

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.05.015

铁盐投加对模拟污水管道系统 H₂S 控制

王 怡¹, 朱杜洁¹, 王社平², 许小冰¹, 蒋 欣¹, 彭党聪¹

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安市政设计研究院有限公司, 西安 710068)

摘 要:以人工配制生活污水为进水, 室温条件下采用重力流排水管道反应器, 研究投加铁盐对模拟污水管道中 H₂S 的控制及其可能机理。试验首先测定了控制反应器和铁盐投加反应器内液相 S²⁻ 浓度的历时和沿程变化以及 H₂S 气体的沿程差异, 在此基础上通过静态试验提出铁盐投加后污水管道系统的生化反应机理并据此进行了铁硫物料衡算。结果表明: 在 Fe³⁺ 投加浓度为 30 mg/L 时, 管道反应器出水 S²⁻ 浓度平均低于 1 mg/L, 各反应槽中 H₂S 气体浓度平均未超过 40 ppm, 远低于控制反应器; 此时, 约有 44% 的铁转化为磷酸铁, 且该浓度足以抑制硫酸盐还原菌的活性。

关键词:污水管道系统; 铁盐投加; H₂S; 控制

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2013)05-0085-05

Effect of Ferric Dosage on Hydrogen Sulfide Control in Lab-Scale Sewer

Wang Yi¹, Zhu Dujie¹, Wang Sheping², Xu Xiaobing¹, Peng Dangcong¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China; 2. Xi'an Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710068, P. R. China)

Abstract: The investigation was carried out in lab-scale sewer system focusing on hydrogen sulfide control when ferric iron [Fe (III)] was added. Two lab-scale gravitational sewer systems fed with synthetic domestic wastewater were operated at room temperature. Concentration of S²⁻ and H₂S in two sewer systems was measured firstly. Then the possible reactive mechanism of ferric dosage was proposed and mass balance of those was calculated. The results showed that S²⁻ concentration in effluent appeared no more than 1 mg/L and hydrogen sulfide in each slot was below 40 ppm averagely in ferric addition reactor, which were lower obviously than that in the control reactor. On the other side, batch tests exhibited about 44% ferric was converted into ionic phosphate, which had no effect on restraining the activity of sulfate-reducing bacteria. In a word, Fe³⁺ dosage could inhibit producing S²⁻ and releasing H₂S effectively although most of the Fe³⁺ was converted into ionic phosphate.

Key words: Sewer reactor, ferric dosage; H₂S; control.

生活污水中硫的主要来源是硫酸盐(SO₄²⁻), 其浓度范围为 40~200 mg/L。在污水收集管道中, SO₄²⁻ 可被硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria, 简称 SRB)还原为硫化物, 该过程主要发生在厌氧环

境的沉淀物和生物膜中^[1]。Hvitved-Jacobsen 等^[2]研究表明, 废水中硫化物的浓度为 2.0 mg S²⁻/L 时, 污水管道将发生严重腐蚀。Vincke^[3]认为修复管道腐蚀的费用约占污水收集和处理的总成本的 10%, 实际

收稿日期: 2013-02-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51108368); 陕西省科技计划国际合作项目(2011KW-34); 教育部留学回国人员启动基金(教外司留[2011]1139号)

作者简介: 王怡(1971-), 女, 副教授, 博士, 主要从事水污染控制的理论和技术研究, (E-mail) wangyi1003@sina.com; wangyi1003@xauat.edu.cn。

