通常认为,硫酸盐还原细菌只在中性pH值的生态环境中生长良好。但是,已有越来越多的试验表明,硫酸盐还原细菌在弱酸性条件下也能保持活性。在前述二相UASB工艺中,同样试验条件下硫酸盐还原细菌的计数分析约 10^6 个/ml,由此说明它的环境适应能力较强。不但数量较高,而且活性也较大。试验基质的 SO_4^{2-} 为 58.8 mg/L ,采用电极电位滴定法测得的硫化物浓度为 $16\sim 20\text{ mg/L}$,

就是说 SO_4^{2-} 基本上都得到了去除。不过,这是一个低浓度硫酸盐废水的处理试验。Reis等人对高浓度硫酸盐废水的处理试验也得到了类似的结果(表2)(13)。从表2可以看出,水力停留时间(HRT)分别为29和22小时,pH分别为6.6和6.2的条件下硫酸盐还原去除率都在60%以上,且二种不同的反应器去除率相差较大。上流式厌氧滤池(AF)具有较高的硫酸盐去除率是因为具有较高的污泥浓度。此外,pH6.6时硫酸盐还原细菌的最适倍增时间约9小时,pH5.8时增大到约13小时,而AF反应器由于填料的加入使有效容积减少三分之一以上,因此HRT22小时的实际停留时间只有13小时,它很接近细菌的生长速率。在这样的条件下运行,硫酸盐还原细菌就被“冲出”(wash-out)了。于是二种反应器在pH5.8的酸性状态下硫酸盐去除率比较接近,二者之差小于10%。但这种解释不能说明完全混合式反应器(CSTR)为何在高pH值时去除率较高,低pH值时去除率较低。不管如何,这些试验都证实了产酸相反应器可以去除硫酸盐并且由于它和二相厌氧消化工艺相结合,因此很有实际应用价值。

表2 产酸相反应器处理硫酸盐废水的试验结果

水力停留时间(h)	pH	反应器	进水 SO_4^{2-} (g/L)	去除 SO_4^{2-} (g/L)	去除率(%)
29	6.6	AF	5.1	5.1	100
		CSTR	5.1	3.6	71
	6.2	AF	4.5	4.5	100
		CSTR	5.1	3.3	65
	5.8	AF	4.5	2.1	47
		CSTR	4.2	1.6	38
22	6.6	AF	4.5	4.0	90
		CSTR	—	—	—
	6.2	AF	4.6	3.6	78
		CSTR	4.5	2.7	59
	5.8	AF	4.2	1.3	31
		CSTR	4.6	1.5	33

• AF 厌氧滤池, CSTR 完全混合反应器

产酸相反应器具有去除硫酸盐的潜力,这为二相厌氧消化工艺处理高浓度硫酸盐废水提供了理论依据。概括已有的一些研究成果,这里作者提出一种处理工艺流程,见图2。工艺原理说明如下:控制一定的运行条件,在产酸相反应器中同时进行产酸和硫酸

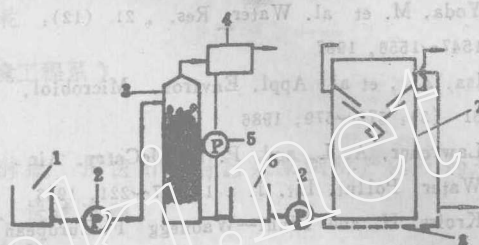


图2 处理高浓度硫酸盐废水的二相厌氧消化工艺示意图

1 贮水池 2 水泵 3 产酸相反应器 4 H_2S 吸收装置
5 气泵 6 调节池 7 产甲烷相反应器 8 出水回流

盐还原作用。由于反应器处于弱酸性状态,生成的硫化物将主要以 H_2S 的形式存在,并且易随气体逸出。为了消除 H_2S 的毒害作用并加速其逸出,设置气体循环回路,同时在气体出口增设 H_2S 吸收装置。经过吸收处理的剩余气体再泵入反应器,如此既去除了 H_2S 的抑制作用,又可加速 H_2S 逸出,增强基质反应速率。产酸相处理后的出水再经产甲烷相反应器处理以达到去除COD的目的,这样就能满足处理高浓度硫酸盐废水的要求。这种工艺在清华大学环境工程系已开始进行实验室小试研究。初步的试验结果还是比较满意的。

采用二相厌氧消化工艺处理高浓度硫酸盐废水的工作目前刚刚开始,还有许多问题需要进一步研究,包括工艺的运行试验, H_2S 吸收装置的研制开发,气体循环回路的设计,工艺运行性能的评价等等,这些都有待今后的试验加以深入的探讨和研究。

4 参考文献

1 Gao Yan, Anaerobic Digestion of High

- Strength Wastewater Containing High Levels of Sulfate, Ph. D. Thesis, Univ. of Newcastle Upon Tyne, 1989
- 2 Brock, T.D., et al. Biology of Micro-organisms, Prentice Hall, Inc., U. S. A., 1984
 - 3 Postgate, J. R., Sulfate-reducing Bacteria, Cambridge Univ. Press, 1979
 - 4 Yoda, M. et al. Water Res., 21 (12), 1547~1556, 1987
 - 5 Isa, Z., et al. Appl. Environ. Microbiol., 51 (3), 572~579, 1986
 - 6 Lawrence, A. L. and P. L. McCarty. Air Water Pollut. Int. J., 10, 207~221, 1986
 - 7 Kroiss, H. and Plahl—Wabnegg F. European Symp. on Anaerobic Wastewater Treatment, The Netherlands, 72~85, 1983
 - 8 Karhdkar, P. P., et al. Water Res., 21(9), 1061~1066, 1987
 - 9 竺建荣, 二相UASB工艺微生物学特性的研究. 清华大学博士学位论文, 1990
 - 10 Hollarbach, G. H., Water Eng. Management, 46~49, 1987
 - 11 Sorensen, J., Appl. Environ. Microbiol., 42: 5~11, 1987
 - 12 Hilton, M. G. and D. B. Archer. Biotech. Bioeng., 31, 885~888, 1988
 - 13 Reis, M. A. M. et al. Proc. Int. Conf. on Water & Wastewater microbiol., California, U. S. A., No. 58, 1~7, 1988

THE EFFECT AND OF SULPHATE REDUCTION ON ANAEROBIC DIGESTION

Zhu Jianrong Hu Jicui Gu Xiasheng

(Department of Environment Engineering Qinghua University)

This Paper examined the effect of sulphate reduction and the control method during the process of anaerobic digestion. The species of sulphate reduction microbes and the growth property were summarized. The paper indicated that two aspects are responsible for the inhibition of anaerobic digestion from sulphate reduction, one is the competitive utilization of substrate and the other is the inhibition of the growth of bacteria from sulphide, the reduction products. Physiological, chemical and biological methods are adopted for controlling the reduction of sulphate, of which, biological method is of great value in application. The paper also probed the operation property and microbiological fundamentals of two-phase anaerobic digestion technology associated as well as the feasibility for treating sulphate wastewater of high concentration.

Keywords: Sulphate reduction Anaerobic digestion Two-phase anaerobic digestion process