

COD/SO₄²⁻ 值对硫酸盐还原率的影响

崔高峰¹, 柯建明^{2*}, 王凯军² (1. 中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083; 2. 北京市环境保护科学研究院北京水环境技术和设备研究中心, 北京 100037)

摘要: 研究利用 UASB 反应器考察了 COD 和硫酸盐浓度的比值对硫酸盐还原的影响, 同时分析了硫酸盐还原菌和产甲烷菌对 COD 的竞争情况. 发现在 HRT 为 3.8h, SO₄²⁻ 负荷为 6~7 kg·(m³·d)⁻¹, SO₄²⁻ 浓度为 1000 mg·L⁻¹ 条件下: ①在 COD 不足时, SRB 与 MPB 在竞争中占微弱优势; 对于产甲烷活性比较好的厌氧污泥要经过较长的时间, SRB 才能确立优势菌种的地位. ②COD/SO₄²⁻ 比值决定了 SO₄²⁻ 的去除率. 比值等于 2 时, SO₄²⁻ 的还原率在 95% 以上; 当比值为 1.5 时, SO₄²⁻ 还原率为 75%; 当比值为 1 时, SO₄²⁻ 的还原率为 60%.

关键词: UASB; 硫酸盐; 去除率; 硫酸盐还原菌

中图分类号: X781 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0106-04

Effects of COD and SO₄²⁻ Ratio to Sulfate Reducing Rate

Cui Gaofeng¹, Ke Jianming², Wang Kaijun² (1. Beijing Graduate School of China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing Water Environmental Research Center of Technology and Equipment, Beijing 100037, China)

Abstract In this paper, a UASB reactor was used to study the effect of COD/SO₄²⁻ ratio to sulfate removal rate. The competition between sulfate reducing bacteria (SRB) and methane producing bacteria (MPB) was also studied. when the condition of hydraulic retention time (HRT) was 3.8h, SO₄²⁻ load rate was 6~7 kg·(m³·d)⁻¹, SO₄²⁻ was 1000 mg·L⁻¹, SRB was at the potential of biomass with the COD was not enough at the end of test; the removal rate of SO₄²⁻ was determined by COD/SO₄²⁻ ratio, the removal rate of SO₄²⁻ was more than 95%, 75% and 60% when the ratio was 2, 1.5 and 1, respectively.

Keywords: UASB; sulfate; removal rate; sulfate reducing bacteria

利用硫酸盐还原菌 (Sulfate Reducing Bacteria, SRB) 治理含高浓度硫酸盐废水是近年来国内外的研究热点^[1~6]. 从理论上讲, SRB 在还原硫酸盐时要求 COD/SO₄²⁻ = 0.67. 高于此值, SO₄²⁻ 可以完全还原; 低于此值, SO₄²⁻ 只能部分还原. 如果考虑到产甲烷菌 (Methane Producing Bacteria, MPB) 与硫酸盐还原菌对基质的竞争, SO₄²⁻ 完全还原所需的 COD 要大于理论值. Oleskiewicz 和 McCartney^[7,8] 研究了以乳酸为基质的絮状污泥中不同 COD/SO₄²⁻ 比值对乳酸降解的影响. 但是, 此比值对于 SO₄²⁻ 还原率的影响未见报道. Choi 和 Rim (1991) 认为 COD/SO₄²⁻ 超过 2.7 时, MPB 占优势, 而 COD/SO₄²⁻ 比值小于 1.7 时 SRB 占优势.

COD/SO₄²⁻ 比值在 1.7~2.7 之间, MPB 和 SRB 激烈竞争^[9]. 本文主要研究在较低 COD/SO₄²⁻ 比值下此比值对 SO₄²⁻ 还原率的影响.

1 实验方法

1.1 实验装置和接种污泥

反应器的高度为 1m, 内径 7.0cm. 反应器体积为 3.0L, 温度控制在 35℃. 三相分离器装置如图 1 所示, 沉淀部分体积为 100mL.

采用北京啤酒厂厌氧污泥作为接种污泥,

基金项目: 北京市科委合同项目

作者简介: 崔高峰 (1967~), 男, 硕士研究生, 现在山东省科学院工作.

