

两相厌氧工艺处理含硫酸盐有机废水的研究*

杨景亮** 左剑恶 胡纪萃

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 采用硫酸盐还原-生物脱除硫化物-甲烷化的方法, 考察了酸相反应器的运行效果, 以及系统的操作条件和运行情况等。结果表明: ① 以拉西瓷环为填料的厌氧滤池作为酸相反应器, SO_4^{2-} 容积负荷可达 $5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, SO_4^{2-} 去除率为 80%; ② 在脱硫化物反应器中, 硫化物去除率大于 90%, 其中 95% 的硫化物转化为 S^0 ; ③ 甲烷相反应器 COD 容积负荷可达 $15.8 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD 去除率为 83.3%。整体工艺 COD 去除率为 87.6%, SO_4^{2-} 去除率为 99.4%—100%。

关键词 含硫酸盐有机废水, 硫酸盐还原菌, 两相厌氧工艺。

在轻工、制药等行业排放的一些生产废水中, 除含有大量有机物外, 还含有较高浓度的硫酸盐(SO_4^{2-})。采用常规的厌氧工艺处理此类废水, 高浓度的 SO_4^{2-} 对产甲烷菌(MPB)产生强烈的初级抑制和次级抑制^[1], 致使消化过程难以进行。关于 SO_4^{2-} 对厌氧消化的抑制影响, 近年来国内外学者们进行了深入研究^[2-5], 并从不同途径探讨了消除 SO_4^{2-} 抑制影响的措施^[1, 6-8], Gao Yan 利用两相厌氧工艺处理含高浓度硫酸盐废水获得较好的效果。与传统的两相厌氧工艺相比, 此时的酸相反应器除完成有机物酸化过程外, 主要作用是利用硫酸盐还原菌(SRB)将 SO_4^{2-} 还原成硫化物, 消除 SO_4^{2-} 对 MPB 的抑制影响, 保证甲烷相反应器的良好运行。两相厌氧工艺处理含 SO_4^{2-} 有机废水国内外仍处于研究阶段。本研究对两相厌氧工艺进行了完善, 采取了硫酸盐还原-生物脱除硫化物-甲烷化的工艺技术路线。

1 材料与方法

1.1 试验流程

试验工艺流程如图 1 所示。

酸相反应器和甲烷相反应器置于保温箱内, 温度控制在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 。脱硫化物反应器在常温下运行。

1.2 主要设备

(1) 酸相反应器 由有机玻璃管制成, 总

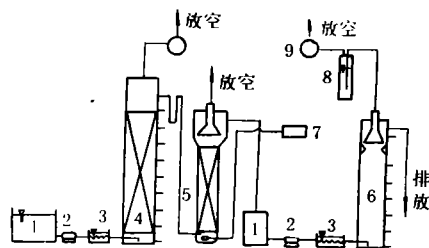


图 1 试验工艺流程图

1. 贮水槽 2. 计量泵 3. 恒温水浴槽(35℃)
4. 酸相反应器 5. 脱硫化物反应器 6. 甲烷相反应器 7. 气泵 8. 水封 9. 气体流量计

高 810 mm, 内径 73 mm, 拉西环装填高度 560 mm, 装填体积 2.28 L。拉西环内径 8 mm, 外径 10 mm, 高 14 mm。

(2) 脱硫化物反应器 为玻璃结构, 上部直径 100 mm, 下部直径 62 mm, 容积 2.5 L。填料为塑料环, 装填高度 530 mm, 装填体积 1.6 L。塑料环直径 25 mm, 高 13 mm。

(3) 甲烷相反应器 为上流式厌氧污泥床(UASB)反应器, 有机玻璃管制成, 高 525 mm, 容积 2.1 L。反应区内径 75 mm, 高 365 mm, 容积 1.6 L。

1.3 试验水质

试验用水为自来水按如下配方配制而成:

* 国家自然科学基金资助项目

** 访问学者

收稿日期: 1994-08-11

葡萄糖 4.5 g/L, K_2SO_4 0.90 g/L, Na_2SO_4 0.74 g/L, KH_2PO_4 0.11 g/L, 尿素 0.27 g/L, 微量元素 Mo 0.01 mg/L, Co 0.01 mg/L, Ni 0.01 mg/L, Fe 0.05 mg/L。水质: COD 约 5000 mg/L, SO_4^{2-} 1000 mg/L, COD/ SO_4^{2-} = 5 : 1, COD : N : P = 200 : 5 : 1。视酸相反应器内 pH 值决定进水 Na_2CO_3 的投加量。

1.4 接种污泥

酸相反应器接种污泥为北京市北小河污水处理厂消化污泥, 接种前用含 SO_4^{2-} 废水进行了间歇驯化, 反应器 VSS 接种量为 6.0 g/L。

脱硫化物反应器由实验室培养的菌种接种。

甲烷相反应器接种污泥为北京啤酒厂厌氧装置污泥, 接种前用酸相反应器出水进行了间歇驯化, VSS 接种量 16.8 g/L。

1.5 分析项目及方法^[10]

COD: 重铬酸钾法; SO_4^{2-} : 焙烧法; 硫化

物: 碘量法; pH: pH S-2 型酸度计; 碱度: 盐酸滴定法; VFA: 气相色谱法; 溶解氧: YSI-54A 测定仪。

2 试验结果

2.1 酸相反应器的启动及运行

反应器接种后, 开始启动时间歇运行, SO_4^{2-} 启动负荷为 0.25 kg/($m^3 \cdot d$), 当 SO_4^{2-} 去除率为 80% 时, 提高负荷, 提高幅度为 0.2 kg/($m^3 \cdot d$), 到第 20 运行日, 容积负荷达到 1.0 kg/($m^3 \cdot d$), 去除率为 80%。此后反应器改为连续运行, 负荷提高幅度为 0.5 kg/($m^3 \cdot d$)。经过 2 个月的运行, 容积负荷达到 5.13 kg/($m^3 \cdot d$), SO_4^{2-} 去除率为 80.4%。运行过程中 COD 去除率为 26%—35% 之间。出水 VFA 为 2942.6 mg/L—3267.7 mg/L, 其中乙酸占 70%—77%。反应器主要运行参数变化见图 2。

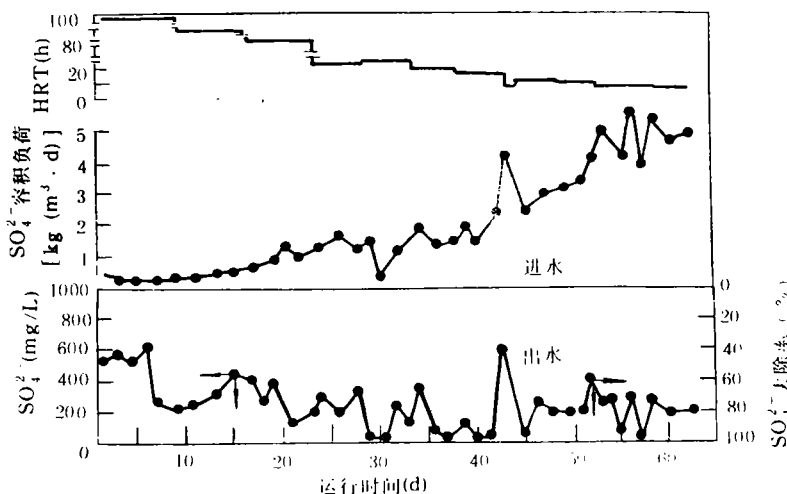


图 2 酸相反应器运行结果

2.2 脱硫化物反应器的运行结果

脱硫化物反应器用空气供氧, 在启动、运行过程中, 严格控制反应器中废水的溶解氧在 1.5 mg/L 左右, 2 星期后, 反应器运行效果趋于稳定, 硫化物去除率达到 90% 以上, 其中 95% 氧化成 S^0 。第 18 日硫化物去除率为 90.5%, 其中 97.2% 氧化成 S^0 , 排放气体中 H_2S 的含量仅有 0.08%, 占去除率的 2.8%, 进出水中 SO_4^{2-} 未发生明显变化。运行过程中

