

厌氧-好氧处理磺胺废水实验研究

吴立波,张虹,朱花,张振家,庄源益,戴树桂(南开大学环境科学与工程学院,天津 300071, E-mail: wulb5 @263 .net)

摘要:采用上流式厌氧污泥床和好氧复合反应器处理磺胺废水,在厌氧 TOC 负荷约 1.2 kg/(m³·d),好氧 TOC 负荷约 0.6 kg/(m³·d) 的运行条件下,TOC 厌氧去除率可达 50 % 以上,TOC 总去除率可达 85 % 以上.厌氧过程有约 30 % SO₄²⁻ 被去除,无 CH₄ 产生,这表明 TOC 的厌氧去除为硫酸盐还原条件下的缺氧降解.
关键词:磺胺废水;上流式厌氧污泥床;好氧复合反应器;硫酸盐还原
中图分类号:X787 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)05-04-0087

Sulfa Drug Wastewater Treatment with Anaerobic/ Aerobic Process

Wu Libo,Zhang Hong,Zhu Hua,Zhang Zhenjia,Zhuang Yuanyi,Dai Shugui(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071 ,China E-mail: wulb5 @263 .net)

Abstract: Sulfa drug wastewater was treated with anaerobic/ aerobic process. The removal ratios of TOC reached about 50 % in anaerobic phase and about 70 % in aerobic phase respectively, while volume loading rate of TOC was about 1.2 kg/(m³·d) in anaerobic phase and about 0.6 kg/(m³·d) in aerobic phase. Removal of TOC in anaerobic phase was attributed to the reduction of sulfate.
Key words: sulfa drug wastewater; anaerobic/ aerobic process; reduction of sulfate

磺胺类药物种类繁多,生产过程副产物复杂,造成磺胺废水水量大,成分复杂,含大量抑菌性有机物,具有高盐分、高有机浓度、高含硫量、高氨氮、高 pH 值的特征,应用传统活性污泥法处理时,稀释需水量大且出水水质很难达标^{[1,2]*}. 昆山双鹤药业责任有限公司目前采用蒸氨-微电解-光合细菌降解-活性污泥法工艺进行处理,仍需大量稀释,且工艺复杂,处理费用较高.笔者考虑利用磺胺废水含硫量高的特点,同时脱硫和去除有机物,因此进行了厌氧-好氧处理磺胺废水实验研究.

1 实验方法

1.1 废水水质

磺胺废液来自昆山双鹤药业责任有限公司新诺明(磺胺甲基异恶唑)生产工艺,常规检测结果如表 1 所示.实验过程中随驯化阶段的不同以自来水进行一定的稀释.

表 1 磺胺废水水质分析/ g·L⁻¹

Table 1 Composition of sulfa drug wastewater								
项目	pH	TOC	COD	BOD	NH ₃ -N	org-N	SO ₄ ²⁻	盐分 ¹⁾
数值	10.2	5.2	14	1.7	0.6	0.2	6.0	5.0

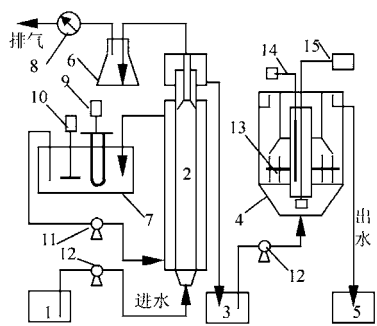
1) 以 NaCl 折光度为标准计量而得

1.2 实验工艺

实验装置如图 1 所示.厌氧工艺采用 UASB 反应器,总体积为 28.5 L,其中反应部分体积 24.5 L,沉淀部分占 4.0 L.接种污泥采用混合污泥,一部分为天津挂月王酒厂酒精废水 UASB 处理工艺排出的颗粒污泥,一部分为天津纪庄子污水厂污泥消化池排泥.实验过程中对原水进行适当稀释后进水,未采用其他驯化

基金项目:中国博士后科学基金项目(9980)
作者简介:吴立波(1968~),男,黑龙江人,工学博士,现在南开大学环境科学与工程学院博士后流动站工作..
收稿日期:2000-12-12
* 张振家,中西弘.高浓度活性污泥法と接触酸化法による SA 合成廢液処理特性についての实验的研究.日本.科学研究报告金(试验研究 B,1)研究成果报告书,1993.

