# 含硫化物废水生物处理过程中单质硫的形成特性

# 张克强 1, 黄文星 2, 季 民 3, 李军幸 1, 李 野 1, 李 斌 1, 张金凤 1

(1.农业部环境保护科研监测所,天津 300191;2.安徽省农业生态环境总站,安徽 合肥 230001;3.天津大学环境科学与工程学院,天津 300072)

摘 要:采用接种排硫硫杆菌纯种的升流式生物填料塔法,重点研究了含硫化物废水生物处理过程中溶解氧以及容积负荷与单质 硫形成的关系。结果表明,当溶解氧和硫化物消耗比(R)在 0.53~1.46 之间变化,反应器能够稳定形成单质硫,且当 R=0.83 时,89%硫 化物转化为单质硫,处理过程中硫化物负荷对脱硫反应器中硫化物转变为何种形式也有很大影响。采用动态光散射仪分析生成硫 颗粒粒径,结果显示生成硫颗粒的粒径变化幅度大,变化范围为 0.5~10 µm。对反应器中形成的生物膜以及溶液中生成的单质硫进 行显微结构分析,结果表明排硫硫杆菌能在块状填料表面迅速挂膜,并能生成胶体状硫粒。该项研究将为废水处理过程中生成单质 硫的有效分离提供理论支持。

关键词:硫化物; 废水; 单质硫; 溶解氧; 容积负荷 中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2006)02-0522-05

# Characteristics of Microbiologically Sulfur Producing During Biological Treatment

for Wastewater Containing Sulfide

ZHANG Ke-qiang<sup>1</sup>, HUANG Wen-xing<sup>2</sup>, JI Min<sup>3</sup>, LI Jun-xing<sup>1</sup>, LI Ye<sup>1</sup>, LI Bin<sup>1</sup>, ZHANG Jin-feng<sup>1</sup>

(1. Agro- Environmental Protection Institute, MOA, Tianjin 300191, China; 2. Anhui Agro- ecological Environment Center, Hefei 230001, China; 3.College of Environment Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300191, China)

Abstract: The relationships of microbiologically sulfur producing and dissolved oxygen, volumetric loading rate were studied in detailed during biological treatment for wastewater containing sulfide. When the ratio of consumption rate of oxygen to sulfate (R) varied in the range of 0.53~1.46, sulfur could produce steadily, when R=0.83, 89% sulfate transferred into microbiological sulfur. The volumetric loading rate of sulfate in the reactor also had effect on the sulfur transfer. The particle size of producing- sulfur changed between 0.5 µm to 10 µm. Microstructure of bio- membrane and producing- sulfur were observed by SEM (Scanning Electron Microscopy), Thiobacillus thioparus could grow and produce bio- membrane in the packing rapidly, and produced colloidal sulfur particle. These provided theory support for the efficient separation of producing sulfur during biological treatment for wastewater containing sulfide.

Keywords: sulfide; wastewater; sulfur; dissolved oxygen; volumetic loading rate

近年来,含硫化物废水生物处理的研究重点放在 了无色硫细菌上。以无色硫细菌去除硫化物是以氧来 氧化硫化物,然而不是所有的无色硫细菌都能应用到 实际,因为像贝尔阿托氏菌属(Beggiatoa)、辫硫菌属 (Vitreoscilla)等是把生成的硫积累在细胞内,难以进 行硫的分离,所以必须选择细胞外形成硫粒的细菌, 硫杆菌属就属于这一类。除此之外,硫杆菌生长的环 境条件很广泛, pH 值从 0.5 到 10, 适应温度从 20 到 75 。硫杆菌是通过以下途径氧化硫化物:

HS 与细胞膜结合的 S⇔S<sup>®</sup>

与细胞膜结合的 S<sup>o</sup> SO<sub>3</sub><sup>2</sup> SO<sub>4</sub><sup>2</sup> 在反应器中的完整化学反应式为:

2HS + O<sub>2</sub> 2S<sup>0</sup> + 2OH<sup>-</sup> G=- 129.50 kJ·mol<sup>-1</sup>

