COD/SO²⁻值对硫酸盐废水厌氧消化的影响*

丁 琼 胡纪萃 顾夏声

(清华大学环境工程系,北京 100084)

摘要 采用间歇试验方式,研究了 COD/SO; 值对硫酸盐废水厌氧消化的影响。 试验 结 果 表 阴,COD/SO; 值 是影响厌氧消化处理效果的主要参数。本试验中,COD/SO; >15,硫酸盐还原作用对厌氧反应器影响甚微;COD/SO; =5-15 时,硫酸盐还原作用对厌氧反应器产生轻度抑制,相对产甲烷率为 79.2%—94.7%;COD/SO; =0.5-5 时,反应器受中度抑制,相对产甲烷率为 61.6%—79.2%;COD/SO; <0.5 时,反应器受严重抑制。COD/SO; ≥1 时,相对产甲烷率与 COD/SO; 值之间有很好的线性关系。

关键词 COD/SOT 值, 厌氧消化, 硫酸盐废水, 间歇试验.

随着现代工业的发展,造纸、味精、制糖、脂 肪酸和糖蜜等工业废水水量日益增大。 这类废 水含有机物浓度高,很适合于用厌氧法处理.但 由于其中含有大量硫酸盐, 厌氧处理时会由于 硫酸盐还原作用而对产甲烷过程产 生 抑 制 作 用,干扰厌氧消化的正常进行[1,2],近年来,国 内外很多学者对硫酸盐抑制影响进行了大量研 究,认为主要是硫酸盐还原菌(简称 SRB)和产 甲烷菌(简称 MPB) 的基质竞争抑制以及硫酸 盐还原终产物硫化物(主要是游离硫化氢)对 MPB 细胞的毒性抑制。 但由于试验操作条件 不同,有关抑制程度方面结果各异(3-4)。主要是 废水基质浓度与硫酸盐浓度的比值,如 COD/ SO 值不同而引起的。 COD/SO 影响 着废 水 COD 去除率、甲烷产量、SO; 还原率等指 标,本研究采用间歇试验方法,在同一起始 CO-D浓度条件下,采用不同 COD/SO² 值的废水

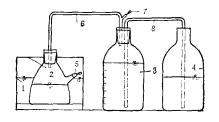


图 1 试验装置示意图

1.恒温水浴槽 2.发酵瓶 3.集气瓶 4.集水瓶 5.进样口 6。导气管 7.三通管 8.导水管.

一次性投料,考察不同 COD/SOT 值下硫酸盐 还原作用对厌氧过程的抑制作用变化规律。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置

本试验采用图 1 所示的装置。

发酵瓶为容积 500ml 的完全混合反应器, 内装发酵混合液 300ml; 集气瓶容积为 1000 ml,标有刻度,可直接从瓶上读取产气量;集水 瓶容积为 1000ml;恒温水浴槽温度恒定为 35℃ ±1。 本试验装置可以有效地控制发酵液的发酵温度和 pH 值,通过气体计量,由产气情况推 知发酵瓶内的消化情况。

1.2 试验基质和接种污泥

试验基质为人工合成硫酸盐废水,用葡萄糖和硫酸盐 (50% K_2 SO₄ 和 50% Na_2 SO₄)加自来水配制而成,按 COD:N:P=200:5:1添加N、P营养源。

接种污泥取自北京苇沟养猪场消化池,其 VSS = 35.8g/L, SS = 52.5g/L, VSS/SS = 0.68,最大比 COD 去除速率为 $0.534kgCOD/(m^3 \cdot d)$.

1.3 试验方法

^{*}国家自然科学基金资助项目 1992 年6月 30 日收到修改稿

本试验采用间歇投料法,即将试验废水一次性投入发酵瓶,摇动瓶子使废水和污泥混合均匀,以后每日摇动瓶子数次,逐日观察反应器的产气量,并测定沼气中 CH,含量。当空白组停止产气后,即中止试验。将上清液离心,测定每个反应器中消化液的 COD 浓度、总有机碳(TOC)、溶解性硫化物(DS)、SO² 浓度及 pH值.并测定污泥总量。

1.4 分析测定项目

本试验分析测定项目及方法如表 1 所示。

表 1 分析测定项目及方法

學定项目	分析方法或仪器名称					
COD	标准重铬酸钾法					
TOC	岛津 TOC-500 型仪器					
pH	精密 pH 试纸					
气体成分	102G 型气相色谱仪					
SO!~	氯化钡比浊法[*]					
DS	硫离子电极法[*)					
厌氧污泥活性	污泥最大比产甲烷速率法[*)					

2 评价指标

2.1 相对产甲烷率

以不加抑制剂的反应器为对照组,将其产甲烷量视为100%,其它投加抑制剂的反应器的产甲烷量与空白组相比,即得相对产甲烷率(%).