手段.厌氧实验在中温(33℃~35℃)条件下进行,以FeCl₃溶液作为吸收液吸收反应过程中产生的H₂S气体.



1. 进水箱 2. UASB 3. 中间水箱 4. 好氧复合反应器 5. 出水槽 6. 洗气瓶 7. 恒温水槽 8. 气量表 9. 加热器 10. 温控仪 11. 磁力泵 12. 柱塞泵 13. 弹性填料 14. 控温加热棒 15. 曝气器

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

好氧工艺采用好氧复合反应器(完全混合),总容积为14.0L.反应区内置立体弹性填料,填料占用体积约为0.4L.接种污泥采用天津纪庄子污水厂曝气池回流污泥泵房处污泥.实验过程中以原水稀释3倍后经厌氧预处理所得出水适当稀释后做为好氧进水.运行过程中保持反应器内温度为20±2℃.

实验过程中常规监测进出水流量、产气量和进出水TOC、pH、SO₄²⁻、S²⁻,各测试方法均为标准方法.

2 结果与讨论

2.1 厌氧实验

2.1.1 有机物的去除

图2和图3所示为厌氧实验过程中进、出水TOC浓度、容积负荷和去除率的变化.实验的前50d,进水TOC约为850~1000mg/L,随后进水TOC浓度逐渐加大至约2500mg/L,同时TOC容积负荷从0.2kg/(m³·d)增至2.1kg/(m³·d).实验开始第3天TOC去除率达到57%,并保持稳定运行,这表明接种污泥对稀释后原水能够很快适应.在TOC容积负荷从0.2

kg/(m³·d)增至1.2kg/(m³·d)的过程中,TOC去除率基本稳定在40%~60%之间,表明驯化反应器内污泥对废水水质是能够逐渐适应的.但当TOC负荷突变至2.1kg/(m³·d)时,TOC去除率下降,经延长HRT,降低负荷,TOC去除率有所反弹.虽然负荷的突变导致TOC去除率的降低,但如运行时间能够延长,此工艺存在负荷进一步提高的可能性.在实验过程中TOC容积负荷与去除率的关系如图4所示.这表明维持TOC负荷约1.2kg/(m³·d)是适宜的.

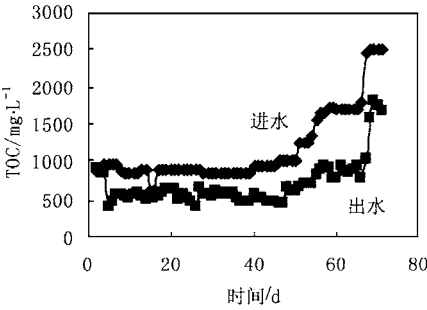


图 2 厌氧实验进出水 TOC 变化

Fig.2 Time course of TOC in anaerobic phase

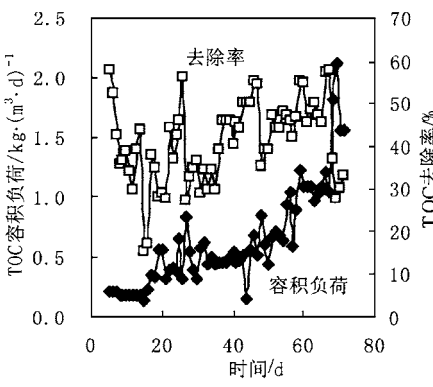


图 3 厌氧实验 TOC 负荷与去除率变化

Fig.3 Performance of anaerobic process in terms of TOC removal

2.1.2 硫酸盐的去除

硫酸盐的去除如图5所示.随进水硫酸盐浓度的提高,硫酸盐的去除率从47.7%降低到23.3%,但所去除硫酸盐的绝对量有所增加,从

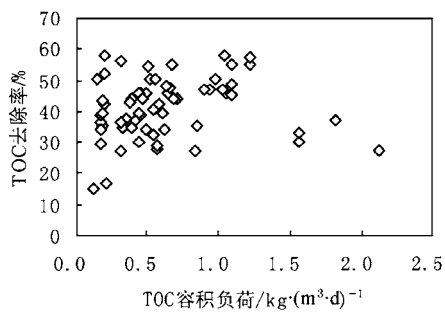


图 4 厌氧预处理 TOC 负荷与去除率关系
Fig.4 Relationship between $N_{V,TOC}$ and TOC removal efficiency in anaerobic phase

微好氧化法回收硫.