S<sup>0</sup> + 40H<sup>-</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 4H<sup>+</sup> G=- 732.58 kJ·mol<sup>-1</sup>

从上面的反应式可以看出,硫杆菌氧化硫化物的 过程分2步:第1步反应较快,硫化物将释放两个电 子,生成的硫聚集在细胞外,这些微小的硫的颗粒外

收稿日期: 2005-08-10

基金项目:天津市自然科学基金项目(013607911)

作者简介:张克强(1968—),男,湖北武穴人,博士,副研究员,研究方向 为污水生物处理及再生利用。Tel:022-23003869, E-mail:kgzhang68@126.com

面粘覆着一层生物多聚物;第2步,这些生成的硫被 继续氧化成亚硫酸盐和硫酸盐。所形成的硫粒是一种 无毒、无腐蚀性、单位含硫量高的固体,可广泛应用于 化学、肥料及其他原材料制造业。

国内外对采用排硫硫杆菌处理含硫化物废水进 行了一系列研究。荷兰农业大学的 Lettinga 等印对这 种生成的硫进行了研究,指出这种附着在细胞外的硫 颗粒,并不像"La-Mer"那种合成的硫颗粒一样,而是 在微小的硫颗粒外面包裹着一层类似蛋白质的多聚 物,这些长链的多聚物对硫颗粒的聚集沉淀有明显的 负作用。为了达到更好的絮凝分离,要保持反应器内 高负荷与尽量小的剪切力,而且,溶液内盐的浓度越 高越有利于硫的聚集。因此,最近几年来,许多学者开 始研究有利于沉淀分离的处理工艺与高效反应器的 模式, A.de.Keize 与 Lettinga 等<sup>[2,3]</sup>研究开发了一种新 型的反应器(分离式膨胀床),这种新型的反应器,将 好氧曝气与产硫阶段分开,避免了高速气体对硫颗粒 的冲刷,同时也避免了刚刚生成的单质硫被氧气再次 氧化,在维持适当的运行参数情况下,能够形成直径 达到3mm的硫颗粒,沉淀速度大大加快。

李亚新等4使用以陶粒为填料的顺流式 CSB 接 触氧化法、进行了人工合成硫化物废水的处理研究。 在温度为 17 ~22 , 进水 pH 为 7, HRT=22 min, 硫 化物负荷为 5 kg·m<sup>3</sup>·d<sup>1</sup>, DO=1.95 mg·L<sup>1</sup>时, 硫化物 去除率为 98%, 被去除硫化物 84.5%转化为单质硫。 H<sub>s</sub>S 经 CSB 生物氧化产生的单质硫颗粒系由微生物 体内排出的微小颗粒,在水中呈胶体状态,难以自然沉 淀。悬浮于水中的单质硫颗粒虽然可以通过混凝沉淀 的方法加以富集,但是由于混凝剂将单质硫颗粒紧密 地包裹起来,无法用萃取的方法来回收混凝沉淀下来 的单质硫。李亚新等采用慢速砂滤池过滤方法分离 CSB 生物氧化反应器出水中的单质硫。研究表明,采 用"慢速砂滤池过滤-刮砂-萃取-蒸馏"工艺可有效 回收单质硫, CSB 生物氧化反应器出水中的单质硫回 收率在 76.1%~80.0%之间。但回收后单质硫分离十分 困难。

本文采用接种排硫硫杆菌纯种的升流式生物填 料塔处理含硫化物废水,对生成的单质硫的特性进行 研究,为液体中的单质硫有效分离提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 模拟含硫化物废水的配方

 $Na_2S$ ,  $KH_2PO_4$  1.6 g  $\cdot L^{-1}$ ;  $K_2HPO_4$  6.4 g  $\cdot L^{-1}$ ;  $MgSO_4 \cdot L^{-1}$ 

7H<sub>2</sub>O 0.8 g·L<sup>-1</sup>; NH₄CI 0.4 g·L<sup>-1</sup>; 微量元素 1 mL。由硫 化钠及钾盐、镁盐和微量元素等溶解于经充分曝气的 自来水中制成。

