

厌氧颗粒污泥膨胀床(EGSB)反应器处理高硫酸盐有机废水的厌氧生物脱硫试验^{*}

朱桂艳^{1 2 3 **} 王靖飞^{1 2 3} 李洪波^{1 2 3} 王 强^{1 2 3} 朱晓磊^{1 2 3}

(1. 河北省水环境科学实验室, 石家庄, 050037; 2. 国家环境保护制药废水污染控制工程技术中心, 石家庄, 050037; 3. 河北省环境科学研究院, 石家庄, 050037)

摘 要 采用人工配制的高硫酸盐有机废水模拟青霉素废水, 研究其经过 EGSB 反应器厌氧处理后的出水, 在厌氧条件下采用生物法将其转化为单质硫的脱硫工艺. 当保持 S^{2-}/NO_3^- 在 1.7—1.8 时, S^{2-} 保持高去除率且不会进一步生成硫酸盐. 脱硫反应器与 EGSB 反应器联合运行, 处理系统运行参数为: 进水 COD 浓度为 $6000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫酸盐浓度为 $2400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 有机负荷 $12\text{ kgCOD}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 值为 2.5, 水力上升流速 $2.2\text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, COD 去除率达到 90% 以上, S^{2-} 去除率可达 94% 以上. 试验表明此方法作为 EGSB 处理高浓度硫酸盐有机废水的后续脱硫单元是可行的.

关键词 厌氧, 脱硫, 青霉素废水, S^{2-} .

高效厌氧反应器处理高硫酸盐有机废水在国内外得到广泛应用. 但是硫酸盐在厌氧处理过程中在硫酸盐还原菌作用下转化为 S^{2-} , 抑制了厌氧反应器的处理效率, 成为高效厌氧反应器在高浓度硫酸盐有机废水处理中的瓶颈问题.

目前, 国内外对生物脱硫的研究成果大多集中在好氧或缺氧生物处理硫化物的方面, 例如荷兰 Paques 公司的 THIOPAQ 生物技术^[1]、左剑恶的接触氧化法^[2]以及好氧气提反应器^[3]等均为好氧技术. 由于废水处理过程中厌氧反应器的产甲烷菌是严格厌氧的菌种, 因此好氧生物脱硫技术受到限制.

厌氧生物脱硫的相关报道较少, 目前集中报道的主要就是脱氮硫杆菌. 在厌氧条件下, 脱氮硫杆菌能以硫化物作为电子供体, 以 NO_3^- 作为电子受体, 进行氧化还原反应使硫化物氧化($S^{2-} \rightarrow S^0$)和硝酸盐还原($NO_3^- \rightarrow N_2$). 两过程中的电子转移达到平衡, 可以实现除硫目标. Gommers 等^[4]、Kerry 等^[5]、Robertson 和 Kuenen 等^[6]对脱氮硫杆菌处理含硫废水进行研究表明, 脱氮硫杆菌对 H_2S 具有很高的去除率. 国内近年也进行了相关方面的研究. 李巍等^[7]采用兼养同步脱硫反硝化工艺、王爱杰和杜大仲等^[8]采用分离筛选的脱氮硫杆菌, 通过间歇试验考察了同步脱氮脱硫技术的关键因素.

本实验采用人工配制的高硫酸盐有机废水, 配水中的硫酸盐经过厌氧颗粒污泥膨胀床(EGSB)反应器处理后, 在产甲烷菌作用下转化为硫化物. 本文研究在厌氧条件下去除出水中的硫化物的工艺特性, 控制条件使硫化物主要被氧化成单质硫从而对其进行回收, 同时也控制了回流水中的氧含量, 避免对产甲烷菌的危害.

1 材料和方法

1.1 试验装置与材料

进水在配水槽中由蠕动泵打入 EGSB 反应器, 产生的沼气和泥水混合液经三相分离器分离. 气体经湿式气体流量计计量后排出. 含有 S^{2-} 的出水经沉淀区进入脱硫反应器, 同时将一定比例的硝酸盐配水打入脱硫反应器, 在反应器内混合. 出水进入贮水槽, 循环泵又将部分出水打回 EGSB 反应器中与进水混合, 实现 EGSB 回流的目的.

2010 年 7 月 1 日收稿.

^{*} 河北省科技支撑计划项目 (09276711D).

