

处理高硫酸盐、氨氮含量有机废水 所产气体利用研究

李翔宇^{1,3}, 陈繁荣^{1,2}, 陈亚坤^{1,3}

(1.中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2.佛山市环保技术与装备研发专业中心, 广东 佛山 528031; 3.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 利用将厌氧处理、好氧硝化和同步脱硫反硝化(SDD)相结合的工艺,来实现废水中高浓度的 SO_4^{2-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 以及有机污染物的同步去除。研究了不同因素对厌氧处理过程的总产气量和 H_2S 产气量的影响,研究了将含 H_2S 气体注入SDD反应器对SDD过程的影响,研究了利用自产气体对厌氧反应器吹脱对厌氧过程的影响。结果表明,将厌氧反应器产生的含 H_2S 的气体通入SDD反应器,可以提高反硝化的效率,同时也减少了对 H_2S 气体回收的成本。利用自产气体对厌氧反应器进行吹脱,可以有效地降低厌氧反应器中 H_2S 的含量,提高系统的处理效率。

关键词 厌氧反应器;同步脱硫反硝化反应器;总产气量; H_2S 产气量;吹脱

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

文章编号 :1000-3770(2013)12-0036-005

橡胶、制药、制革、食品加工发酵等领域在生产过程中,会产生大量含有高 SO_4^{2-} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量的有机废水^[1]。利用微生物对高含量有机废水进行厌氧处理的工艺,由于其成本低、效果好等优点,因而得到了广泛的应用^[2]。然而当废水中有高含量 SO_4^{2-} 时, SO_4^{2-} 在厌氧条件下会被硫酸盐还原菌还原成 H_2S 。还原产生的 H_2S 会影响和抑制微生物处理系统中厌氧菌的活动,常常导致厌氧反应器处理效率低下。当厌氧反应器中 H_2S 含量过高时,甚至会使得整个厌氧处理系统崩溃^[3]。此外, H_2S 还会严重腐蚀处理设施和排水管道,气味恶臭,含有毒性,若排放到环境中会造成极大的污染^[4-5]。因此,怎样降低厌氧反应器中产生的 H_2S 对处理系统的影响,并降低 H_2S 对环境带来的污染,成为处理工艺的关键所在。

考虑到废水中有高含量的 SO_4^{2-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 以及有机污染物的特点,将厌氧处理、好氧硝化(AN)和同步脱硫反硝化(SDD)相结合的工艺,可以高效地实现废水中高 SO_4^{2-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量以及有机污染物的同步去除。然而在以往相关的研究中,一般都是将厌氧反应过程产生的甲烷、 H_2S 等的混合气体通过碱液吸

收等手段对其中的 H_2S 进行固定,对厌氧反应过程的总产气量以及 H_2S 产气量的影响因素研究较少,也没有考虑利用气体中的 H_2S ^[6-11]。

本研究主要着重对影响厌氧处理过程总产气量以及 H_2S 产气量的因素的探索,并将厌氧反应器产生的含 H_2S 的气体注入SDD反应器,使其中的 H_2S 参与到SDD过程中去,同时也将SDD反应器排出的气体通过碱液洗气后,部分对厌氧反应器进行吹脱。

1 材料与方法

1.1 试验装置

因为研究重点为厌氧反应器与SDD反应器,为了便于讨论,通过在SDD反应器进水中添加 NO_3^- 来代替好氧硝化反应器的出水。试验装置如图1所示。

试验中,厌氧反应器与SDD反应器使用的是2座完全相同的上流式厌氧污泥床(UASB)反应器,内部填充填料挂膜,有效容积12L。厌氧反应器顶端设置有气体容量感应装置,当上部气体达到一定量时,会自动启动增压泵,将所产气体注入碱液吸收分析其中 H_2S 的含量,或者直接注入SDD反应器中。从SDD反应器中释放出来的气体,在经过碱液洗气

收稿日期 2013-04-09

基金项目 :中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX2-YW-JC105)

作者简介 :李翔宇(1986—)男,硕士研究生,研究方向为工业污水处理,联系电话 :13631440167, E-mail :xyli.cas@gmail.com