COD 去除率约为 10%。试验结果见图 3。

2.3 甲烷相反应器的启动及运行

为考察甲烷相反应器对脱硫后废水的处理效果, 酸相反应器启动后, 甲烷相反应器接种启动, 启动负荷 COD 为 3.0 kg/($m^3 \cdot d$), 运行过程中, 当 COD 去除率大于 80% 时, 提高反应器负荷, 提高幅度为 1.5—2 kg/($m^3 \cdot d$)。经过 1 个月的运行, 容积负荷达到 15.8 kg/($m^3 \cdot d$), COD 去除率为 83.3%, COD 产

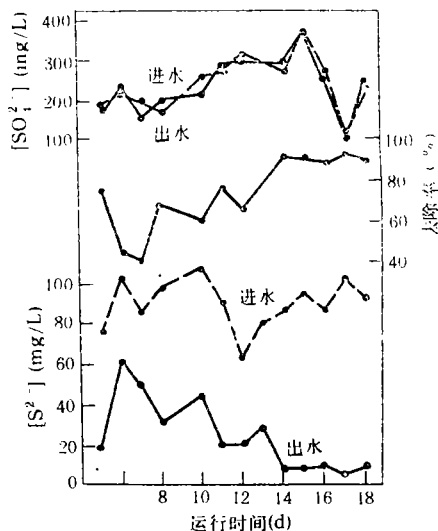


图 3 脱硫化物反应器运行结果

气率为 $0.464 \text{ m}^3/\text{kg}$ ，废水中剩余的 SO_4^{2-} 在甲烷相反应器去除率为 95%—100%。运行结束时，反应器污泥已实现颗粒化。运行结果见图 4。

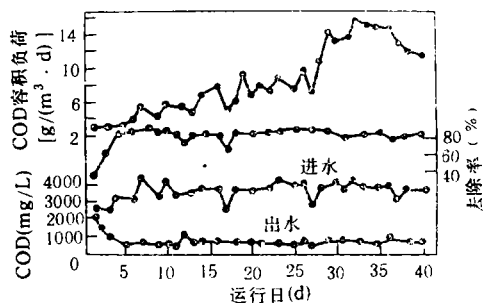


图 4 甲烷相反应器的运行结果

3 结果与讨论

3.1 影响酸相反应器运行效果的因素

在酸相反应器中，影响 SO_4^{2-} 去除效果的因素包括微生物量，容积负荷，pH 值，抑制物，温度等。

3.1.1 容积负荷与微生物量

容积负荷是生物处理中主要的控制参数之一。在一定条件下，反应器内微生物量及活性是一定的。因此，对基质利用速率有一个限度。运行过程中，容积负荷必须保持在这个限度之内，维持基质与生物量之间的平衡关系。负荷提高过快将导致反应器 SO_4^{2-} 去除率的降低，在

启动初期，更应逐步提高运行负荷。

由图 2 可见， SO_4^{2-} 运行负荷的波动对运行效果影响很大，特别在第 43、56 运行日，由于控制不当，负荷提升幅度过大，造成冲击负荷。2 次冲击负荷运行结果见表 1。由表 1 可见，冲击负荷虽使 SO_4^{2-} 去除率明显下降，但对 SO_4^{2-} 去除负荷没有产生明显影响，特别是第 2 次冲击负荷， SO_4^{2-} 去除负荷仍呈上升趋势，其原因是反应器内 SRB 生物量的积累，提高了反应器去除 SO_4^{2-} 的能力并提高了运行的稳定性，这与单相反应器因超负荷而导致酸化使 MPB 受抑制并使 COD 去除率下降的情况不同，SRB 没因冲击负荷而导致抑制，这可能是冲击负荷未使反应体系发生明显变化(如 pH 值)而影响 SRB 的活性和生长。

