

## ABR 处理硫酸盐有机废水的相分离特性研究

蒋永荣, 胡明成, 李学军, 农以宁, 邓秀梅, 容翠娟, 周若梅, 韦添尹

(桂林电子科技大学电子工程学院, 桂林 541004)

**摘要:** 为了考察厌氧折流板反应器 (ABR) 处理含硫酸盐有机废水的相分离特性, 采用有效容积为 32 L 的五隔室 ABR, 通过为期 132 d 的启动试验, 研究了启动运行过程中各隔室 COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  降解情况、VFA 和  $\text{S}^{2-}$  分布规律及颗粒污泥微生物相变化状况。结果表明, 采用低负荷低增幅方式启动, 在 132 d 内成功启动 ABR 并达到稳定, COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的负荷分别由  $1.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  逐渐提高到  $3.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  和由  $0.07 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  逐渐提高到  $0.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ , COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率分别为 95% 和 85% 左右。各隔室 COD 沿程呈递减趋势, 其去除主要由第 1、4、5 隔室完成,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除主要由前面三隔室承担, 前面三隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度较高, 到最后两隔室则急剧降低; 随负荷的增加, 承担 COD 及  $\text{SO}_4^{2-}$  主要去除作用的隔室后移, 前面三隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  最高点及最后两隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  的急剧降低位置也后移; 各隔室的微生物经长期运行驯化后表现出良好的种群配合和高度的特异性, 具有明显的产酸相与产甲烷相、硫酸盐还原相与硫单质生成相的分离特征。

**关键词:** 硫酸盐有机废水; 厌氧处理; 厌氧折流板反应器 (ABR); 分阶段多相厌氧反应 (SMPA); 微生物相分离

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1544-10

## Phase Separation Characteristics of an Anaerobic Baffled Reactor Treating Organic Wastewater Containing Sulphate

JIANG Yong-rong, HU Ming-cheng, LI Xue-jun, NONG Yi-ning, DENG Xiu-mei, RONG Cui-juan, ZHOU Ruomei, WEI Tian-yin

(College of Electronic Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Phase separation characteristics of anaerobic baffled reactor (ABR) treating organic wastewater containing sulphate were investigated in a 5-compartment ABR with an effective volume of 32 L. During a start-up experiments of 132 days, the chemical oxygen demand (COD) and sulphate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) removal efficiency, volatile fatty acid (VFA) and sulfide ( $\text{S}^{2-}$ ) distribution in each compartment were measured. The microbiology communities of granular sludge were also investigated by scanning electronic microscope (SEM). The experimental results showed that low influent loading and low increase are the keys to start-up of ABR. The volumetric loading rates of COD and  $\text{SO}_4^{2-}$  increased stage and stage from  $1.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  to  $3.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  and from  $0.07 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  to  $0.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  for 132d, and achieved a stable state that resulted in 95% COD and 85%  $\text{SO}_4^{2-}$  removal. COD had the trend of decreasing with compartments along flow direction, its removal rate in compartment 1, 4 and 5 took the large proportion in total COD removal rate, and sulphate removal rate in the initial three compartments took the large proportions in the total sulphate removal rate. The VFA and  $\text{S}^{2-}$  concentrations were high in the initial three compartments and obviously declined in the final two compartments. With the loading rate increase, the proportion of COD and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal rates in the final room increased, the highest and the lowest point of VFA and  $\text{S}^{2-}$  concentrations were gradually moved to hind room. The SEM observation indicated microbiology communities of granular sludge in each compartment were cooperative and specific, it showed that the acidogenic phase and methanogenic phase, sulfate-reducing phase and sulfur-producing phase were separated in the ABR.

**Key words:** organic wastewater containing sulphate; anaerobic digestion; anaerobic baffled reactor (ABR); staged multi-phase anaerobic (SMPA); microbiology community separation

随着工业的不断发展, 化工、味精、制药、糖蜜酒精、制革、造纸等领域在生产过程中排放出大量含硫酸盐的有机废水。目前, 国内外含硫酸盐有机废水治理的方法很多, 其中研究与应用较多的是厌氧生物处理。但由于废水中富含硫酸盐, 在进行厌氧消化过程中, 硫酸盐还原菌 (SRB) 对产甲烷菌 (MPB) 产生基质竞争性抑制<sup>[1]</sup>。同时, 硫酸盐还原产物——硫化物对 MPB 及 SRB 产生毒性作用<sup>[2]</sup>。这种抑制作用和毒性作用导致厌氧处理工艺内的微生物活性降

低, 使处理工艺恶化甚至完全被破坏<sup>[3]</sup>。为解决这些问题, 国内外科研人员进行了大量研究<sup>[4~7]</sup>。其中两相厌氧工艺和在此基础上发展起来的三相串联新工艺备受关注。

收稿日期: 2009-08-19; 修订日期: 2009-11-30

基金项目: 广西环境工程与保护重点实验室基金项目 (桂科能 0701K002); 2009 年广西区教育厅立项项目 (2009111X103); 2008 年“国家大学生创新实验计划”项目 (081059512)

作者简介: 蒋永荣 (1970 ~), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为污水生物处理及微生物学, E-mail: svmsung2996@sina.com

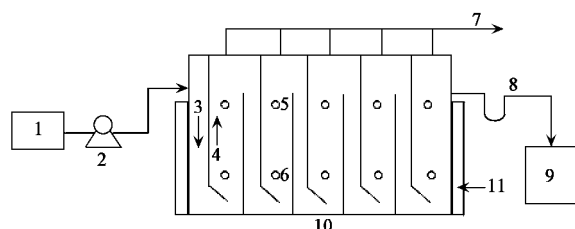
厌氧折流板反应器(anaerobic baffled reactor, ABR)集上升流厌氧污泥床(UASB)和分阶段多相厌氧反应(SMPA)技术于一体,是一种理想的多段分相、混合流态处理工艺<sup>[8,9]</sup>,使其对难降解、有毒废水的处理具有潜在的优势<sup>[10~13]</sup>.运行中的 ABR 是一个整体为推流、各隔室为完全混合的反应器,从而使具有不同营养生态位的功能菌群依次分布在反应器各隔室中,形成良好的功能分区,即微生物相分离特性<sup>[14]</sup>,这为针对特定废水的反应器设计及反应器运行提供了指导.目前,利用 ABR 处理硫酸盐有机废水的研究刚刚起步<sup>[15~17]</sup>,而且研究大多偏重于 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 值对 ABR 处理硫酸盐有机废水效果的影响,未对启动或运行过程中,ABR 各隔室的多相分离特性做深入考察.

