

硫化物在厌氧污泥中的分布和对产甲烷活性的抑制作用^{*}

马 托 马宏瑞^{* *} 杜占鹏 贾 伟

(陕西科技大学化学与化工学院, 咸阳, 712081)

摘 要 在不同的 pH 值和温度下, 对硫化物在厌氧污泥中的分布特征及对污泥产甲烷活性的抑制作用进行了研究. 结果表明, 硫化物浓度低于 120mgS• L⁻¹时, 抑制作用主要由系统的 pH 值升高引起的, 大于 120mgS• L⁻¹时, 主要由液相中高浓度的硫化物引起; 当硫化物浓度达 160mgS• L⁻¹时, H₂S 逸出量达到最大, 污泥对硫化物的吸附也趋于饱和. pH 值升高增加了污泥对硫化物的吸附, H₂S 逸出量降低; 温度升高有利于吸附的硫化物向液相转移, 并使 H₂S 逸出量迅速增大.

关键词 制革废水, 硫化物, 厌氧污泥, 产甲烷活性.

制革废水厌氧生物处理一直是人们关注的课题^[1], 而脱毛废水中大量的 Na₂S 和 H₂S 等硫化物对污泥活性有较强的抑制作用^[2-3], 使厌氧生物处理系统的 COD 和硫的去除率偏低^[4]. 利用产酸菌将硫化钠转化为 H₂S, 通过加碱回收利用并尽可能地消除对厌氧微生物的毒性是制革废水厌氧生物处理的关键^[5-6], 而已有研究中更多地关注于硫酸盐还原菌 (SRB) 与产甲烷菌 (MPB) 的竞争作用^[7-8], 对厌氧产生或直接进入污泥后硫化物在污泥中的分布特征、H₂S 释放条件及其对厌氧微生物毒性效应未能给予足够的重视.

本文对厌氧发酵过程中硫化物在气、液、固三相中的分布和对厌氧污泥产甲烷活性的抑制效应进行了研究, 就 pH 值和温度变化对 H₂S 释放的影响进行了测定, 为消除硫化物对去除 COD 的影响, 促进制革废水厌氧处理技术的应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 厌氧污泥及基质液性质

厌氧污泥采自无锡狮王太湖啤酒厂 UASB 中的颗粒污泥, 经室内小型 UASB 葡萄糖基质间歇驯化后用于试验. 该基质的基本组成为: COD 2500mg• L⁻¹, pH 6.9, NaHCO₃ 660mg• L⁻¹; NH₄Cl (NH₄)₂CO₃ 和 KH₂PO₄ 均为 40mg• L⁻¹. 另有微量的 CaCl₂, MgSO₄ 以及含量小于 0.01mg• L⁻¹ 的 Fe, Co, Mn, Zn, Cu, Se, Ni 等微量元素.

在 35℃ 下, 于 125ml 血清瓶中加入 30ml 污泥浓度为 38gVSS• L⁻¹ 的厌氧污泥, 用少量的葡萄糖基质液 (COD 浓度小于 300mg• L⁻¹) 发酵过夜, 次日加入葡萄糖浓缩液和微量元素配液, 使发酵液的 COD 为 2500mg• L⁻¹, 供以下试验用.

1.2 测定方法

在上述基质中加入 Na₂S, 使溶液浓度分别为 0, 80, 120, 160, 200 和 240mgS• L⁻¹, 将史氏发酵管中充入 2mol• L⁻¹ NaOH 和 NaCl 的饱和溶液, 发酵培养, 测定 12h 内产甲烷速率. 测定结束后, 取血清瓶中污泥的上清液和史氏发酵管中的碱液, 用碘量法分别测定气相和液相中硫化物的浓度^[9].

分别用 1mol• L⁻¹ 的 NaOH 溶液和 1mol• L⁻¹ 的 HCl 溶液调节基质液的 pH 值至 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 将含有 240mgS• L⁻¹ 的发酵液在 (35±1)℃ 温度下发酵 12h, 测定产甲烷速率和气、液中 H₂S 的浓度.

调节温度为 25℃, 35℃, 45℃. 将含有 120mg• L⁻¹ 和 240mg• L⁻¹ 的 Na₂S 发酵液在 3 个温度下发酵 12h, 测定产甲烷速率和气、液中 H₂S 的浓度.

2004 年 12 月 21 日收稿.
^{*} 陕西省教育厅专项基金 (02JK142) 和陕西科技大学博士基金资助项目. ^{**} 通讯联系人.

上述试验各处理每样重复 3 次, 测定数据取平均值.