1.2 试验装置

升流式生物填料塔结构如图1所示。



1.3 试验方法

升流式生物填料塔接种项目组筛选的排硫硫杆 菌,待反应器中生物膜成熟后对人工模拟含硫化物废 水进行处理。在进水硫化物浓度为 185 mg·L<sup>-1</sup>情况 下,研究了在升流式生物填料塔中溶解氧和硫化物消 耗比与单质硫形成关系。

本试验中,采用缩短停留时间达到提高反应器的 容积负荷方法,研究容积负荷与单质硫生成关系。

采用动态光散射技术对反应装置出水中生成单 质硫粒径大小进行测试,分析单质硫颗粒粒径大小。

采用扫描电子显微镜对反应器内填料中生物膜 以及出水中生成单质硫进行形态分析。

1.4 分析项目与测定方法
本试验中分析项目及测定方法见表 1。

2 结果与讨论

2.1 溶解氧与单质硫生成率关系

如何控制单质硫的生成率是试验的主要研究内 容之一。在理论上,消耗 1 mol 的 Q<sub>2</sub> 可使 2 mol 的 S<sup>e</sup> 完全转化为单质硫,两者物质的量之比值为 0.5。

许吉现等(2003)报道<sup>®</sup>在控制溶解氧浓度的情况 下,当 Q₂ 与 S<sup>e</sup>的物质量之比为 0.83 时单质硫的生成

#### Table 1 Analysis items and determination methods 分析项目 测定方法 硫化物 碘量法 SO42-铬酸钡光度法 (分光光度计) pH WTW inolab pH 计 JPB-607型便携式溶解氧分析仪 溶解氧 光子相关光谱仪(PCS,美国 Brookhaven 公司)BI-9000AT 相关器; BI200SM 光度计(美国 Coherent 公司), 液体中单质硫粒径分布及大小 Innova 304 氦离子激光器,带功率跟踪, $\lambda = 514.5 \mu m$ ,单线功率 1W, 可调 高压液相色谱法(Lambda-Max Mode 1481)<sup>[5][6]</sup> 液体中单质硫含量 液体中单质硫形态 扫描电子显微镜(HITACHI X650)

表1分析项目及测定方法

率最高,可达 75.54%。

Cees J.N.Buisman, et al <sup>19</sup>报道, 当溶解氧和硫化物 消耗比为 2 时, 几乎不产生单质硫, 大部分生成硫酸 根, 而当溶解氧和硫化物消耗比为 0.5 时, 90% 以上 生成单质硫。Sergioal canatara, et al <sup>110</sup>报道, 当溶解氧 和硫化物消耗比(R) 在 0.5~1.5 之间变化, 反应器都 能稳定地形成单质硫, 当 R=0.5 时, 单质硫形成率最 大, 85%硫化物转化为单质硫。当 R=2 时, 硫化物完全 氧化为硫酸盐。

本试验研究了在升流式填料反应器中溶解氧和 硫化物消耗比与单质硫形成关系:

 $Q_{O_2} = (F_R/V_r)(C_{O_2}in - C_{O_2}out)$  $Q_{S^2} = (F_A/V_r)(C_{S^2}in - C_{S^2}out)$  $R_{rrt} = Q_{O_2}/Q_{S^2}$ 

式中: V<sub>r</sub> 是反应器有效容积, mL; F<sub>R</sub> 是空气流速, mL·min<sup>-1</sup>; F<sub>A</sub> 是进液流速,mL·min<sup>-1</sup>;C<sub>02</sub>是氧气的浓度, mg·L<sup>-1</sup>; C<sub>s</sub>表示 S<sup>e</sup>的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;R<sub>m</sub> 是指溶解氧值和 硫化物消耗值之比。

图 2 表明,当溶解氧和硫化物消耗比(R)在 0.53~ 1.46 之间,反应器能够稳定形成单质硫,且当 R=0.83 时,单质硫形成率最大,89%硫化物转化为单质硫。 2.2 容积负荷与单质硫生成关系