本研究采用一个具有五隔室结构的 ABR,进行硫酸盐有机废水的启动试验,考察了整个启动过程中各隔室 COD 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的降解情况、挥发性脂肪酸(VFA)和硫化物(S<sup>2-</sup>)的分布规律及颗粒污泥的微生物相分离状况,以期为含硫酸盐的有机废水的厌氧生物处理提供理论指导和技术参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置与材料

本实验所用 ABR 采用厚 5 mm 的有机玻璃板制成,长×宽×高=575 mm×110 mm×600 mm,有效容积为 32 L.该反应器分为 5 隔室,每一隔室由上、下流室组成,其体积比为 2:1,通往上流室的折板下部边缘有 45° 拐角,底端距底板 50 mm,每个隔室侧部有取样口,顶部设有集气口.反应器通过蠕动泵控制进水速率,采用热水夹套保温(32℃±1℃).试验装置如图 1 所示.



1. 进水箱; 2. 蠕动泵; 3. 下流室; 4. 上流室; 5. 上清液取样口; 6. 污泥取样口; 7. 排气口; 8. 出水管; 9. 出水箱; 10. ABR 反应器; 11. 热水夹套

图 1 试验装置示意

Fig. 1 Experimental configuration

### 1.2 试验用水与接种污泥

试验进水为人工合成的含硫酸盐有机废水.以

蔗糖为碳源,氮源为 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>,磷源为 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, COD:N:P=200:5:1;硫酸盐为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的混合物,添加一定量的 Fe、Cu、Co、Ni、Mn 等微量元素,并用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节 pH 值为 7 左右.

接种污泥取自广西贵港某糖厂厌氧生物反应器,经营养液浸泡 3d 后均匀加入各隔室的上流室,其浓度为 75.8 g·L<sup>-1</sup>,MLVSS/MLSS=0.7,接种污泥体积数为反应器有效容积的 1/2.

### 1.3 分析方法

COD:重铬酸钾法<sup>[18]</sup>;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:重量法<sup>[18]</sup>;S<sup>2-</sup>:碘量法<sup>[18]</sup>;VFA:酸碱滴定法<sup>[19]</sup>;pH 值:数字酸度计;颗粒污泥的形态及微生物相观察:飞利浦-FEI Quanta 200 FEG 型场发射环境扫描电子显微镜,样品预处理方法见文献[20].

### 1.4 试验启动运行

通过逐步提高基质进水浓度和改变水力停留时间(HRT)的方式调整反应器启动运行所需的容积负荷,直到反应器出现明显的相分离则启动阶段结束,整个启动过程历时 132 d.

一般通过测定厌氧生物反应器不同位置的 VFA 和 pH 值变化,可以表征反应器处理有机废水是否有相分离.因为 VFA 和 pH 值的变化与产酸菌(AB)及产甲烷菌的活性密切相关.一方面,在相同 COD 有机负荷下,HRT 越大,产酸相和产甲烷相分离的转折点明显前移;另一方面,在相同 HRT 下,受负荷冲击越大,所产生的 VFA 也越多,则相分离后移<sup>[9,21]</sup>.本实验研究 ABR 处理含硫酸盐有机废水的相分离特性,其相分离不仅表现为 ABR 不同隔室中 VFA 和 pH 值的变化,还体现为不同隔室中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原产物——硫化物(S<sup>2-</sup>)浓度的改变及是否有单质硫的生成,这与硫酸盐还原菌(SRB)及无色硫细菌(CSB)的活性有关.

## 2 结果与讨论

### 2.1 各隔室 COD 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除情况

由图 2 可以看出,随进水 COD 浓度和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的改变,启动过程可大致分为 4 个阶段.

第 1 阶段(前 11 d),固定水力停留时间(HRT)为 36 h,进水 COD 浓度由 2 000 mg·L<sup>-1</sup>增至 4 000 mg·L<sup>-1</sup>,容积负荷由 1.5 kg·(m<sup>3</sup>·d)<sup>-1</sup>增至 2.7 kg·(m<sup>3</sup>·d)<sup>-1</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度由 100 mg·L<sup>-1</sup>增至 200 mg·L<sup>-1</sup>之间,容积负荷由 0.07 kg·(m<sup>3</sup>·d)<sup>-1</sup>增至

$0.14 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ . 此阶段前 7 d, 反应器运行较稳定, COD 的去除率达到 90% 以上, 出水 COD 在  $73 \sim 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间,  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率达到 85% 以上, 出水  $\text{SO}_4^{2-}$  低于  $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 但到第 9 d 和第 11 d, COD 的去除率分别下降为 64% 和 52%, 出水 COD 高达  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 出水 pH 也从第 5 d 的 6.9 降至第 11 d 的 5.1, 挥发性脂肪酸 (VFA) 大量积累, 出水 VFA 一直维持在  $13 \sim 16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间 (见图 4 和图 6), 且污泥有粉末化趋势. 由此说明反应器出现了酸化现象<sup>[22]</sup>, 这主要是由于启动 COD 浓度稍高, COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  负荷增幅过大造成的. 反应器刚启动时, 其中的污泥还未得到充分的驯化, 产甲烷菌 (MPB) 未形成优势菌群, 在与硫酸盐还原菌 (SRB) 的竞争中, SRB 占优势; 而此时启动负荷增幅过大, 在第 1、2 隔室由水解菌和产酸菌降解蔗糖产生的大量 VFA, 不能很好沿程被进一步降解, 造成 VFA 积累, 导致 pH 值下降并进一步抑制了 MPB 的活性. 因此, 为了防止反应器过酸化及利于相分离特征的形成, 实验从第 2 阶段起采用低负荷低增幅启动.

第 2 阶段 (12 ~ 44 d), 固定 HRT 为 36 h,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和容积负荷分别为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.07 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  左右. 通过改变 COD 浓度以改变 COD 容积负荷, 进水 COD 浓度由  $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增至  $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD 容积负荷由  $1.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  增至  $1.9 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ . 在第 13 d, COD 去除率进一步降至 26%, 出水 COD 浓度仍然高达  $1400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 但从第 17 d 开始, COD 去除率呈上升趋势, 直到第 44 d, COD 去除率基本维持在 90% 以上, 出水 COD 浓度降至  $100 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 其间  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率基本维持在 90% 以上, 反应器运行重新趋于稳定, 说明进行低负荷低增幅启动后反应器污泥得到驯化, 产甲烷菌活性逐渐增强. 由此可以进一步增加负荷, 即进入第 3 阶段.

第 3 阶段 (45 ~ 84 d), 固定  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度在  $100 \text{ mg/L}$  左右, 通过改变 HRT 和增加进水 COD 浓度的方式进一步提高负荷. HRT 分别为 34 h (45 ~ 56 d)、32 h (57 ~ 68 d) 和 30 h (69 ~ 84 d), 进水 COD 浓度由  $3300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增至  $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, COD 容积负荷由  $2.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  增至  $3.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ . 此阶段反应器对 COD 的去除效果良好, 去除率基本保持在 95% 以上, 出水 COD 低于  $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率基本维持在 90% 以上. 说明在不断提高反应器负荷的过程中, 反应器内污泥的活性进一步增强, 反应器的去除率呈上升趋势.