的情况可能更高。液相中的硫化物在适当 pH 值和温度下,将以 H_2S 气体的形式释放到污水管道上部空间。除了造成腐蚀问题外,释放出的 H_2S 气体在空间达到一定浓度时,还会危及管道作业人员的健康。如美国在 1983—1992 年间就发生过 29 起与 H_2S 有关的死亡事件,5 500 多起与之有关的中毒事件^[4]。在中国,据不完全统计,2004—2005 年仅北京、上海、天津发生的 H_2S 中毒事故中就有 40 多人伤亡。为减少污水在管网输送过程中产生硫化物并释放 H_2S 气体,Jiang 等^[5]提出向污水中加入亚硝酸盐抑制 SRB 的活性,Pikaar 等^[6]试图通过电化学法去除污水中的硫化物。近年来,通过投加金属盐(铁、锌、铅和铜盐等)使形成的硫化物以金属硫化物的形式沉淀下来成为污水管道 H_2S 气体控制的又一热点^[7-8],其中铁盐的研究较多^[9-10],特别是在大流量的污水管道中^[11]。如 Zhang 等^[12]发现,在模拟压力管道中加入 Fe^{3+} 盐,不但能够沉淀硫化物,而且还能抑制管道生物膜中 SRB 的活性,使硫酸盐还原速率减少 60%。然而,对于富含 SRB 菌群的污水管道,铁盐投加污水后其中铁和硫的转化机理目前尚不甚明确。

本研究首先在连续的模拟污水管道反应器中投加铁盐 3 个月,测定铁盐投加对液相硫化物及气相 H_2S 浓度的影响。然后,在静态试验结果基础上,提出铁盐投加对模拟污水管道系统的作用机理并据此进行了铁硫的物料衡算。

1 材料与方法

1.1 污水水质

试验采用人工配制生活污水,具体成分见表 1。对于铁盐投加反应器,为避免铁盐与污水中的有关成分发生反应,以 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 单独配制含铁离子的浓溶液,定量连续加入到进水管,使进水中 Fe^{3+} 浓度为 30 mg/L。

表 1 人工配制生活污水

组成	浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	组成	浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)
葡萄糖	360	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	2
NH_4Cl	60	$MnSO_4 \cdot H_2O$	1.22
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	100	无水 $CaCl_2$	1.52
$KHCO_3$	50	酵母	30
$NaHCO_3$	130	奶粉	60
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	50	尿素	30
Na_2SO_4	146.68		

1.2 模拟重力流污水管道反应器及菌源

试验采用如图 1 所示的 2 个平行反应器,分别作为模拟的控制管道反应器和铁盐投加管道反应器。模拟管道反应器为 4 个串联的长方体有机玻璃反应槽,反应槽内尺寸为 $103 \text{ mm} \times 23 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,其中放置为 $90 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 0.9 \text{ mm}$ 的不锈钢试样片,作为管道生物膜附着载体。反应槽顶部加有机玻璃盖通过橡胶圈密封,在反应槽盖最高位置内嵌一直径 10 mm 的橡胶片作为气体采样口,允许注射器吸取气体产物进行检测。反应槽安装于呈一定倾角的角钢支架上,进出水管分别位于每个反应槽的上下端。整个系统室温运行,蠕动泵定量输送废水进入第 1 个反应槽后,依靠重力作用序次进入第 2、3、4 反应槽和出水桶。

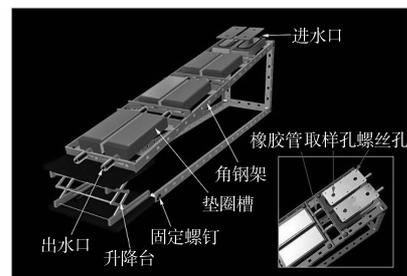


图 1 试验装置示意图

连续试验所用菌种为混合菌群,取自西安建筑科技大学北区生活污水管道。

1.3 静态试验

从连续运行 3 个月的控制反应器和铁盐投加管道反应器第 4 槽分别刮取体积为 100 mL 的生物膜,经低频超声分散后迅速移至容积为 500 mL 的可密封锥形瓶内,分别作为控制瓶和铁盐投加瓶。加入合成生活污水(表 1)于控制瓶中,加入合成生活污水(表 1)及铁盐于铁盐投加瓶,使两瓶混合液总体积均为 500 mL 且铁盐投加瓶 Fe^{3+} 初始浓度为 30 mg/L。然后立即密封搅拌,每 30 min 取样 1 次,测定反应瓶内液相污染物浓度的历时变化。

