

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0059

王学华,刘峰,赵军,等.2016.UASB 反应器对印染废水中碳、氮、硫的协同去除研究[J].环境科学学报,36(10):3736-3744

Wang X H, Liu F, Zhao J, et al. 2016. Study on the synergistic removal of carbon, nitrogen and sulfur in dyeing wastewater by UASB reactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(10): 3736-3744

UASB 反应器对印染废水中碳、氮、硫的协同去除研究

王学华^{1,*}, 刘峰¹, 赵军¹, 李蕾², 王浩²

1. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215009

2. 苏州科大环保工程有限公司, 苏州 215011

收稿日期: 2015-12-08

修回日期: 2016-02-09

录用日期: 2016-02-09

摘要:采用“UASB-缺氧好氧-混凝沉淀”组合工艺对印染废水进行中试处理研究.结果发现,UASB 反应器不仅可以解决印染废水可生化性低、色度高的问题,还对废水中的碳、氮、硫具有协同去除作用,优化条件下 UASB 可将废水 B/C 从 0.18~0.26 提高至 0.4 以上,对色度、COD、TN、SO₄²⁻、S²⁻ 平均去除率分别为 77.0%、36.4%、38.5%、77.5%、60.1%.同时,为了探究碳、氮、硫协同去除机理,对优化条件下的运行数据进行了分析并采用 454 高通量测序技术进行菌种鉴定.结果表明,UASB 反应器内存在硫酸盐还原、厌氧氨化、同步脱硫反硝化和硝化反硝化 4 种作用,从而造成了碳、氮、硫的同步去除.菌种鉴定未发现产甲烷菌,说明产甲烷菌受到了抑制,UASB 反应器很好地停留在了水解酸化阶段.进一步结合小试研究得出,硫酸盐还原是促使硝化反硝化、脱硫反硝化产生的原因,同时也促进了有机物去除.总体而言,硫酸盐还原促进了碳、氮、硫的协同去除.

关键词: UASB 反应器;碳、氮、硫协同去除;454 高通量测序;硫酸盐还原

文章编号: 0253-2468(2016)10-3736-09

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Study on the synergistic removal of carbon, nitrogen and sulfur in dyeing wastewater by UASB reactor

WANG Xuehua^{1,*}, LIU Feng¹, ZHAO Jun¹, LI Lei², WANG Hao²

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009

2. Suzhou KeDa Environmental Engineering Co. Ltd., Suzhou 215011

Received 8 December 2015;

received in revised form 9 February 2016;

accepted 9 February 2016

Abstract: It has been observed that UASB reactor not only could improve biodegradability and remove color effectively, but also had a synergistic removal of carbon, nitrogen and sulfur when a pilot process combining UASB, anoxic-aerobic and coagulation-sedimentation to treat dyeing wastewater. The indice of B/C in wastewater could be increased from 0.18~0.26 to above 0.4 and average removal rates of color, COD, TN, SO₄²⁻ and S²⁻ could reach to 77.0%, 36.4%, 38.5%, 77.5% and 60.1% respectively, by UASB reactor under optimal conditions. In order to explore the mechanism of synergistic removal of carbon, nitrogen and sulfur in the reactor, the performance were analyzed under the optimized conditions and bacteria were identified by using 454 high-throughput sequencing technology. The results show that there were four reactions in UASB, including sulfate reduction, anaerobic ammoniation, simultaneous desulfurization & denitrification and traditional nitrification & denitrification, which led to the simultaneous removal of carbon, nitrogen and sulfur. Methanogens were not found by species identification, which meant that methanogens was inhibited and UASB reactor stayed in the hydrolysis acidification stage. Results also show that the nitrification & denitrification and simultaneous desulfurization & denitrification was due to sulfate reduction, which also accelerated the removal of organic compounds. Briefly, sulfate reduction stimulated the synergic removal of carbon, nitrogen and sulfur.

Keywords: UASB reactor; synergistic removal of carbon, nitrogen and sulfur; 454 high-throughput sequencing; sulfate reduction

1 引言 (Introduction)

印染废水的主要污染特征为可生化性差、有机

物含量高、色度深,是工业废水处理研究中被关注的重点(王振东等,2001;吴海锁等,2010).随着含氮含硫染料和化学助剂的使用,印染废水也伴随着

基金项目: 江苏省环保科研课题项目 (No.2013016)

Supported by the Jiangsu Provincial Environmental Protection Scientific Research Projects (No.2013016)

作者简介: 王学华 (1963—),男,副教授,E-mail: wxhketei@126.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: WANG Xuehua (1963—), male, associate professor, E-mail: wxhketei@126.com; * Corresponding author

氮、硫的污染,已有学者开始重视氮的去除研究(李永霞,2011;李超等,2014),而硫的去除常被忽视.印染废水中的硫主要以硫酸盐和硫化物两种形态存在,《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)对硫化物的排放提出了要求,硫酸盐本身对环境没有危害,但其在一定条件下能够转化为硫化物,进而危害环境(匡欣等,1993;任南琪等,2003;李丛丛,2014).针对印染废水特点及其治理研究的现状,本课题前期采用了“UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)-缺氧好氧-混凝沉淀”组合工艺,以苏州一家印染企业排放的综合性印染废水为处理对象进行中试研究,最终实现了有机物、色度、氮、硫的同步去除,并且在调试成功的数据分析的基础上初步研究了各个反应器内的氮、硫转化去除机理.UASB作为该组合工艺中的核心反应器,对实现同步去除COD、脱氮、除硫起到了关键作用.因此,本文在前期研究基础上,从对最佳工况条件下运行数据分析、微生物学菌种鉴定和小试3个方面,重点对UASB反应器内碳、氮、硫的协同去除机理进行研究,以期后续研究提供理论参考.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 中试概况

中试在苏州某印染厂进行,该厂以印染纯棉纤维、涤纶、腈纶和棉混纺织物为主,排放的是综合性印染废水.废水pH为7.0~10.0,水温为30~40℃,其它主要指标为COD_{Cr} 452~775 mg·L⁻¹、BOD₅ 98~185 mg·L⁻¹、色度 400~600倍、NH₄⁺-N 22.5~40.6 mg·L⁻¹、TN 70.3~102.3 mg·L⁻¹、NO₃⁻-N 1.2~1.8 mg·L⁻¹、TP 0.3~0.5 mg·L⁻¹、SO₄²⁻ 44.7~80.3 mg·L⁻¹、S²⁻ 32.5~41.8 mg·L⁻¹、SS 225~400 mg·L⁻¹,未检测出NO₂⁻-N和单质硫(S⁰).