第 4 阶段 (85 ~ 132 d), 维持 HRT 30h 和进水 COD 浓度  $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  不变, 通过增加  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的方式提高  $\text{SO}_4^{2-}$  容积负荷.  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度由  $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增至  $220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  容积负荷由  $0.10 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  增至  $0.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ . 此阶段反应器对 COD 的去除率仍然保持在 95% 以上;  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率基本维持在 85% 以上, 出水  $\text{SO}_4^{2-}$  低于  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 说明进水硫酸盐浓度增至  $220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 负荷提高到  $0.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ , 不会导致 SRB 与 MPB 的基质 (乙酸、 $\text{H}_2$ ) 竞争, 生成的少量硫化物也不会对 SRB 和 MPB 产生毒性. 由此推测, 反应器各隔室的污泥经过启动运行后得到了充分驯化, 初步表现出良好的种群配合. 各隔室颗粒污泥的形态及微生物相变化也证实了这一点 (见 2.4).

从图 2 还可以看出, 在反应器运行的不同阶段, 各隔室 COD 有一定变化, 但也具有一定的规律性, 即各隔室 COD 沿程基本呈递减趋势. 其第 2、3、4 阶段的 COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  平均去除率变化规律见图 3. 运行过程中, COD 的去除主要是由第 1、4、5 隔室完成,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除主要是由前面三隔室承担, 随着负荷的增加, 承担 COD 及  $\text{SO}_4^{2-}$  主要去除作用的隔室后移. 这与 Vossoughi 等<sup>[15]</sup> 的结果不同, 文献 [15] 采用 5 隔室 ABR 反应器处理含硫酸盐有机废水, 碳源基质为葡萄糖, 也采取低负荷 [ $\text{COD } 1.02 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} 0.09 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ ] 启动, 30 d 后完成启动时 COD 负荷为  $3.00 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ , 期间 COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除均主要由第 1 隔室承担, 没有形成相分离特征, 可能是由于反应器启动运行时间较短的缘故.

值得注意的是, 第 2、3 隔室的 COD 去除率出现负数, 推测是由于第 2、3 隔室的  $\text{S}^{2-}$  表现为一定的 COD 的缘故; 第 5 隔室的  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率出现负数, 则是由于反应器顶盖气密性不够, 致使  $\text{S}^{2-}$  在第 5 隔室进一步氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 2.2 各隔室 VFA 和 $\text{S}^{2-}$ 的变化对相分离的影响

由图 4 可以看出, 在反应器启动的第 1 阶段, 出水 VFA 一直在  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右, 即使是在第 2 阶段负荷降低的情况下的前 3 d, VFA 仍维持一定的高浓度, 甚至高达  $1020 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 直到第 17 d 出水 VFA 开始逐渐降低至  $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 第 2 阶段的后期及整个第 3、4 阶段出水 VFA 基本维持在  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右. 在反应器的整个启动运行阶段, 出水  $\text{S}^{2-}$  值均低于  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

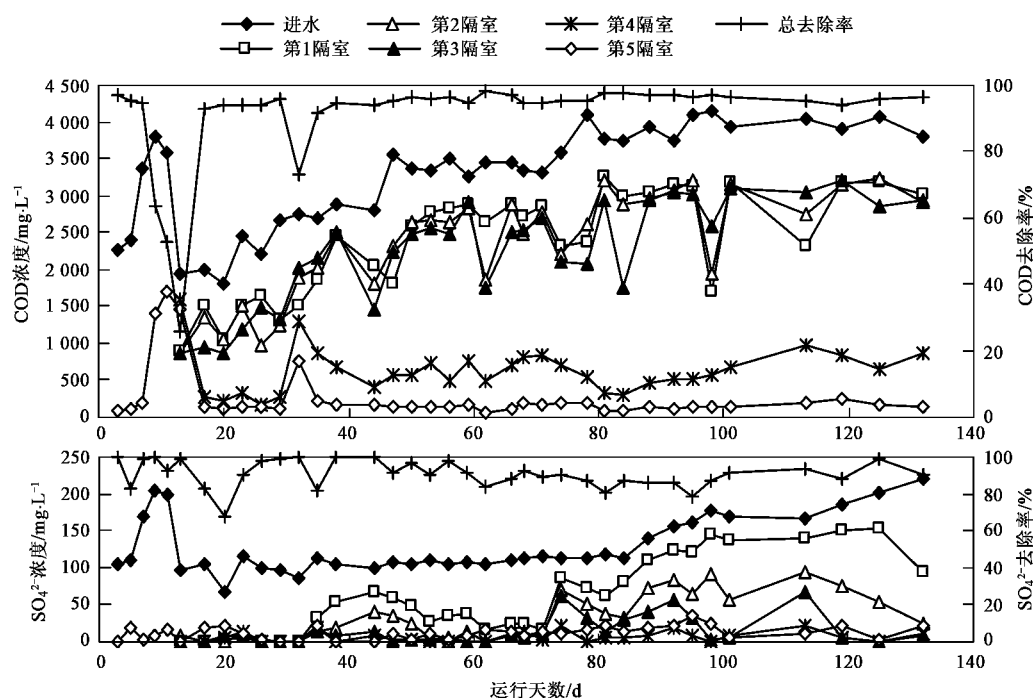
图2 COD 浓度及  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度变化情况

Fig. 2 COD and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations, COD and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal rate of the ABR system during its operation

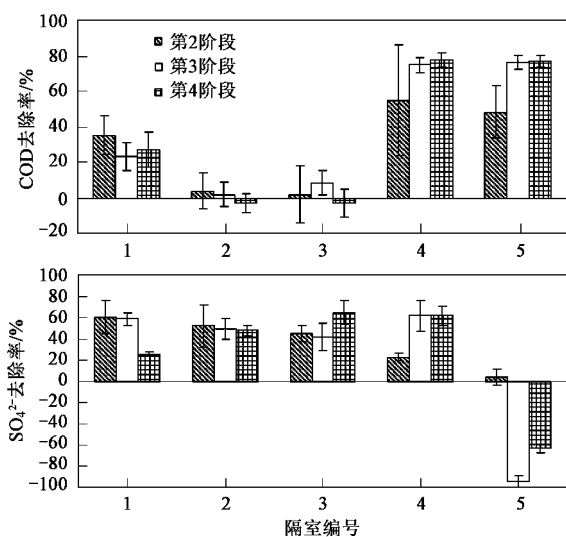
图3 各隔室 COD 去除率及  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率变化规律

Fig. 3 Removal rates of COD and  $\text{SO}_4^{2-}$  variation in each compartment

此外,第 32 d 的出水 VFA、 $\text{S}^{2-}$  值偏高,此时 COD 出水也偏高(图 2).是由于在第 31~33 d 之间保温夹套出故障,反应器温度低至  $20^\circ\text{C}$  左右的缘故.此时,第 1、2、3 隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度变化不大,而第 4、5 隔室的 VFA 高达  $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右,第 4 隔室的  $\text{S}^{2-}$  浓度达到  $21.58\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .推测是由于第 4、5 隔室驯化形成的优势菌——MPB 和 CSB

受到抑制,造成 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  在第 4、5 隔室的积累,由此说明温度降低对 MPB 和 CSB 活性的影响较大.

