

文章编号:1673-1689(2006)06-0023-06

EGSB 反应器处理高浓硫酸盐废水

王伟^{1,2}, 阮文权^{*1,2}, 邹华^{1,2}, 严群^{1,2}, 陈坚^{1,2}, 孙志浩^{1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 研究在负荷为 20 kg COD/(m³ · d) 正常运行的 EGSB(Expanded Granular Sludge Bed) 反应器中, 处理高浓硫酸盐废水。经过一个月左右的驯化, 在进水 COD 为 4 000 mg/L 的条件下, 进水 SO₄²⁻ 质量浓度可提升至约 1 800 mg/L, 获得了 9 kg SO₄²⁻/(m³ · d) 的运行能力。较高的有机负荷使得产气量较大随之带来明显的气提效应, 再加上较高的上升流速所产生的良好的气固分离效果, 使得气相中的硫元素含量较高, 达到了质量分数 43.8%。硫酸盐还原菌所能达到的最大电子流比重为 31.4%, 对应的最低 COD/SO₄²⁻ 值约为 2.0。EGSB 反应器内溶解性硫化物与相应的自由硫化氢质量浓度为 255 mg/L 和 102 mg/L, 未对 SRB 与产甲烷菌产生任何毒性。

关键词: 硫酸盐废水; EGSB; 硫化物; 电子流比重

中图分类号: X 703

文献标识码: A

Treatment of Sulfate-Rich Wastewater with EGSB Reactor

WANG Wei^{1,2}, RUAN Wen-quan^{*1,2}, ZOU Hua^{1,2}, YAN Qun^{1,2}, CHEN Jian^{1,2}, SUN Zhi-hao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: In the EGSB reactor with a steady COD-loading rate of 20 kg/(m³ · d), the final SO₄²⁻ loading rate reached 9 kg/(m³ · d), with influent COD and SO₄²⁻ levels of 4 000 mg/L and 1 800 mg/L respectively, after about one month's acclimatization. The stripping effect was observed when the gas production rate was larger. This due to the fact that the higher organic loading rate. On the other hand, the good gas-solid separation resulting from the high upflow velocity made a higher sulfur content in the gas phase, which was 43.8%. The largest percent electron flow which sulfate reducing bacteria was achieved at 31.4% and the corresponding lowest COD/SO₄²⁻ value was about 2.0. The concentrations of dissolved sulfide and free hydrogen sulfide in the reactor were 255 mg/L and 102 mg/L, respectively, which don't bring inhibitory to the sulfate reducing bacteria and the methane producing bacteria.

Key words: sulfate wastewater; EGSB; sulfide; percent electron flow

收稿日期: 2006-02-26; 修回日期: 2006-04-28.

基金项目: 国家“973”项目(2003CB716008).

作者简介: 王伟(1978-), 男, 江苏丰县人, 环境生物技术硕士研究生; * 为通讯作者.

许多工业废水,比如食品(糖蜜、海产品、食用油等)加工、制药、造纸和制浆废水等,都含有高浓度的有机物和硫酸盐^[1]。厌氧生物技术已经越来越广泛地被应用于高浓度有机废水的处理中,但是对于上述类型的废水,由于硫酸盐的存在有可能对常规的厌氧处理过程带来很多问题,比如产生一种恶臭气体硫化氢,它不仅会给人造成观感上的极端不适,还使得厌氧废水处理的副产品——沼气质量大幅度下降;但是最为严重的是有可能使得厌氧处理过程完全失败^[2],这主要是因为:1) 硫酸盐还原菌(Sulfate reducing bacteria, SRB)会和产甲烷菌(Methane producing bacteria, MPB)发生基质竞争,尤其是在 COD:SO₄²⁻ 摩尔比值小于 10 的情况下;2) SRB 在还原硫酸盐时生成的末端产物硫化物是一种相对毒性较大的物质,它不仅会对 MPB 造成不可逆的抑制作用,甚至也会给 SRB 本身产生抑制。

针对上述 2 种抑制现象,研究人员开展了大量的工作并且也得到了许多成果,比如采用将硫酸盐还原过程与产甲烷过程分开的两相工艺^[3]、控制反应器内的 pH 值、添加铁盐以沉淀硫化物^[4]以及气提方法等。但是这些方法在取得成效的同时也存在着各种各样的问题,例如两相工艺流程较复杂,造价也高;长期使用铁盐不太合算,并且大量沉淀的生成使得反应器有效容积减少。