联系作者 :陈繁荣,研究员, E-mail :frenchen@gig.ac.cn

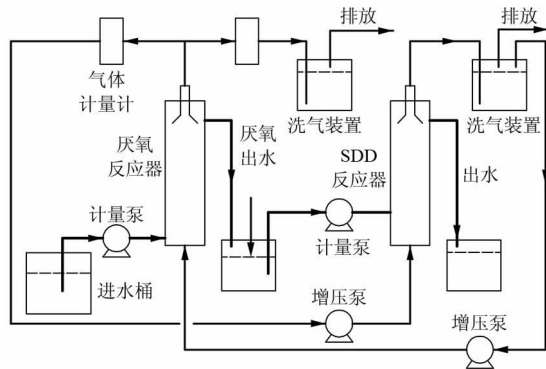


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of the reactor

后,部分通过增压泵定时定量注入厌氧反应器,以吹脱系统中的 H_2S ,未注入部分直接排放。

1.2 接种污泥

污泥选取的是佛山某污水处理厂的剩余污泥。经过适当的后期驯化后,作为接种污泥使用。

1.3 试验水质

取佛山市某食品公司初沉池的废水,通过适当稀释,再利用人工添加适量化学试剂来调整废水中COD、硫酸盐以及氨氮的含量,使用调整后的用水来进行相应试验。以葡萄糖作为有机碳源(COD),以 NH_4Cl 、 NH_4HCO_3 作为氮源,以 K_2HPO_4 作为磷源,以 Na_2SO_4 作为硫酸盐来源。添加适量铁、钴、镍等微量元素和酵母膏。试验进水初始的COD为5000 mg/L, SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 的质量浓度分别为1000、180、150 mg/L。

SDD反应器在驯化前期阶段,利用 NH_3-N 人工配制的废水来实现系统的快速启动。配制过程中用葡萄糖作为有机碳源, KNO_3 作为氮源(NO_3^-N), Na_2S 作为硫化物的来源。在SDD系统启动完成后,则改用厌氧反应器出水与好氧硝化反应器出水混合,作为SDD反应器的进水。根据试验要求,利用 $NaHCO_3$ 对所有进水进行碱度调节。

1.4 试验过程

1.4.1 反应器的启动驯化

厌氧反应器与SDD反应器分别按照不同的方案进行启动驯化。

厌氧反应器的启动驯化采用固定进水的硫酸盐含量和COD,逐渐缩短水力停留时间(HRT)的运行方法,HRT在起始阶段设定为80 h,30 d后设定为60 h,60 d后设定为48 h,80 d后设定为24 h。当反应器运行稳定后,认为反应器启动完成。

SDD反应器在加入活性污泥挂膜后,初始阶段

仅添加无机底物以驯化硫自养反硝化菌,当硫自养反硝化菌在系统中占据优势地位后,再添加葡萄糖作为有机碳源以促进异养反硝化菌的生长。当反应系统运行再次稳定时,认为反应器启动完成,此时自养反硝化菌与异养反硝化菌达到平衡。

1.4.2 反应器的运行

分别研究了硫酸盐含量、COD、pH对厌氧反应器中总产气量以及其中 H_2S 产气量的影响;研究了SDD反应器中,不同的通气速率对 H_2S 气体吸收的影响,以及通气之后对SDD效率的影响;研究了利用自产气体对厌氧反应器进行吹脱对厌氧反应器效率的影响。

1.5 分析项目及方法

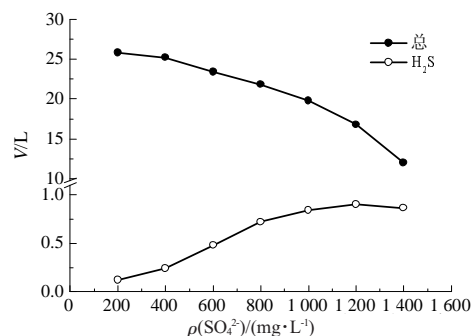
COD:重铬酸钾滴定法; SO_4^{2-} 含量:铬酸钡分光光度法;pH:pH酸度计;硫化物含量:亚甲基蓝分光光度法; NO_3^-N 含量:酚二磺酸分光光度法;气体产量:采用气体流量计计量。气体中 H_2S 的含量:将气体通过NaOH溶液(浓度为0.5 mol/L),然后利用亚甲基蓝分光光度法确定溶液中 H_2S 的含量。

2 结果与讨论

2.1 影响总产气量及 H_2S 产气量因素

2.1.1 硫酸盐含量

待厌氧反应器启动驯化完成后,固定废水中COD为5000 mg/L,调节废水中硫酸盐的含量。首先将 SO_4^{2-} 的质量浓度调整为200 mg/L,每次待系统运行稳定后,将 SO_4^{2-} 的质量浓度增加200 mg/L,从而使 SO_4^{2-} 的质量浓度分阶段升高,最终升高到1400 mg/L。监测不同 SO_4^{2-} 含量下,厌氧反应器在单位时间里(24 h)的总产气量及 H_2S 产气量。试验结果如图2所示。

图2 SO_4^{2-} 含量对总产气量与 H_2S 产气量的影响Fig.2 Effect of SO_4^{2-} concentrations on TGP and H_2S gas production