收稿日期: 1999-11-13

* 联系人

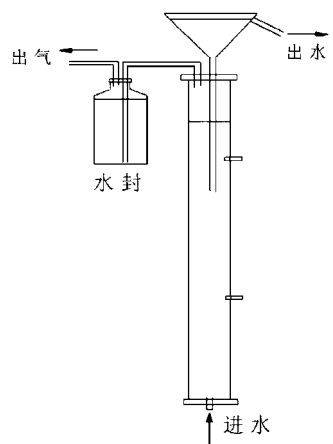


图 1 UASB 反应器试验装置图

含水率为 90.3%, $VSS/SS = 0.66$, 最大产甲烷活性为 $114\text{m l} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$, 最大比 COD 降解速率为 $0.44\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$. 接种污泥量为 2L.

1.2 试验配水及测定方法

试验配水用乙醇和硫酸盐 (Na_2SO_4 :

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: $\text{K}_2\text{SO}_4 = 1.5$: 1.7 : 1) 作为有机 COD 和硫酸盐的来源, 按照 $\text{COD}:\text{N}:\text{P} = 200:5:1$ ^[10], 采用尿素和 NaH_2PO_4 作为氮源和磷源, 此外还投加适量微量元素, 其组成和测定方法见表 1.

1.3 试验过程

将本试验划分为 2 个阶段: 驯化培养阶段 (1~30d) 和比值试验阶段 (34~145d). 本试验主要讨论比值试验的结果.

(1) 污泥的驯化与培养 首先用 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 0.8$, $\text{SO}_4^{2-} = 300\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配水间歇驯化 4d, 再用 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 0.8$, $\text{SO}_4^{2-} = 500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配水驯化 12d, 水力停留时间 (HRT) 为 18h; 从第 17d 起, 配水 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 3$, $\text{SO}_4^{2-} = 50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在保证 SO_4^{2-} 去除率为 70% 的条件下, 通过提高流量来提高负荷. 到第 30d 时, SO_4^{2-} 负荷达到 $6\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, SO_4^{2-} 去除率达 97.3%. 至此, 认为污泥驯化培养已经完成.

表 1 微量元素组成及分析测试方法

化合物名称	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	化合物名称	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测定项目	测定方法
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2000	$(\text{NH}_4)_6\text{M}_{07}\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90	pH	pH 计
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2000	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	COD	重铬酸钾比色法
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	SO_4^{2-}	离子色谱法
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	EDTA	1000	S^{2-}	碘量法
ZnCl_2	50	刃天青	500	碱度	酸碱滴定法
HCl (36%)	1ml	H_3BO_3	50	有机酸	气相色谱法

(2) $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值试验 为了探讨不同 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值对硫酸盐还原率的影响, 本试验分别在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 2.0, 1.5, 1.0 条件下考察了 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值对 SO_4^{2-} 还原率的影响. 从第 32d 起, 将 SO_4^{2-} 浓度提高到 $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 保持 $\text{HRT} = 3.8\text{h}$, $\text{SO}_4^{2-} = 1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过改变 COD 的浓度来改变 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值. 在整个试验期间没有对进水的 pH 进行控制, 进水 pH 约为 7.8.

2 试验结果与讨论

2.1 试验结果

在不同 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值条件下反应器运行的平均结果见表 2, 在整个比值试验期间, SO_4^{2-} 负荷为 $6 \sim 7\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, COD 负荷从 $14\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 下降到 $7\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.

2.2 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值对 SO_4^{2-} 去除率的影响

从图 2 可以发现, 反应器稳定运行以后, SO_4^{2-} 的去除率对于 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值的变化非常敏感, 2 条曲线在形状上极为相似. 在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 2$ 时, SO_4^{2-} 的去除率高于 95%; 在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 1.5$ 时, SO_4^{2-} 去除率为 75% 左右; 在 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 1$ 时, SO_4^{2-} 的去除率一直稳定在 60% 左右, 不随运行时间而变化.