随着第 3 代厌氧高效技术的成功开发和应用,如 EGSB(Expanded granular sludge bed)、IC(Internal circulation)反应器等,环境研究者们开始把目光投向含有毒物质废水的处理上,这其中就包括硫酸盐废水^[5]。尽管此类反应器中高浓度生物量的存在使得可耐受毒性物质的抑制浓度相对较高,但是对于单相工艺会同时存在上述两种抑制现象,因此研究上述反应器在处理高浓硫酸盐废水时的表现从而获得保证反应器稳定运行时的操作参数就显得很有必要。作者是围绕 EGSB 反应器在处理高浓硫酸盐有机废水时的运行表现而展开研究。

1 材料与方 法

1.1 接种污泥

取自某柠檬酸生产企业正在运行的 IC 反应器中的厌氧颗粒污泥,据了解此反应器容积负荷为 20 kgCOD/(m³·d)左右,说明厌氧颗粒污泥活性很高,并且污泥的颗粒性非常良好,外观接近球形,色泽乌黑,粒径一般在 2 mm。

结合本反应器实际情况,并且鉴于本研究隶属

于小试范围,所以接种污泥量并未按照反应器二次启动时通常采用的较大接种量(约为 VSS 30 g/L)来选取,而是将接种污泥体积控制在反应器有效体积的 1/2 左右,即为 2.0 L,从而根据测得的接种污泥浓度数据(TSS: 45.6 g/L; VSS: 40.6 g/L),求得实际接种污泥量为:

$$\frac{V_s \times C_{VSS}}{V_R} = \frac{2.0 \times 40.6}{4.0} = 20.3(g/L)$$

式中:V_s—接种污泥体积(L);V_R—反应器有效体积(L);C_{VSS}—接种污泥挥发性悬浮固体(VSS)质量浓度,g/L。

该值稍大于荷兰 Lettinga 推荐的 UASB 反应器初次启动时的接种量 VSS 10~15 g/L,但是与本试验的情况基本相符。

1.2 试验用水

采用人工模拟废水,其中 COD:N:P=200:5:1,硫酸盐浓度通过另外添加硫酸钠控制,具体配方见表 1。

表 1 模拟废水成分
Tab. 1 The components of synthetic wastewater

主要成分	质量浓度/ (mg/L)	微量元素	质量浓度/ (mg/L)
COD	4 000	H ₃ BO ₃	0.1
葡萄糖	3 750	ZnCl ₂	0.1
NH ₄ Cl	400	CuCl ₂	0.06
KH ₂ PO ₄	90	MnSO ₄ ·H ₂ O	0.1
CaCl ₂ ·2H ₂ O	60	(NH ₄) ₆ Mo7O ₂₄ ·4H ₂ O	0.1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	50	AlCl ₃	0.1
FeSO ₄ ·7H ₂ O	40	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.1
NaHCO ₃	5 000	NiCl ₂	0.1

1.3 试验装置

试验中的 EGSB 反应器由玻璃制成,总体积为 8.0 L,其中反应区为 4.0 L。反应区高度为 78.0 cm,内径为 7.1 cm,高径比约为 11。反应器内装有线 pH 计,反应区温度通过夹套自动控制在 35 ℃。

试验装置及流程如图 1 所示。

1.4 试验内容与方 法

首先在进水中不添加硫酸盐的情况下启动反应器,参照文献并结合实际情况选取上升流速(v_{up})为 6 m/h。由于本实验用接种污泥是直接从某企业中正在高负荷运行的 IC 反应器中取出的颗粒污泥,活性较高,故在进水 COD 质量浓度 4 000 mg/L 左右的条件下,COD 容积负荷很快达到了 20

