

基于不同碳源的硫酸盐还原菌处理 硫酸盐酸性废水试验

狄军贞, 孙娟, 郭俊杰, 王明佳

(辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 为探究硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)在不同碳源条件下还原硫酸盐的最佳 pH 值条件及其还原动力学过程,分别以甘蔗渣和乳酸钠为碳源,负载 SRB 处理含硫酸盐酸性废水。结果表明:以甘蔗渣、乳酸钠为碳源,SRB 均在 pH 为 6 时对硫酸盐的去除效果最佳,最大去除率分别为 71.82%、85.31%,体系氧化还原电位分别为 -242、-164 mV;而在 pH 为 4 条件下,SRB 对硫酸盐的去除效果甘蔗渣优于以乳酸钠为碳源的体系,对硫酸盐最大去除率分别为 49.04%、36.24%,体系氧化还原电位分别为 -229、-57 mV;两种碳源条件下,SRB 还原 SO_4^{2-} 的过程都符合一级动力学模型,在以甘蔗渣为碳源、pH 为 6 的体系中,其最大还原速率分别为 0.20007/d、0.12688/d。

关键词: 甘蔗渣; 乳酸钠; 硫酸盐还原菌; 硫酸盐酸性废水; 缓释碳源; 废水处理

中图分类号: X751

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2019)04-0001-05

Experiment of sulfate acid wastewater treatment by sulfate reducing bacteria based on different carbon sources

DI Junzhen, SUN Juan, GUO Junjie, WANG Mingjia

(College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: To investigate the optimal pH value and reduction kinetics of sulfate reducing bacteria (SRB) under different carbon source conditions, sugarcane bagasse and sodium lactate were used as carbon sources to treat sulfate acid wastewater by SRB. The results showed that the sulfate removal rate of SRB was the best at pH 6 using sugarcane bagasse and sodium lactate as carbon sources, with a maximum removal rate of sulfate 71.82% and 85.31%, respectively and redox potential of the two systems -242 mV and -164 mV, respectively. At pH equals four, SRB with sugarcane bagasse as carbon source had better sulfate removal efficiency than that with sodium lactate, with the maximum sulfate removal rates of SRB 49.04% and 36.24%, respectively; and system REDOX potential -229 mV and -57 mV, respectively. The reduction process of sulfate radical by SRB conforms to the first-order kinetic model under both carbon sources. In the system with sugarcane bagasse as carbon source and pH equals 6, the maximum reduction rates of sulfate were 0.20007/d and 0.12688/d, respectively.

Key words: sugarcane bagasse; sodium lactate; sulfate reducing bacteria; sulfate acid wastewater; slow-release carbon source; wastewater treatment

1 研究背景

酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)是我国水污染环境中对生态破坏和环境污染最大的污染源之一。AMD 中的污染物质,对人类的健康也造成了威

胁^[1]。处理 AMD 主要是解决酸污染、硫酸盐污染、重金属污染的问题^[2]。目前,AMD 的处理方法主要有化学法、物理化学法、微生物法和湿地法^[3]。微生物法是目前处理含 AMD 最有潜力的一种方法,具有处理费用低、无二次污染、提高 pH、回收单质硫的优点^[4-5]。微

收稿日期:2018-12-05; 修回日期:2019-02-23

基金项目:国家自然科学基金项目(41672247、41102157);辽宁省自然科学基金项目(2015020619);辽宁省教育厅一般资助项目(LJYL031)

作者简介:狄军贞(1979-),男,辽宁阜新人,博士后,教授,博士生导师,研究方向为水污染控制理论与技术。

生物法处理 AMD 是在厌氧条件下,通过硫酸盐还原菌(SRB)利用有机营养物质将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ,提高溶液碱度,同时生成的 H_2S 与废水中溶解的重金属离子反应生成不可溶金属硫化物沉淀,最终达到除硫、净化、回收重金属的目的^[6]。

