

技术总结

单质铁强化生物还原法处理硫酸盐废水

冯颖, 康勇, 范福洲, 孔琦
(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要: 为提高生物法处理酸性硫酸盐废水的效果,采用间歇试验对生物还原体系的特性进行了研究,重点考察了加入单质铁(Fe^0)对硫酸盐还原反应的强化作用。结果表明, $\text{pH} > 6.5$ 的中性偏酸环境最适合硫酸盐还原菌(SRB)的生长代谢,降低 pH 值会抑制反应的进行,且初始 pH 值越低则抑制作用越强。 Fe^0 对硫酸盐还原过程有强化作用,可使体系承受更大的酸性负荷,并明显缩短了反应延迟期,但是对硫酸盐的还原反应速度、最终去除量和还原率几乎没有影响。废水 pH 值随着硫酸盐还原反应的进行而提高,经过SRB处理后最终可达7.0以上。加入 Fe^0 的体系进行硫酸盐还原反应所消耗的COD较少, $\Delta\text{COD}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 为0.91~0.98。

关键词: 酸性硫酸盐废水; 硫酸盐还原菌; 单质铁

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2005)07-0032-04

Iron Enhanced Biological Reduction Process for Treatment of Sulfate-containing Wastewater

FENG Ying, KANG Yong, FAN Fu-zhou, KONG Qi

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In order to improve the effect of acid sulfate-containing wastewater treatment by using biological process, the characteristics of biological reduction system was studied by way of intermittent test, with emphasis on the addition of iron (Fe^0) for enhancing the sulfate reduction reaction. The result shows that the condition of $\text{pH} > 6.5$ is most favorable to growing and metabolizing of sulfate-reducing bacteria (SRB). To lower pH will inhibit the reaction, and the lower the initial pH value, the stronger inhibition the reaction suffers. Fe^0 can enhance the sulfate reduction process, so that the system can endure more acidity load, and then greatly shorten the retardant period of reaction, but it has little impact on reaction velocity, final removal rate, and rate of reduction. pH of wastewater is increased along with the reduction reaction and can reach above 7.0 after treated by SRB. Less COD consumption is required for Fe^0 enhanced system, with $\Delta\text{COD}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ of 0.91-0.98.

Key words: acidic sulfate-containing wastewater; sulfate-reducing bacteria; iron

酸性硫酸盐废水 pH 值低(2.5~3.0)、硫酸盐 含量高($> 3\,000\text{ mg/L}$),工程上多采用石灰法处理,

但这一过程会产生大量固体废弃物,易造成二次污染^[1]。利用微生物法处理含硫酸盐废水是一项前沿技术,它利用硫酸盐还原菌(SRB)的代谢作用将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} ,从而达到去除硫酸盐、提高 pH 值的目的。该技术利用面广、作用环境友好、投资低、污染小,但低 pH 值会影响甚至抑制 SRB 的代谢活性^[2~4]。为此,分析了 pH 值影响 SRB 活性的机理,考察了单质铁(Fe^0)对 SRB 活性和硫酸盐还原过程的强化作用。

1 材料和方法

1.1 污泥来源、富集培养及保存

SRB 混合菌种取自华北制药集团环境研究所废水处理车间,以脱硫弧菌(*Desulfovibrio desulfuricans*)为主。SRB 生长所需培养基按《中华人民共和国石油天然气行业标准》(SY/T 0532—93)配制,调节 pH 至 7.0,120 ℃ 下灭菌 20 min 后进行恒温[(36 ± 1) ℃]培养。经富集培养后,利用最大可能数法测得 SRB 数为 7.5×10^6 个/mL。将菌液在密闭容器内(4 ℃)冷藏保存,为保持细菌活性定期对其进行活化。

1.2 废水成分

酸性废水由实验室配制,所需 SO_4^{2-} 由硫酸钠提供,浓度为 1 500 mg/L;乳酸钠作为有机碳源,COD/[SO_4^{2-}] ≈ 1.73;根据试验要求,利用 HCl 或 NaOH 调节废水初始 pH 值。