中试装置于2014年3月启动成功,然后进行参数优化得出:控制UASB水力负荷0.4 m³·m⁻²·h⁻¹(冬季反应器温度低于15℃时降至0.3 m³·m⁻²·h⁻¹),活性污泥A反应器DO=0.5~0.8 mg·L⁻¹,B反应器DO=0.2 mg·L⁻¹,接触氧化反应器采用渐减曝气且气水比为12:1,混凝剂PAC(10%)和PAM(0.1%)投加量分别为1.2 mL·L⁻¹和0.9 mL·L⁻¹,絮凝30 min,实现了C、N、S的同步去除,出水指标达到并优于《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287—2012)的直接排放标准,且连续半年运行表明,工艺稳定.具体工艺流程如图1所示.

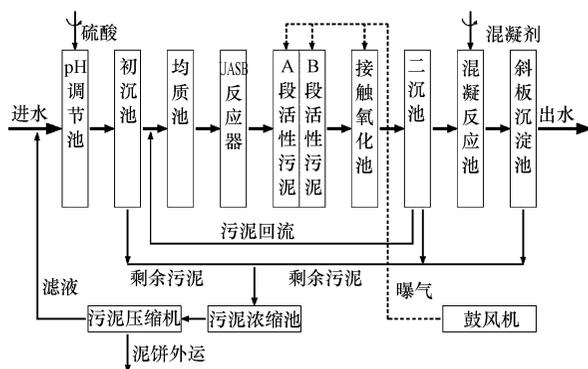


图1 中试系统工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of pilot-test system

2.2 UASB反应器

2.2.1 中试装置 UASB为目前应用广泛的高效厌氧反应器之一,优于普通水解酸化池(王学华等,2014).反应器由污泥反应区、气液固三相分离器、沉淀区和气室组成,具体如图2所示.反应器规格为2 m×2 m×5 m(长×宽×高),均分为4个单元,有效容积18 m³,三相分离器(共4个)高0.8 m,集气罩斜面坡度60°,沉淀区斜面高度0.4 m、坡度55°,布水区高0.8 m,超高0.4 m,设计进水流量1 m³,即水力负荷0.25 m³·m⁻²·h⁻¹.由提升泵抽取,从底部分两道进水,并采用环形均匀布水方式,具体如图2中底视图所示.接种污泥取自苏州某污水厂二沉池含水率82%的剩余污泥,接种量15 g·L⁻¹.反应器先采用

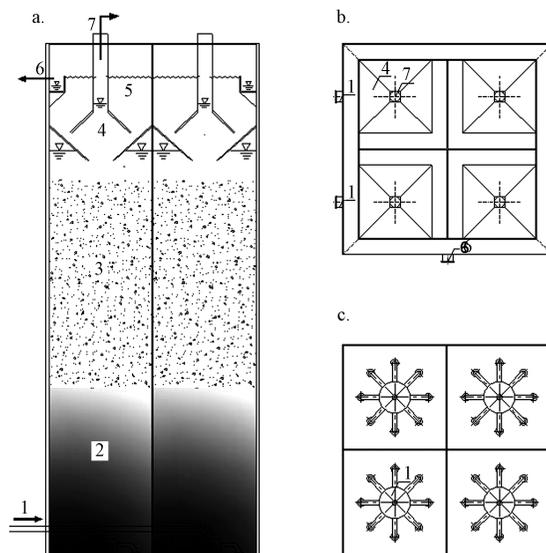


图2 UASB反应器示意图(a.剖视图,b.顶视图,c.底视图;1.进水,2.污泥层,3.悬浮层,4.三相分离器,5.沉淀区,6.出水,7.气体)

Fig.2 The diagram of UASB reactor

低负荷启动,原水经自来水稀释至 COD_{Cr} 为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用硫酸调节 pH 为 7.0~8.0,以 $0.6 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 连续进水,5 d 后逐步减少自来水用量,提高进水 COD,经过 15 d 驯化,松散污泥转变为絮状污泥.再以原水作为进水,以正常负荷启动,并逐步提高水力负荷至设计值 $0.25 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,经过 40 d 培养,形成了颗粒污泥,粒径为 0.9~3.5 mm,沉降性良好,MLVSS 约 $48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,VSS/SS 为 0.51, COD_{Cr} 去除率为 35%~41%,即反应器启动成功.由于进水水温为 30~40 °C,反应器内能够达到中温消化所需的温度.

2.2.2 小试装置 小试反应器采用有机玻璃自制,尺寸为 15 cm×100 cm(直径×高度),外置加热棒于水中进行水浴加热,控制为中温消化,接种污泥取自中试 UASB 反应器内已培养好的颗粒污泥,温度控制与污泥浓度同中试 UASB 反应器.由于小试反应器接种污泥取自已培养好的颗粒污泥,因此,无需长时间菌种培养.进水取自中试系统进水,调节 pH 为 7.0~8.0,连续运行 5 d,出水即达到了中试 UASB 反应器的出水标准,启动成功.

2.3 检测方法

2.3.1 常规指标检测 COD 、色度、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、TKN、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、SS、TP 测定按国家环保总局发布的《水和废水监测分析方法》(第 4 版)进行;温度、pH 采用便携式测定仪(HACH, America, SensION1)测定; BOD_5 测定采用 BOD 快速测定仪(HACH, America, Trak™ II);对于 S^0 的测定,有研究得出可以采用液相色谱法(Hurse *et al.*, 2002)和分光光度法(李军幸等,2006),本文采用分光光度法.