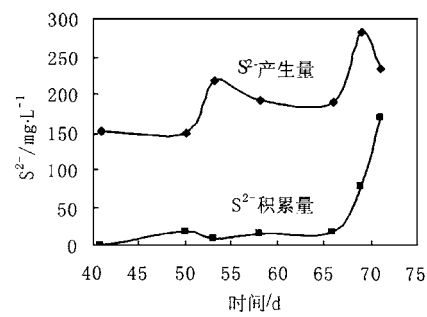


图 6 厌氧实验硫离子的积累
Fig.6 Time course of sulfite in anaerobic phase

151 mg/L 提高到 234 mg/L.硫酸盐还原产物可能是单质硫或硫化物,易生成沉淀或气体溢出,与水分离,因而降低原水盐分.高盐度废水能够抑制活性污泥的增长,如进行好氧处理不得不大量稀释.原水盐分的降低,提高了好氧可生化性,利于后续的好氧处理.

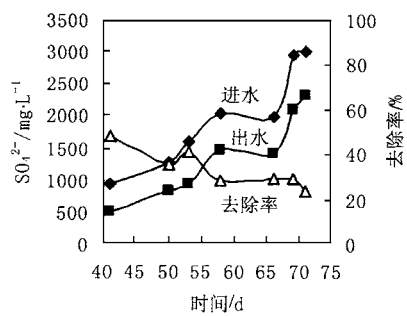


图 5 厌氧实验进出水硫酸盐的变化
Fig.5 Time course of sulfate in anaerobic phase

洗气瓶中 $FeCl_3$ 溶液颜色由橙黄变为浅绿,且有大量黄白色沉淀产生.这是实验过程中发生了硫酸盐还原反应,所产生的 S^{2-} 以 H_2S 气体的形式从反应器中大量溢出的结果.如图 6 所示,当进水 SO_4^{2-} 浓度在 2000 mg/L 以下时,反应器中基本不出现 S^{2-} 的积累.但当进水 SO_4^{2-} 浓度增加到 3000 mg/L 时,反应器中 S^{2-} 出现激增. S^{2-} 的积累不利于厌氧反应的进行,在后续好氧反应中增加氧的消耗,因此应创造条件使 S^{2-} 尽量溢出.溢出的 H_2S 可采用

厌氧反应过程中主要发生:①酸化反应,大分子物质逐渐水解,产酸和部分 CO_2 ;②甲烷化反应,酸性物质被分解,产生甲烷和 CO_2 ;③硫酸盐还原反应, SO_4^{2-} 还原为 S 或 S^{2-} ,同时产生 CO_2 .甲烷化反应和硫酸盐还原反应存在竞争关系,在 SO_4^{2-} 大量存在时,甲烷化反应可能会受到抑制^[3,4].经用 $NaOH$ 溶液吸收表明实验过程中所产气体全部为 CO_2 ,无 CH_4 产生.说明产甲烷菌的活性受到抑制,厌氧阶段 TOC 能够有较大去除主要应归功于硫酸盐还原反应.2 者关系如图 7 所示.

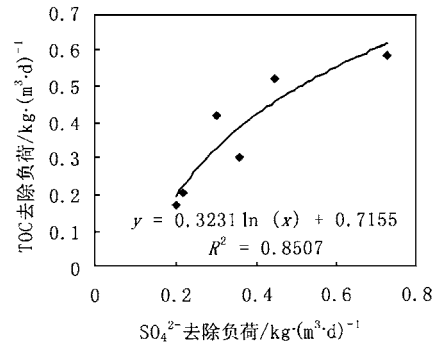


图 7 硫酸盐与有机物去除的关系
Fig.7 Relationship between TOC removal and sulfate reduction

2.1.3 pH 的变化

实验过程中进、出水 pH 的变化如图 8 所示.高 pH 的进水能够中和厌氧酸化反应产酸带来的 pH 下降.而出水 pH 稳定在 8.0 左右,

有利于后续的好氧处理.