1.3 单质铁

单质铁以铁粉的形式加入,铁粉粒径为 80 目,纯度为 90%,在反应器启动时一次性投加。

1.4 装置和方法

试验装置如图 1 所示。

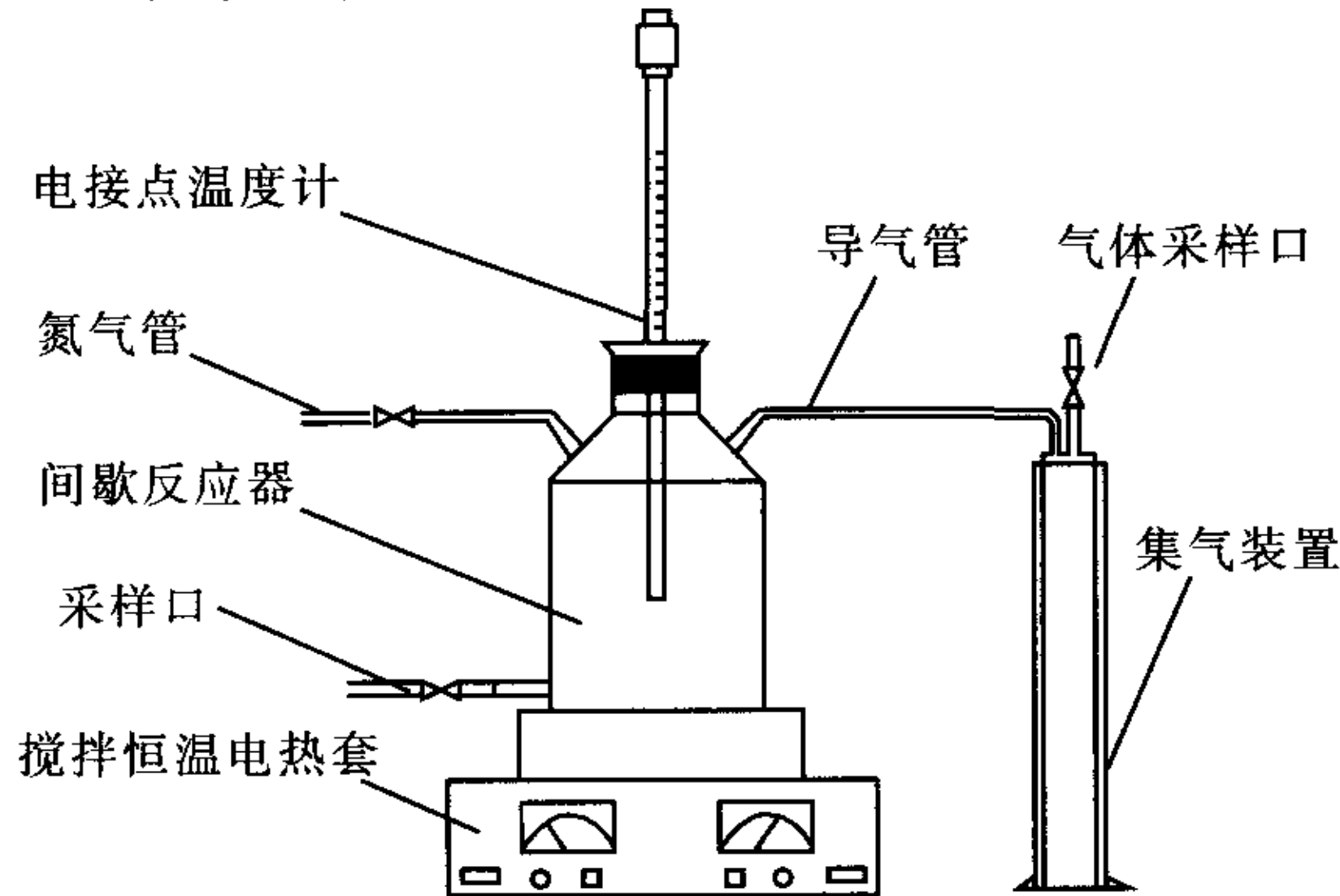


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

试验在 8 个相同的混合式厌氧生物反应器中进行。使用 DHT 型搅拌恒温电热套加热并通过磁力搅拌使反应器内液体充分混合,采用电接点玻璃水银温度计测量和控制反应器内温度,反应产生的气体经上部导气管进入集气装置并计量体积。