2.3.2 微生物检测 污泥样品取自中试 UASB 反应器污泥层,取样后装入无菌袋密封,利用实时荧光定量 PCR,并委托上海欧易公司采用 454 高通量测序技术进行微生物菌群鉴定,实验流程为:①DNA 提取:使用 E. Z. N. A Soil DNA 试剂盒(OMEGA 公司)抽提基因组 DNA,并用 1%琼脂糖凝胶电泳检测抽提 DNA 完整性;②PCR 扩增:按指定测序区域合成带有 5'454 A、B 接头-特异引物 3'的融合引物,PCR 仪为 ABI GeneAmp9700 型,采用 TransGen TransStart Fastpfu DNA Polymerase AP221-02 型聚合酶,每个样品 3 个重复,将同一样品 PCR 产物混合后用 2%琼脂糖凝胶电泳检测,并用 AXYGEN 公司的 AxyPrepDNA 凝胶回收试剂盒切胶回收,Tris-HCl 洗脱;③荧光定量:参照电泳检测结果,将 PCR 产物

用 QuantiFluor™-ST 荧光定量系统(Promega 公司)进行检测定量,之后按照每个样品测序量进行相应比例混合;EmPCR 和 Roche GS FLX+测序所用试剂分别为 Roche GS FLX Titanium EmPCR Kits(Lib-L)和 Roche GS FLX + Sequencing Method Manual _XLR70 kit;④生物信息学分析:去除序列末端后引物和接头序列、低质量碱基、barcode 标签序列、前引物序列,丢弃长度短于 200 bp、模糊碱基数>0、序列平均质量低于 25 的序列,提取非重复序列,与 Silva 数据库(<http://www.arb-silva.de/>)中已比对的核糖体序列数据库(16S/18S, SSU)进行比对,并采用 Mothur 软件将 OTU 中序列与 Silva 数据库比对,找出最相近且可信度达 80%以上的种属信息.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 数据分析

选取优化条件下的运行数据,分析 UASB 反应器内 C、N、S 转化去除机理.印染废水中的氮多以偶氮染料和尿素助剂等有机氮(Org-N)和氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)形式存在,其中,Org-N 占大部分(李永霞,2011).分析表 1 进水数据得出,Org-N 在 TN 中平均占 60%以上, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 占到 33%左右.出水数据显示, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度从 $28.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到了 $34.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表现产率在 23.3%左右. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增加说明反应器内存在厌氧氨化反应,使 Org-N 分解产生 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (孙锦宜,2003).凯氏氮(TKN)包括 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Org-N,结合 TKN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进出水数据分析可知,80%左右的 Org-N 得到了去除,其中大部分是参与了氨化反应,因为同化作用对 Org-N 的减少贡献较少(周群英等,2000).同时,出水 TKN 相比于进水降低了 44.1%,说明部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 参与了某种反应被消耗掉,且氨化作用 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 产生量大于其参与反应消耗量,最终使出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 表现出升高的现象.TN 去除率为 38.5%,说明反应器内存在某种或某几种氮的形态转变且产生了 N_2 气体逸出,致使 TN 损失.出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 升高约 $1.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,也检测到了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$,在 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,很明显,UASB 反应器内发生了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 形态转变.选取参数优化试验中 HRT 对 UASB 反应器运行影响相关数据,进一步分析出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 增量(即 $\Delta[\text{NO}_2^-\text{-N}]$ 、 $\Delta[\text{NO}_3^-\text{-N}]$)随 HRT 变化情况.结果发现(图 3),随 HRT 不断增大, $\Delta[\text{NO}_2^-\text{-N}]$ 、 $\Delta[\text{NO}_3^-\text{-N}]$ 先增加后下降, $\Delta[\text{NO}_2^-\text{-N}]$ 在 HRT=5 h 时达到最大,为 $15.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而后下

降至 HRT = 11 h 时的 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $\Delta[\text{NO}_3^- \text{-N}]$ 比 $\Delta[\text{NO}_2^- \text{-N}]$ 推迟 2 h 取得最大值, 为 $12.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而后下降至 HRT = 11 h 时的 $2.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. $\Delta[\text{NO}_2^- \text{-N}]$ 、 $\Delta[\text{NO}_3^- \text{-N}]$ 先增加后减少的变化情况说明 UASB 反应器内前期发生了硝化反应, 而后又可能发生反硝化作用, 造成 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 部分消耗和 TN 损失, 但也不排除存在厌氧氨氧化的可能. 厌氧条件下, 以 NO_2^- 为电子受体将 NH_4^+ 氧化成 N_2 的生物反应称为厌氧氨氧化 (Van de Graaf *et al.*, 1995; 郑平等, 2004), 反应伴随着 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的同步去除, 最终体现为 TN 的减少. 因此, 从氮形态变化角度分析, UASB 对氮去除表现为 TN 的损失, 损失原因可能是硝化反硝化和厌氧氨氧化的作用.

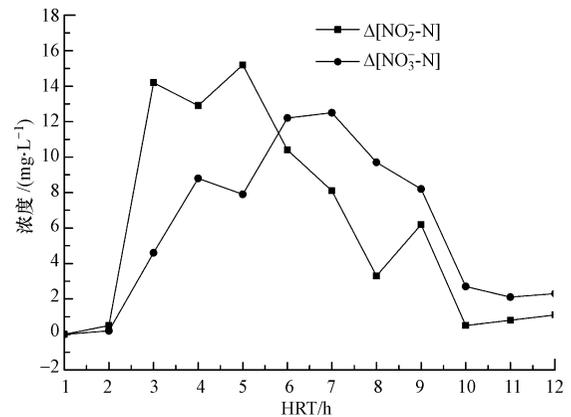


图3 UASB 反应器出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 增加随 HRT 变化情况
Fig.3 The influence of HRT on increment of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ from UASB reactor outflow