表 2 比值试验结果¹⁾

COD/SO ₄ ²⁻	运行期间 /d	COD 去除率 /%	SO ₄ ²⁻ 去除率 /%	出水硫化物 /mg·L ⁻¹	碱度(CaCO ₃) /mg·L ⁻¹	产甲烷体积 L·d ⁻¹
2	32~ 47	70~ 80	≥ 95	230	1500	8.5
1.5	48~ 57	80~ 90	75	200	1300~ 1400	6.2
1	58~ 145	90~ 60	50~ 60	130	1000~ 1200	3.8

1) 计算 COD 去除率不包括硫化物引起的 COD, 产甲烷体积不包括 CO₂ 和 H₂S 的体积.

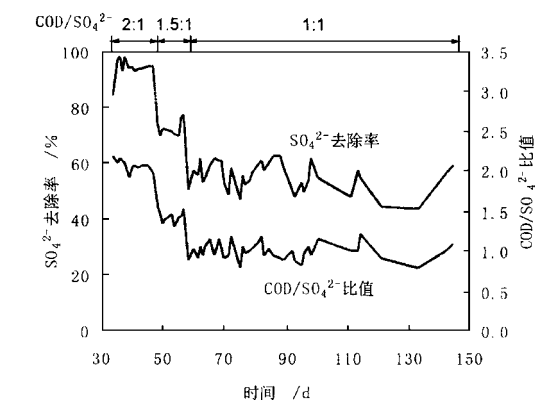


图 2 COD/SO₄²⁻ 比值对 SO₄²⁻ 去除率的影响

2.3 SRB 所降解的 COD 比例的变化关系

从图 3 可知, 在 COD/SO₄²⁻ = 2 时, SRB 降解的 COD 比例由 40% 逐渐升高到 55%; 当改变 COD/SO₄²⁻ = 1.5 时, 反而又下降到 40% 左右; SRB 所降解的 COD 比例在 COD/SO₄²⁻ = 2 时比 COD/SO₄²⁻ = 1.5 时高, 可能是运行时间较短, COD/SO₄²⁻ 比值突然改变对细菌产生较大的影响引起的. 在 COD/SO₄²⁻ = 1 时, 随运行时间的增加, SRB 降解的 COD 比例由 40% 逐渐升高到 70%, 而且还有缓慢增加的趋势. 这说明运行时间对 SRB 和 MPB 的基质竞争也起重要作用. 由 SRB 所降解的 COD 比例曲线可反映出 COD 浓度较低时, SRB 竞争 COD 的优势要强于 MPB, 但这种优势要经过较长的运行时间才能显示出来.

2.4 出水硫化物与 COD/SO₄²⁻ 比值的 关系

从试验结果看, 出水硫化物的浓度在 130 ~ 250mg·L⁻¹ 之间, 柱子起动初期波动较大, 90d 以后出水硫化物的浓度基本保持稳定, 约为 130mg·L⁻¹.

2.5 其它运行参数

在保持 COD/SO₄²⁻ 比值不变时, 随着运行

时间的增加, COD 的去除率下降, 100d 以后 COD 的去除率稳定在 60%. 反应器的进水 pH 为 7.8, 其出水 pH 在驯化培养阶段较试验初期高, 约为 7.6, 但是到了试验后期, pH 基本稳定在 7.2 左右, 反应器出水中没有检测到有机酸. 本实验没有测定产生的气体中甲烷的百分含量, 但测定了硫化氢的体积分数约为 6%.

反应器运行到第 60d 时, 底部出现少量黑色颗粒污泥, 直径约为 2~ 3mm. 以后随着污泥颗粒的增大和增多, 其粘性也逐渐增加, 到 80d 时聚成大团, 使排气不畅, 造成污泥上浮, 大约 100d 以后不再上浮, 而此时污泥已基本完全颗粒化, 形状为 3~ 5mm 的灰色不规则颗粒.