碳源为 SRB 生长过程提供能源和电子,是影响 SRB 处理 AMD 的重要经济因素。乳酸钠是目前 SRB 利用效果最好的一种碳源,但是作为一种速效碳源,需要不断补充,处理成本较高^[7]。制糖工业废弃物甘蔗渣,资源丰富,价格低廉。在厌氧发酵的微生物作用下,能够将甘蔗渣中的纤维素、半纤维素、木质素分解成容易水解的低聚糖和单糖混合物,可以作为 SRB 的载体和缓释碳源^[8-11]。本实验以甘蔗渣和乳酸钠作为的碳源,对比分析了 SRB 在不同 pH 条件下对 SO_4^{2-} 的去除效果及其体系中氧化还原电位(ORP)变化规律,研究不同碳源条件下 SRB 最佳生长活性的 pH 范围,并以 SO_4^{2-} 为底物拟合了 SRB 处理含硫酸盐酸性废水的动力学方程,以期 SRB 利用甘蔗渣处理 AMD 提供一定的理论基础。

2 材料与方法

2.1 实验材料

菌种:由实验室筛选得到以 SRB 为主的优势菌种。

甘蔗渣预处理:甘蔗渣采自广东湛江。甘蔗渣水洗烘干后,经粉碎机研磨细化,筛网筛选后,选取 100~200 目备用。

2.2 实验方法

取 500 mL、 SO_4^{2-} 浓度为 1000 mg/L 废水于 4 个 500 mL 锥形瓶,分别加甘蔗渣 22.5 g,调节 pH 分别为 4、5、6 和 7,分别以 G4、G5、G6 和 G7 标记。取 500 mL、 SO_4^{2-} 浓度为 1000 mg/L 废水于 4 个 500 mL 锥形瓶,分别加乳酸钠 1.75 g,调节 pH 分别 4、5、6、7,分别以 R4、R5、R6 和 R7 标记。以 10% 的接种比例加入 SRB 菌液,用 N_2 排氧 15 min 后密封。将试样全部置于 35 °C、转速为 120 r/min 的摇床中。取样方法采用注射器定期抽取。

2.3 分析项目

实验中 pH 采用 PHS-3C 型酸度计测定;氧化还原电位(ORP)采用 CT8022 笔式 ORP 计测定; SO_4^{2-} 浓度采用铬酸钡分光光度法测定。

3 结果分析与讨论

3.1 SO_4^{2-} 的去除效果分析

不同起始 pH 条件下 SO_4^{2-} 浓度随时间变化及去

除率如图 1 所示。由图 1 可看出,随着反应的进行,G7、G6、G5、G4、R7、R6、R5、R4 的 SO_4^{2-} 浓度显著下降,去除效果明显。8 种溶液 SO_4^{2-} 平均去除率分别为 68.13%、71.82%、51.67%、49.04%、80.75%、85.31%、54.13%、36.24%。去除率大小顺序为 $\text{R6} > \text{R7} > \text{G6} > \text{G7} > \text{R5} > \text{G5} > \text{G4} > \text{R4}$ 。可见,在 $\text{pH} = 5 \sim 7$,以乳酸钠为碳源的 SRB 去除 SO_4^{2-} 效果优于以甘蔗渣为碳源的去除效果,且 R6 的去除率最高,为 85.31%。这是因为乳酸是最适合 SRB 去除硫酸盐的底物^[12]。而甘蔗渣碳源需要被水解为小分子有机物后才能被 SRB 所利用。本实验中 COD 和 SO_4^{2-} 的比值大于 2,大于 SRB 去除 SO_4^{2-} 所需要的 COD 和 SO_4^{2-} 的理论比值 0.67,硫酸盐没有完全被还原,主要原因是 SRB 还原 SO_4^{2-} 的过程是在 SRB 体内进行的,COD 和 SO_4^{2-} 须渗入 SRB 菌体内 SO_4^{2-} 才能被还原,由于 SRB 细胞膜对 COD 与 SO_4^{2-} 的选择透过性不同,因此,菌体内 COD 和 SO_4^{2-} 的比值远远小于体外^[13],从而导致本实验 SO_4^{2-} 的去除率最高达到 85.31%。在同一碳源条件下, $\text{pH} = 6$ 时,SRB 去除 SO_4^{2-} 效果最佳。说明 SRB 去除 SO_4^{2-} 最适 pH 为 6。 $\text{pH} = 4$ 时,以甘蔗渣为碳源的 SRB 去除 SO_4^{2-} 效果优于以乳酸钠为碳源的去除效果。主要原因可是酸性条件催化了甘蔗渣的水解,酸化后的甘蔗渣表面结构发生了变化,表面的微孔数量增加,比表面积增大,甘蔗渣表面的活性基团增多,使其对低 pH 环境具有很好的缓冲效果^[14],从而使 SRB 在低 pH 条件下仍具有很好的活性。