^{**} 通讯联系人, Tel: 0311-89253577; E-mail: 26435758@qq.com

脱硫反应器有效容积 15.2 L,高径比 5:2,反应区内加入一定量颗粒污泥,上部有约 10 cm 厚度的鲍尔环填充层(图 1)。

实验进水 葡萄糖自配水,在自来水中加入一定量葡萄糖作为有机基质,按 $\text{COD}:\text{N}:\text{P} = 200:5:1$ 加入尿素和磷酸二氢钾,同时加入一定量的微量元素^[9]。根据不同阶段的需要,在葡萄糖配水中投加一定量的无水硫酸钠,并逐渐提高比例至 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 5:2。硝酸钾配水 $\text{S}^{2-}/\text{NO}_3^-$ 约 1.0—2.5,具体投加量由碘量法^[10]测量进水硫含量后按比例计算得出。

接种污泥取自河北省某淀粉厂 UASB 反应器中的厌氧颗粒污泥。脱硫反应器接种污泥量 2 L,污泥浓度约为 $20 \text{ gVSS}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

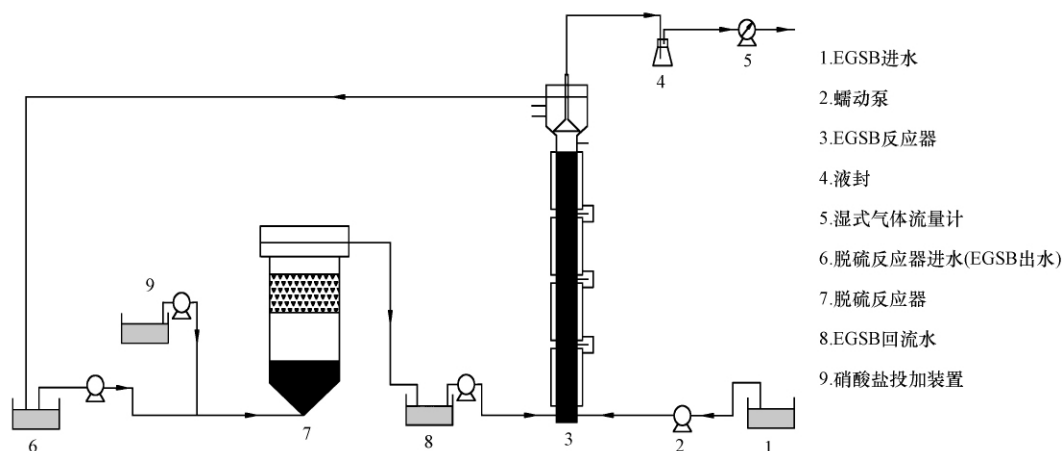


图 1 试验装置图

Fig. 1 Experimental equipment

1.2 试验方法

试验过程分为 3 个阶段,第一阶段是 EGSB 反应器独立运行阶段,第二阶段是回流水脱硫工艺研究阶段,第三阶段是系统联机运行验证阶段。

独立运行阶段: EGSB 反应器采用葡萄糖自配水在 $\text{COD } 2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 进水浓度和 $4 \text{ kg COD}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 低负荷下启动,水力上升流速 $0.2 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$,逐步提高 COD 负荷,第 13 天时,开始投加硫酸盐并逐步提高 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$,最终 COD 负荷和硫酸盐负荷达 $8.0 \text{ kgCOD}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $3.2 \text{ kg SO}_4^{2-}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 达 5:2。本阶段共运行 66 d。

回流水脱硫工艺研究阶段:在 EGSB 反应器启动运行逐渐稳定后,于第 15 天起开始进行脱硫反应器的启动。采用一定比例的硫化钠和硝酸盐配水,以循环进水的方式对反应期内菌种进行培养筛选。反应器持续运行 15 d 以后,出水中出现乳黄色颗粒,经鉴定为单质硫。随后,脱硫反应器的进水为 EGSB 的出水按照其中硫化物的含量投加一定比例的硝酸盐混合而成。脱硫反应器采用间歇运行的方式,每天定量进水 20 L 并逐渐提高进水流速,待与 EGSB 反应器的运行参数相近时,将两反应器进行连接。此阶段共运行 52 d。

系统联机运行验证阶段:EGSB 反应器与脱硫反应器串联为 EGSB-脱硫反应器系统,EGSB 反应器的 COD 负荷和硫酸盐负荷分别逐步上升,COD 负荷达到 $12.0 \text{ kg COD}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,去除率稳定保持在 90% 以上,硫酸盐负荷达到了 $4.8 \text{ kg SO}_4^{2-}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$,脱硫反应器的 S^{2-} 去除率也稳定在 95% 以上。此阶段共运行 65 d。

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐对 EGSB 反应器处理效果的影响

由于大量的硫酸盐在厌氧处理过程中被硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)转化为硫化氢等硫化物。硫化物有使水质恶化^[11]、降低 COD 去除率和甲烷产量、产生恶臭气味和潜在毒性并腐蚀

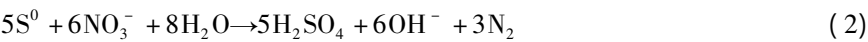
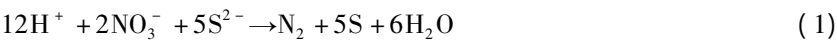
反应器等危害,同时还会对产甲烷菌产生抑制^[12].