kg/(m³·d)对应去除率为 90%左右并且能够稳定运行,然后在此情况下进行研究。

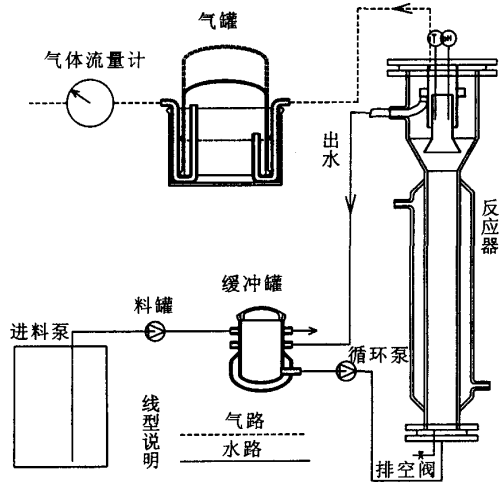


图 1 试验装置流程
Fig. 1 Schematic diagram of EGSB reactor
反应器操作条件见表 2。

表 2 反应器操作条件

Tab. 2 Operational conditions for the reactor

进水 COD/ (mg/L)	进水 流量/ (L/h)	水力停留 时间/ h	上升 流速/ (m/h)	COD 容积 负荷/ (kg/(m ³ ·d))
4 000	0.8	4.8	6	20

试验过程为:通过向进水中添加硫酸钠来保证进水中的硫酸盐浓度,并根据试验情况逐步增加其

水平,即当 COD 去除率与 SO₄²⁻ 还原率都达到 80%以上并且稳定运行了 5 倍水力停留时间 (Hydraulic Retention Time, HRT) 之后开始加大进水中的硫酸盐浓度,直至反应器内出现抑制现象。

当反应器内出现抑制现象时,说明在一定条件下已经达到了本套装置的最大处理能力,从而驯化试验结束,然后根据所得到的数据来确定可以保证本套装置稳定运行的一个最大取值点,以维持反应器在此条件下稳定运行,接着对此情况下的反应器表现情况作一全面研究。

最后以糖蜜酒精废水为对象开展了实际废水的处理试验。

1.5 分析项目与方法

- (1)COD:半微量快速烘箱法;
- (2)进水 pH 值:(Mettler-Toledo)Delta320 型酸度计;
- (3)MLSS(悬浮固体)及 MLVSS(挥发性悬浮固体):重量法^[6];
- (4)SO₄²⁻:络合滴定法^[6];
- (5)硫化物:标准方法;
- (6)产气成分:气相色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐废水的驯化过程
驯化进程见表 3。

表 3 硫酸盐废水的驯化进程

Tab. 3 Operating schedule of acclimatization with sulfate-rich wastewater

驯化期/d	参 数					
	进水 SO ₄ ²⁻ / (mg/L)	容积负荷/ (kg SO ₄ ²⁻ /(m ³ ·d))	COD: SO ₄ ²⁻ 值	进水 COD/ (mg/L)	COD 容积负荷/ (kg/(m ³ ·d))	HRT/h
1~7	676	3.38	5.92	—	—	—
8~12	1 014	5.07	3.94	—	—	—
13~18	1 521	7.60	2.63	4 000	—	—
19~25	2 028	10.1	1.98	—	—	—
26~27 (稳定运行期/d)	1 800	9.0	2.22	—	—	—

不同硫酸盐水平下的 COD 去除情况与 SO₄²⁻ 还原情况分别见图 2~图 3。从中可以看出,在第 4 阶段之前 COD 去除率都一直维持在 90%左右,尤其是 SO₄²⁻ 还原率更高达 95%左右,说明反应器运行情况良好,这也体现在出水 pH 值和产气量(具体数据没有列出)上,因为 pH 值和产气量都很稳定。但是在当进水 SO₄²⁻ 质量浓度增加到 2 028 mg/L 左右时,反应器开始变得不稳定,虽然 COD 去除率

仍然保持在 90%左右,但是 SO₄²⁻ 还原率却从原来的 95%突然下跌至只有 73%左右,另外出水变得比原来明显混浊,产气量亦变化较大,经过一段时间的恢复才逐渐稳定下来,但是 SO₄²⁻ 还原率最多也只有 90%左右,对应出水 SO₄²⁻ 质量浓度为 200 mg/L,说明反应器内 SRB 受到了抑制,至此标志着驯化过程的结束。