采用间歇式操作,将 1.5 L 废水一次性加入反应器中,以 2% 的接种量加入活性相同的 SRB 菌液,反应温度控制为(36 ± 1) ℃。共进行两组试验,分别考察不加入 Fe^0 (SRB 试验)和加 Fe^0 (SRB + Fe^0 试验)时的处理效果,铁粉加入量为 0.3 g,各反应器分别处理不同 pH 值(3.5 ~ 7.0)的废水,以 10 d 为考察期,试验过程中监测 SO_4^{2-} 浓度、pH 值等指标的变化,其中 SO_4^{2-} :硫酸根离子浓度测定仪;COD:COD 分析仪;pH 值:pHS-3C 精密酸度计。

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐还原状况

SRB 是唯一利用硫酸盐作为电子受体进行生理活动的微生物,所以可用硫酸盐还原状况来表征 SRB 的生长及代谢活性。试验结果表明,在 SRB 试验中,pH > 6.5 的中性偏酸环境最适合 SRB 生长,还原反应最先发生,pH 为 6.0 时稍逊,但仍有很大活性,pH 为 5.5 时 SRB 的生长及 SO_4^{2-} 的还原受到了抑制,经过较长时间才有反应发生,当 pH ≤ 5.0 时 SO_4^{2-} 浓度基本没有发生变化。与 SRB 试验相比,SRB + Fe^0 体系可以承受更大的酸性负荷,pH ≥ 4.5 的反应器中都有硫酸盐还原反应发生,当 pH ≤ 4.0 时硫酸盐还原反应被完全抑制。将未发生反应的反应器中的菌液接种到培养基上,在适宜条件下培养 2 ~ 3 周后,检测到有硫酸盐被还原,说明在低 pH 值下,SRB 只是生长受到了抑制(并没有死亡),在适宜条件下其活性可恢复。

在硫酸盐还原过程中,通常用反应延迟期和还原速度来表征反应特性。表 1 为延迟期和平均速度的测定结果。

表 1 硫酸盐还原反应的延迟期及平均速度
Tab. 1 Delay period and average velocity of sulfate reducing reaction

pH		7.0	6.5	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0	3.5
反应延迟期/h	SRB	30	29	35	125	>240	>240	>240	>240
	SRB + Fe^0	30	30	34	68	112	190	>240	>240
平均速度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	SRB	61.9	61.3	60.7	64.5				
	SRB + Fe^0	62.1	63.1	62.5	61.1	59.2	58.3		

由表1可知,在 $\text{pH} > 6.0$ 的条件下两组试验的反应延迟期都很短,随着酸度的增加则二者的延迟期都明显延长,但程度有所不同。此外,初始 pH 值的大小及是否加入 Fe^0 对硫酸盐还原反应的平均速度基本没有影响。

对反应终期 SO_4^{2-} 含量的测定结果显示,在SRB试验中只要有硫酸盐还原反应发生,其硫酸盐最终去除量相差不大,硫酸盐还原率都在80%以上。SRB + Fe^0 试验也有类似结果,当 pH 在4.0 ~ 5.5时硫酸盐去除量略低,还原率 $> 70\%$; 当 $\text{pH} > 6.0$ 时,硫酸盐还原率达到90%以上。

通过前面的分析可知, pH 对硫酸盐还原反应的抑制作用表现为反应延迟期的延长,而对平均反应速度几乎没有影响,这是由于:酸性环境影响细胞生长和酶的合成,细胞内RNA的复制和酶蛋白的合成因为氢离子浓度过高而减缓甚至停止^[5];催化生化

反应的酶的活力与氢离子浓度关系很大,高酸度可使酶蛋白分子变性,导致酶失去催化能力,另外 pH 还影响酶分子活力中心上有关基团的解离或底物的解离,从而影响酶的活力。