表 1 冲击负荷运行结果

运行时间(d)	进水量 (L/d)	SO_4^{2-} 容积负荷 [$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	去除率 (%)	SO_4^{2-} 去除负荷 [$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]
42	4.73	2.37	94.8	2.25
43	8.46	4.18	44.4	1.86
44	6.32	3.19	77.5	2.47
55	8.64	4.13	92.5	3.86
56	7.25	5.61	73.5	4.12
57	7.54	3.76	96.8	3.64
58	10.49	5.35	77.2	4.13

由于反应器结构和试验条件的限制，运行过程中难以了解反应器内 SRB 生物量，而运行负荷则直接反映了反应器内生物量和活性的变化情况。

3.1.2 pH 值和碱度

为使酸相反应器的 pH 适宜，本试验控制进水碱度 400—600 mg/L，相应的 pH 值为 8—9，使反应器内液相的 pH 值维持在 5.8—6.2，此时碱度则上升至 1400—1800 mg/L。可见，酸相反应器中的生化反应是一个使反应体系的 pH 值降低而碱度升高的过程。

SRB 在 pH6—9 的范围内有较大的活性，最适 pH 值为 7.5—8.0^[11]，在 pH 值 5—6 时仍能正常生长^[12]。反应体系控制 pH 在 5.8—6.2，目的在于尽量减少进水投碱量的条件下，不但使 SRB 有一个较为适宜的生活环境，而且也使

甲烷相反应器在适宜的 pH 值(6.8~7.2)条件下进行。

适量的碱度是使反应器在所期望的 pH 值条件下稳定运行的保证。就本试验而言,当 COD/SO₄²⁻ 为 5:1,反应体系的碱度来自 2 个方面:一是向试验用水中投加 Na₂CO₃;二是废水中的 SO₄²⁻ 是一种潜在产生碱度的物质^[9]。在相同水质条件下,当 SO₄²⁻ 去除率不同时,反应器出水的碱度、pH 值见表 2。可见,反应器出水的碱度和 pH 值与 SO₄²⁻ 去除率有关,且随 SO₄²⁻ 去除率升高而增大。因此,为了维持一定的 pH 值,SO₄²⁻ 去除率提高可减少进水中 Na₂CO₃ 的投加量。

表 2 SO₄²⁻ 去除率与碱度、pH 值的关系

pH	进 水		SO ₄ ²⁻ 去除率 (%)	出 水	
	碱度 (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)		碱度 (mg/L)	pH
8.6	490	1000	62.1	1360	5.8
8.5	485	1000	74.6	1520	5.9
8.6	490	1000	81.3	1840	6.1

3.1.3 硫化物的抑制

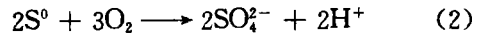
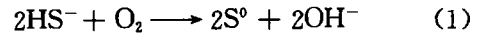
SO₄²⁻ 的还原产物硫化物(H₂S, HS⁻, S²⁻)对 SRB 同样有抑制作用。其抑制作用可能是 H₂S 对微生物固有的毒性作用和硫化物可使 SRB 细胞成分氧化还原蛋白和细胞色素所需的铁产生不溶性 FeS^[13]。