反应器不同位置的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  变化可表征其处理含硫酸盐有机废水的相分离情况,VFA 和  $\text{S}^{2-}$  在反应器中的分布与 AB、MPB 和 SRB、CSB 的活性密切相关.

图 5 为第 2、3、4 运行阶段各隔室的平均 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度.由图 5 可以看出,在运行的 3 个阶段,第 1、2、3 隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度均较高,且沿程基本呈递增趋势;第 4、5 隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度则急剧降低,沿程基本呈递减趋势.这与各隔室 COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的变化规律相符(见 2.1).

王爱杰等<sup>[23]</sup>的研究表明,产酸作用和硫酸盐还原作用可以同时进行,且具有显著优越性.由图 4 和图 5 可知,在反应器第 1、2、3 隔室,主要由水解菌和产酸菌将蔗糖降解为丁酸、丙酸、乳酸、乙酸等挥发性脂肪酸,而 SRB 则利用其中的某些 VFA(如乳酸、丙酸、丁酸等),将硫酸盐还原为硫化物,硫化物可作为第 4、5 隔室无色硫细菌的底物被氧化为单质硫,同时强化产氢产乙酸过程,产生大量的乙酸作为第 4、5 隔室产甲烷菌的优良底物.从而使第 1、2、3 隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度较高且沿程呈递增趋势,第

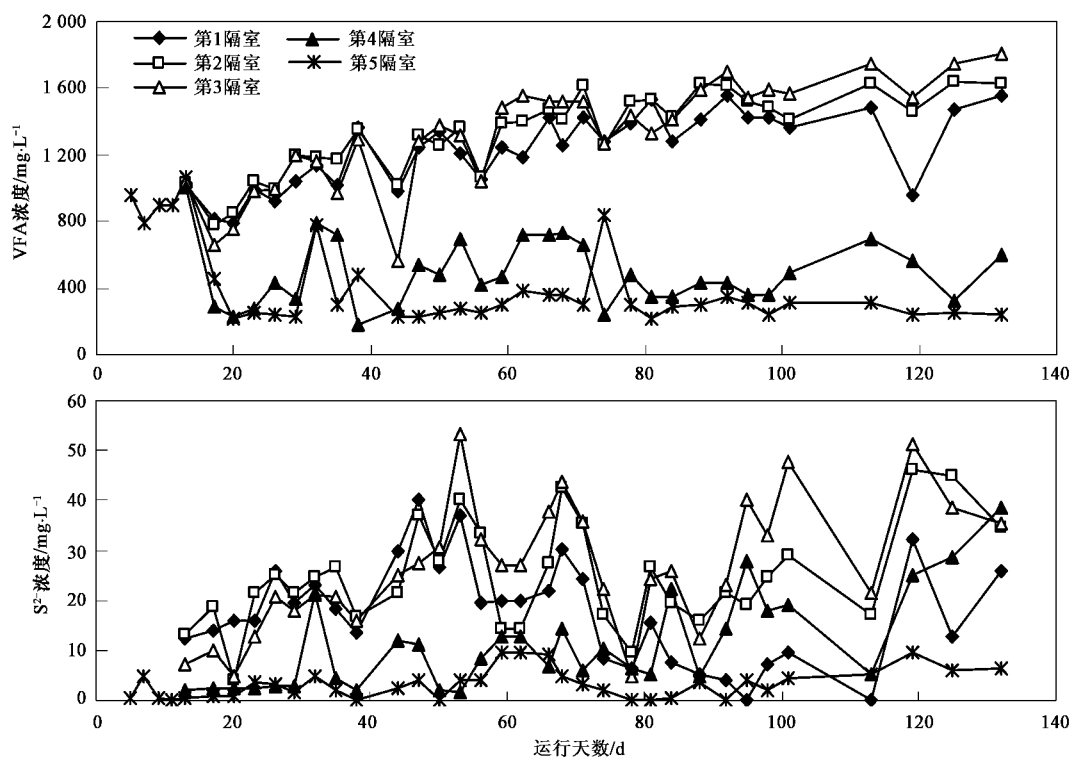


图4 挥发性脂肪酸和硫化物随时间变化曲线

Fig. 4 Change of volatile fatty acid and sulfide concentration with time in the ABR

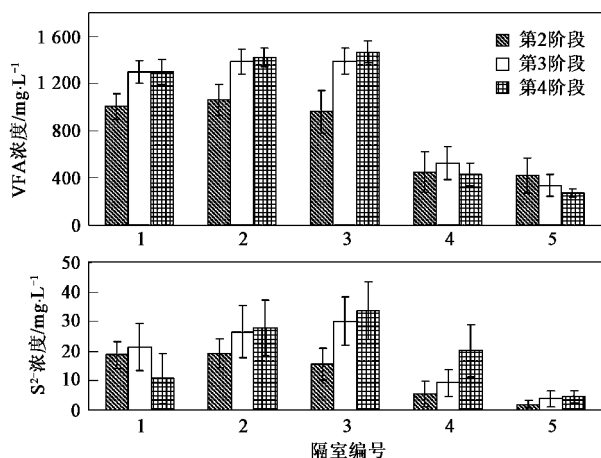


图5 各隔室挥发性脂肪酸和硫化物分布规律

Fig. 5 Volatile fatty acid and sulfide in each compartment

4、5 隔室的 VFA 和  $S^{2-}$  浓度则急剧降低,沿程基本呈递减趋势。

实验过程中观察到,在第4 隔室(第4 阶段在第4、5 隔室)内壁的上端附着和积累有大量的淡黄色物质。它们是硫化物被无色硫细菌(CSB)氧化为  $S^0$  的结果,因此,到第4、5 隔室  $S^{2-}$  浓度迅速降低。淡黄色物质定性、定量检测及扫描电子显微镜观察结果业已证实了这一点(有关内容将在另文论述)。

由于第4、5 隔室  $S^{2-}$  浓度降低,减少了  $S^{2-}$  对 MPB 的抑制;加上前面隔室逐渐完成了由3 碳以上 VFA 向乙酸的转化,产生了大量优良底物(乙酸)。因此第4、5 隔室为产甲烷菌提供了良好的生长和代谢环境,促使最后两隔室 VFA 浓度大幅度降低,承担了 COD 去除的主要责任。已有研究表明<sup>[24,25]</sup>,厌氧微环境中,厌氧菌可与好氧菌共存,而且污泥可呈现出高的产甲烷活性。在本实验条件下,由于 ABR 反应器密封性问题,恰恰造成了一种微氧厌氧状态,正好适合作为好氧菌的 CSB 和作为厌氧菌 MPB 的共同生长。

另外,从第2~4 阶段,前面三隔室的 VFA 和  $S^{2-}$  最高点逐渐后移,由第2 阶段 VFA 和  $S^{2-}$  浓度的最高点在第2 隔室过渡到第4 阶段 VFA 和  $S^{2-}$  浓度的最高点在第3 隔室,且浓度差值进一步增大;最后两隔室的 VFA 和  $S^{2-}$  的急剧降低位置也后移,由第2 阶段主要在第4 隔室完成 VFA 的降解和  $S^{2-}$  的氧化,过渡到第4 阶段由第4、5 隔室共同完成。说明产硫酸盐还原相与硫单质生成产甲烷相的分离转折点明显后移。

本研究中 VFA 在各隔室的分布及相分离的状况与 Wang 等<sup>[14]</sup>、She 等<sup>[26]</sup>和 Zhu 等<sup>[27]</sup>的实验结果

有相似之处,文献[14, 26, 27]均采用 ABR 处理一般有机废水(不含硫酸盐),数据显示前面隔室 VFA 浓度较高,为产酸相,后面两隔室 VFA 则大幅度降低,为产甲烷相.由于本实验废水为含硫酸盐有机废水,运行过程中有  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  氧化为  $\text{S}^0$  作用,故反应器中除了产酸相与产甲烷相分离外,还存在硫酸盐还原相和硫单质生成相的分离,这是 ABR 分阶段多相厌氧反应(SMPA)方式的较好体现.