从驯化过程来看,在一定条件下 EGSB 反应器

可以较快地适应硫酸盐废水,因为从处理完全不含硫酸盐的废水到处理硫酸盐水平达到 2 028 mg/L 的废水仅用了不到一个月的时间。尽管在不含硫

酸盐的环境中对 SRB 的作用研究很少,但是正是它的存在才很好地解释了常规产甲烷系统对可以快速适应进水中突然出现硫酸盐的现象。

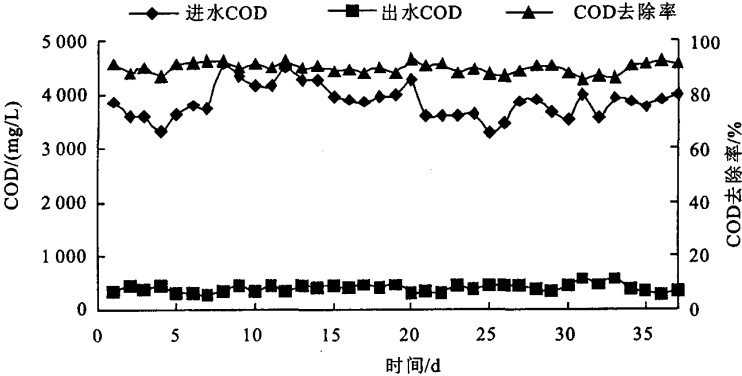


图 2 试验过程的 COD 去除情况
Fig. 2 The COD change curve

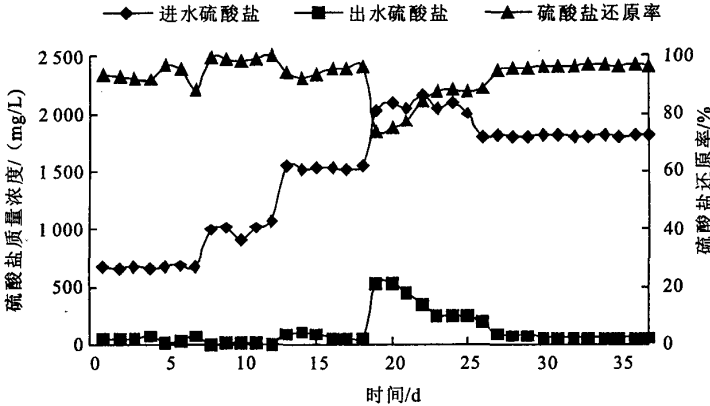


图 3 试验过程的 SO_4^{2-} 还原情况
Fig. 3 The SO_4^{2-} change curve

2.2 稳定运行阶段时的反应器表现

根据反应器驯化过程的结果将进水 SO_4^{2-} 质量浓度适当降至 1 800 mg/L 左右,以望恢复反应器内 SRB 的良好活性。试验结果表明,经过 2 d 的适应性运行, SO_4^{2-} 还原率即已达到 95% 左右,从而出水 SO_4^{2-} 质量浓度降低为 65 mg/L 左右,另外出水和产气量也都稳定下来,从而说明反应器在 1 800 mg/L 的进水 SO_4^{2-} 质量浓度条件下是比较适宜的。

此时反应器运行表现的参数详见表 4,并对此情况下的硫元素进行物料衡算,结果见表 5,从中可以看出液相和气相中的硫元素分别为 42.5% 与 43.8%。Fang 等^[7]观察到硫酸盐还原的 52%~64% 以 DS 的形式存在,而气相中的硫元素含量仅占 21%~26%。本试验中气相硫元素含量之所以较高,主要是因为有机负荷较高从而使得产气量较高随之带来明显的气提效应,再加上较高的上升流速产生的良好的气固分离效果。

表 4 稳定运行状态下的反应器表现

Tab. 4 The performance of the reactor in the steady state

出水 COD/ (mg/L)	COD 去除 率/%	出水 SO_4^{2-} / (mg/L)	SO_4^{2-} / 还原率/ %	出水 DS/ (mg S/L)	出水 H_2S / (mg S/L)	出水 SS/ (mg/L)	出水 pH 值	产气量/ (L/h)	产气组成		
									CH_4 /%	CO_2 /%	H_2S /%
312	92.0	68	96.2	255	102	248	7.05	1.3	50.4	48	12.8

注:表内数据均为稳定状态下三个以上数据的平均值。

¹DS 表示水中溶解性硫化物;²H₂S 表示水中以 H₂S 状态存在的硫化物即自由硫化氢,其通过 DS 浓度计算而来,即 $\frac{[H_2S]_s}{DS} = f = \frac{10^{-pH}}{k_1 + 10^{-pH}}$,该式左端即表示自由硫化氢的相对含量,其值以 f 表示,式中 k_1 为 H₂S 的一级电离常数。