关于硫化物对 SRB 的抑制影响,所见报道因试验条件不同所得结论差别较大。Buress 和 Wood^[14]报道的抑制 SO₄²⁻ 生化还原的浓度是 900 mg/L S²⁻, M. A. M. Reis 等人的研究结果表明^[13]: 547 mg/L 的硫化氢可完全抑制 SRB 的生长。本试验运行过程中定期测试反应体系中硫化物为 180~260 mg/L,其中 90%以 H₂S 形式存在,约 170~248 mg/L。从运行结果看,没有发生明显的抑制。但无论从抑制影响或化学平衡角度来考察,采取适当措施^[1,6-8]及时将硫化物排出反应体系,将会得到更高的 SO₄²⁻ 容积负荷或更高的 SO₄²⁻ 去除率。

3.2 影响硫化物氧化的因素

在好氧条件下,无色硫细菌可将废水中的

硫化物氧化成 S⁰ 和 SO₄²⁻, 反应如下:



脱硫化物反应器成功运行的关键在于控制适当的操作条件,使反应按(1)式进行。Cees J. N. Buisman 等人的试验结果表明:影响硫化物转化成 S⁰ 的因素主要有溶解氧和硫化物浓度。在溶解氧为 1 mg/L 时, S⁰ 产生量最大,当硫化物浓度较高(大于 20 mg/L)时,即使溶解氧浓度较高,硫化物转变量 SO₄²⁻ 的量也仅占 5%。其原因是当有足够浓度的基质硫化物时,硫细菌把硫化物主要氧化成 S⁰,只有当硫化物缺少时,硫细菌才把 S⁰ 氧化成 SO₄²⁻。

本试验就溶解氧对反应器运行效果的影响进行了重点研究。当反应器容积负荷(S²⁻)约为 0.4 kg/(m³·d)时,不同溶解氧下反应器运行结果见表 3。由此可见,虽然溶解氧升高,硫化物去除率也略有上升,但 S⁰ 产生量大幅度下降,硫化物的去除变成了空气吹脱。另外,溶解氧浓度升高,致使反应器内其它好氧微生物大量生长繁殖,当控制溶解氧为 3.5 mg/L 时,运行到第 10 日,填料上明显有丝状菌形成,且生长速度很快, COD 去除率达到 30%~40%,运行到第 20 日,生物膜充满整个填料层,造成反应区堵塞。试验结果表明:在容积负荷(S²⁻)为

表 3 溶解氧对反应器运行效果的影响

溶解氧 (mg/L)	进水硫化物 (mg/L)	去除率 (%)			
		总	S ⁰	SO ₄ ²⁻	吹脱出
3.5	89.3	95.1	8.4	11.0	80.6
2.5	86.4	93.4	22.8	7.5	69.7
1.5	91.7	90.5	97.2	—	2.8

0.4 kg/(m³·d)时,溶解氧控制在 1.5 mg/L 以下为宜。

3.3 工艺可行性分析

在两相厌氧工艺中,酸相反应器使 SO₄²⁻ 得到有效的去除,避免了 SO₄²⁻ 在生化还原过程中对 MPB 造成的初级抑制,是保证整体工艺成功运行的关键。出水中硫化物的去除消除了硫化物对 MPB 的次级抑制,为有机物在甲烷相反应器中的厌氧消化创造了一个适宜(下转第 54 页)

抑制程度越高,阳性结果越明显。实际水样中有机磷农药的含量由广州分析测试中心用气相色谱法测定。由结果可见,实际水样中有机磷农药的浓度在检测灵敏度范围内时, $A_{\text{对照}}/A_{\text{检样}}$ 的比值均大于2,阳性结果是相当明显的。

表3 实际水样检测结果

编号	酶试纸法		气相色谱法	
	结果	$A_{\text{对照}}/A_{\text{检样}}$	农药名称	含量(mg/L)
1	+	2.6	甲胺磷	0.88
2	+	2.8	甲基对硫磷	0.082
3	+	3.1	敌敌畏	0.068
4	+	2.5	水胺硫磷	0.083
5	-	1.0		