2 结果与讨论

2.1 Na_2S 浓度对污泥产甲烷活性的影响

图 1 显示了污泥 pH 值和产甲烷活性随 Na_2S 添加量的变化. 由图 1 可知, Na_2S 浓度的增加, 污泥 pH 值由 7.15 增至 9.23, 产甲烷活性迅速降低. 将加入 Na_2S 后的污泥统一调至 $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$ 后, 发现 Na_2S 浓度低于 $120\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 污泥产甲烷活性保持在 $86\text{--}90\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 变化不明显, 而当 Na_2S 达 $160\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 后, 产甲烷活性由 $75\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 迅速降至 $58.3\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. 由此可以看出, Na_2S 浓度低于 $120\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 产甲烷活性的抑制主要由 pH 值增大引起, Na_2S 浓度超过 $120\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 后, 污泥产甲烷活性的抑制由污泥中硫化物引起的.

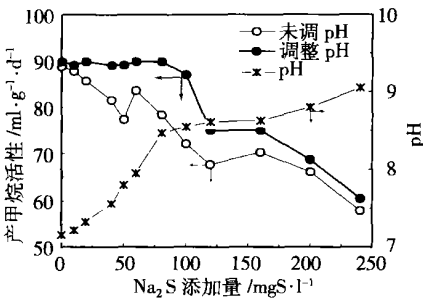


图 1 硫化钠浓度和 pH 值与污泥产甲烷活性的关系

2.2 硫化物在污泥固、液、气三相中的分布

Fig 1 The relations of sulfide pH and methanogenic activities

污泥中硫化物对微生物活性的抑制主要取决于液相中硫化物的浓度. 根据硫化物在溶液中的电离平衡, 在 35°C 时, 第一步电离平衡常数 (K) 为 14.9×10^{-8} , pH 小于 8 时, 溶液中几乎没有 S^{2-} , 溶液中总的未电离 H_2S 可通过液相中总硫量求得^[10]:

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{总 S}] \times 1 / (1 + K / 10^{-\text{pH}})$$

在 $\text{pH} < 7$ 的情况下, 液相中硫化物的存在形态主要是 H_2S 和 HS^- , 液相中 $[\text{H}_2\text{S}]$ 与总硫量成正比, 由总硫量可判断液相中 H_2S 浓度对微生物的毒性及 H_2S 的释放能力. 图 2 显示了加入不同浓度 Na_2S 后液相中总硫化物的浓度、 H_2S 累计释放量及与甲烷释放量的关系.

由图 2 可知, 随着 Na_2S 浓度的增加, 液相中总硫化物的浓度持续增加, Na_2S 超过 $120\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 产甲烷活性显著受抑, 当 Na_2S 为 $200\text{--}240\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 液相中对应的 HS^- 和 H_2S 分别为 $85\text{--}98\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $34\text{--}39\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$, 产甲烷活性抑制率为 $23\% \text{--} 32\%$. 本文产甲烷活性显著受抑的 Na_2S 浓度值与 Schenk 等人^[7] 的结果相当, 但对应的产甲烷活性抑制率与 Wienann 等^[6] 有较大的出入, 这种出入主要表现在 pH 值对 H_2S 抑制微生物的影响差异上.

其次, 从图 2 还可以看出, Na_2S 浓度低于 $160\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 气相中 H_2S 累计量随液相中总硫化物浓度的增加而增加, 之后则呈下降趋势, 与系统产甲烷活性降低有一定对应关系.

图 3 显示了不同浓度 Na_2S 在污泥中的吸附情况. 从图 3 可以看出, 调整污泥的 pH 值对污泥吸附硫化物有明显影响, 调整后的吸附率低于未调节 pH 值的吸附率, 二者差异在 $2\% \text{--} 8\%$ 之间; 随着 Na_2S 浓度的增加, 两种处理的吸附率均表现出由增加到降低的趋势. 从测定数据可知, 低浓度时, 液相和固相中硫随加入硫化钠浓度的增加而增加, 浓度达到 $160\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$, 固相吸附达到饱和吸附, 加入的硫化钠主要存在于液相中, 从而导致固相的吸附比例有所降低. 污泥对硫化物的吸附除与电解平衡有关外, 还与污泥所含 Fe Mg Zn 等的浓度有关, 本实验 Fe^{3+} 浓度达 $31.51\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对硫化物的沉淀有明显促进作用.