3.2 pH 和 ORP 变化规律分析

反应体系中 pH 和 ORP 随时间变化曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着反应的进行,R5、R6、R7 溶液中 pH 值呈缓慢上升趋势,R5、R6、R7 溶液的 ORP 值先下降后缓慢上升。主要原因有乳酸钠为强碱弱酸盐,对于酸性溶液具有一定的缓冲作用,能够缓解酸性条件对 SRB 生长活性的抑制作用,使得 SRB 在一定的酸性条件下仍然具有良好的生长活性;同时,在 SRB 还原硫酸盐的过程中,每还原 1 g 硫酸根生成 1.042 g 碱度^[15],使得溶液的 pH 一直呈缓慢上升状态。在 1~7 d,R5、R6、R7 溶液的 ORP 值呈下降趋势,溶液的 ORP 平均值均在 -200 mV 以下,而体系中的 SO_4^{2-} 浓度下降较快,表明体系中 SRB 活性与 ORP 值呈负相关性^[16]。第 7 d 之后,溶液的 ORP 呈缓慢上升趋势,且体系中的 SO_4^{2-} 浓度在第 7 d 之后基本保持稳定,主要原因可能是随着反应的进行,SRB 还原 SO_4^{2-} 产生的 H_2S 逐渐

增多,当溶液中的 H_2S 积累到一定程度,引起 SRB 的中毒衰亡^[17-18]。同时,体系中乳酸钠随着 SRB 的生长代谢基本消耗殆尽,SRB 的生长活性逐渐降低,SRB 还原 SO_4^{2-} 的过程逐渐减弱。

R4 溶液的 pH 值一直呈上升趋势,ORP 值逐渐

降低,第 13 d,ORP 值降为 -57 mV 。主要因为溶液的初始 pH 较低,抑制了 SRB 细胞壁上的酶活性,从而抑制了 SRB 的生长繁殖^[19]。虽然在此条件下 SRB 仍能生存,乃至繁殖,但 SRB 菌活性较差, SO_4^{2-} 去除效果较差。