3 问题讨论

试验中发现在 COD/SO₄²⁻ 比值小于 2 时, SRB 不能将 SO₄²⁻ 完全还原, 在比值为 1 的条件下运行时, SRB 所降解的 COD 比例缓慢上升, COD 去除率缓慢下降. 但是 SO₄²⁻ 的去除率却保持在 60% 左右. 笔者认为造成这种现象的原因有: ①在 SRB 与 MPB 的竞争中, SRB 有热力学优势, 但它生长缓慢, 在基质不足时, 要较长时间才能成为优势菌种. ②在此体系中要产生硫化氢, 它对 MPB 有毒害作用, 但对 SRB 的毒性较小. 所以, 随运行时间的增加, MPB 数量越来越少, SRB 数量增加虽不显著, 但相对来说逐渐成为优势菌种. ③SO₄²⁻ 的还原是在 SRB 体内进行, COD 和 SO₄²⁻ 要渗透到细菌体内才能进行硫酸盐的还原. COD 和 SO₄²⁻ 的渗透能力不同, 使 COD/SO₄²⁻ 比值在体内要比体外低, 达不到理论值, 故不能将 SO₄²⁻ 完全还原.

4 结论

(1) 在 COD 不足时, SRB 与 MPB 在竞争

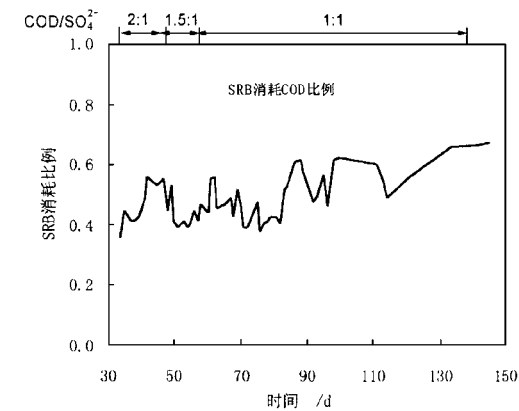


图3 SRB 消耗 COD 占总消耗 COD 的比例

中占微弱优势;对于产甲烷活性比较好的厌氧污泥要经过较长的时间,SRB 才能确立优势菌种的地位.

(2) COD/SO_4^{2-} 比值决定了 SO_4^{2-} 的去除率. 比值等于 2 时, SO_4^{2-} 的还原率在 95% 以上;当比值为 1.5 时, SO_4^{2-} 还原率为 75%;当比值为 1 时 SO_4^{2-} 的还原率为 60%.

参考文献:

1 Rintala J, J L S Martin, G Letting. Thermophilic Anaerob-

ic Treatment of Sulfate Rich Pulp and Paper Integrate Process Water. Wat. Sci Tech., 1991, 24 (3/4): 149 ~ 160.

2 Oude Elferink S J W H, Visser A, Hulshoff Pol L W, A J M Stam s. Sulfate reduction in mathanogenic bioreactors. FEMS Microbial. Rev., 1993, 15: 119~ 136.

3 Kuenen J G, LA Robertson. The use of Natural Bacterial Populations for the Treatment of Sulfur-Containing Wastewaters. Biodegradation, 1992, 3: 239~ 254.

4 刘燕. 硫酸根对有机废水厌氧生物处理的影响. 环境科学, 1992, 13(5): 50~ 52.

5 杨景亮, 左剑恶等. 两相厌氧工艺处理含硫酸盐有机废水的研究. 环境科学, 1995, 16(3): 8~ 11.

6 莫文英, 闵航等. 硫酸盐对不同浓度有机废水厌氧消化的影响. 环境污染与防治, 1993, 15(3): 5~ 8.

7 McCartney D M, Oleskiewica J A. Sulfide Inhibition of Anaerobic Degradation of Lactate and Acetate. Wat. Res., 1991, 25: 203~ 209.

8 McCartney D M, Oleskiewicz J A. Competition Between Methanogens and Sulfate Reduces: effect of COD: Sulfate Ratio and acclimatization. Wat. Env. Res., 1993, 65: 655 ~ 664.

9 Chio E, Rim J M. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. Wat. Sci Technol., 1991, 23: 1259~ 1264.

10 张希衡等. 废水厌氧生物处理工程. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 307.