试验过程中,反应器的水力停留时间(HRT)由 55 min 逐渐减少到 22 min。硫化物负荷由 6 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> 提高到 50 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>1</sup>。反应器的运行分为 2 个阶段: 第1阶段为硫化物负荷较低阶段, 第2阶段为硫化物 负荷较高阶段。第1阶段的进水硫化物浓度平均为 148 mg·L<sup>-1</sup>左右,反应器内的溶解氧为 3.0~4.0 mg·L<sup>-1</sup>, pH值为7.2~7.4,硫化物去除率为85%左右,去除的 硫化物均转变成了单质硫。第2阶段由于进水硫化物 浓度由 148 mg L<sup>1</sup> 左右突然增加到 320 mg L<sup>1</sup> 左右, 使得硫化物负荷由 6 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> 以下上升到 50 kg· m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,在适当调整空气量,增大反应器内的溶解氧 后反应器仍能保持较低的出水硫化物浓度,硫化物去 除率上升为 96%左右。这说明反应器具有较好的抗冲 击负荷的能力。在硫化物负荷为 6~50 kg·m-3·d<sup>1</sup> 的条 件下,反应器内的 pH 维持在 7.5 左右,溶解氧为 5.0~ 5.5 mg·L<sup>-1</sup>, 硫化物去除率达到 90%以上, 尾气中 H<sub>2</sub>S 浓度未检出,被去除的硫化物大部分转变为单质硫。

由此可见,硫化物负荷对脱硫反应器中硫化物转 变为何种形式也有很大影响。当反应器在低负荷的条 件下运行,常发生 SQ4<sup>2</sup>浓度升高的现象,当反应器在 硫化物高负荷的条件下运行,SQ4<sup>2</sup>浓度则较少上升, 甚至还有下降。脱硫反应分为两步进行:其中第1步 的反应速率远高于第2步,当反应器中硫化物充足, 即FM 较大时,CSB 主要进行第1步反应,并且把生 成的单质硫排出体外;FM 较小时,CSB 从第1步反 应中得不到足够的能量,就开始把体内或体外的单质 硫通过第2步反应氧化为硫酸根,获得生长和活动所 必需的一部分能量,此时,出水中 SQ4<sup>2</sup>浓度就会升 高。因此,在本试验范围内,硫化物容积负荷越高,微 生物脱硫反应器越能保持良好的运行效果,且不易发 生出水中 SQ4<sup>2</sup>浓度升高的现象,运行条件易于控制, 运行效果较为稳定。

2.3 生物膜结构及生成单质硫形态分析

采用 HITACHI X650 电子扫描电镜对块状填料 以及升流式生物填料塔中挂膜的块状填料进行观察 (自然凉干后,涂上一层金粉)。图 3、图 4、图 5 为块状 填料挂膜前后结构图。结果显示,挂膜 7 d 后,在填料 的空隙表面,有细菌附着,且明显呈胶体状。同时对含 生成的单质硫水溶液进行过滤 (0.2 μm 纤维膜),采 用扫描电镜进行观察 (过滤后的纤维膜自然凉干后, 涂上一层金粉),图 6显示:在纤维膜表面有大小不等 的硫粒,图 7、图 8显示有硫粒附着在细菌表面,粒径 大小为 0.2~3.0 μm。



图 3 块状填料挂膜前结构(对照) Figure 3 SEM of packing without bio-membrane



图 4 块状填料挂膜后结构(×2.0K) Figure 4 SEM of packing with bio-membrane (×2.0K)

## 2.4 生成单质硫粒径大小试验

图 9 为采用动态光散射方法测定填料塔出水单 质硫溶液粒径的结果:有效粒径为 8 235.8 nm(流体力 学直径,测定条件为:波长 514.5 nm,温度 25 )。图 10 溶液静止 12 h 后测定结果: 有效粒径为 4 205.9 nm (流体力学直径,测定条件为: 波长 514.5 nm,温度