表 5 稳定状态下硫元素衡算

Tab. 5 Sulfur mass-balance in the steady state

质量分数/%				
进水 SO ₄ ²⁻ -S	出水 SO ₄ ²⁻ -S	出水 DS ⁻ -S	气相 H ₂ S ⁻ -S	复原
100	3.8	42.5	43.8	90.1

2.3 电子流比重

电子流比重是用以评价 MPB 和 SRB 竞争关系的一个参数。在厌氧处理过程中,电子流(以 COD 表示)通常在 MPB 和 SRB 之间分配,从而 MPB 和 SRB 的相对活性可以用电子流表示。

不同进水 SO₄²⁻ 质量浓度下的电子流分布如图 4 所示,可见 SRB 的电子流比重随着进水 SO₄²⁻ 质量浓度的增加而变大,但是最大仅有 33% 左右,这说明在 EGSB 反应器中,MPB 具有相对较高的活性。Rinzema 等^[8]曾经对硫酸盐废水的厌氧处理做过深入分析,他们发现在颗粒污泥系统中即使含有过量的硫酸盐,也至少有 67% 的 COD 是通过产甲烷得到降解的,本研究结果也恰恰验证了这一结论。但是他们没有给出具体原因,笔者认为由于在厌氧颗粒污泥系统中 MPB 具有不易洗出的先天优势,从而使得 SRB 在和其竞争的过程中无法在量上取胜,而且颗粒污泥是一种非常稳定的体系,它相对于常规的厌氧污泥具有更高的抗抑制能力,最终使得 SRB 不能够完全利用 COD。

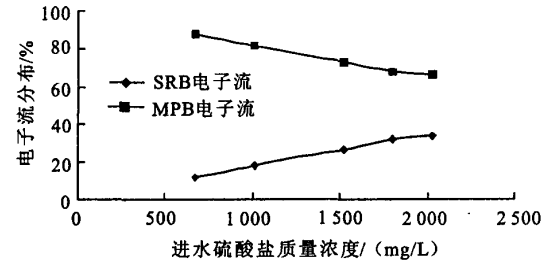


图 4 不同进水 SO₄²⁻ 质量浓度下的电子流分布

Fig. 4 Percent electron flows at different influent sulfate levels

值得指出的是,在 COD 的降解过程中约有 1/3 是通过氢气而 2/3 则是通过乙酸得以去除的,由于 SRB 在氢气的利用能力上大大超过 MPB,从而使得 SRB 可能完全利用氢气,但是 SRB 在乙酸的利用能力上却和 MPB 不相上下^[9],这就使得容易被洗出的 SRB 无法利用乙酸,因此带来 Rinzema 等^[8]所发现的结果。

另外电子流的分布可以通过 COD : SO₄²⁻ 值很好地体现出来,并且 COD : SO₄²⁻ 值对反应器的正常运行是一个具有决定性的参数。本试验条件下 SRB 在达到最高电子流比重时对应的最低 COD : SO₄²⁻ 值在 2.0 左右,即在 EGSB 反应器中 COD : SO₄²⁻ 值为 2.0 时竞争最为激烈。

2.4 硫化物的毒性

硫化物的毒性对于厌氧处理过程的正常运行而言是一个非常关键的问题,但是关于它的抑制水平却是众说不一。Parkin 等^[10]观察到在以乙酸或丁酸为电子供体的悬浮系统中,当 DS 或者相应的自由硫化氢质量浓度达到 150~200 mg/L 或 60~75 mg/L 时就会产生抑制。而 Fang 等^[7]则观察到在上流式厌氧污泥床(UASB)系统中,即使 DS 和相应的自由硫化氢质量浓度高达 769 mg/L 和 234 mg/L 仍未出现运行恶化现象。这表明硫化物的抑制是一个非常复杂的现象,它与电子供体(基质)、反应器类型、驯化时间等都有着重要关系,因此是不可能得出一个通用的硫化物抑制水平的。