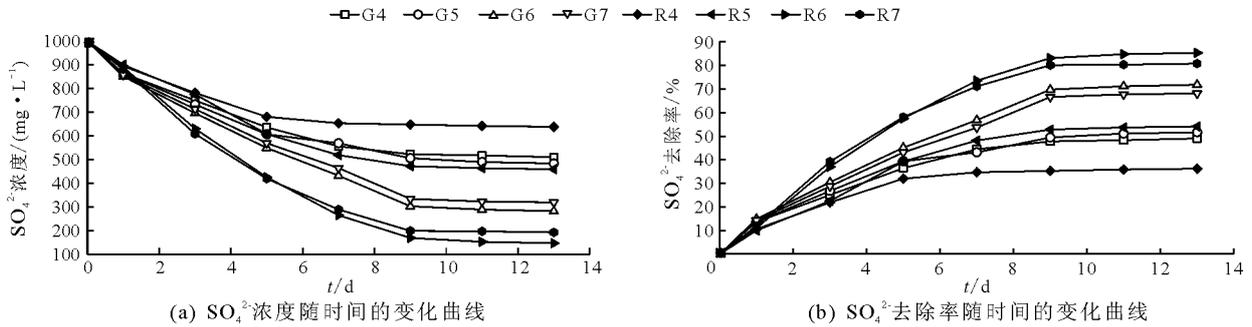


图1 不同起始 pH 条件下 SO_4^{2-} 浓度及去除率随时间的变化曲线

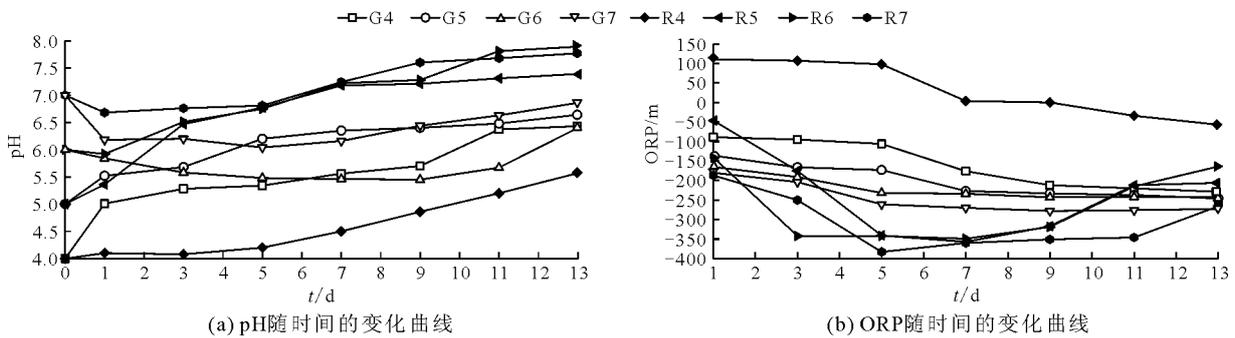


图2 反应体系中 pH 和 ORP 随时间的变化曲线

由图 2 可以看出,G6、G7 溶液的 pH 值随着反应的进行先下降后上升,ORP 值缓慢下降。主要原因是甘蔗渣水解过程产生一定的酸度^[20],使溶液的 pH 下降;在第 1 d,G6、G7 溶液的初始 ORP 均在 -100 mV 以下,SRB 生长活性较好,随着反应的进行,溶液中 SO_4^{2-} 浓度逐渐减小,反应产生的碱度导致溶液的 pH 逐渐上升^[21],随着 SO_4^{2-} 的逐渐被还原,反应产生过多的 H_2S 使得溶液的 ORP 值逐渐下降,同时对 SRB 的生长繁殖产生了抑制作用^[21],SRB 还原 SO_4^{2-} 的过程逐渐减弱,随着反应的缓慢进行,溶液中 SO_4^{2-} 的浓度降低缓慢,产生的 H_2S 逐渐减少,溶液的 pH 缓慢上升,体系中 ORP 值缓慢下降。第 13 d,溶液中 ORP 值仍在 -200 mV 以下,说明 G6、G7 溶液中 SRB 菌仍具有良好的活性。

G4、G5 溶液中 pH 值一直呈上升趋势,ORP 呈缓慢下降趋势,主要原因是在酸性条件下,甘蔗渣表面的官能团中和了溶液的一部分酸度^[22],对于酸性溶液具有一定的缓冲作用,随着反应的进行,反应产生的碱度,使 G4、G5 溶液中 pH 值一直呈缓慢上升

状态,溶液中 SO_4^{2-} 浓度逐渐减小,产生的 H_2S 逐渐增多,溶液的 ORP 值逐渐下降。

R5、R6、R7 溶液的 ORP 值在第 7 d 开始上升,随着溶液中乳酸钠的不断消耗,SRB 活性逐渐降低,第 13 d,G7、G6、G5、G4 溶液的 ORP 值仍较稳定,均在 -200 mV 以下,SRB 具有良好的活性,主要因为甘蔗渣作为缓释碳源释放稳定,COD 可稳定保持 $200\sim 300\text{ mg/L}$ 之间^[14]。R4 溶液第 13 d 的 ORP 值才降至 -57 mV ,硫酸根去除率仅为 36.24% ,G4 溶液第 13 d 的 ORP 值为 -229 mV ,硫酸根去除率为 49.04% 。说明甘蔗渣作为 SRB 缓释碳源处理硫酸盐酸性废水的可利用性。