表1 最佳工况下 UASB 反应器 2015 年 5—7 月运行数据

Table1 Performance of UASB reactor from May to July in 2015 under optimal conditions

指标	单位	UASB 进水		UASB 出水		平均去除率
		范围	均值	范围	均值	
pH		7.3~8.2	7.7	7.0~8.0	7.5	—
水温	℃	26.2~34.5	30.4	22.1~29.4	26.3	—
色度	倍	400~600	500	80~150	115	77.0%
COD _{Cr}	mg·L ⁻¹	440.4~720.2	580.3	286.8~451.3	369.1	36.4%
B/C		0.18~0.26	0.22	0.40~0.43	0.42	—
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	mg·L ⁻¹	24.2~32.4	28.3	29.6~40.2	34.9	~23.3%
TKN	mg·L ⁻¹	70.8~92.5	81.7	38.6~52.8	45.7	44.1%
TN	mg·L ⁻¹	72.5~95.3	83.9	46.8~56.4	51.6	38.5%
$\text{NO}_3^- \text{-N}$	mg·L ⁻¹	1.0~1.8	1.4	2.2~3.2	2.7	—
$\text{NO}_2^- \text{-N}$	mg·L ⁻¹	—	—	0.3~0.9	0.6	—
SO_4^{2-}	mg·L ⁻¹	45.2~74.8	60.0	11.2~15.8	13.5	77.5%
S^{2-}	mg·L ⁻¹	28.5~40.1	34.3	9.2~17.8	13.5	60.1%
S^0	mg·L ⁻¹	—	—	0.5~0.9	0.7	—

注:“—”表示未检出或无需说明.

从硫元素数据变化看, 出水 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 均出现下降, 去除率分别为 77.5%、60.1% 左右, 出水也检测到了少量的 S^0 , 浓度在 $0.5 \sim 0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 生物反应器中, SO_4^{2-} 下降说明可能存在硫酸盐还原菌的还原作用, 硫酸盐还原菌 (Sulfate-Reducing Bacteria, SRB) 是一类化能异养型厌氧菌, 能够利用废水中有机物作为电子供体, 将硫酸盐 (SO_4^{2-}) 还原成硫化物 (S^{2-}) (李圭白等, 2013). 根据化学反应元素守恒定律, SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-} 的同时会脱出氧 (O), 而脱出的 O 应该是参与了硝化反应和有机物的氧化降解, 从而使反应器前期出现 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 增加的现象, 同时促进 COD 去除. 但如果单单按照硫酸盐还原作用来解释, 出水 S^{2-} 含量应该是增多, 这与实际出水 S^{2-} 下降的现象相矛盾. 进一步分析 S^{2-} 随 HRT

变化情况发现 (图 4), 出水 S^{2-} 增量 (即 $\Delta[\text{S}^{2-}]$) 随 HRT 增大先是逐渐增加, HRT = 5 h 时增量最大, 为 $15.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而后增量开始减少, 约 6.5 h 时为 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时进出水 S^{2-} 浓度相等, 当 HRT = 11 h 时, $\Delta[\text{S}^{2-}]$ 为 $-18.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 S^{2-} 下降到了进水值的 40% 左右. 因此, 综合 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 的变化情况, 猜想反应器内前期发生了硫酸盐还原反应, 导致 SO_4^{2-} 减少、 S^{2-} 增加, 而在后期又发生了同步脱硫反硝化, 可能存在无色硫细菌, 以 S^{2-} 为电子供体, 将 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原成 N_2 , 同时 S^{2-} 被氧化成 S^0 , 导致 S^{2-} 减少 (蔡靖, 2010), 这也与出水检测出 S^0 及反应器中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的变化情况正好符合. 出水检测出 S^0 的量较少, 原因为: 含硫化物废水生物处理出水中

的单质硫是由微生物体内排出的微小颗粒(李军幸等,2006),部分被污泥截留,而另一部分以悬浮状态存在于水中被测出;部分 S^{2-} 与重金属离子结合形成硫化物沉淀去除,使参与同步脱硫反硝化 S^{2-} 的量少。

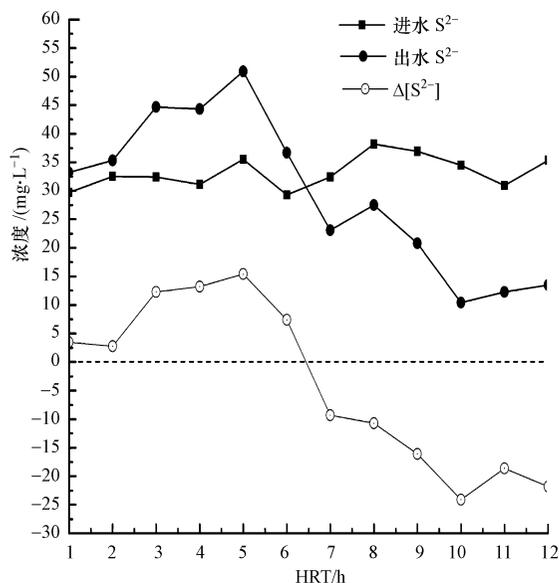


图4 UASB反应器内 S^{2-} 浓度随HRT变化情况

Fig.4 The influence of HRT S^{2-} in UASB reactor

3.2 污泥微生物菌群鉴定分析

通过数据分析,认为UASB反应器内存在厌氧氨化、硝化反硝化、硫酸盐还原、脱硫反硝化,可能还有厌氧氨氧化。为了验证上述猜测,进行微生物菌群鉴定。通过图5可以看出,在门水平上主要菌群为:变形菌门(Proteobacteria)、拟杆菌门(Bacteroidetes)、厚壁菌门(Firmicutes)、绿弯菌门