本试验按下列数值作为评价标准: 相对产甲烷率 > 95%,基本无抑制; 相对产甲烷率为 80—95%,轻度抑制; 相对产甲烷率为 60—80%,中度抑制; 相对产甲烷率 < 60%,重度抑制,恶化。

2.2 电子流比重

电子流比重是 Isa[®] 提出的用以评价 SRB 和 MPB 基质竞争关系的一个参数。在厌氧反应器中,基质电子流(以 COD 表示)通常分别被 SRB 和 MPB 利用,因此可根据 SRB 和 MPB的电子流比重来确定它们的竞争关系。

用于 SRB 的电子流 $A = SO_i^-$ 还原的摩尔数 \times 64g COD;

用于 MPB 的电子流 B -产生的 CH, 摩尔数 \times 64gCOD;

SRB 的电子流比重 = $\frac{A}{A+B} \times 100\%$

MPB 的电子流比重 = $\frac{B}{A+B} \times 100\%$

SRB 电子流比重越大,说明 SRB 基质竞争越占优势;同样, MPB 电子流比重越大,则 MPB 基质竞争越占优势。

2.3 基质产甲烷率

基质产甲烷率是指去除单位基质所产生的甲烷量。 对特定基质如 COD, 其基质产甲烷率是一定的。但当反应器中存在其它能利用产甲烷前体物的细菌类群,如 SRB 时,由于基质竞争作用,基质产甲烷率会下降。基质产甲烷率下降越多,表明对 MPB 的竞争性抑制越明显。

3 结果和讨论

3.1 试验过程和结果

厌氧发酵瓶中加入 100ml 接种污泥,采用 半流续流方法投加人工葡萄糖废水进行 驯 化. 混合液总体积为 300ml,每日进出料 200ml,混合液起始 COD 浓度约为 4500mg/L. 待厌 氧体系达到稳定后,保持两个反应器继续投加不含 SO? 的葡萄糖废水作为空白对照,其余 反应器都开始投加含硫酸盐废水,且各反应器内 COD/SO? 比值分别为 15:1、10:1、8:1、5:1、2:1、1:1、0.5:1、0.25:1。

试验进行了9天。试验期间采用的操作参数和运行结果见表2;逐日甲烷产量变化情况、相对累积产甲烷率变化情况分别见图2和图3。

3.2 结果分析

3.2.1 COD/SO? 值与相对产甲烷率的关系由图 2 和图 3 可看出,随着 COD/SO? 比值降低,逐日甲烷产量下降,产甲烷高峰值下降,相对累积产甲烷率也随之下降,这是因为随着 COD/SO? 值下降,进水 SO? 浓度增加,SO? 还原产生的硫化物增多(见表 2),混合液中游离

衰 2 试验操作参数和结果

=	瓶号	1-2	3	4	5	6	7	8	9	10
•	COD/SO!	<u> </u>		ļ	·		<u> </u>	ļ		
参数		空白	15	10	8	5	2	1	0.5	0.25
COD	初始 (mg/L)	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500	4500
	终止 (mg/L)	328	556	692	816	1074	1371	1618	1933	2015
	去除率(%)	91.5	87.6	84.6	81.9	76.1	69.5	64.0	57.0	55.2
тос	初始 (mg/L)	1680	1680	1680	1680	1680	1680	1680	1680	1680
	终止 (mg/L)	138	176	200	221	265	294	328	376	462
	去除率(%)	91.8	89.3	87.9	86.7	84.2	82.5	80.5	77.6	72.5
SO ₄ -	初始 (mg/L)	53.4	300	450	562	900	2250	4500	9000	18000
	终止 (mg/L)	0	0	0	10	25	490	2050	6240	15350
	△\$01-(mg/L)	53.4	300	450	552	875	1760	2450	2760	2650
	去除率(%)	100	100	100	98.2	97.2	78.2	46.5	30.7	14.7
终止 DS(mg/L)		10	34	65	102	168	285	360	405	420
	曼终相对产气率(%)	100	97.6	94.0	90.3	85.1	82.9	81.5	75.1	56.2
CH,	百分含量(%)	60.2	59.0	56.8	55.4	54.2	53.0	51.4	49.2	47.5
	最终相对产甲烷率(%)	100	94.7	89.9	85.5	79.2	75.4	70.9	61.6	45.2
	基质产 (m³CH, 去除)	0.329	0.320	0.309	0.298	0.286	0.276	0.263	0.258	0.183
pH 7.0		7.0	7.0	7.0	7.1	7.2	7.2	7.2	7.2	
SRB 电子流比重(%) U		5.0	7.6	10.3	15.5	25.2	33.1	43.4	48.8	
污泥总量(gVSS) 3.		3.62	3.60	3.61	3.58	3.56	3.57	3.60	3.58	3.58