2.6 酶片和基质片的稳定性

采取适当的稳定措施,干燥避光保存,酶片和基质片的稳定期均在2年以上,符合普通市售试纸稳定性要求。

2.7 实用性评价

由于酶片和生色基质片的稳定性好,材料

价廉易得,使用方便,灵敏度基本符合普通残留农药监测的要求(0.1—10 mg/L),能检测出甲胺磷等目前最常引起人畜中毒的有机磷农药,故本检测法不失为一种易于普及、快速可靠的残留农药检测方法。虽然在检测灵敏度和定量方面不如色谱法,但在简易、快速和可现场检测等方面却是色谱法和其它检测方法所不及的。采用适当的提取方法,本检测法还可推广用于蔬菜、水果、粮食等食物中有机磷残留农药的检测。

参考文献

- 1 Nanguneri V, Nanda Kumar et al. J. Assoc. off Anal. Chem.. 1980, **63**(3): 536
- 2 Herzspörung Peter et al. Vom. Wasser. 1991, **76**: 51
- 3 Onodera Sukeo et al. Kankyo Kagaku. 1992, **2**(3): 547
- 4 Nanda Kumar N V et al. J. Assoc. off Anal. Chem.. 1981, **64**(4): 841
- 5 WRI (Midwest Research Institute, USA). Farm Chemicals. 1985, **48**(8): 96
- 6 李治祥等. 环境化学. 1989, **8**(6): 32

(上接第11页)的条件,有机物在酸相反应器中的分解产物VFA是MPB利用的良好基质。因此,甲烷相反应器启动负荷高,提升快,产气指标正常。另外,废水中剩余部分 SO_4^{2-} 在此也得到彻底的去除。

甲烷相反应器出水水质, COD 约 600 mg/L, 硫化物 50—80 mg/L, 如再增加一级生物脱硫对反应器出水进一步净化,不但硫化物可得到有效去除,有机物也可部分降解。出水水质可进一步得到改善。

4 结论

(1) 两相厌氧工艺处理含 SO_4^{2-} 有机废水整体工艺 COD 去除率可达到 87.6%, SO_4^{2-} 去除率为 99.4%—100%。

(2) 当进水 SO_4^{2-} 为 1000 mg/L、COD 为 5000 mg/L 时,控制酸相反应器内 pH 值为 5.8—6.2, SO_4^{2-} 去除率可达到 80%, 容积负荷(SO_4^{2-})为 5 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), COD 去除率为 26%—35%。

(3) 当脱硫化物反应器容积负荷(S^{2-})约为 0.4 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)时,控制溶解氧为 1.5 mg/L, 硫化物去除率大于 90%, 其中 95% 转化为 S^0 。

(4) 甲烷相反应器 COD 容积负荷可达到 15.8 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), COD 去除率为 83.3%, COD 产气率为 0.464 m^3/kg 。

参考文献

- 1 Anderson G K et al. Korresp. Abwasser.. 1986, **33**(10): 928
- 2 Hamilton W A. Annual Review of Microbiology. 1985, **39**: 195
- 3 Hilton M G et al. Biotechnol. Bioeng.. 1988, **31**: 885
- 4 Isa Z. Appl. Environ. Microbiol.. 1986, **51**: 572
- 5 Karhadkar P P et al. Wat. Res.. 1987, **21**(9): 1061
- 6 Sarner E. Anaerobic Treatment. A Grown-up Technology, Aquatech 86, Amsterdam, 1986: 189—204
- 7 Kobayshi H A et al. Wat. Res.. 1983, **17**: 579
- 8 Buisman C J et al. Poster Papers of 5th Inter. Symp. on AD. Monduzzi Editore, Bologna, Italy; 1988: 22—26
- 9 Anderson G K et al. J. Environ. Eng.. 1992, **118**(4): 551
- 10 美国公共卫生协会等. 水和废水标准检验方法. 13 版, 北京: 中国建筑工业出版社, 1971: 402—415
- 11 Maree J P et al. Wat. Res.. 1987, **21**(2): 141
- 12 Li A. Sulfide Toxicity Reduction US patent. No. 4, 614, 588, 1986
- 13 Reis M A M et al. Biotechnol. Bioeng.. 1992, **40**: 593
- 14 Cees J N Buisman et al. Biotechnol. Bioeng.. 1990, **35**: 50