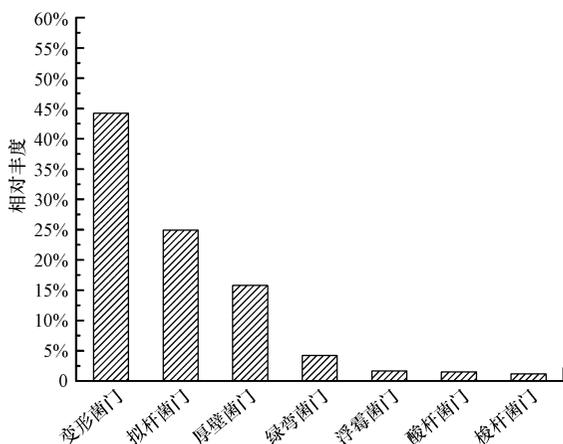


图5 UASB反应器污泥细菌在门水平上的类别

Fig.5 Bacterial species on level of phyla in UASB reactor

(Chloroflexi)、浮霉菌门(Planctomycetes)、酸杆菌门(Acidobacteria)和梭杆菌门(Fusobacteria)等,其中,Proteobacteria所占比例最大(44.2%),其次是Bacteroidetes(24.9%)和Firmicutes(15.8%)。

表2列出了在属的水平上鉴定出的优势菌属、亚硝化菌(Ammonia-Oxidizing Bacteria, AOB)和硝化菌(Nitrite-Oxidizing Bacteria, NOB)及其丰度。对其进行作用分类,第一类包括:Clostridium、Bacillus、Lactococcus、Paludibacter、Paenibacillus。其中,梭菌属(Clostridium)属于厚壁菌门下的厌氧菌,多数梭菌能将糖、蛋白质等大分子有机物降解为酸、醇、 CO_2 、 H_2 和无机物(Kobayashi et al., 2005)。也有研究发现(Bragger et al., 1997),梭菌属可以有效降解偶氮染料,使其脱色。芽孢杆菌属(Bacillus)属于厚壁菌门,多为兼性厌氧化能异养菌,具有将大分子有机物分解为低分子酸的能力。Banat等(1996)研究发现,Bacillus在厌氧条件下可以产生偶氮还原酶,对偶氮染料表现出较高的脱色性能。乳球菌属(Lactococcus)属于厚壁菌门下兼性厌氧菌,以碳水化合物为底物发酵产酸,有研究将其判定为专性水解产酸菌(左宁等,2012)。Paludibacter属于拟杆菌门,能在中温厌氧条件下降解多种单糖和二糖,产生丙酸、乙酸和少量丁酸,而厚壁菌门下的类芽孢杆菌属(Paenibacillus)也具有同样的功能(王学华等,2014)。研究显示,UASB可以将印染废水的B/C从0.2左右提高到0.4以上,同时对色度能达到77.0%的去除率,以上5种优势菌属的检出正好从微生物学角度说明了UASB水解酸化效果好、脱色好及其对COD有较高去除率(36.4%)的原因。

表2 UASB反应器优势菌属及AOB、NOB及其丰度

Table 2 The abundance of dominant bacteria, AOB and NOB on level of genus in UASB reactor

优势菌属、AOB、NOB	丰度
<i>Clostridium</i>	8.2%
<i>Desulfobulbus</i>	6.5%
<i>Paludibacter</i>	4.2%
<i>Bacillus</i>	3.1%
<i>Lactococcus</i>	3.0%
<i>Thiobacillus</i>	3.0%
<i>Desulfovibrio</i>	2.8%
<i>Arcobacter</i>	2.6%
<i>Thauera</i>	1.2%
<i>Paenibacillus</i>	1.1%
<i>Nitrosococcus</i> (AOB)	0.8%
<i>Nitrobacter</i> (NOB)	0.5%

第二类包括: *Desulfohalobus*、*Desulfovibrio*。其中, 脱硫叶菌属 (*Desulfohalobus*) 与脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*) 属于变形菌门下厌氧型的硫酸盐还原菌 (SRB), 可利用乳酸、丙酮酸、乙醇等作为碳源, 将硫酸盐还原为硫化氢 (Maier *et al.*, 2009)。这两种菌属的检出证实了反应器内存在硫酸盐还原, 与实验观察到 SO_4^{2-} 减少的现象相一致。在有较高浓度硫酸盐存在的厌氧反应体系中, 一般多存在硫酸盐还原菌 (SRB) 与产甲烷菌 (MPB) 对底物 (乙酸和 H_2) 的竞争作用, 往往由于 SRB 对 H_2 和乙酸有较高的亲和力而在竞争中取胜 (李巍, 2008), 从而对 MPB 产生初级抑制, 同时硫酸盐还原产生的 H_2S 对 MPB 又会产生次级抑制作用 (Choi *et al.*, 1991; Reis *et al.*, 1992; 蒋永荣等, 2014)。菌种鉴定未发现产甲烷菌属, 说明产甲烷菌受到了抑制, UASB 反应器很好地停留在了水解酸化阶段。

第三类包括: *Thiobacillus*、*Arcobacter*。其中, 硫杆菌属 (*Thiobacillus*) 属变形菌门下的硫氧化细菌, 可将 S^{2-} 氧化 S^0 、 SO_4^{2-} , 其在种水平上的脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*) 比较特殊, 是目前研究的热门细菌。*Thiobacillus denitrificans* 特殊之处在于好氧和厌氧条件下皆能进行硫氧化, 前者进行的是单一 S^{2-} 氧化, 以 O_2 为电子受体, 可将 S^{2-} 氧化成 S^0 、 SO_4^{2-} , 而后者以 NO_3^- -N 作为电子受体, 可将 S^{2-} 氧化成 S^0 , 同时还原 NO_3^- -N 成 N_2 , 实现的是同步脱硫反硝化 (王爱杰等, 2004)。在种的水平上检测到了 *Thiobacillus denitrificans*, 约占 *Thiobacillus* 的 82%, 说明 UASB 反应器内存在同步脱氮除硫。而属于变形菌门的弓形杆菌属 (*Arcobacter*) 也具有脱氮除硫功能 (蔡靖, 2010)。Gevertz 等 (2000) 在油田废水中分离得到一株能使 S^{2-} 氧化成 S^0 、 NO_3^- 好氧成 NO_2^- 的菌株, 经鉴定, 该菌株与 *Arcobacter* 属微生物最为接近。