H₂S 含量随之增多,对 MPB 的细胞毒性增大,使产甲烷性能受到抑制。由图 2 可明显看出,COD/SO²T 值为 0.25 和 0.5 时,SO²T 抑制作用很强。经过一段滞后期,甲烷产量才开始略有上升。

图 4 给出发酵瓶 某些运行结果参数随 COD/SO^{2-} 值的变化.可知,当 COD/SO^{2-} ≥ 1 时,最终相对产气率、最终相对产甲烷率与进水 COD/SO^{2-} 值之间存在着很好的线性关系。用表 2 中的数据进行回归,得:

最终相对产气率 (%) = 1.21 COD/SO²⁻ + 80.3

r = 0.988

最终相对产甲烷率(%) = 2.02 COD/SO(***) + 61.8

. ~ 0 997

可看出,COD/SOA 值可作为衡量厌氧抑制程度的一个重要指标。

由表 2 还可看出,当 COD/SO $^{-}$ \geq 15,试 验结束时混合液 DS 小于 34mg/L,最终相对产甲烷率大于 94.7%,SO $^{-}$ 还原作用对系统基本无抑制;当 COD/SO $^{-}$ = 5—15,试验结束时混合液 DS 为 168—34mg/L,最终相对产甲烷率为 79.2—94.7%,反应器受轻度抑制;当 COD/SO $^{-}$ = 0.5—5,试验结束时混合液 DS 为405—168mg/L,最终相对产甲烷率为 61.6—79.2%,反应器受中度抑制; COD/SO $^{-}$ < 0.5时,反应器受严重抑制,如 COD/SO $^{-}$ < 0.25时,混合液 DS 为 420mg/L,最终相对产甲烷率仅为 45.2%。

Karhadkav^[9]和 Yoda^[10]也认为 COD/SO?⁻ 是衡量硫酸盐抑制作用的重要指标.Karhadkar

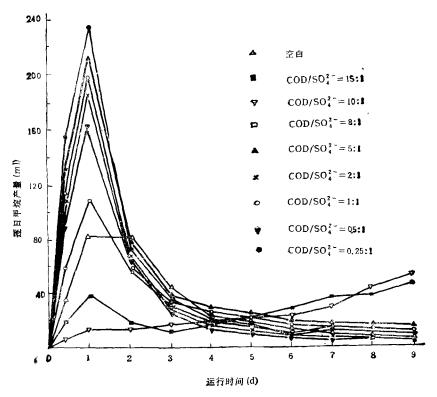


图 2 逐日甲烷产量变化图

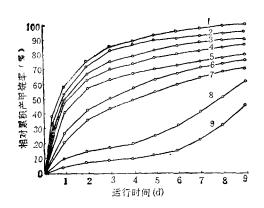


图 3 相对累积产甲烷率变化图 图中曲线符号同图 2

1.空点 2.COD/SO $_4^2$ =15:1 3.COD/SO $_4^2$ = 10: 1 4.COD/SO $_4^2$ =8:1 5.COD/SO $_4^2$ =5:1 6.COD/SO $_4^2$ =2:1 7.COD/SO $_4^2$ =1:1 8.COD/SO $_4^2$ =0.5:1 9.COD/SO $_4^2$ =0.25:1