### 2.3 各隔室的 pH 值变化

如图 6 所示,反应器出水 pH 的变化与出水 VFA(见图 4)基本一致,第 1 阶段 pH 值急剧下降,第 11 d 的 pH 降为 5.1,第 2 阶段开始回升,并逐渐

稳定到 pH 值为 7.0 左右,第 3、4 阶段 pH 值一直稳定在 7.0 左右.

有资料表明,厌氧生物处理的第一步产酸阶段的最佳 pH 值范围为 4~6.5,其后的产甲烷相最佳 pH 值范围为 6.5~8.2<sup>[28]</sup>.近来发现,pH 值在 5.0~6.0 之间时 SRB 仍能正常生长,在高酸性环境中(pH 值 2.5~4.5),SRB 仍能进行异化硫酸盐还原反应<sup>[29]</sup>.而李亚新等<sup>[30]</sup>的研究表明,大多数 CSB 生长最佳 pH 值为 6~8,为了更多的单质硫生成,出水 pH 值可以控制于 8~8.5.因此,从微生物生长代谢最佳 pH 值范围的角度来看,在相同隔室中分别进行产酸作用和硫酸盐还原作用、硫化物氧化和产甲烷过程,具有一定的优越性.

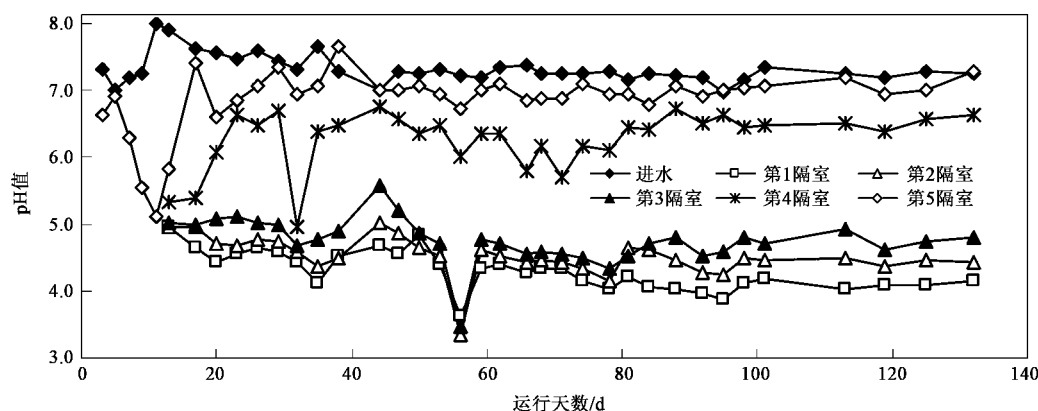


图 6 pH 值随时间变化曲线

Fig.6 Change of pH with time in the ABR

图 7 为不同运行阶段各个隔室的平均 pH 值.可以看出,平均 pH 值沿各隔室逐次递增.同时,在运行过程中各隔室的 pH 值随着有机负荷的提高呈一定规律性变化,第 2 阶段各隔室的平均 pH 值分别为 4.56、4.73、5.02、6.12、6.98;随 COD 负荷的提高,第 3 阶段各隔室的平均 pH 值比第 2 阶段有所降低;第 4 阶段随  $\text{SO}_4^{2-}$  负荷的提高,前面两隔室的 pH 值比第 3 阶段的低,特别是第 1 隔室平均 pH 值降为 4.06,正是由于 AB 与 SRB 之间的协同代谢

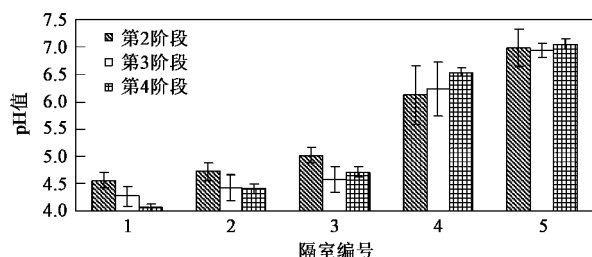


图 7 各隔室 pH 值分布规律

Fig.7 pH in each compartment

受阻而发生 VFA 积累的结果,而后面三隔室的 pH 值则略有增高,它们的平均 pH 值分别为 4.72、6.54、7.06.

综上所述,反应器前面三隔室为酸性,最后两隔室呈中性,分别为 AB 和 SRB、CSB 和 MPB 提供了有利的生长条件,同时,这一条件的形成又得益于各微生物沿程的物质代谢,如有机物经 AB 代谢产酸,MPB 代谢乙酸产甲烷及 CSB 代谢硫化物生成硫单质均是产碱过程.因为相之间的最佳 pH 值范围如此明显不同,由此可见相分离使每一相保持它们各自的最佳条件,使总体运行效率更高,这种思路似乎是合理的.

### 2.4 各隔室颗粒污泥外观及其微生物相变化

反应器成功启动后,各隔室颗粒污泥均有明显增大,第 1~5 隔室颗粒污泥的平均粒径分别为 2.2、0.9、0.7、1.8、0.7 mm.由于各隔室基质浓度、运行情况、水力混合条件等不同,颗粒污泥呈现

出各种不同的形状,如圆饼状、椭圆形、圆形等.第1、2隔室颗粒污泥表面光滑,呈白色、灰白色或灰色并包裹有一层絮状粘稠物,它们主要是发酵产酸菌过度生长并分泌的大量胞外多聚物;第3隔室颗粒污泥表面光滑,呈炭黑色;第4、5隔室颗粒污泥表面粗糙,呈亮黑色,无粘稠感.根据报道<sup>[31]</sup>,典型颗粒污泥的沉降速度范围为 $18 \sim 100 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,沉降性能良好颗粒污泥的沉降速度一般大于 $20 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ .本实验第1~5隔室颗粒污泥的平均沉降速度分别为36、23、26、39、24  $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,各隔室污泥颗粒的沉降速度均大于 $20 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,其结果与污泥颗粒粒径大小基本相吻合.其中第1隔室的颗粒污泥粒径比第4隔室的大,但其沉降速度则不如第4隔室,这可能

是第1隔室颗粒污泥表面有粘液层和污泥结构松散及内部有大的空隙的缘故.