1.4 测定方法

试验具体项目及方法见表 2。

表 2 常规水质指标分析

测定项目	方法
pH	玻璃电极法
正磷酸盐磷($PO_4^{3-}-P$)	钼锑抗分光光度法
生物量(SS,VSS)	干重法
硫酸盐(SO_4^{2-})	离子色谱法
铁盐测定	邻菲罗啉分光光度法

各槽中硫化物浓度的采样及测定方法如下:分别从槽1~4的出水口采集水样(采样瓶提前3 min充氮气吹脱);水样在氮气包中立即过滤,滤液稀释10倍后马上采用亚甲蓝法测定。

此外,对于连续试验装置形成的无机晶体,通过X光粉末衍射(日本理学D/MAX-2400型衍射仪)来描述,对于模拟装置中形成的气相H₂S,通过气相色谱法(美国PE Clarus 680气相色谱仪)来测定。

2 结果与讨论

2.1 连续试验中铁盐投加对液相S²⁻浓度的影响

试验中通过测定控制反应器和铁盐投加反应器出水中硫离子浓度以及2个反应器各反应槽中硫离子浓度(图2),来分析铁盐对硫化物产生的影响。

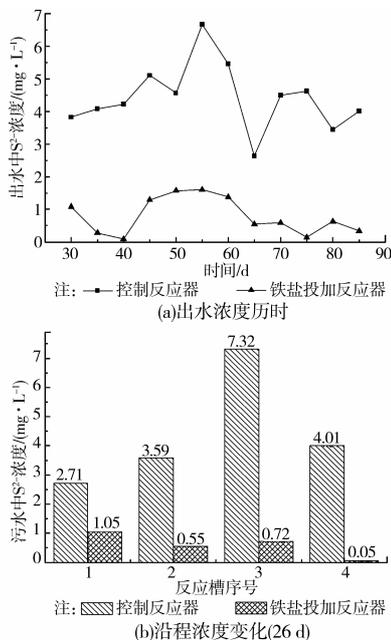


图2 铁盐对反应器内液相硫离子浓度的影响

从图2(a)可以看出,铁盐投加反应器出水硫化物浓度平均低于1.0 mg/L,而控制反应器出水硫化物平均浓度可达4.43 mg/L,约为前者的4倍。在试验运行45~60 d,两反应器出水硫化物浓度均明显升高,主要原因在于该时段西安市的气温持续高至30℃以上。实际上,由于城市排水管道深埋地下,管道内温度一般保持在21℃左右,因此,管道污水中硫化物的实际浓度会低于本试验中的最大值。从图2(b)可以看出,控制反应器中硫化物浓度沿各反应槽呈现先增后减趋势,在第3槽时浓度最高,达7.32 mg/L,然后在第4槽中减小。该现象的原因在于排水管道属于推流式反应器,上游浓度会在下游累积,但是,当增加到一定程度时,水相的S²⁻会以

H₂S(气相)溢出,因此,第4槽中水相硫化物减少。与此形成明显对比的是,铁盐投加反应器各反应槽内硫化物浓度均远低于控制反应器各槽的对应值。

因此,铁盐投加对于管道反应器中硫化物的产生,具有明显的抑制作用。

2.2 铁盐投加对模拟管道反应器内气相H₂S浓度的沿程影响

模拟管道反应器各槽中H₂S气体浓度变化,反映了反应器各槽中H₂S的释放。试验采用直接在各槽的气体采样口用注射器吸取气体,然后通过气相色谱法测定气相H₂S浓度。4次采样的平均结果见图3。由图3看出,控制反应器及铁盐投加反应器内H₂S浓度沿槽均呈增加趋势,即随着管线的延长,H₂S气体浓度将增大。尽管在重力流管道反应器中,下游的水位低于上游,但是由于H₂S气体比空气重,因此,释放的H₂S气体将在下游聚集。然而,铁盐投加反应器内H₂S气体的浓度增加比较缓和,增幅有限;控制反应器中H₂S气体的浓度在前3槽中平稳增长,至第4槽时高达899.7 mg/L,这与图2(b)的分析结果一致。因此,铁盐投加降低了模拟排水管道反应器各反应槽内H₂S气体的浓度。