第四类包括: *Nitrosococcus*、*Nitrobacter*、*Thauera*。其中, 亚硝化球菌属 (*Nitrosococcus*) 能将氨 (NH_4^+) 氧化成亚硝酸盐 (NO_2^-), 硝化杆菌属 (*Nitrobacter*) 将 NO_2^- 继续氧化成硝酸盐 (NO_3^-) (Maier *et al.*, 2009)。陶厄氏菌属 (*Thauera*) 是变形菌门下的一类革兰氏阴性细菌, 具有反硝化能力 (王学华等, 2014), 它们的检出说明存在硝化反硝化, 解释了 NO_2^- 和 NO_3^- 在反应器内的变化情况。同时, *Nitrosococcus* 和 *Nitrobacter* 皆是需氧型菌属, 其检出说明 UASB 反应器内存在有氧环境, 判断是 SO_4^{2-} 还原脱出来的 O 为

其生理活动营造了微弱的有氧环境。

在属的水平上未发现目前已知 5 种厌氧氨氧化菌属: *Brocadia*、*Kuenenia*、*Scalindua*、*Jettenia*、*Anammoxoglobus* (郑平等, 2009), 故不认为存在厌氧氨氧化作用。

通过数据分析及菌种鉴定, 确定 UASB 反应器内氮、硫去除机理为硫酸盐还原、厌氧氨化、同步脱硫反硝化、硝化反硝化, 具体可理解为: 废水中 SO_4^{2-} 进入 UASB 反应器后在厌氧状态下由硫酸盐还原菌还原成 S^{2-} , 同时脱出 O, 脱出的 O 可能被硝化菌捕捉参与硝化反应, 使 NH_4^+ -N 氧化分解, 造成反应前期 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 增加, 但由于氨化作用的存在, NH_4^+ -N 并未出现下降, 而后, 部分 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 在反硝化细菌作用下还原成 N_2 , 造成反应后期 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 下降和 TN 去除, 部分 NO_3^- -N 又与 S^{2-} 发生同步脱硫反硝化, 生成 N_2 和 S^0 , 使 TN 进一步去除及 S^{2-} 减少。同时, 反应器内存在多种具有水解酸化作用的优势菌种, 这些异养型菌对去除 COD 起到了很大作用。硫酸盐还原菌与反硝化细菌也属于异养型菌, 它们在发挥各自特有功能的同时, 对 COD 去除也做出了一定贡献, 或者说促进了 COD 的去除。

3.3 小试研究

菌种鉴定确定了 UASB 反应器内存在硫酸盐还原、脱硫反硝化和硝化反硝化, 而硫酸盐还原反应脱出的 O 可能被硝化菌及其它细菌捕捉参与硝化和有机物降解, 工艺运行中也发现, 随着进水 SO_4^{2-} 含量的波动, UASB 反应器内 COD、TN、 S^{2-} 等指标也相应存在细微的变动, 因此, 猜测硫酸盐还原作用影响着硝化反硝化、脱硫反硝化及 COD 去除。为了试着验证这一猜想, 进行了硫酸盐含量对 UASB 运行影响实验。考虑到采用中试装置研究会存在 SO_4^{2-} 含量不易精确控制、药剂投加大和研究成本高等问题, 因此, 采用小试研究。

小试研究采用单因素变量法, 采用连续流进水方式研究水力停留时间 $\text{HRT} = 11.25 \text{ h}$ 条件下 (此 HRT 由中试研究确定为中试工艺中 UASB 反应器的最佳水力停留时间) 进水 SO_4^{2-} 浓度 (即 $C(\text{SO}_4^{2-})$) 对 UASB 反应器出水指标去除率的影响, 以及采用间歇流进水方式研究进水 $C(\text{SO}_4^{2-})$ 对反应器内 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 S^{2-} 指标随反应时间变动的影 响。进水 SO_4^{2-} 浓度用硫酸钠 (Na_2SO_4) 和氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 调节, 分别控制为 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50 \sim$

150 mg·L⁻¹,再用盐酸(HCl)调节 pH=7.0~8.0,其它指标不变,其中,用 Ca(OH)₂沉淀法去除进水中 SO₄²⁻ 是作对比研究,结果见图 6、7.

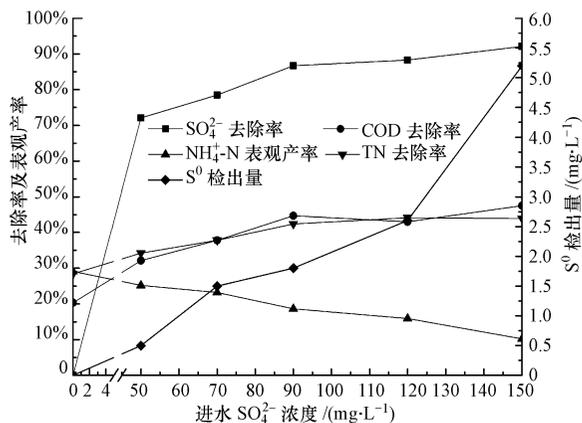


图 6 HRT=11.25 h 条件下进水 $C(\text{SO}_4^{2-})$ 对 UASB 出水指标去除率影响

Fig.6 The influence of sulfate concentration on removal efficiency of indexes in UASB reactor when HRT is 11.25 hour

图 6 结果显示,对比于 $C(\text{SO}_4^{2-})=0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的进水条件,当进水 $C(\text{SO}_4^{2-})$ 增到 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,COD、TN 去除率明显增加,增幅分别为 11.8%、5.8%,同时, SO_4^{2-} 去除率为 72.1%,出水也检测到了 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 S^0 ,说明在有硫酸盐存在的条件下,硫酸盐还原作用影响 COD 和 TN 的去除.而在 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 基础上继续增加进水 SO_4^{2-} 浓度,COD、TN 去除率也随之增大,可见硫酸盐还原对 COD、TN 去除的影响随硫酸盐浓度的增加而加强.