3.3 SO_4^{2-} 动力学模型拟合

为了进一步探讨不同碳源条件下 SRB 还原 SO_4^{2-} 的过程,对 SO_4^{2-} 的还原过程进行动力学分析。通过曲线拟合法确定 SRB 还原 SO_4^{2-} 的反应级数。假设硫酸盐降解速度模型符合指数速度模型,指数速度模型为:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kC^n \quad (1)$$

式中: v 为反应速度, $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$; k 为反应速率常数; C 为 SO_4^{2-} 的质量浓度, mg/L ; n 为反应级数; t 为反应时间, d 。

当 $n = 0$ 时, SO_4^{2-} 还原过程为零级反应,动力学模型为:

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad (2)$$

当 $n = 1$ 时, SO_4^{2-} 还原过程为一级反应,动力

学模型为:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (3)$$

式中: C_t 为某时刻 SO_4^{2-} 的质量浓度, mg/L ; C_0 为初始 SO_4^{2-} 的质量浓度, mg/L ; k_0 为零级反应速率常数, $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$; k_1 为一级反应速率常数, d^{-1} 。

对 SO_4^{2-} 还原过程分别采用零级和一级反应动力学模型进行拟合,拟合曲线如图3和4所示。

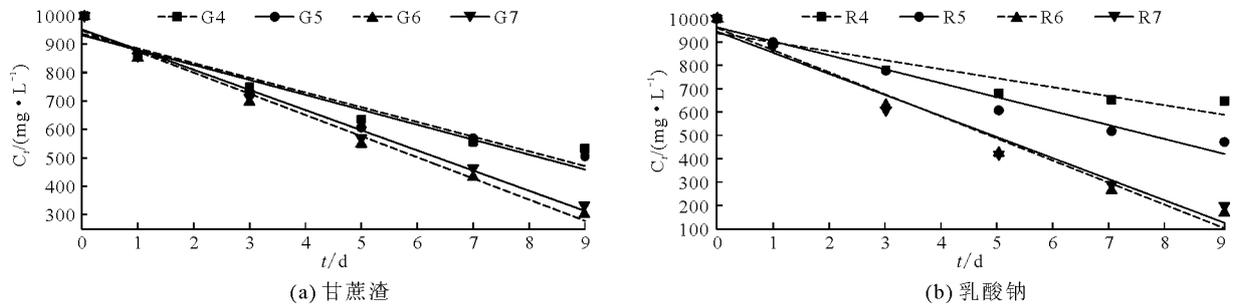


图3 不同起始 pH 条件下 SO_4^{2-} 还原零级反应动力学模型拟合

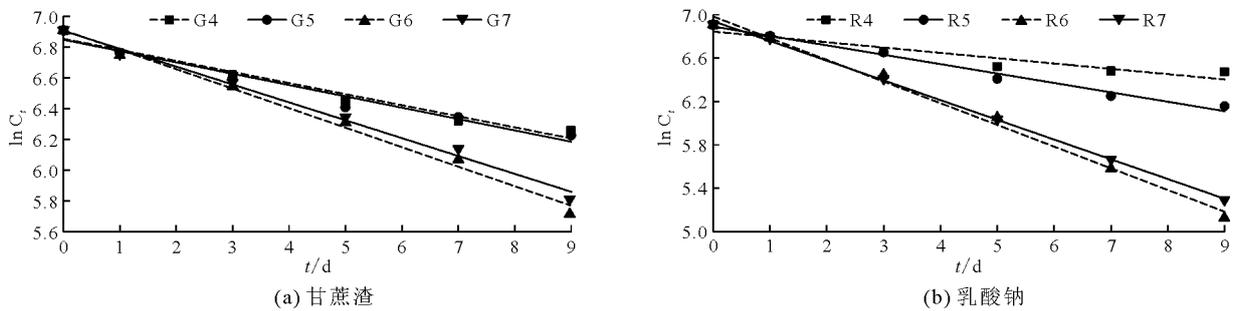


图4 不同起始 pH 条件下 SO_4^{2-} 还原一级反应动力学模型拟合

由图3和4得出,两种碳源、不同 pH 条件下 SO_4^{2-} 还原动力学拟合参数如表1所示。

表1 SO_4^{2-} 还原动力学拟合参数

对象	$k_0 /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	R_0^2	k_1 / d^{-1}	R_1^2
G7	70.91863	0.98450	0.11627	0.99625
G6	74.43178	0.98414	0.12688	0.99201
G5	52.52438	0.92948	0.07372	0.96608
G4	51.72795	0.94048	0.07200	0.97252
R7	90.99808	0.96450	0.18196	0.99903
R6	95.32466	0.97743	0.20007	0.99286
R5	60.26192	0.96713	0.08675	0.98638
R4	38.84055	0.87383	0.04909	0.89814