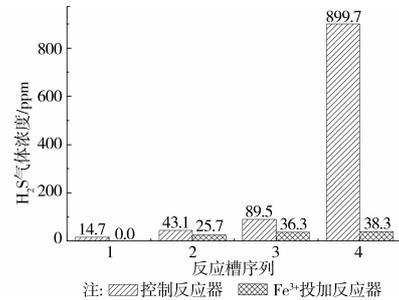


图3 两反应器各反应槽内H₂S气体浓度沿程变化

2.3 静态试验结果及铁硫转化规律

2.3.1 静态试验结果 静态试验的设计,主要是为了描述两个模拟管道反应器内微生物在转化与硫相关的污染物时的规律,探讨铁盐投加后系统的铁硫转化机理(图4)。

从图4(a)可以看出,控制瓶和铁盐投加瓶中SO₄²⁻浓度随时间均呈现降低趋势,但是,控制瓶中SO₄²⁻浓度降低速率更大一些,说明控制反应器生物膜中的SRB活性较高。图4(b)进一步证明了以上结论,因为控制瓶中S²⁻浓度升高速率明显高于铁盐投加瓶。此外,在铁盐投加后,瓶中PO₄³⁻-P浓度在生化反应初始就出现降低,从30 min后缓慢上升,到120 min时基本稳定在5.39 mg/L(瓶中PO₄³⁻浓度在生化反应初始就出现降低,从30 min

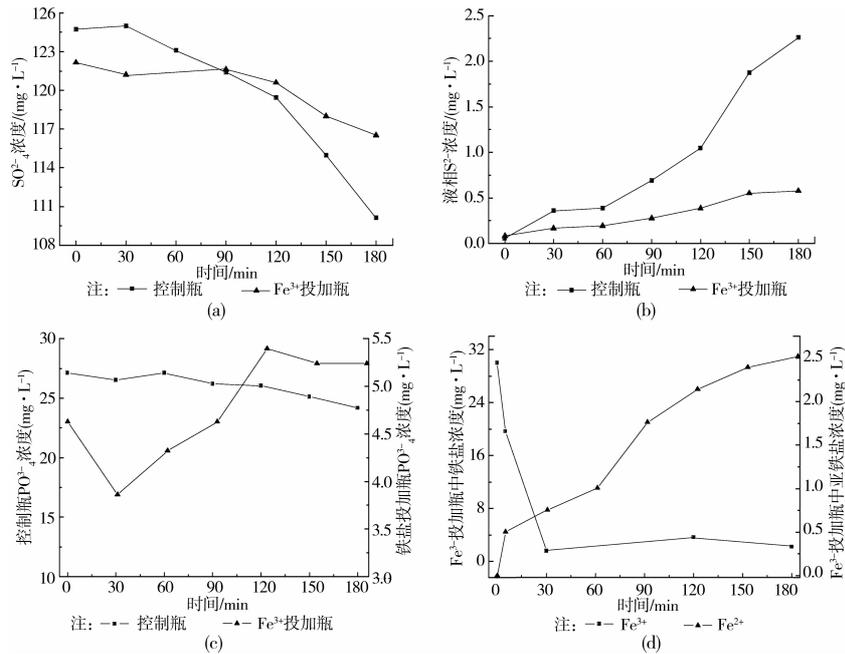
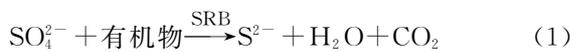