图 7 结果显示,当进水 $C(\text{SO}_4^{2-})=0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应器中 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 S^{2-} 指标几乎没有变化,而当有 SO_4^{2-} 存在时,随着反应时间增加, NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 S^{2-} 先增加后减少,与中试运行观测到的数据变化相一致(图 3、图 4),说明在有硫酸盐存在的条件下,其还原作用也影响 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 和 S^{2-} 的变动.根据前期运行数据分析和菌种鉴定得知,反应前期 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 S^{2-} 增加是由硝化作用和硫酸盐还原导致,而后期 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 S^{2-} 又出现减少是因为

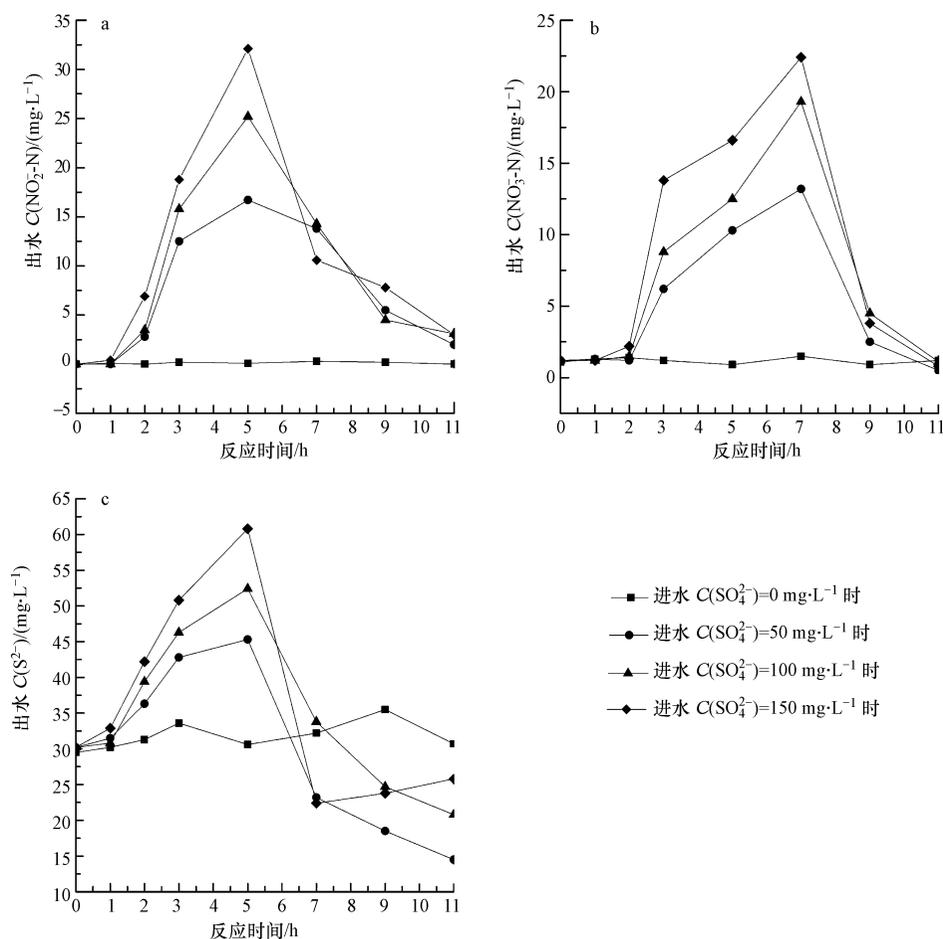


图 7 进水 $C(\text{SO}_4^{2-})$ 对 UASB 反应略全内 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 S^{2-} 指标随反应时间变动的的影响

Fig.7 The influence of sulfate concentration on changes of indexes in cluding nitrite, nitrate and sulfide with the change of reaction time in UASB reactor

反硝化和脱硫反硝化作用.仔细分析图 7 发现,当进水 $C(\text{SO}_4^{2-}) \geq 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 和 $C(\text{NO}_3^- \text{-N})$ 要比 $C(\text{S}^{2-})$ 推迟 1~2 h 出现增加,即硝化反应滞后硫酸盐还原 1~2 h 产生,而当 $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,各指标随反应时间无变化,滞后现象也不存在,说明硫酸盐还原是硝化反应产生的先前条件,也是反硝化和脱硫反硝化的前提,即硫酸盐还原促使硝化反硝化和脱硫反硝化的产生.进一步分析各图中曲线变化速率发现,增加 $C(\text{SO}_4^{2-})$, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 S^{2-} 在反应前期的增加速率与后期的减少速率也相应增加,其中,图 7c 更为明显,进水 $C(\text{SO}_4^{2-})$ 越大,反应后期 S^{2-} 浓度越低,从而说明硫酸盐还原对硝化反硝化和脱硫反硝化的影响随硫酸盐浓度的增加而加强.

综上所述,硫酸盐还原促使硝化反硝化和脱硫反硝化的产生,其影响程度随硫酸盐浓度的增加而加强,具体表现为硫酸盐还原促进 COD、TN 和 S^{2-} 的去除,与之前分析推断相吻合,猜想得以验证.

4 结论(Conclusions)

1) 采用 UASB-缺氧好氧-混凝沉淀组合工艺处理印染废水的中试研究发现,UASB 反应器不仅可以解决印染废水可生化性低、色度高的问题,还对废水中的碳、氮、硫具有协同去除作用,优化条件下 UASB 可将废水 B/C 从 0.18~0.26 提高到 0.4 以上,对色度、COD、TN、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 平均去除率分别为 77.0%、36.4%、38.5%、77.5%、60.1%.