2.3 pH 值和温度对 H_2S 的逸失和污泥产甲烷活性的影响

由图 4 可知, 在酸性条件下, 产甲烷活性受到明显抑制, $\text{pH} = 5$ 时, 抑制率最大达到 80.57% . 产甲烷速率与 H_2S 释放量有明显对应趋势, $\text{pH} = 8$ 时, H_2S 逸出量达到最大, 这可能与 CH_4 对 H_2S 的气提作用有关. 从图 5 可以看出, 在 H_2S 逸出量增加过程中, 硫化物吸附率仍持续增大. 当 $\text{pH} > 8$ 后, 液相中游离的 H_2S 大量转化为 HS^- 和 S^{2-} 而集存于液相中, 使 H_2S 逸出明显受抑, 与此同时, 污泥对硫化物的吸附也趋于饱和.

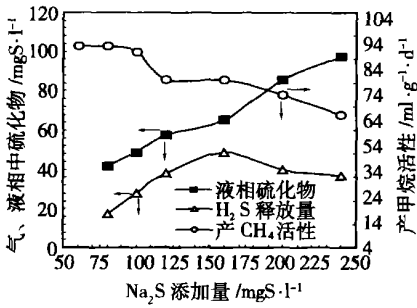


图 2 硫化物加入量与液相中的浓度、
H₂S 释放量及产甲烷活性的关系

Fig 2 The relations of soluble sulfide released H₂S
and methanogenic activities

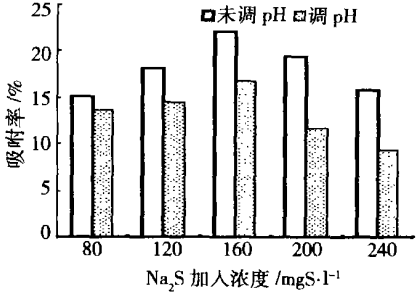


图 3 调整 pH 后硫化物加入量
对污泥吸附率的影响

Fig 3 Effect of original pH on
sulfide be adsorbed in sludge

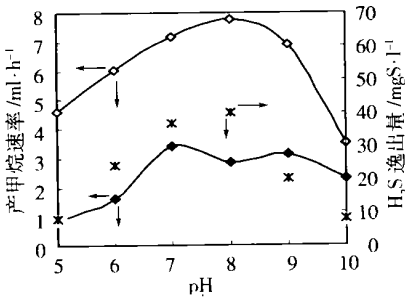


图 4 不同 pH 时硫化物对污泥产甲烷速率的影响

—○— 未加硫化钠 —●— 加硫化钠 × 硫化氢逸出量

Fig.4 Effect of pH and sulfide on releasing H₂S and CH₄

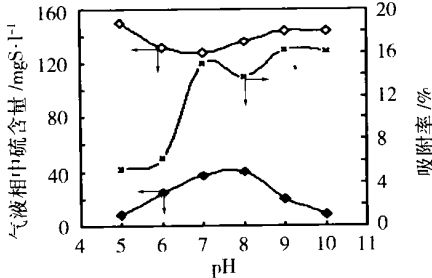


图 5 pH 值对硫化物溶解、吸附和 H₂S 逸出的影响

—○— 液相中硫化物 —●— 实践硫化氢气体 —×— 实践硫化钠吸附率

Fig.5 Effect of pH on released H₂S and sulfide adsorbed in sludge

综上所述，我们认为，酸性条件下液相中 H₂S 浓度较高，但由于污泥的产甲烷活性受抑制较大，产气量很小，对溶液中 H₂S 的气提作用较弱，使 H₂S 在短期内无法大量逸出。高 pH 值时，溶解性硫化物多以 HS⁻ 和 S²⁻ 形式存在，污泥吸附也随之增大，且 pH 值高时产甲烷活性迅速降低，气提作用消失，也致使 H₂S 逸出迅速降低。

表 1 列出了不同温度下硫化物在固、液、气三相中的分布及对产甲烷活性的影响。由表 1 可知，温度升高明显降低了硫化物的吸附，H₂S 逸出量显著增加，且 H₂S 的逸出量远高于硫化物在液相中浓度的增加量。35℃ 时产甲烷活性均高于其它温度，温度升高对 H₂S 逸出的促进作用远高于甲烷的气提作用。

表 1 温度对可溶性硫化物和 H₂S 逸出的影响

Table 1 Effect of temperature on released H₂S and soluble sulfide

Na ₂ S 浓度 (mgS·L ⁻¹)	25℃			35℃			45℃		
	液相硫化物 (mgS·L ⁻¹)	逸出 H ₂ S (mgS·L ⁻¹)	产甲烷速率 (mL·h ⁻¹)	液相硫化物 (mgS·L ⁻¹)	逸出 H ₂ S (mgS·L ⁻¹)	产甲烷速率 (mL·h ⁻¹)	液相硫化物 (mgS·L ⁻¹)	逸出 H ₂ S (mgS·L ⁻¹)	产甲烷速率 (mL·h ⁻¹)
0	0	0	2.01	0	0	7.16	0	0	5.6
120	77.2	5.10	1.73	57.6	40.7	4.92	31.6	79.3	4.48
240	132.0	21.3	1.05	97.6	69.0	4.38	86.0	110.5	4.30