图 4 硫磷铁浓度在静态试验中的变化

后缓慢上升,到 120 min 时基本稳定在 5.39 mg/L);但是,控制瓶中 PO_4^{3-} - P 浓度基本保持低速减小趋势(图 4(c))。最后,在铁盐投加瓶中对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度的测定结果表明(图 4(d)), Fe^{3+} 浓度在生化反应的前 30 min 大幅度降低,然后小幅升高,至 180 min 时减至 2.22 mg/L,在此过程中, Fe^{2+} 浓度一直呈小幅增长趋势。

2.3.2 铁硫转化机理假设 根据模拟生活污水中污染物的类型、模拟污水管道生物膜中存在的微生物类型、模拟管道反应器出水中出现的淡黄色硫单质以及管道沉淀物 X 光衍射分析结果(结果未附),在本试验条件下,投加铁盐后反应槽内发生了以下反应:

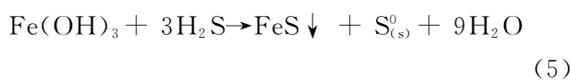
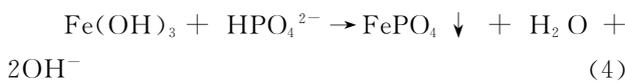
1) 生化反应



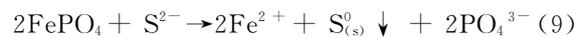
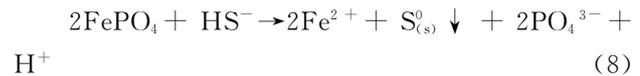
2) 铁盐的水解



3) 化学沉淀



4) 铁盐再次释放



以上所假设中的 1)~3), 完全符合生化及化学反应基本原理。对于铁盐再次释放问题(方程 8)和 9)), Zhang 等^[12] 及 Rakmaka 等^[13] 在类似研究中提出该反应发生的可能性^[12,13], 研究对磷酸盐的连续监测及静态试验, 再次证明了管道系统甚至污水处理厂化学除磷过程中存在铁盐再释放的可能性, 但是, 毫无疑问, 这种释放无论是速率还是量都比较小, 不是铁盐投加后的主导反应。

2.3.3 铁盐投加后模拟污水管道铁硫物料衡算

根据管道沉淀物 X 光衍射分析结果(数据未附), Fe 在反应器主要存在形式为 FePO_4 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 FeS 及其他。类似地, S 在反应器中主要存在形式为 SO_4^{2-} 、 FeS 、硫化物(HS^- 、 H_2S 和 S^{2-}) 和单质硫(S^0)。根据 2.3.2 提出的铁硫转化规律方程式(4)~(7)及 2.3.1 测定结果, 按化学计量关系获得铁硫的物料衡算结果如表 3 和表 4 所示。

表 3 Fe 的物料衡算

铁盐存在形式	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	含量/%
FePO_4 -Fe	13.200	44.00
Fe^{2+}	2.143	7.14
Fe^{3+}	3.655	12.18
FeS -Fe	1.157	3.86
其他形式	9.845	32.82

表4 S的物料衡算

硫存在形式	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	含量/%
SO ₄ ²⁻ -S	38.12	95.30
硫化物	0.58	1.45
FeS-S	0.81	2.01
单质硫(S ⁰)	0.49	1.24

从表3看出,模拟管道反应器中铁盐主要以磷酸铁(FePO₄)沉淀形式存在,大约占总铁的44.00%。Zhang等^[14]发现pH影响铁离子和磷酸根的活性,是磷酸铁沉淀的最主要影响因素,本研究的pH值范围为6.95~7.41,此时磷酸铁(FePO₄)仍为最主要的沉淀形式。核算结果表明,FeS沉淀只占总投加铁量的3.86%,其余大约有32.82%的铁盐是以络合物形式或者絮凝体的形式存在。Gutierrez等^[15]也报道了铁盐投加将引起污水中磷的去除,从而与硫化物竞争对铁的消耗^[9]。因此,磷酸铁沉淀的形成加大了控制H₂S气体时铁盐的投加量。