Fe^0 对SRB还原硫酸盐有强化作用,可使体系承受更大的酸性负荷,并明显缩短了反应延迟期。 Fe^0 的强化作用在于:① Fe^0 与 H^+ 反应生成了 Fe^{2+} ,并使 H^+ 转化为 H_2 , H^+ 离子的减少提高了溶液的 pH 值;② Fe^0 是硫酸盐还原菌体内氢化酶的重要组成部分,充足的 Fe^0 可促进酶的合成,而氢化酶及其催化的氢循环对于SRB体内电子传递和生物能的合成至关重要;③ Fe^{2+} 是催化硫酸盐还原反应的酶的激活剂。

2.2 pH值的变化

在硫酸盐还原过程中 pH 值随反应时间的变化如图2所示。

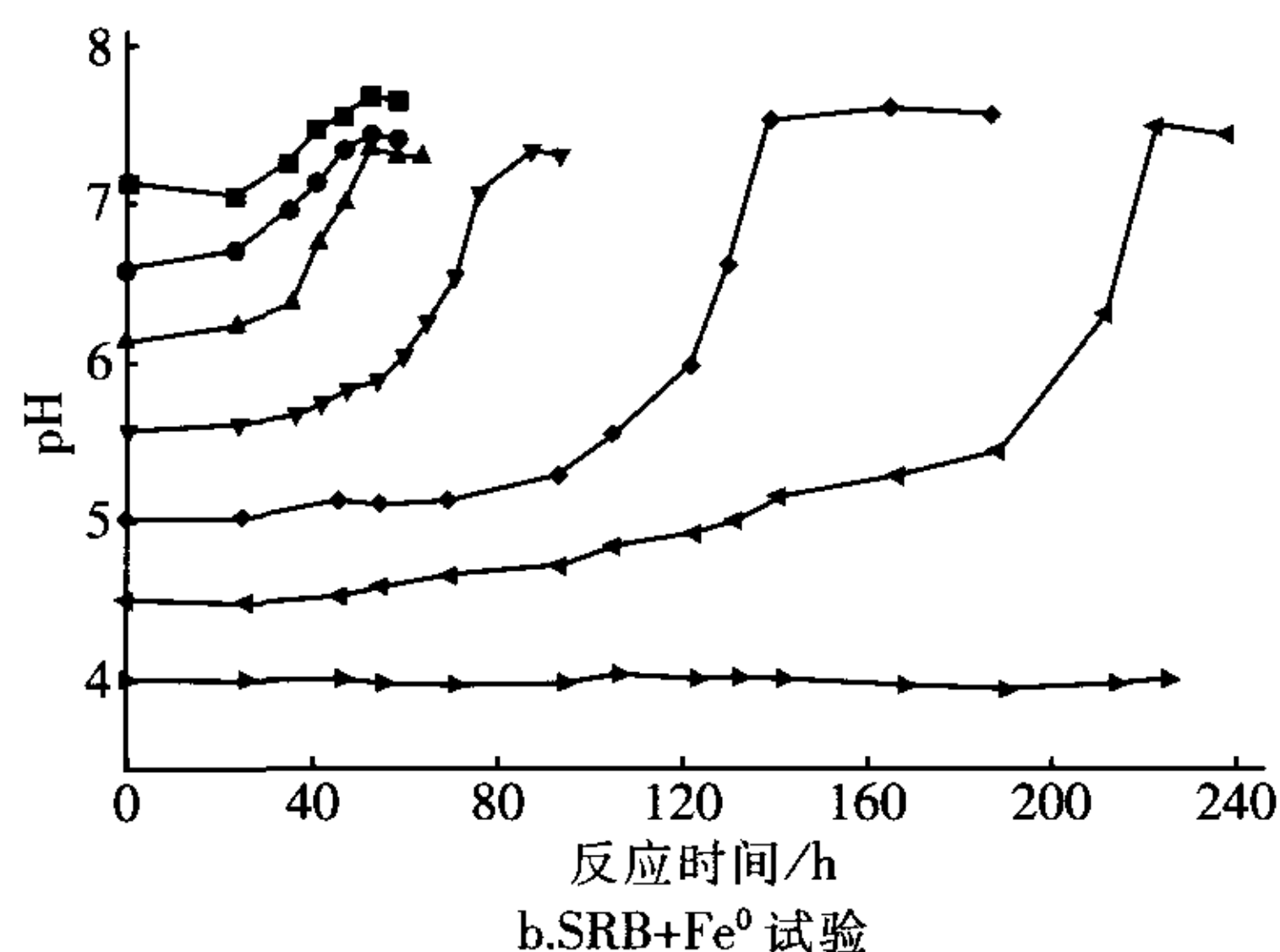
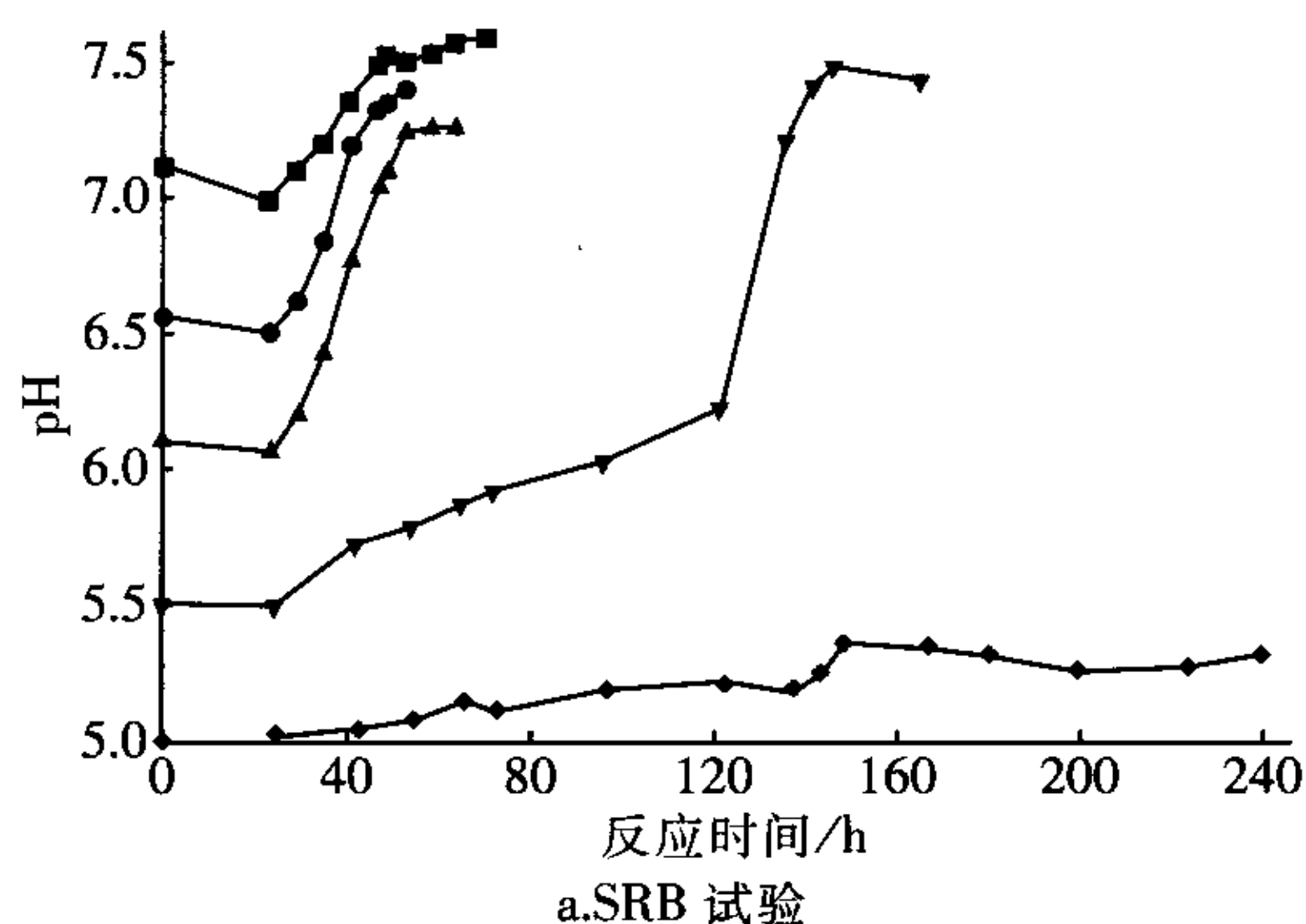
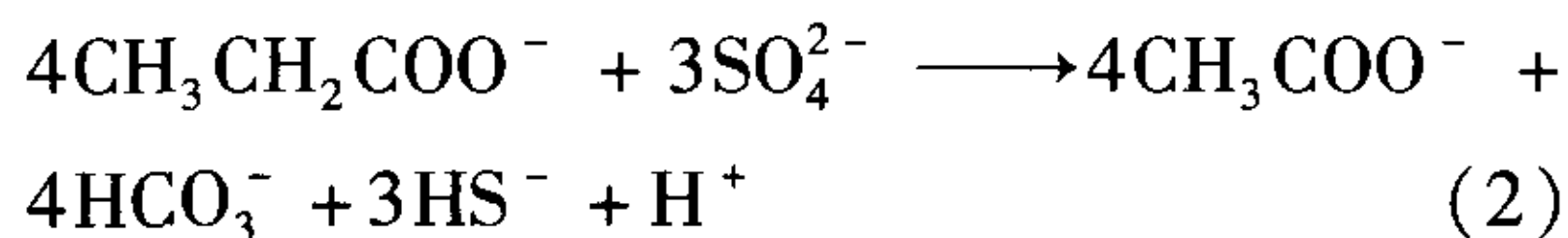
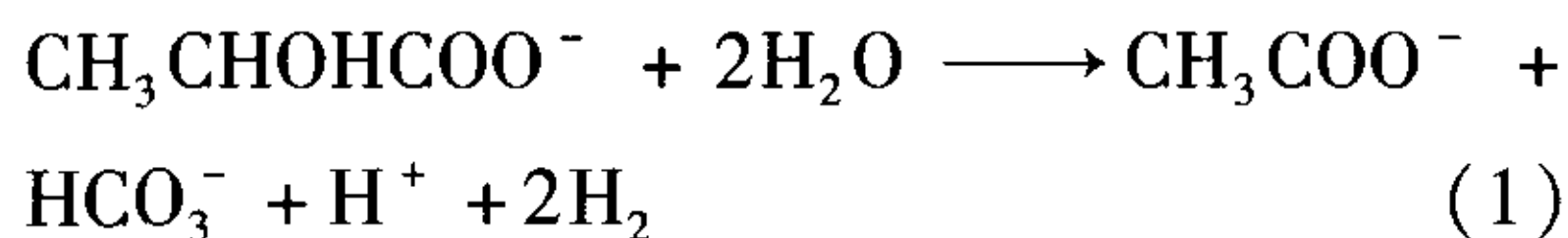