在 COD 为 5000 mg·L⁻¹ 的条件下,随着 SO₄²⁻ 浓度的升高,COD 去除率由 80% 下降至 49.5%,产气量逐渐下降,当 SO₄²⁻ 浓度大于 5000 mg·L⁻¹ 时,厌氧降解受到严重抑制,产甲烷率仅为 12%. 结果表明,当 COD/SO₄²⁻ 值大于 10 时,废水厌氧降解基本不受抑制,COD 去除率和产气量较高.COD/SO₄²⁻ 值小于 1 时,COD 去除率和甲烷产率急剧下降^[13].

EGSB 独立运行阶段试验中 EGSB 反应器在进水 COD 浓度 2000 mg·L⁻¹ 和硫酸盐零负荷下启动,投加硫酸盐并逐步提高 COD/SO₄²⁻,运行 66 d,最终进水 COD 浓度为 4000 mg·L⁻¹,硫酸盐浓度达到 1600 mg·L⁻¹,COD/SO₄²⁻ 达 5:2. 由图 2 可见,随着硫酸盐浓度和 COD 浓度的提高,EGSB 反应器出水中 S²⁻ 的浓度也在逐渐增加,同时 COD 去除率呈逐步降低趋势.

2.2 S²⁻/NO₃⁻ 影响分析

脱硫反应器利用生物细菌在 NO₃⁻ 和 S²⁻ 之间进行氧化还原反应,反应如下:



由式(1)、(2)可见,生物同步脱氮脱硫反应可分为两步,第一步是硫化物被氧化为单质硫并在反应过程中释放出能量,反应所需的硫氮比,即硫化物与硝酸盐的比值为 5:2(物质的量之比). 第二步是反应体系中有剩余的硝酸盐时,单质硫被继续氧化为硫酸盐.

由此可见此种去除方法在对产甲烷菌产生毒害的 S²⁻ 转化为单质硫的同时还能将氮元素转化为无害的氮气排出体系. 在本试验中采用的硝酸钾配水提供氮元素,在实际实验运行时,由于青霉素废水中含有大量氨氮,可以与好氧处理后转化的硝酸氮进行反应.

由式(2)还可以看出,当体系中有剩余的硝酸盐时,单质硫会继续被氧化产生硫酸盐,对 EGSB 反应器产生危害.

试验中采用的 S²⁻/NO₃⁻ 范围为 0.8—2.0(物质的量之比),进水 S²⁻ 范围为 55.1—158.3 mg·L⁻¹,出水 S²⁻ 范围 0—20.1 mg·L⁻¹,去除率为 85% 以上. 由图 3 可以看出在 S²⁻/NO₃⁻ 小于 1.7 时出水 S²⁻ 未检出,但是剩余 NO₃⁻ 与单质硫进一步反应生成硫酸盐;当 S²⁻/NO₃⁻ 大于 1.8 时 S²⁻ 不能全部去除,所以在投加硝酸盐时 S²⁻/NO₃⁻ 应当在 1.7—1.8 之间,考虑到脱硫反应器也是厌氧环境,当 EGSB 中的硫酸盐不能被硫酸盐还原菌全部降解时可能会进入脱硫反应器生成一部分 S²⁻,本试验确定 S²⁻/NO₃⁻ 的投加比例为 1.7.

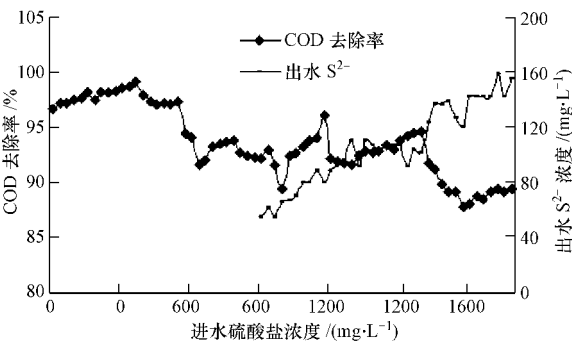


图 2 SO₄²⁻ 浓度与 S²⁻ 浓度、COD 去除率的关系

Fig.2 The relationship between S²⁻ concentration, COD removal rates and SO₄²⁻ concentration