从表4可知,投加铁盐后污水中可测到的以S²⁻存在的仅占总硫的1.45%,95.30%是以SO₄²⁻形式存在的,因此,铁盐确实能够抑制SRB将污水中的SO₄²⁻转化为硫化物,从而可以控制污水中的硫酸盐转化为H₂S气体。

综合表3、表4,可以看出铁盐投加明显抑制了模拟污水管道中的SRB活性,使污水中的硫95.30%仍以SO₄²⁻形式存在,FeS份额很低,污水中可检测到S²⁻仅占总硫的1.45%。

3 结论

室温下通过向模拟污水管道反应器投加铁盐,发现采用合成生活污水在Fe³⁺投加浓度30 mg/L时,反应器中液相S²⁻浓度平均低于1 mg/L,各反应槽中H₂S气体浓度平均未超过40 ppm,远低于控制反应器,因此,铁盐投加可有效抑制S²⁻的产生和H₂S气体的释放。此外,静态试验结果表明,以上条件投加的铁盐,可抑制大约95.30%的硫不被还原,但是约有44.00%的铁转化为磷酸铁。

参考文献:

- [1] Parande A K, Ramsamy P L, Rao C, et al. Deterioration of reinforced concrete in sewer environments [J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Municipal Engineers, 2006, 159(1):11-20.
- [2] Hvitved-Jacobsen T, Vollertsen J, Matos J S. The sewer as a bioreactor - a dry weather approach [J]. Water Science Technology, 2002, 45(3):11-24.
- [3] Vincke E. Biogenic sulfuric acid corrosion of concrete: microbial interaction, simulation and prevention [D]. Faculty of Bio-engineering Science, University Ghent, Ghent, Belgium, 2002.
- [4] Snyder J W, Safir E F, Summerville G P, et al. Occupational fatality and persistent neurological sequelae after mass exposure to hydrogen sulphide [J]. American journal of Emergency Medicine, 1995, 13(2): 199-203.
- [5] Jiang G M, Gutierrez O, Sharma K, et al. Effects of nitrite concentration and exposure time on sulfide and methane production in sewer systems [J]. Water Research, 2010, 44: 4241-4251.
- [6] Pikaar I, Rozendal R, Yuan Z G, et al. Electrochemical sulfide removal from synthetic and real domestic wastewater at high current densities [J]. Water Research, 2011, 45: 2281-2289.
- [7] Padival N A, Kimbell W A, Redner J A. Use of iron salts to control dissolved sulfide in trunk sewers [J]. Journal of Environmental Engineering-Asce, 1995, 121(11): 824-829.
- [8] Poulton S W, Krom M D, van Rijn J, et al. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems [J]. Water Research, 2002, 36(4): 825-834.
- [9] Nielsen A H, Lens P, Vollertsen J, et al. Sulfide-iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer [J]. Water Research, 2005, 39(12): 2747-2755.
- [10] Nielsen A H, Yongsiri C, Hvitved-Jacobsen T, et al. Simulation of sulfide buildup in wastewater and atmosphere of sewer networks [J]. Water Science Technology, 2005, 52(3): 201-208.
- [11] Ganigue R, Gutierrez O, Rootsey R, et al. Chemical dosing for sulfide control in Australia: An industry survey [J]. Water Research, 2011, 45: 6564-6574.
- [12] Zhang L, Keller J, Yuan Z G. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing [J]. Water Research, 2009, 43(17): 4123-4132.
- [13] Rakmaka N, Wiyaratnb W, Bunyakana C, et al. Synthesis of Fe/MgO nano-crystal catalysts by sol-gel method for hydrogen sulfide removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162: 84-90.
- [14] Zhang T, Ding L L, Ren H Q, et al. Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176: 444-450.
- [15] Gutierrez O, Park D, Sharma K, et al. Iron salts dosage for sulfide control in sewers induces chemical phosphorus removal during wastewater treatment [J]. Water Research, 2010, 44: 3467-3475.