由表1可知,一级反应动力学模型相比于零级反应动力学模型可更好地描述SRB对 SO_4^{2-} 的还原过程。 SO_4^{2-} 的还原过程与其浓度的一次方成正比

关系,说明SRB对 SO_4^{2-} 的还原过程主要以电子受体控制为主,SRB对 SO_4^{2-} 的还原活性主要受氧化还原电位的影响^[23]。在同一碳源条件下,溶液起始pH越低,反应速率常数 k_1 越小,表示降解速度越慢。因为溶液中的 H^+ 对SRB细胞壁上的酶活性有一定的影响^[24],适宜的pH对SRB的生长代谢至关重要。在反应初期,SRB的生长代谢受pH影响,pH越低, SO_4^{2-} 的降解速率越慢;随着 SO_4^{2-} 的逐渐降解,溶液的pH逐渐升高,溶液产生的 H_2S 越来越多,ORP值逐渐降低,SRB的生长活性逐渐升高, SO_4^{2-} 的降解速率越来越快。在不同碳源条件下,R7、R6、R5的降解速率分别高于G7、G6、G5的降解速率,因为甘蔗渣需要不断水解为SRB提供碳源,使甘蔗渣溶液的 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值较乳酸钠溶液小,从而导致SRB体内 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值较低,SRB对 SO_4^{2-} 的还原是在体内进行,COD与 SO_4^{2-} 需要渗入SRB体内, SO_4^{2-} 才能被还原,SRB体内 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值越大,硫酸盐的降解速率越

快^[13],因此 R7、R6、R5 的降解速率分别高于 G7、G6、G5 的降解速率。造成 R4 的降解速率低于 G4 的降解速率的主要原因在于甘蔗渣表面的官能团(如羟基等)能中和一定的酸度,使得溶液对于低 pH 有一定的缓冲作用,解除了溶液中的 H⁺ 对 SRB 细胞壁上酶活性的影响,而 R4 溶液没有足够的碱度来缓解酸度对 SRB 的冲击,使得 R4 溶液中的 SRB 失去生理活性;低 pH 条件加快了甘蔗渣的水解,使 SRB 体内 COD/SO₄²⁻ 的比值增大,促进了 SO₄²⁻ 的还原过程,反应产生较多的 H₂S 使 G4 溶液 ORP 值逐渐降低。

4 结 论

(1) 乳酸钠碳源条件下 SRB 适宜生长活性的 pH 范围为 5~7,最佳生长活性 pH 为 6。最大 ORP 为 -164 mV,硫酸盐的最大去除率为 85.31%。

(2) 甘蔗渣碳源条件下 SRB 适宜生长活性的 pH 范围为 4~7,最佳生长活性 pH 为 6。最大 ORP 为 -242 mV,硫酸盐的最大去除率为 71.82%。

(3) 乳酸钠和甘蔗渣碳源条件下,SRB 对 SO₄²⁻ 的还原动力学均符合一级反应动力学模型,说明 SRB 对 SO₄²⁻ 的还原过程主要以电子受体控制为主,SRB 对 SO₄²⁻ 的还原活性主要受氧化还原电位的影响。两种碳源条件下,均在 pH=6 时的反应速率最大,分别为 0.20007/d、0.12688/d。

参考文献:

[1] 党志,郑刘春,卢桂宁. 矿区污染源头控制[J]. 农业环境科学学报,2015,34(9):1692.