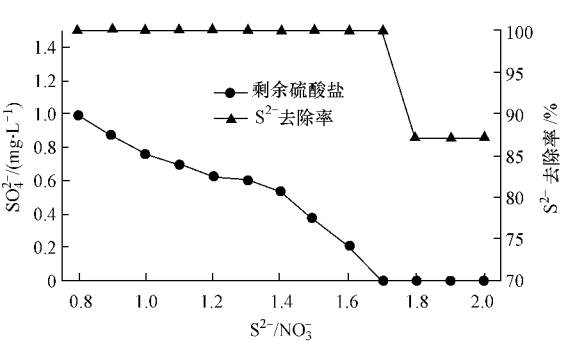


图 3 S²⁻/NO₃⁻ 与 S²⁻ 去除率、SO₄²⁻ 浓度的关系

Fig.3 The relationship between S²⁻ removal rates, SO₄²⁻ concentration and S²⁻/NO₃⁻

2.3 S²⁻ 去除率

S²⁻ 去除率在间歇运行的 38 d 里,虽然进水中 S²⁻ 含量不断增加但是去除率均保持接近 100%,这是由于 S²⁻ 浓度还较低,间歇运行方式保证了足够的水力停留时间,脱硫反应器中 S²⁻ 与菌种能够充分接触,利于反应的进行.

当 EGSB 反应器与脱硫反应器串联之后,在 EGSB 反应器进水 SO_4^{2-} 浓度逐渐从 $1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中,随着每次硫酸盐负荷的提升脱硫效率就会出现小幅波动,但体系内的 S^{2-} 范围保持在 $25.32\text{--}163.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 由图 4 可以看出,脱硫反应器很好地去除了 EGSB 反应器出水中的硫化物,有效地减轻了 S^{2-} 对于 EGSB 反应器的危害,降低了回流水中的 S^{2-} 浓度, S^{2-} 去除率在 94% 以上.

2.4 EGSB 反应器 COD 去除率

在 EGSB 反应器独立运行的过程中,随着 COD 负荷、硫酸盐负荷的增长和 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 的减小, COD 去除率由 95% 以上逐渐降低至 90% 以下. 此时 S^{2-} 浓度达到 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,对产甲烷菌已经产生抑制.

当 EGSB 反应器与脱硫反应器串联以后,在最初连接运行的几天里,由于脱硫反应器的负荷和流速突然增加,反应器运行并不稳定,EGSB 反应器也出现了跑泥现象,经过几天的适应,反应器运行逐渐稳定. EGSB 反应器进水 COD 浓度由 $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 浓度逐渐从 $1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 最终保持在 5:2,但每一阶段反应器运行稳定后,体系 COD 去除率均能达到 95% 左右. 可以看出,脱硫反应器去除了 EGSB 反应器出水中的硫化物,降低了回流水中的 S^{2-} 浓度,有效地减轻了 S^{2-} 对于 EGSB 反应器的危害,保持了体系较高的 COD 去除率,确保了整套工艺处于较为良好的运行状况. EGSB 反应器串联后运行状况见图 5.

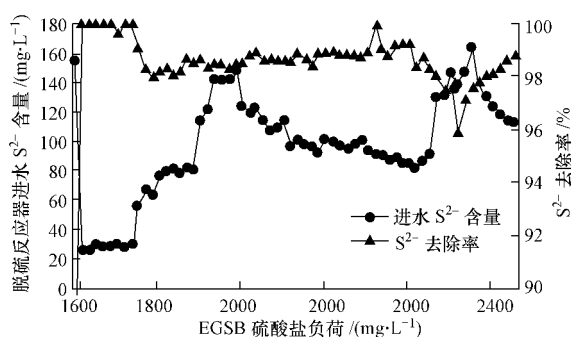


图 4 脱硫反应器串联后运行状况

Fig. 4 The operation of desulfurization reactor in series with desulfurization reactor

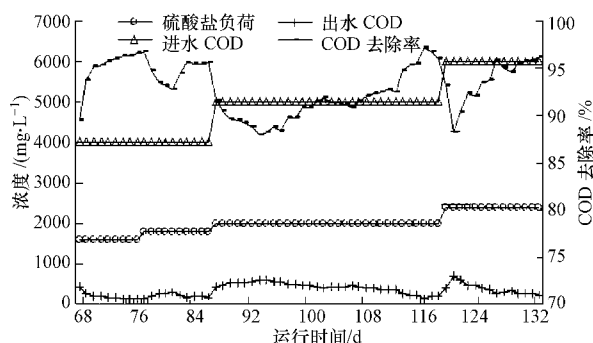


图 5 EGSB 反应器串联后运行状况

Fig. 5 The operation of EGSB reactor in series with EGSB reactor

3 结论

(1) 采用厌氧条件下投加硝酸盐的方法培养脱硫菌种,将对 EGSB 处理高硫酸盐废水产生抑制的 S^{2-} 转变成无害的 S 单质的工艺方法可行. 处理系统运行参数为: 进水 COD 不低于 $6000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫酸盐浓度 $2400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有机负荷 $12 \text{ kgCOD} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 值不低于 2.5, 水力上升流速 $2.2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, COD 去除率 90% 以上, S^{2-} 去除率达 94% 以上.