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Response Characteristics of Phenol on a Tyrosinase Biosensor. Hu Xiaoya et al. (Dept. of Chem. Teacher's School, Yangzhou Univ., Yangzhou 225002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 1-3

The response time decreases in the presence of catechol. The principal factors influencing the sensitivity were described. The amperometric biosensor of tyrosinase was prepared firstly by immobilizing tyrosinase onto preactivated polyamide support which contacted tightly with wax-impregnated graphite electrode. Amperometric measurements of phenol in water were carried out by applying a potential of $-0.200 \text{ V}_{\text{vsSCE}}$ in a 0.1 mol/L phosphate buffer of pH 6.50 and $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ catechol at 25°C . The preparation, storage and replacement of immobilized enzyme are convenient. No activity of immobilized enzyme was lost during five months of storage, with linear range of $2 \times 10^{-7} - 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ of phenol.

Key words: electrode, biosensor, enzyme, tyrosinase, phenol.

Effect of Magnetic Field on Dehydrogenase Activity of Purple Nonsulfur Photosynthetic Bacteria. Ma Haizhen et al. (Taiyuan Univ. of Technology, Taiyuan 030024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 4-7

Some properties of native and immobilized cells of purple nonsulfur photosynthetic bacteria (PSB) were studied and compared under the condition of magnetic field. The results show that under the condition of optimum magnetic field both types of cells were thermally and pH stable, with an optimum dehydrogenase temperature of $30 - 40^\circ\text{C}$, and an optimum pH of 8. As compared to the control, the dehydrogenase activity was 10% - 20% higher for native cells and was 20% - 30% higher for immobilized cells. The magnetic field augmented the sensitivity of PSB to metal ions (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}). But these two types of cells were different in the value of optimum magnetic field and the accumulative effect of magnetic field. The effect of magnetic field on the dehydrogenase activity of immobilized cells remained constant after 45 - 210 days of storage at 4°C , with a dehydrogenase activity improved by 20%.

Immobilized cells had a dehydrogenase activity of 150% - 200% higher than native cells under the same conditions but without an applied magnetic field.

Key words: magnetic field, magnetic biological effect, purple nonsulfur photosynthetic bacteria, immobilized cells, dehydrogenase.

Study on Two-phase Anaerobic Digestion Process for Treating High Strength Organic Wastewater Containing a High Level of Sulphate. Yang Jingliang et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 8-11

A two-phase anaerobic digestion process has been developed for treating high strength organic wastewater containing a high level of sulphate. The system comprises: ① anaerobic filter packed with Rasching rings which was used as an acidogenic reactor with a volumetric loading of $5 \text{ kg SO}_4^{2-}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and a SO_4^{2-} removal efficiency of 80%; ② a desulphiding reactor with a sulphide removal rate of more than 90%, of which more than 95% was converted to S^0 ; ③ a methanogenic reactor with a COD volumetric loading rate of $15.8 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and a COD removal efficiency of 83.3%. The whole system has an overall COD removal efficiency of 87.6% and a SO_4^{2-} removal efficiency of 99.4% - 100%.

Key words: organic wastewater containing sulphate, sulphate reducing bacteria, two-phase anaerobic digestion process.

Information Theoretic Indices and Application to Predicting the Toxicities of Organophosphorus Pesticides. Peng Ji et al. (Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical Univ., Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 12-14

The information theoretic indices and the valence molecular connectivity indices as the characteristics of molecular structure were applied to predicting the toxicities of organophosphorus pesticides. Radical information parameter was suggested. According to the data on acute toxicities of 114 organophosphorus pesticides and different channels that the pesticides were given, the qualitative and quantitative prediction models were established.