图2 pH值的变化

Fig. 2 Change of pH value with time

由图2可知,在反应初始阶段 pH 值基本不变或略呈下降趋势,这是由于在有少量氧存在的情况下,体系中的溶解性有机物被少量好氧菌和兼性厌氧菌转化为以挥发性脂肪酸为主的末端产物,并形成了厌氧环境^[6],此种酸化现象随着初始 pH 值的降低而减弱,这是发酵细菌活性被高浓度氢离子抑制的结果。经过酸化阶段后,体系的 pH 值呈现上升趋势,初始 pH 值较高时上升速度快,初始酸性较强时则先经历一个缓慢上升阶段,然后再快速提高,初始 pH 值过低时则 pH 值几乎没有变化。导致 pH 值上升的原因有两个:①有机物降解引起 H^+ 浓度减小,如下面的反应式(1)。该反应只在延迟期内没有硫酸盐还原反应进行时才发生,由于反应物和反应产物都是弱酸,所以碱度提高不大;②发生了硫

酸盐还原反应,如下面的反应式(2),这是体系 pH 值提高的主要原因。



由于初始 pH 值较大时适于细菌生长,反应延迟期短,所以反应(1)不明显,直接有反应式(2)发生,导致 pH 值上升迅速;而初始酸性较强体系的延迟期较长,只有反应(1)发生,所以 pH 值上升缓慢,不过由于碱度的累积,可使废水的 pH 值达到适于细菌生长代谢的条件,促进了反应(2)的发生,使 pH 值呈迅速上升趋势。在SRB试验中,碱度累积至 pH 为6.25时开始进行硫酸盐还原;在SRB + Fe^0