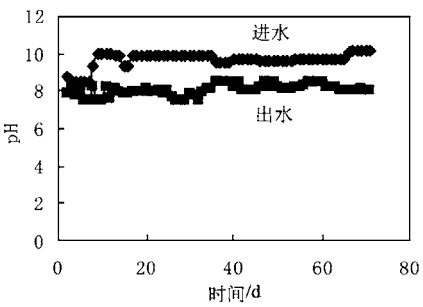


图 8 厌氧实验进出水 pH 的变化

Fig.8 Time course of pH in anaerobic phase

2.2 好氧实验

图 9 和图 10 所示为好氧实验过程中进出水 TOC 浓度、容积负荷与去除率的变化.实验开始的前 15 天 TOC 无明显去除,但从第 16 天

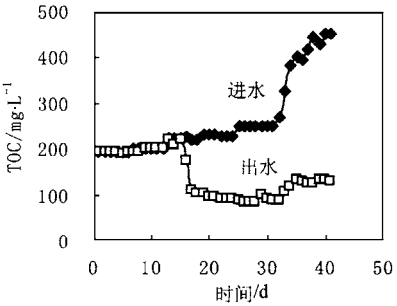


图 9 好氧实验进出水 TOC 的变化

Fig.9 Time course of TOC in aerobic phase

开始去除率直线上升.这说明经过厌氧处理后的磺胺废水仍对微生物产生一定的抑制,但其抑制作用已大大减弱,经驯化可进行好氧生化处理.之后逐渐降低稀释倍数和缩短 HRT,以加大容积负荷.到第 23 天反应器中的生物相绝大部分截留在生物载体填料上,出水澄清,反应器运转良好.TOC 容积负荷从 0.03 kg/(m³·d) 提高到 0.59 kg/(m³·d),去除率稳定在 70 %左

右,且随负荷的提高,去除率仍有上升趋势.

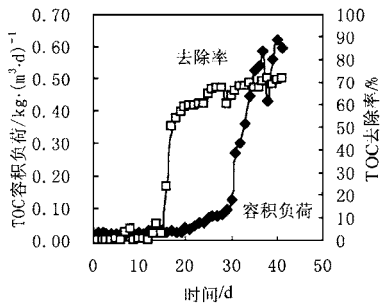


图 10 好氧实验容积负荷与去除率的变化

Fig.10 Performance of aerobic process in terms of TOC removal

3 结论

(1) 综合厌氧和好氧 2 阶段实验结果可见,采用高效生物治理工艺处理磺胺废水是可行的.在厌氧 TOC 容积负荷约 1.2kg/(m³·d),好氧 TOC 容积负荷约 0.6 kg/(m³·d) 的运行条件下,TOC 厌氧去除率可达 50 %以上,好氧去除率可达 70 %,TOC 总去除率可达 85 %以上.

(2) 厌氧预处理主要发生酸化反应和硫酸盐还原反应,硫酸盐还原率达 30 %,产甲烷反应受到抑制,TOC 的厌氧高效去除主要应归功于硫酸盐还原条件下的缺氧降解.

(3) 厌氧预处理降低 pH,利于后续的好氧处理.

参考文献:

- 1 化工部环保设计技术中心站.化工环境保护设计手册.北京:化学工业出版社,1998.179~181.
- 2 张振家,朱琳,朱花等.间歇性活性污泥法处理磺胺废水及其动力学研究.中国给水排水,1999,15(7):52~54.
- 3 贺延龄.废水的厌氧生物处理.北京:中国轻工业出版社,1998.427~446.
- 4 冀滨弘,章非娟.高硫酸盐厌氧处理技术的进展.中国沼气,1999,17(3):3~7.