为了更清楚地了解污泥表面和内部的微生物形态,对第132 d各隔室的颗粒污泥进行扫描电镜观察,见图8~10.由电镜照片图8的结果显示,每一隔室中的颗粒污泥形状各异,表面光滑或凹凸不平,且表面都有大小和形状各异的气孔,其中第1隔室的颗粒污泥表面覆盖有一层粘性物质[图8(a)],难以观察到其表面的气孔,但经生理盐水多次洗涤后可见其表面气孔[图8(b)].因为第1隔室的颗粒污泥表面的气孔被粘性物质堵塞后使颗粒污泥内部的产气不易释放出来,这也是影响第1隔室污泥沉降效果的因素之一.

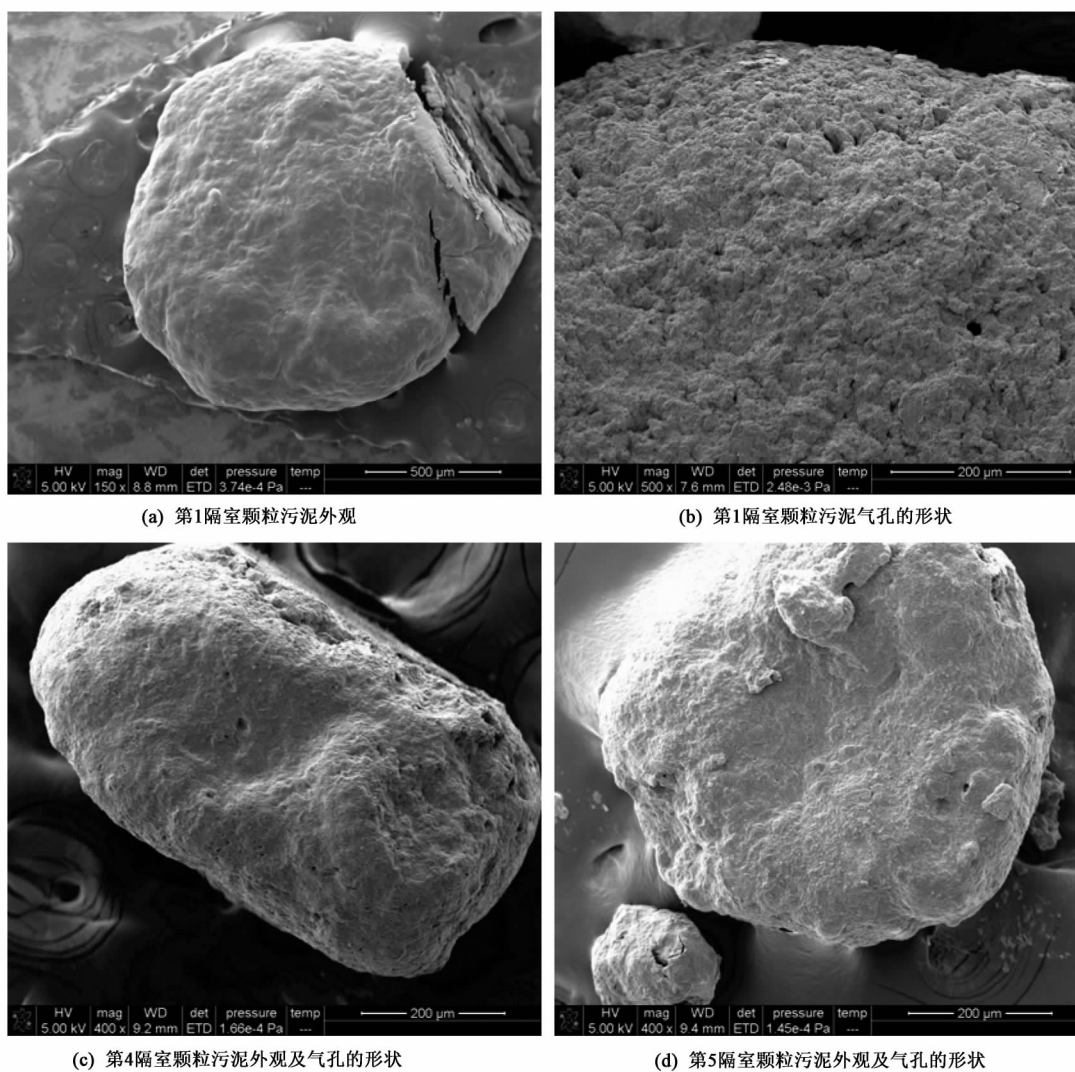


图8 各隔室颗粒污泥外观及气孔的形状

Fig. 8 Appearance and porousness of granular sludge in each compartment

图 9 为颗粒污泥表面微生物电镜照片,从中可以看出,各隔室颗粒污泥表面形成了不同类型的菌群.第 1、2、3 隔室主要以短杆菌、杆菌、球菌和弧菌为主[图 9(a)~9(c)],只是第 1 隔室的菌体较粗壮,微生物数量更多,密度更大.对比卢家娟等<sup>[32]</sup>拍摄的 ABR 反应器发酵产酸细菌的形态与分布,并参考文献<sup>[33]</sup>关于硫酸盐还原菌的显微照片,推测第 1、2、3 隔室颗粒污泥表面的微生物主要是发酵产酸菌和硫酸盐还原菌.第 4 隔室颗粒污泥表面以球菌和短杆菌为主,短杆菌周围粘附有大量分泌物,其中一部分分泌物突出于表面使颗粒污泥表面显得粗糙[图 9(d)],经进一步放大发现它们呈环形或不

规则的晶体状,其粒径大小约为  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ [图 9(e)].根据文献<sup>[34,35]</sup>推测短杆菌为无色硫细菌(CSB),晶体状物质则是 CSB 还原硫化物生成的单质硫排出体外并附着在菌体表面,这与 Janssen 等<sup>[36]</sup>报道的单质硫多聚物( $\text{S}_8$ )类似.第 5 隔室颗粒污泥表面以竹节杆菌为主,并出现一定的短杆菌和球菌[图 9(f)],根据文献<sup>[11,37]</sup>推测,这种竹节杆菌是索氏甲烷丝菌(*Methanothrix soehngenii*).索氏甲烷丝菌是一种杆菌,其菌体直、两端平齐,单个菌似一节节竹节,称竹节杆状菌,但很少单个存在,常连在一起形成很长的丝状体.该菌是一种十分重要的利用乙酸的产甲烷菌<sup>[38]</sup>.