2) 采用 454 高通量测序技术进行菌种鉴定,得知在 UASB 反应器中存在 *Desulfobulbus*、*Thiobacillus*、*Desulfovibrio*、*Arcobacter*、*Thauera* 优势微生物种属,也发现了 *Nitrosococcus* 和 *Nitrobacter* 菌属,结合运行数据分析,确定了 UASB 反应器内存在硫酸盐还原、厌氧氨化、同步脱硫反硝化、硝化反硝化 4 种作用,造成了碳、氮、硫的同步去除.同时,也鉴定出了具有水解酸化作用的 *Clostridium*、*Bacillus*、*Lactococcus*、*Paludibacter*、*Paenibacillus* 优势菌属,其中部分菌种对偶氮染料具有较好的脱色效果,正好从微生物学角度解释了 UASB 反应器对印染废水水解酸化效果好、脱色率高的原因.

3) 进一步结合小试研究得出,硫酸盐还原促使了硝化反硝化、脱硫反硝化的产生及促进有机物的去除,具体可解释为: SO_4^{2-} 进入 UASB 反应器由硫酸盐还原菌还原成 S^{2-} ,同时脱出 O,正好为一些好

氧型细菌的繁殖生长提供了微弱的有氧环境(这种有氧环境可能是局部的),如硝化细菌,部分 O 被硝化菌捕捉参与硝化反应,从而促使反硝化和脱硫反硝化的产生,部分 O 又被其它异养型细菌捕捉参与有机物的降解.简单而言,硫酸盐还原促进了 COD、TN 和 S^{2-} 的去除,即促进了碳、氮、硫的协同去除.

责任作者简介:王学华(1963—),男,副教授,从事水污染控制技术与工程及环境影响评价研究工作.E-mail:wxhketi@126.com.

参考文献(References):

- Banet I M, Nigam P, Singh D, *et al.* 1996. Microbial decolorization of textile dye containing effluent a review[J]. *Bioresour Technol*, 58: 217-227
- Bragger J L, Lloyd A W, Soozandehfar S H, *et al.* 1997. Investigations into the azo reducing activity of a common colonic microorganism[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 157(1): 61-71
- 蔡靖. 2010. 同步厌氧脱氮除硫工艺及微生物学特性的研究[D]. 杭州: 浙江大学
- Choi E, Rim J M. 1991. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment[J]. *Water Science & Technology*, 23(7): 1259-1264
- Gevertz D, Telang A J, Voordouw G, *et al.* 2000. Isolation and characterization of strains CVO and FWKOB, two novel nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria isolated from oil field brine[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(6): 2491-2501
- Hurse T J, Abeydeera W P P. 2002. Quantification of sulfur and sulfur-containing compounds in wastewaters by means of a combination of liquid chromatographic methods[J]. *Journal of Chromatography A*, 942(1): 201-210
- 蒋永荣, 刘可慧, 刘成良, 等. 2014. UASB 处理硫酸盐有机废水的启动[J]. *环境工程学报*, 8(9): 3572-3576
- Kobayashi G, Eto K, Tashiro Y, *et al.* 2005. Utilization of excess sludge by acetone - butanol - ethanol fermentation employing *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 (ATCC 13564) [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99(5): 517-519
- 匡欣, 王菊思. 1993. 硫酸盐在厌氧生物过程中的行为: I. 抑制作用及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 13(4): 405-413
- Maier R M, Pepper I L, Gerba C P. 2009. *Environmental Microbiology* (Vol.397) [M]. Academic Press
- 李超, 尹儿琴, 唐思远, 等. 2014. UASB-A/O 耦合工艺处理高含氮印染废水中试[J]. *环境科学研究*, 27(7): 733-741
- 李丛丛. 2014. 废水中硫化物的生成、硫化物对生化系统的影响及其处理技术的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学
- 李圭白, 张杰, 蒋展鹏. 2013. *水质工程学* [M]. 北京: 中国建筑工业出版社
- 李军幸, 张克强, 季民, 等. 2006. 分光光度法测定微生物处理含硫化物废水中的单质硫含量[J]. *农业环境科学学报*, 25(1): 261-265
- 李巍. 2008. 废水同步生物脱氮除硫特性与效能研究[D]. 哈尔滨: 哈

- 哈尔滨工业大学
- 李永霞.2011.印染废水处理过程中氮的形态转化及去除效果研究[D].广州:华南理工大学
- Reis M A M, Almeida J S, Lemos P C, *et al.* 1992. Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 40(5):593-600
- 任南琪,王爱杰.2003.硫化物氧化及新工艺[J].哈尔滨工业大学学报,35(3):265-268
- 孙锦宜.2003.含氮废水处理技术与应用[M].北京:化学工业出版社
- Van de Graaf A A, Mulder A, de Bruijn P, *et al.* 1995. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(4):1246-1251
- 王爱杰,杜大仲,任南琪,等.2004.脱氮硫杆菌在废水脱硫、脱氮处理工艺中的应用[J].哈尔滨工业大学学报,36(4):423-425
- 王学华,黄俊,宋吟玲,等.2014a.高效水解酸化 UASB 活性污泥的菌群结构分析[J].环境科学学报,34(11):2779-2784
- 王学华,黄勇,王浩.2014b.印染废水水解酸化处理中填料式反应器与 UASB 反应器的比较[J].环境工程学报,8(4):1521-1525
- 王振东,张志祥.2001.印染废水的污染与控制[J].环境科学与技术,(1):19-23
- 吴海锁,涂勇,许明,等.2010.UASB 厌氧反应器预处理印染废水的中试研究[J].环境科学与技术,33(2):146-149
- 郑平,徐向阳,胡宝兰.2004.新型生物脱氮理论与技术[M].北京:科学出版社
- 郑平,张蕾.2009.厌氧氨氧化菌的特性与分类[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),35(5):473-481
- 周群英,高廷耀.2000.环境工程微生物学[M].北京:高等教育出版社
- 左宁,白雪,吉芳英.2012.HA-A/A-MCO 工艺中水解酸化池的菌群结构[J].中国给水排水,28(13):112-116