(2) 脱硫反应器在厌氧条件下运行,优势明显. 首先能保证不向体系中带入氧气,不对产甲烷菌带来危害,其次脱硫反应器中的污泥也会对 COD 有一定的去除率.

(3) 在处理过程中,硝酸盐的投加量应保持 $\text{S}^{2-}/\text{NO}_3^-$ 一定的数值,在 1.7—1.8 之间才能使 S^{2-} 保持高去除率的同时转化为 S 单质而不是进一步生成硫酸盐.

参 考 文 献

- [1] 刘鸿元. 生物脱硫技术[J]. 中氮肥, 2002, 5: 54-57
- [2] 左剑恶, 袁琳, 胡纪萃, 等. 利用无色硫细菌氧化废水中硫化物的研究[J]. 环境科学, 1995, 16 (6): 7-10
- [3] 柯建明, 王凯军. 采用好氧气提反应器处理含硫化物废水[J]. 环境科学, 1998, 4: 62-64
- [4] Schonheit P. Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out compete met hanogens for acetate[J]. Arch Microbiol, 1982, 132:

285-288

[5] Hen shaw P F ,Bewtra J K ,et al. Biological removal of hydrogen sulfide from refinery waster water and conversion to elemental sulfur[J]. Wat Sci Tech ,1992 25 (3) : 265-270

[6] Robertson L A ,Kuenen J G. Anaerobic and aerobic denitufication by sulphide oxidizing bacteria from waster water[J]. Anaerobic waste water treatment ,TNO Corp Comm Dept. Netherlands ,1983: 3-12

[7] 李巍 赵庆良 ,刘颢 ,等. 兼养同步脱硫反硝化工艺及影响因素[J]. 中国环境科学 ,2008 28(4) : 345-349.

[8] 王爱杰 杜大仲 ,任南琪 ,等. 一种同步脱氮脱硫并回收单质硫的新工艺初探[J]. 中国科技信息 2005 25(9) : 56-57

[9] 李军. 微生物与水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社 2002

[10] 国家环保总局标准. 水质硫化物的测定电量法[S]. 2001

[11] 苏静. 硫化物生物氧化脱硫技术研究现状[J]. 环境技术 2006 1: 27-28

[12] 王伟. EGSB 反应器处理高浓度硫酸盐废水的研究[D]. 江南大学硕士学位论文 2006

[13] 贾璇. EGSB 反应器处理青霉素生产废水工艺研究[D]. 河北大学工学硕士学位论文 2007

EXPERIMENT STUDY ON ANAEROBIC BIODESULFURIZATION IN
EGSB TREATING HIGH-SULFATE ORGANIC WASTEWATER

ZHU Guiyan^{1 2 3} WANG Jingfei^{1 2 3} LI Hongbo^{1 2 3} WANG Qiang^{1 2 3} ZHU Xiaolei^{1 2 3}

(1. Hebei provincial key laboratory of aquatic environment 2. State Environmental Protection Engineering
Center for Pharmaceutical Wastewater Pollution Control 3. Hebei Provincial Academy of Environmental
Sciences Shijiazhuang ,050037 ,China)

ABSTRACT

Desulfurization of EGSB and biological methods was investigated for the simulative penicillin wastewater. The removal of S^{2-} was high when the rate of S^{2-}/NO_3^- was 1.7—1.8. In the mean time , S^{2-} can not form sulfate further. Desulfurization reactor was started-up with EGSB at the same time with the removal of COD and S^{2-} more than 90% and 94% , respectively. And the operation paramaters as follows: COD = 6000 $mg \cdot L^{-1}$, SO_4^{2-} = 2400 $mg \cdot L^{-1}$, OLR = 12 $kgCOD \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$, COD: SO_4^{2-} = 2. 5 ,and V_{up} = 2. 2 $m \cdot h^{-1}$. It was suggested that EGSB is feasible treatment for high-sulfate organic wastewater.

Keywords: anaerobic , desulfurization , Penicillin wastewater S^{2-} .