本研究过程中出水 DS 质量浓度的变化如图 5 所示。在进水 SO₄²⁻ 质量浓度达到 2 028 mg/L 之前,出水 DS 质量浓度基本随着进水 SO₄²⁻ 质量浓度的增加而线性升高,但是在将进水 SO₄²⁻ 质量浓度进一步增加到 2 028 mg/L 后,出水 DS 质量浓度却稍微减少,同时出水 SO₄²⁻ 质量浓度突然升高,说明此时 SRB 受到了部分抑制,不过随着实验的进行出水 SO₄²⁻ 质量浓度又慢慢降下来并且稳定在 200 mg/L 左右,出水 DS 浓度亦缓慢上升,上述试验事实说明前期 SRB 所发生的部分抑制只是一种瞬时的冲击,也就是一种可以逆转的抑制。另外在整个试验过程中 COD 去除率一直较为稳定,维持在 90% 左右,这说明 MPB 没有受到抑制。

最终在进水 SO₄²⁻ 质量浓度为 1 800 mg/L 的情况下,出水 DS 质量浓度稳定在 255 mg/L 左右,因此在 EGSB 反应器中,DS 与相应的自由硫化氢质量浓度为 255 mg/L 和 102 mg/L 时没有对 SRB 与 MPB 产生抑制。

3 结 论

1) 经过 30 d 左右的驯化,在进水 COD 为 4 000 mg/L 的条件下,进水 SO₄²⁻ 质量浓度约为 1 800 mg/L 时,获得了 20 kg COD/(m³ · d) 和 9 kg

$\text{SO}_4^{2-}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的运行能力;

2) 由于本试验中较高的有机负荷使得产气量较大随之带来明显的气提效应,再加上较高的上升流速所产生的良好的气固分离效果,使得气相中的硫元素质量分数较高,达到了 43.8%;

3) SRB 所能达到的最大电子流为 31.4%,对

应的最低 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比值应保证在 2.0 之上,以确保反应器的稳定运行;

4) DS 与相应的自由硫化氢质量浓度为 255 mg/L 和 102 mg/L 时未对 SRB 与 MPB 产生任何毒性。

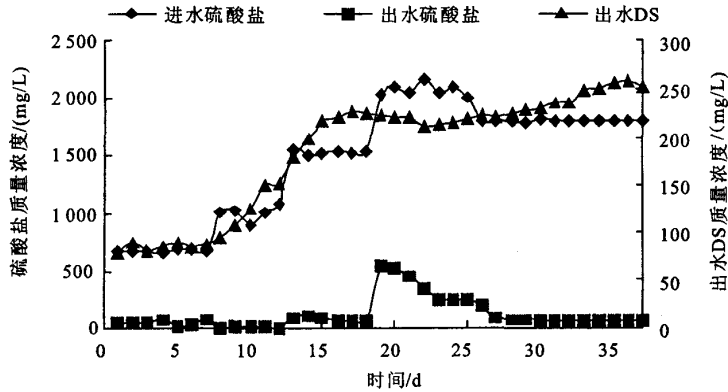


图 5 试验过程中出水 DS 的生成情况
Fig. 5 The curve of effluent DS levels

参考文献:

[1] Khanala S K, Huang J C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. *Wat Res*, 2003, 37:2053-2062.

[2] Lens P N L, Kuenen J G. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology[J]. *Wat Sci Tech*, 2001, 44(8):57-66.

[3] 王爱杰,王丽燕,任南琪,等. 硫酸盐废水生物处理工艺研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(11):1446-1449, 1501.

[4] 张耀斌. 铁锈及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 处理硫酸盐废水厌氧方法试验[J]. 中国环境科学,1999,19(6):493-495.

[5] Cadavid D L, Zaiat M, Foresti E. Performance of horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor treating synthetic substrate subjected to decreasing COD to sulfate ratios[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, 39(10-11):99-106.

[6] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工出版社,1998. 502-560.

[7] Fang H H P, Liu Y, Chen T. Effect of sulfate on anaerobic degradation of benzoate in UASB reactors[J]. *J Envr Engrg ASCE*, 1997, 123(4):320-328.

[8] Rinzema A, Lettinga G. Anaerobic treatment of sulfate-containing wastewater[A]. Wise DL. *Biotreatment systems*(Vol. 3)[C]. America: CRC Press Inc, 1988. 65-109.

[9] Oude Elferink SJWH, Visser A, Hulshoff Pol LW, et al. Sulfate reduction in methanogenesis bioreactors[J]. *FEMS Microbiology*, 1994, 15:119-136.

[10] Parkin G F, Lynch N A, Kuo W C, et al. Interactions between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate[J]. *Res J WPCF*, 1990, 62: 780-788.

(责任编辑:杨 萌)