3 结论

(1) 硫化钠对污泥产甲烷活性的抑制主要有两个原因，硫化钠浓度低于 120mgS·L⁻¹ 时，产甲

烷活性的抑制主要由 pH 值增大引起, 超过 120mgS· l⁻¹后, 抑制作用由液相中高浓度的硫化物引起。

(2) 随着硫化物加入量的增加, 液相硫化物浓度、污泥吸附量及 H₂S 逸出量均显著增加, 而 H₂S 逸出量在 160mgS· l⁻¹时达到最大, 污泥吸附趋于饱和, H₂S 逸出量与液相中硫化物浓度没有严格对应关系。

(3) pH 值是酸性时, 污泥活性严重受抑制而使 H₂S 逸出量受限, pH 值增大, 污泥活性增加并与 H₂S 释放量有明显对应趋势, pH > 8 液相中游离的 H₂S 逐渐减少, H₂S 逸出受到抑制, 大量的硫化物集存于液相中, 污泥对硫化物的吸附趋于饱和状态。

(4) 温度升高, 有利于污泥吸附的硫化物向液相中转移, 而且 H₂S 逸出量迅速增大, 35℃ 后, 硫化物对产甲烷活性抑制变化不大。

参 考 文 献

[1] Wiegant W E, Kalker T J J, Sontakke V N. Full Scale Experience with Tannery Water Management: An Integrated Approach. *Wat Sci Tech.*, 1999, **39** (1): 169—176

[2] Sloop M L M. Water Management of Production Systems Optimized by Environmentally Oriented Integral Chain Management: Case Study of Leather Manufacturing in Developing Countries. *Technovation*, 2003, **23**: 265—278

[3] 江腊海, 叶宏, 谭孔庚等. 制革工业废水处理技术之硫化物生物毒性研究及工程实践, *四川环境*, 2001, **20** (1): 21—23

[4] Groenestijn J, Letitre P, Gao Z. Reduction of Emissions from Chinese Tanneries. *Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Concerns*. Xiamen, China, 12th Oct. pp949—952

[5] Wiemann M, Schenk H, Hegemann W. Anaerobic Treatment of Tannery Wastewater with Simultaneous Sulphide Elimination. *Wat Res.*, 1998, **32** (3): 774—780

[6] Schenk H, Wiemann M, Hegemann W. Improvement of Anaerobic Treatment of Tannery Beamhouse Wastewater by An Integrated Sulphide Elimination Process. *Wat Sci Tech.*, 1999, **40** (1): 245—252

[7] Shin H S, Ho S E, Lee C Y. Influence of Sulfur Compounds and Heavy Metals on The Methanization of Tannery Wastewater. *Wat Sci Tech.*, 1997, **35** (8): 239—245

[8] Genschow E, Hegemann W, Maschke C. Biological Sulfate Removal from Tannery Wastewater in A Two-Stage Anaerobic Treatment. *Wat Res.*, 1996, **30** (9): 2072—2078

[9] 国家环保总局水和废水监测分析方法委员会. 水和废水监测分析方法 [M], 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 132—133

[10] 王凯军. UASB 工艺的理论工程实践 [M], 北京: 中国环境科学出版社. 2002, 185—193

SULFIDE DISTRIBUTION AND TOXICITY ON ANAEROBIC TREATMENT OF TANNERY WASTEWATER

MA Tuo MA Hong-ni DU Zhan-peng JIA Wei

(College of The Chemical Engineering, Shanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081)

ABSTRACT

The sulfide restraint on methanogenic activities in anaerobic sludge and its distribution were researched at different pH and temperature. The results indicated that sulfide concentration had higher restraint effect than pH on methanogenic activities. Added sulfide concentration to 160mgS· l⁻¹, the amount of released H₂S from the sludge and absorbed sulfide on sludge reached to the maximum. The absorption of sulfide on anaerobic sludge also increased with increasing pH. However, the absorption was decreased with increasing temperature and H₂S releasing also increased. The restraint effect of soluble sulfide on methanogenic activity could be neglected when temperature increased to above 35℃.

Keywords anaerobic sludge, sulfide, methanogenic activities, tannery wastewater