认为,保持足够高的基质浓度,即保证足够大的基质浓度与 SO4⁻ 比值,则可减弱 SO4⁻ 抑制作用。Särner 的试验结果^[11]和 Lettinga 的理论分析^[12]都认为,保持进水 COD/S(S 为含硫化合物中含硫总量)大于 30,则可以消除硫酸

盐的影响。在本试验中,COD/SO? > 10 (即COD/S > 30)时,最终相对产甲烷率大于90%,这一结果与Särner和Lettinga的结论一致。

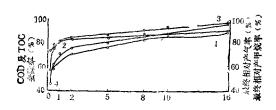


图 4 COD/SO²⁻ 值对几个参数的影响 1.COD 去除率 2.TOC 去除率 3.最终 相对产气率 4.最终相对产甲烷率

3.2.2 COD/SOC 比值与基质去除率的关系由图 4 还可看出,随着COD/SOC 减小,COD 去除率和 TOC 去除率均下降,具体数值见表 2.可看出,投加 SOC 后,反应器 COD 去除率总是比 TOC 去除率偏低,这是因为出水中的 DS增大了出水 COD 值,而对 TOC 浓度则无影响,仅从有机物去除情况考虑,TOC 去除率比

COD 去除率更能说明问题。

由图 4 可知 TOC 去除率与进水 COD/SO²⁻ 比值之间存在着一定的线性关系。COD/SO²⁻ \geq 1 时,用表 2 中的数据进行线性回归,可得:

TOC 去除率(%) = 0.62COD/SO $_4^{27}$ + 80.9r = 0.970

TOC 去除率的下降主要是由于硫化物(特别是其中的游离 H₂S)的毒性作用。COD/SO; 减小,SO; 浓度增加,SO; 还原产生的 DS增加,对 MPB 抑制增大,导致基质去除率下降。

3.3.3 SRB 和 MPB 之间的基质 竞 争 图 5 显示沼气中甲烷百分含量和基质产 甲 烷 率 随 COD/SO』的变化。可看出,随着COD/SO』减 小, 甲烷百分含量和基质产甲烷率均呈下降趋 势。首先是因为不完全氧化型 SRB 对产 H₂产 乙酸荫的替代作用。随着 COD/SOF 值减小, 进水 SO² 浓度增加,更多的不完全氧化型 SRB 取代产 H, 产乙酸菌的作用, 将高级脂肪酸 分解为乙酸、CO: 和硫化物, 减少了正常过程 中 H₂ 的产量,使耗 H₂ 产甲烷菌的 CH₄ 产量 下降, 沼气中 CH, 百分含量也随之下降。 另 外,完全氧化型 SRB 和 MPB 对产甲烷前体 物,如 H₂ 和乙酸等物质的基质性竞争,使基质 产甲烷率随着 COD/SOT 值的减小而下降。沼 气中 CH。百分含量的下降和基质产甲烷率 的 下降均表明 SRB 的竞争性增强。

SRB和 MPB 的基质竞争关系也可由电子流比重变化情况看出(图 5),随着 COD/SOAT值的减小, SRB 所占的电子流比重逐渐增多,表明 SRB 对 MPB 的竞争性抑制增强。

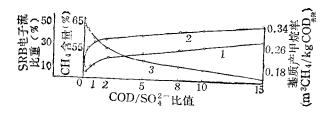


图 5 COD/SO²⁷ 值对几个参数的影响 1.沼气中 CH, 含量 2.基质产甲烷率 3.SRB 电子流比重

从理论上分析, SRB 比 MPB 在基质竞争方面具有动力学和热力学的优势^[13], 还原 96g SO_4^{2-} 可完全氧化 64gCOD,即 COD/SO_4^{2-} $< \frac{64}{96} = 0.67$ 的情况下,是不会有甲烷产生的。但

在实际运行的厌氧系统中,基质亲合力不再是竞争的唯一决定因素。初始有机基质浓度较高时($\gg K_m$), MPB 由于具有较高的最大反应速率,可以有效地进行物质转化,保持反应代谢平衡,因此,MPB 的竞争也可超过 SRB。 Karhadkar^[9] 在间歇试验中发现,即使 COD/SOi⁻ 仅为 0.45 时,最终相对产甲烷率也只下降 20%.本试验中,COD/SOi⁻ 为 0.25 时,也有 CH、生成,最终相对产甲烷率仍为 45.2%。这些结果表明,实际厌氧反应器中,基质浓度的高低影响着 SRB 和 MPB 之间的基质竞争关系。