体系中,碱度累积至 pH 为 5.5 就可以发生反应,证明了 Fe^0 的强化作用。在初始酸度很大的情况下,两种反应都被抑制,导致 pH 不发生变化。由试验结果还可知,无论初始 pH 值为多少,只要有硫酸盐还原发生,那么体系的最终 pH 值都相差不多,均能达到 7.0 以上,而且不会有 pH 值过高的情况发生。在硫酸根的去除量相同即产生的碱度相同的前提下,出现这种情况的原因是,厌氧反应一般能产生足够的二氧化碳,这些二氧化碳可中和钠离子这样的强碱离子,碳酸等弱酸在高的 pH 值下能够表现出缓冲性能,所以当溶液 pH 值升到中性偏碱时,即使再有碱度产生,pH 值的变化也很小。

2.3 对有机物的去除

乳酸钠作为有机碳源在厌氧状态下被 SRB 降解而生成 CO_2 和乙酸,同时通过“底物磷酸化”作用产生少量 ATP 和高能电子,ATP 水解之后可以为细胞进行各类生化过程提供能量,而高能电子则参与硫酸盐还原反应。

从理论上讲,SRB 还原硫酸盐时要求 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 0.67$,但实际上,只有当有机物浓度高于理论值时才能满足硫酸盐还原菌的代谢要求,这是由于有机物和 SO_4^{2-} 都要进入细胞内部进行代谢反应,而有机物的扩散能力低于 SO_4^{2-} 。所以,在 SRB 试验中 $\Delta\text{COD}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 在 1.06 ~ 1.13,加入 Fe^0 后则 $\Delta\text{COD}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 为 0.91 ~ 0.98,均大于理论值。SRB + Fe^0 体系中硫酸盐还原反应消耗的 COD 量较少,这是因为 Fe^0 与 H^+ 离子反应生成了 H_2 ,为 SRB 反应提供了部分能量,使得 SRB 对有机物的降解量降低。

3 结论

① 不加入 Fe^0 时,pH > 6.5 的中性偏酸环境最适合 SRB 的生长代谢,pH 为 6.0 时略差,当 pH ≤ 5.5 时硫酸盐还原反应将受到明显抑制,且初始

pH 值越低则受到的抑制作用越强,酸性的抑制作用表现在使反应延迟期延长。 Fe^0 对硫酸盐还原过程有强化作用,可使体系承受更大的酸性负荷,并能明显缩短反应延迟期,但是对硫酸盐还原反应的平均速度、最终去除量和还原率几乎没有影响。

② 由于生物化学作用,废水 pH 值随着硫酸盐还原反应的进行而提高,经过 SRB 处理后废水的最终 pH 值都能达到 7.0 以上,而不受初始 pH 值的影响,也不会出现出水 pH 值过高的情况。

③ Fe^0 与 SRB 协同作用的体系中硫酸盐还原反应消耗的 COD 量较少,不加入 Fe^0 时 $\Delta\text{COD}/\Delta\text{SO}_4^{2-}$ 为 1.06 ~ 1.13,加入 Fe^0 后该值降至 0.91 ~ 0.98。

参考文献:

- [1] Tsukamoto T K, Miller G C. Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage[J]. Wat Res, 1999, 33(6): 1365 - 1370.
- [2] 赵宇华,叶央芳,刘学东. 硫酸盐还原菌及其影响因子[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(5): 41 - 43.
- [3] Phillip Elliott, Santo Ragusa, David Catcheside. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an up-flow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage[J]. Wat Res, 1998, 32(12): 3724 - 3730.
- [4] Larry L Barton. Sulfate-reducing Bacteria[M]. New York: Plenum Press, 1995.
- [5] 李再资. 生物化学工程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [6] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

电话: (022) 27408813

E-mail: fengy75@163.com

收稿日期: 2005 - 02 - 17

· 工程信息 ·

南昌市象湖污水处理厂工程

南昌市象湖污水处理厂位于南昌市城南的朝阳农场地区,规划面积为 22.5 km^2 ,服务人口为 40 万,设计规模为 $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,建设期为 1.5 年,总投资为 1.58 亿元,预计于 2006 年 5 月完成建设并投入试运营。

(北京桑德集团)