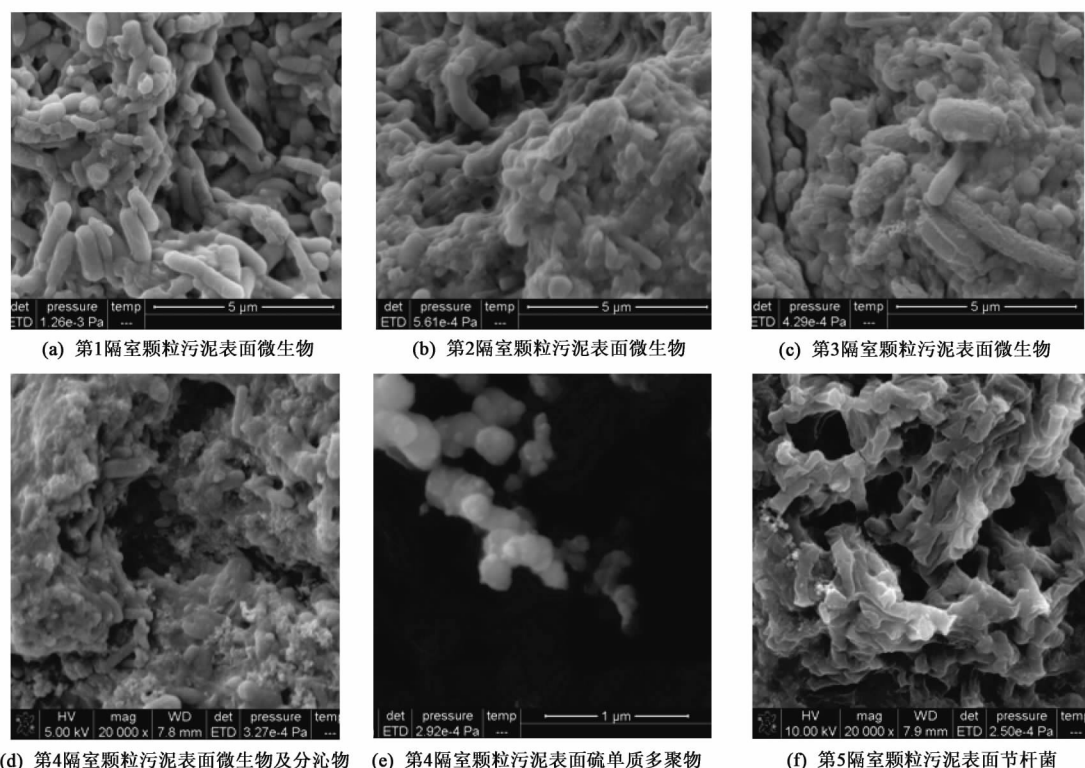


图 9 各隔室颗粒污泥表面微生物形态

Fig. 9 Microbial structure of granular surface in each compartment

由颗粒污泥内部微生物电镜扫描图(图 10)表明,污泥表面和污泥内部的细菌群落结构有所不同.第 1、2、3 隔室内部微生物群落与其表面基本一致[图 10(a)~10(c)],分布有大量的杆菌、球菌和弧菌,但菌体较细,细菌数量较少,无机质较多.第 4、5 隔室内部为大量的多叠球菌和少量的杆菌[图 10(d)~10(f)],根据文献<sup>[33,39]</sup>推测,这种多叠球菌是巴氏甲烷八叠球菌(*Methanosarcina barkeri*),它

们呈不规则球形或片状,常见于污水消化罐中.

由以上研究结果和讨论可见,第 1、2、3 隔室存在大量发酵产酸菌和硫酸盐还原菌,且逐室发酵产酸菌和硫酸盐还原菌个体变小数量减少,第 4、5 隔室则以无色硫细菌和产甲烷菌为优势菌.该分析与各隔室 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度分布及 pH 值变化相吻合.证明各隔室的微生物在反应器中经过长期运行得到了充分驯化,表现出良好的种群配合和高度的特异

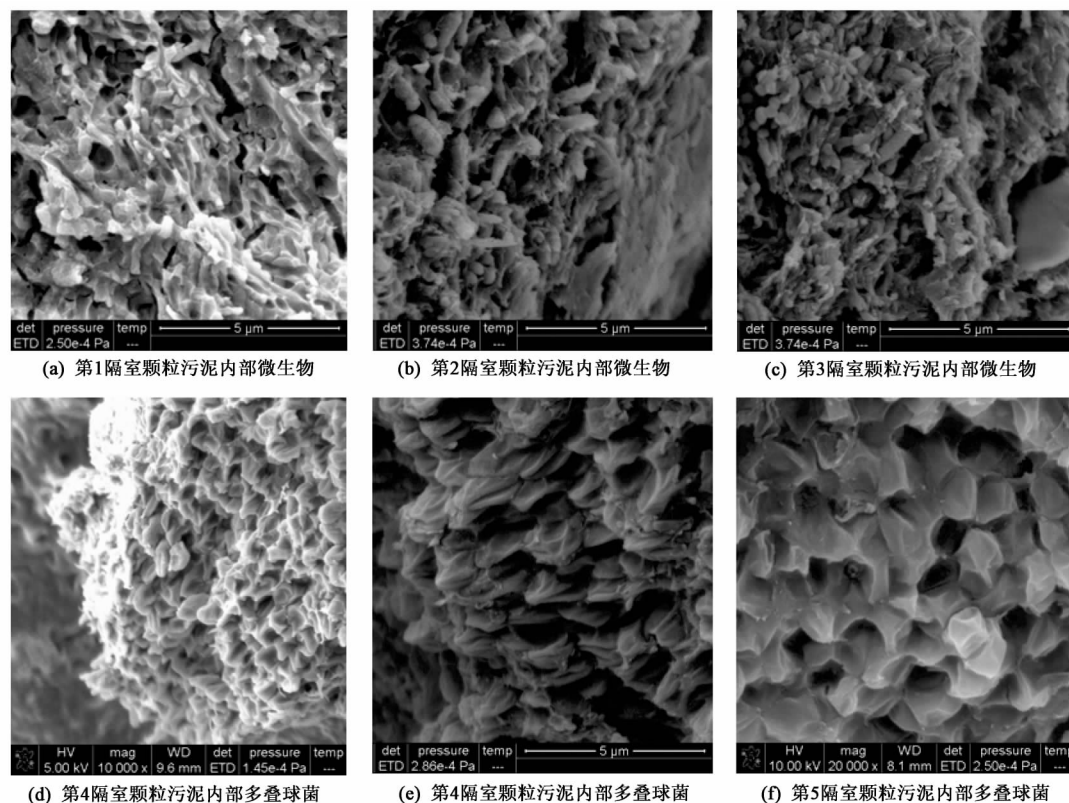


图 10 各隔室颗粒污泥内部微生物形态

Fig. 10 Microbial structure of granular interior in each compartment

性,具有明显的产酸相与产甲烷相、硫酸盐还原相与硫单质生成相的分离特征.

### 3 结论

(1) 采用低负荷低增幅方式,以 ABR 处理含硫酸盐有机废水,经历 132 d 共 4 个阶段,成功启动了 ABR 反应器. COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的负荷分别逐渐提高到  $3.3 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  和  $0.18 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ , COD 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率分别为 95% 和 85% 左右.