(4) COD/SO² 值与 SO² 还原率的关系由表 2 可看出,随着 COD/SO² 比值的减小,SO² 还原率减小。还可看出,一定的进水 COD 浓度条件下,能还原的 SO² 量是一定的。本试验中,COD 浓度为 4500mg/L 时,所能还原的 SO² 浓度不超过 2760mg/L。

从理论上看,只需 0.67gCOD 就可以还原 1gSO?"。但在实际的厌氧反应器中,并不是所有的 COD 都能优先被 SRB 利用作碳源。本试验中,即便 COD/SO?"值高达 8, SO?"也不能完全被还原,具体数值见表 2. 这主要是由于 SRB 代谢碳源受到限制。COD/SO?"为 0.5 和 0.25 时,初始 SO?"浓度分别为 9000mg/L 和 18000mg/L,还原的 SO?"量分别为 2760mg/L 和 2650mg/L,由于受碳源限制,使 SRB 未能大量增殖,因此两种比值下 SO?"的还原量

一致。 4 结论

(1) 硫酸盐对医氧消化过程有抑制作用。COD/SO² 值是衡量系统所受抑制程度的一个重要参数。 本试验中,COD/SO² > 15 时,SO² 对系统基本无抑制;COD/SO² = 5—15,SO² 还原作

用对系统有轻度抑制,最终相对产 甲 烷 率 为 79.2-94.7%; $COD/SO_{*}^{2-}=0.5-5$ 时, SO_{*}^{2-} 还原作用对系统有中度抑制,最终相对产甲烷率为 61.6-79.2%; $COD/SO_{*}^{2-}<0.5$ 时,系统受到严重抑制。

本试验中, $COD/SO^{2-} \ge 1$ 时,最终相对产甲烷率与进水 COD/SO^{2-} 值之间存在着良好的线性关系。

- (2) 随着 COD/SO: 值减小,基质去除率下降.
- (3) 随着 COD/SO計 值减小,沼气中 CH, 百分含量下降,基质产甲烷率下降,而 SRB 电 子流比重上升,表明 SRB 基质竞争增强。
- (4) 随着 COD/SO: 值减小, SO: 还原 率降低.

多考文献

- 1 Marce J P et al. Wat. Res., 1987, 21(2): 141
- 2 Aderson G K et al. Process Biochem, 1982, 17(7): 28
- 3 Oleszkiewicz J A cs al. Environ. Tech. Lett., 1989, 10: 815
- 4 Hilton M G et al. Biotech. Bioeng., 1988, 31(8): 885
- 5 中国科学院成都生物研究所。 沼气发酵常规分析。 北京: 科学出版社,1984: 135-138
- 6 田家乐. 西北轻工学院学报. 1986,(1): 66
- 7 吴唯民,胡纪萃,中国给水排水,1985,(4):15
- 8 Isa Z et al. Appl. Environ. Microbiol., 1986, 51(3): 572
- 9 Karhadkar P P et al. Was. Res., 1987, 21(9): 1061
- 10 Yoda M et al. Wat. Res., 1987, 21(12): 1547
- 11 Klemps R et al. Arch. Microbiol., 1985, 143: 203
- 12 Serner E et al. Paper present at the TAPPI Environ Conf., USA: portland, Dregon, 1987: 227
- 13 Choi E et al. Was. Sci. Technol., 1991, 23: 1259.

・环境信息・

全国小造纸污染防治技术交流会在京召开

由国家环保局科技标准司主持的小造纸厂污染防治技术交流会于 1992 年 10 月 25 日至 27 日在北京召开.参加会议的有国家环保局、轻工业部、中科院、高等院校、各省、市环保部门、科研单位及造纸行业管理部门与厂家的代表,共 70 余人。 会议共收到论文 32 篇,其中 23 篇在会上作了交流。据国家统计局1988年统计,我国现有造纸企业 5360 余家,其中年产0.5万吨以下的小厂近 5000 家,产量仅占全国总产量的43%。我国小造纸行业的特点是: 以草类纤维为主,草类浆产量近年来约占总浆产量的 45%左右;原材料消耗及能源消耗高,其中每年耗用火碱约 120 万吨,约占我国火碱总产量的 40%,小纸厂草浆宏观碱回收率几乎