图 5 块状填料挂膜后结构(×10.0K) Figure 5 SEM of packing with bio-membrane (×10.0K)



图 6 液体中单质硫纤维膜过滤后结构图 Figure 6 SEM of sulfur in liquid



图 7 液体中单质硫纤维膜过滤后结构图 Figure 7 SEM of sulfur in liquid (×5.0K)

25)。比较来看,生物生成硫粒粒径范围广泛(poly>0.5),说明废水中单质硫颗粒粒径在动态变化,大的颗粒在不断沉淀。如何将产生成胶体状态的单质硫回



收?朱有才等采用薄膜表面过滤器取代真空过滤机应 用于煤气脱硫回收, 其基本原理是将一些特殊材料 (聚四氟乙烯等)膨化成一种强韧且多微孔的新材料, 其微孔直径为 0.3~3 μm, 用这种新材料制成表面过 滤膜(微滤膜)。固体颗粒不再嵌入滤料内部,所需过 滤压力较低,压差大于 0.07 MPa,即可进行过滤操作。 通过对生物处理生成单质硫的粒径大小及分布结果 测定,可为单质硫采用薄膜表面过滤器回收提供选择 依据。

# 3 结论

(1)采用快速挂膜法,排硫硫杆菌能快速在升流 式生物填料塔中形成生物膜,在适宜的运行条件下处 理含硫化物废水过程中能形成乳白色单质硫溶液。

(2) 当溶解氧和硫化物消耗比(R)在 0.53~1.46 之 间变化,反应器能够稳定形成单质硫,且当 R=0.83 时,单质硫形成率最大,89%硫化物转化为单质硫。

(3)硫化物负荷对脱硫反应器中硫化物转变为何 种形式也有很大影响。硫化物容积负荷越高,微生物 脱硫反应器越能保持良好的运行效果,且不易发生出 水中 SO4<sup>2</sup>浓度升高的现象,运行条件易于控制,运行 效果较为稳定。

(4) 挂膜前后填料的扫描电子显微镜观察结果显示, 排硫硫杆菌能在块状填料表面迅速挂膜, 并能生成胶体状硫粒。

(5)采用动态光散射仪分析生成硫颗粒粒径,显 示生成硫颗粒的粒径变化幅度大,为 0.5~10 μm。

### 参考文献:

- Lettinga, et al. Surface characteristics and aggregation of microbiologically produced Sulphur particles in relation to the process conditions[J]. Colliods and Surfaces B : Biointerfaces, 1996, 6: 115-129.
- [2] Keize A de, Lettinga G, et al. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,1999, 151: 389~397.
- [3] Janssen A J H, Keizer A De, Lettinga G. Colloidal properties of a microbiolo- gically produced sulphur suspension in comparison to a La- Mer sulphur sol[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces ,1994,3:111~117.
- [4] 池勇志.利用无色硫细菌氧化废水中硫化物并生成单质硫的研究[D]. 太原:太原理工大学, 1998.
- [5] Hurse T J, Keller J. Reconsidering the Use of Photosynthetic Bacteria for Removal of Sulfide from Wastewater[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2004,85(1): 47-55.
- [6] Hurse T J, Abeydeera W P P. Quantification of sulfur and sulfur- containing compounds in wastewaters by means of a combination of liquid chromatographic methods[J]. Journal of Chromatography A, 2002,942: 201-210.
- [7]朱有才.用薄膜表面过滤器取代真空过滤机分离硫[J]. 中氮肥, 1998, 3:14-17.
- [8] 许吉现, 生物脱硫工艺中单质硫的生成率分析[J].中国给水排水, 2004, 19(3): 96- 97.
- [9] Cees, Buisman J N, et al. Optimization of sulphur prodution in a biotechnological sulphide- removing reactor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35:50-56.
- [10] Sergical ca Natara, et al. Hydrogen Sulfide Oxidation by a Microbial Consortium in a recirculation Reactor System: Sulfur Formation under Oxygen Limitation and Removal of Phenols [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38:918-923.