[2] 严群,黄俊文,唐美香,等. 矿山废水的危害及治理技术研究进展[J]. 金属矿山,2010(8):183-186.

[3] 白润才,李彬,李三川,等. 矿山酸性废水处理技术现状及进展[J]. 长江科学院院报,2015,32(2):14-19.

[4] CUI Shujun, ZHANG Jianyun, GU Likun, et al. Application of microbial technology in treatment of acid mine water[J]. China Water & Wastewater, 2010,26(16):27-29.

[5] 杜平,刘书贤,谭广柱,等. SRB 法处理酸性矿山废水的实验研究[J]. 水资源与水工程学报,2012,23(3):22-24+29.

[6] 江峰,孙容容,梁振声,等. 硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水的研究进展[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2018,50(2):1-10.

[7] 张净瑞,朱葛夫,潘小芳,等. 不同碳硫比条件下底物类型对硫酸盐去除的差异性[J]. 环境工程技术学报,2015,

5(4):253-258.

[8] 邓强,张焜,蔡燕飞,等. 甘蔗渣纤维素的微生物和酶降解研究进展[J]. 化学工程与装备,2008(5):79-83.

[9] 邓强,张焜,蔡燕飞,等. 甘蔗渣纤维素的微生物和酶降解研究进展[J]. 化学工程与装备,2008(5):79-83.

[10] DENG Qiming, LI Guolei, XIA Lu. Research progress in separation and activation of bagasse cellulose[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014(5):79-83.

[11] QI Gaoxiang, LUO Mutan, HUANG Chao, et al. Comparison of bacterial cellulose production by Gluconacetobacter xylinus on bagasse acid and enzymatic hydrolysates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(28):45066.

[12] 柳凤娟,张国平,付志平,等. 不同碳源中硫酸盐还原菌生长状况及对砷、镉去除效率研究[J]. 地球与环境,2018,46(2):179-187.

[13] 孔淑琼,张宏涛. SRB 处理硫酸盐废水的静态试验研究[J]. 长江大学学报(自科版),2006,3(1):34-37+107.

[14] 张雅琳,胡学伟,夏丽娟,等. 甘蔗渣为缓释碳源负载 SRB 处理模拟矿山淋滤水[J]. 环境工程学报,2016,10(5):2355-2360.

[15] HOUTEN R T, POL L W, LETTINGA G. Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source[J]. Biotechnology & Bioengineering, 2010, 44(5):586-594.

[16] 张小里,刘海洪,陈开勋,等. 硫酸盐还原菌生长规律的研究[J]. 西北大学学报(自然科学版),1999,29(5):397-402.

[17] 陈焯. 石油集输系统中硫化氢气体生物抑制技术研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2010:3-4.

[18] 翁焕新,高彩霞,刘瓚,等. 污泥硫酸盐还原菌(SRB)与硫化氢释放[J]. 环境科学学报,2009,29(10):2094-2102.

[19] 苏冰琴,李亚新. 硫酸盐生物还原的影响因素[J]. 水处理技术,2006,32(5):5-7.

[20] 陶生涛,郑璞,肖石山. 多酶组合水解甘蔗渣及利用甘蔗渣水解液发酵丁二酸[J]. 食品与发酵工业,2014,40(9):12-16.

[21] 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.

[22] 刘雪梅,马闯,吴凡,等. 硝酸改性甘蔗渣对废水中 Cr(VI)的吸附[J]. 应用化工,2018,47(12):95-99.

[23] 狄军贞,安文博,戴男男,等. 玉米芯为碳源铁屑协同生物麦饭石活化颗粒的硫酸盐还原动力学及其锰离子响应实验[J]. 环境工程学报,2016,10(3):1103-1108.

[24] 杨建设,黄玉堂,吴楚施,等. 温度和 pH 对硫酸盐还原菌活性的影响[J]. 茂名学院学报,2006,16(4):1-3.