为零;污染负荷用水量大,小型草浆厂 BOD, 污染负荷达 180-230 kg/t 浆, SS 负荷180-230kg/t 浆, 用水量达400-600t/t 浆。

会议就造纸废水的综合利用、碱回收、废水生物处理等三个主要方面进行了深入讨论。代表们认为,解决造纸厂污染问题应采取多种方法并举,因地制宜,百花齐放的方针,中小造纸厂可以综合利用为主,其优势是投资省、见效快,但要着重解决从废水中所提取木质素等产品的销售问题。大型纸厂应以碱回收为主,但存在一次性投资过大等问题,尚需认真研究解决。

会议期间,代表们还参观了中科院评价部在河北 省涿州造纸厂的资源化回收治理技术实验基础。

(本刊讯)

HUAN JING KEXUE Vol. 14 No. 1, 1993

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on Water Quality Control Plan of Yongjiang River of Zhejiang Province. Huang Mingrong, He Qiang, Cheng Shengtong, Jing Wenyong et al. (Institute of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): chin. J Environ. Sci., 14(1), 1993, pp. 2—6

Yongjiang River flows through Ningbo city, whose flourishing economy makes the river polluted worse and worse. The old industry mixes with the new, and the drainage system in the old district is imperfect. These are the common problems for the coastal cities opening to the outside world, based on the combination of the principles of concentration control for degradable tants, and determination of water quality index system according to its real conditions and conprehensive analysis of pollution control scenari, technologies, reception capacity of pollutants of the environment and economic response of the old and new enterprices, a chart of pollution load-capital cost-environmental effect was dratted. It was concluded that Ningbo needs only to invest 190 million Yuan (58% less than the secondary treatment scheme) and remove BOD load 2.5 t/d from leading sources to keep the water quality for Yongjiang River to its 1987 level.

Key words: Yongjiang-river, pollution control, Programme.

The Effect of COD/SO₂² Ratio on the Amaerobic Digestion of Sulfate Wastewater. Ding Qiong et al. (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084): Chin. J. Environ. Sci., 14(1), 1993, pp. 7-12

The effect of COD/SO₄² ratio on anaerobic digestion of sulfate containing high strength organic wastewater was studied with batch test method. Experimental results show that COD/SO₄² ratio is an important factor which influences the anaerobic digestion of the wastewater. In this study, when COD/SO₄² was more than 15, the reduction of sulfates hadlittle or basically no inhibition effect on the anaerobic digestion. When COD/SO₄² was between 5 to 15, the reducti-

on of sulfates had slight inhibition effect on the anaerobic digestion and the relative methane-producing rate was 79.2% to 94.7%. When COD/SO₂²—was 0.5 to 5, the inhibition effect of sulfate reduction on anaerobic digestion was moderate and the relative methone-producing rate was 61.6% to 79.2% When COD/SO₂²—was below 0.5, the anaerobic digestion would be severely inhibited. Experimental results also show that when COD/SO₂²—was greater than 1, a limear relationship between relative methane-producing rate and COD/SO₂²—ratio existed.

Key words: sulfate reduction, COD/SO₄² ratio, anaerobic inhibitive, relative methane-producing rate.

Fractionation of TOC in Water from Yinluan Channel. Shu Tao, Deng Baoshan et al. (Dept. of Urban & Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871): Chin. J. Environ. Sci., 14(1), 1993, pp.13—16

Organic compounds in water from Yinluan Channel was fractiona ted into five fractions of solids, hydrophobic compounds, humic substances, anions, and other dissolved hydrophillic compounds by filtration, adsorption on XAD-8 resin at different pH values, and adsorption on anion exchange resin. The total amount of DOC was found to be 4.75 mgC/L, half of which is humic substances. The fractions were characterized by UV spectrometry and over 90% of the UV absorption is attributed to the fraction of humic substances.

Key words: TOC, DOC, fractionation, humic substances; UV spectrometry.

Study on the Catalytic Activity of Ce-Cr/ Diatomite Catalysts for the Oxidation of Several Organic Compounds. Luo Mengfei, Yuan Xianxin et al. (Dep. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028); Chin. J. Environ. Sci., 14(1) 1993, pp. 17—19

The influence of addition of alumina on the pore volume, mean pore size and surface area of diatomite was investigated. The activity of Ce-Cr. Ce-Cr-Mn, etc. complex oxide supported catalysts