(2) 各隔室 COD 沿程呈递减趋势, COD 的去除主要由第 1、4、5 隔室完成,  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除主要由前面三隔室承担,随负荷的增加,承担 COD 及  $\text{SO}_4^{2-}$  主要去除作用的隔室后移.

(3) 第 1、2、3 隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度均较高,沿程呈递增趋势,到第 4、5 隔室 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  浓度则急剧降低. 随负荷的增加,前面三隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  最高点及最后两隔室的 VFA 和  $\text{S}^{2-}$  的急剧降低位置后移.

(4) 反应器成功启动后,各隔室颗粒污泥均有明显的增大,沉降性能良好. 颗粒污泥微生物相的观察与分析表明,各隔室的微生物表现出良好的种群

配合和高度的特异性,即第 1、2、3 隔室为产酸相和硫酸盐还原相,第 4、5 隔室为单质硫生成相和产甲烷相.

### 参考文献:

- [1] Samir K K, Huang J C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. Water Res, 2003, **37**(10):2053-2062.
- [2] Hitton B L, Oleszkiewicz J A. Sulphate-induced inhibition of anaerobic digestion [J]. Environ Eng, 1988, **114**(6):1377-1391.
- [3] Isa Z, Grusenmeyers S, Verstraete W. Sulfate reduction relative to methane production in high-sulfate anaerobic digestion: technical aspects [J]. Appl Environ Microbiol, 1986a, **51**(3):572-579.
- [4] 杨景亮,左剑恶,胡纪萃. 两相厌氧工艺处理含硫酸盐有机废水的研究 [J]. 环境科学, 1995, **16**(3):8-11, 54.
- [5] Mizuno O, Li Y Y, Noike T. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion [J]. Water Res, 1998, **32**(5):1626-1634.
- [6] Zitomer D H, Shrout J D. High-sulfate, high-chemical oxygen demand wastewater treatment using aerated methanogenic fluidized beds [J]. Water Environ Res, 2000, **72**(1):90-97.
- [7] Fdz-Polanco F, Fdz-Polanco M, Fernandez N, et al. New Process for simultaneous removal of nitrogen and sulfur under

- anaerobic conditions [J]. *Water Res*, 2001, **35** (4): 1111-1114.
- [8] Lettinga G, Field J, Lier J V, *et al*. Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future[J]. *Water Sci Technol*, 1999, **35**(10):5-12.
- [9] 杨建,李东伟,李斗,等. 厌氧折流板反应器的相分离现象实验研究[J]. *重庆建筑大学学报*,2008,**30**(2):121-123,145.
- [10] Barber W P, Stuckey D C. The use of anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment; a review [J]. *Water Res*, 1999, **33**(7):1559-1578.
- [11] 戴友芝,施汉昌,冀静平,等. 厌氧折流板反应器处理有毒废水及其污泥特性研究[J]. *环境科学学报*,2000,**20**(3):284-289.
- [12] 鲍立新,李建政,昌盛,等. ABR 处理大豆蛋白废水的效能及微生物群落动态分析[J]. *环境科学*, 2008, **29**(8):2206-2213.
- [13] 张高生,战立伟,王仁卿. ABR 处理变性淀粉废水的试验研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(11):3081-3086.
- [14] Wang J L, Huang Y H, Zhao X. Performance and characteristics of an anaerobic baffled reactor[J]. *Bioresource Technol*, 2004, **93**(2):205-208.
- [15] Vossoughi M, Shakeri M, Alemzadeh I. Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  ratios[J]. *Chem Eng Process*, 2003, **42**: 811-816.
- [16] 李清雪,范超,李龙和,等. ABR 处理高浓度硫酸盐有机废水的性能[J]. *中国给水排水*,2007,**23**(15):47-50.
- [17] 李清雪,李龙和,王欣,等.  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  值对厌氧处理高浓度硫酸盐废水的影响[J]. *中国给水排水*, 2007,**23**(13):73-75.
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社,2002. 133-136, 162-164, 210-213.
- [19] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998. 502-560
- [20] 汪善全,原媛,孔云华,等. 好氧颗粒污泥处理高含盐废水研究[J]. *环境科学*,2008,**19**(1):145-151.
- [21] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 154-157.
- [22] 李清雪,王欣,刘书燕. ABR 酸解及恢复过程中的特征研究[J]. *河北师范大学学报*,2007,**31**(2):225-227,232.
- [23] 王爱杰,任南琪,杜大仲,等. 硫酸盐还原过程中乙酸型代谢方式的形成及其稳定性[J]. *环境科学*, 2004,**25**(2):73-76.
- [24] Zitomer D H. Stoichiometry of combined aerobic and methanogenic COD transformation [J]. *Water Res*, 1998, **32** (3):669-676.
- [25] Khanal S K, Huang J C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. *Water Res*, 2003,**37**(9):2053-2062.
- [26] She Z L, Zheng X L, Yang B R, *et al*. Granule development and performance in sucrose fed anaerobic baffled reactors [J]. *J Biochnol*,2006,**122**(2):198-208.
- [27] Zhu G F, Li J Z, Wu P, *et al*. The performance and phase separated characteristics of an anaerobic baffled reactor treating soybean protein processing wastewater [J]. *Bioresource Technol*, 2008, **99**(17):8027-8033.
- [28] 斯皮思·R·E,李亚新译. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2001. 30.
- [29] 任南琪,王爱杰. 厌氧处理构筑物中 SRB 的生态学[J]. *哈尔滨建筑大学学报*, 2001,**35**(1):40-44.
- [30] 李亚新,储江林,池勇志. 无色硫细菌氧化 SRB 还原硫酸盐产物硫化氢生成单质硫[J]. *城市环境与城市生态*,2002,**15** (5):4-7.
- [31] 王建龙. 生物固定化技术与污染控制[M]. 北京:科学出版社,2002. 181-187.
- [32] 卢家娟,王毅力,赵洪涛,等. ABR 反应器的启动及颗粒污泥特征的研究[J]. *环境化学*,2007,**26**(1):10-16.
- [33] Lansing M P, John P H, Donald A K. Microbiology[M]. (Fifth Edition). America: McGraw-Hill Companies Inc, 2002. 464-465,516.
- [34] 姚传忠,张克强,季民,等. 排硫硫杆菌生物强化处理含硫废水[J]. *中国给水排水*,2004,**20**(2):57-59.
- [35] 韩环芬,楼飞永,郑建军. 氧化硫硫杆菌对铬渣固体化的影响[J]. *浙江工业大学学报*,2005,**33**(4):383-385,406.
- [36] Janssen A J H, Letting G, Keizer A. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur—Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles [J]. *Colloids Surfaces*, 1999, **151**:389-397.
- [37] 左剑恶,凌雪峰,顾夏声. 酸性条件下耐酸产甲烷颗粒污泥的培养及特性[J]. *微生物学通报*,2004,**31**(5):65-70.
- [38] Stefane J H, Oudeelfer N K. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors[J]. *Microbiol Rev*, 2004, **15**:119-136.
- [39] 王家玲,李顺鹏,黄正. 环境微生物学[M]. (第二版). 北京:高等教育出版社,2004. 40-41.