由图2可知,随着废水中硫酸盐含量的增加,总产气量逐渐减少,并且减少的速率随着硫酸盐含量的增加而加快。原因是硫酸盐被硫酸盐还原菌还原

成 H_2S , H_2S 对产甲烷菌的活动产生了抑制, 同时随着硫酸盐含量的增加, 硫酸盐还原菌在与产甲烷菌竞争性利用还原氢时的优势更加明显^[12]。

而 H_2S 产气量在硫酸盐含量很低的时候很小, 比较难检测到, 当 SO_4^{2-} 的质量浓度高于 300 mg/L 以后, H_2S 产气量开始明显增加, 增长的速率随着硫酸盐负荷的增加而加快。当溶液中硫化物含量较低时, H_2S 将更多地以游离态存在溶液中, 只有很少的一部分以气体的形式离开溶液。随着溶液中硫化物的含量不断增加, H_2S 在液体中的溶解平衡发生移动, 越来越多的 H_2S 以气体的形式离开溶液系统。然而当 SO_4^{2-} 的质量浓度高于 800 mg/L 时, H_2S 产气量的增加速率放缓, 在高于 1 200 mg/L 时开始下降。对比总产气量的变化趋势, 认为造成这个现象的原因是由于甲烷产量的明显下降。溶液中不断产生甲烷, 对使 H_2S 以气体形式离开溶液有促进作用。当甲烷产量明显降低时, 这个促进作用也受到明显抑制, 从而导致了 H_2S 产气量的下降。

2.1.2 COD

将废水中 SO_4^{2-} 的质量浓度调整为 500 mg/L 并固定, 通过调整废水中葡萄糖添加的量来实现对废水中 COD 的调节。首先将 COD 调整到 500 mg/L, 每次待系统运行稳定后, 将 COD 增加 500 mg/L, 从而使得 COD 分阶段升高, 最终升高到 5 000 mg/L。监测不同 COD 下, 厌氧反应器在单位时间里 (24 h) 的总产气量及 H_2S 产气量。试验结果如图 3 所示。

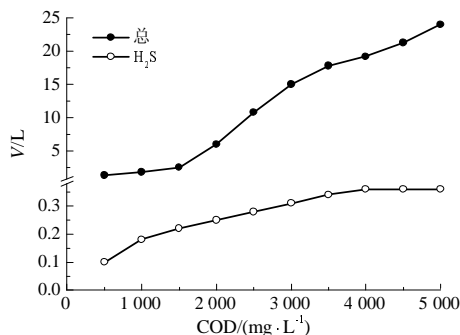


图 3 COD 对总产气量与 H_2S 产气量的影响
Fig.3 Effect of COD on TGP and H_2S gas production

由图 3 可知, 总产气量随着 COD 的增加而增加, 原因是随着 COD 的增加, 产甲烷菌更加活跃, 更多的有机物被产甲烷菌转化成为甲烷, 从而导致产生的甲烷气体明显增加。当 COD 较低时, 溶液中的有机物有限, 产甲烷菌与硫酸盐还原菌的竞争更加激烈, 总产气量和 H_2S 产气量都受到明显的抑制。随着 COD 的增加, 在初始阶段 COD 仍然处于紧缺的状

态, H_2S 产气量的增幅相比总产气量的增加更加明显。这与李军的研究认为硫酸盐还原菌比产甲烷菌对氢的竞争更有优势相符合^[13]。但当 COD 很高时, 而硫酸盐含量有限, 产甲烷菌开始占绝对的优势地位, 硫酸盐还原菌会受到一定的抑制, H_2S 产气量不再增加甚至可能降低。

2.1.3 pH

将废水中的 COD 和 SO_4^{2-} 的质量浓度分别调整为 5 000 mg/L 和 1 000 mg/L 并固定, 通过改变废水中添加 $NaHCO_3$ 的量来实现对厌氧反应器内 pH 的调节, 使得反应器内的 pH 在 6.0~7.5 变动。监测在不同 pH 下, 厌氧反应器在单位时间里 (24 h) 的总产气量和 H_2S 产气量。试验结果如图 4 所示。

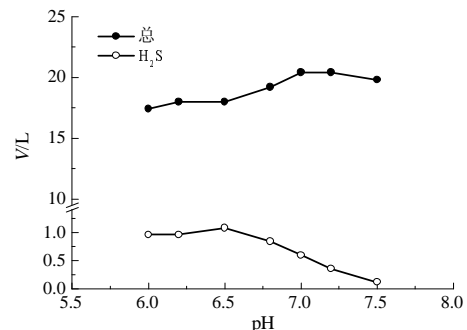
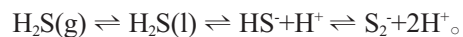


图 4 pH 对总产气量与 H_2S 产气量的影响
Fig.4 Effect of pH on TGP and H_2S gas production

由图 4 可知, 总产气量在 pH=7.0 附近时达到最大, 而 H_2S 产气量在 pH=6.5 的时候达到最大。考虑到 H_2S 在溶液中保持以下平衡:



因此随着碱度增高, 会导致平衡右移而不利于 H_2S 以气体的形式排出。而碱度太低, 不利于产甲烷菌的生长, 当甲烷产量受到影响时, H_2S 产气量也会受到一定影响。因此控制反应器内 pH 在 6.8 附近, 此时的总产气量和 H_2S 产气量都能保持在较大, 使装置的处理更加有效。

2.2 通气速率对 H_2S 吸收的影响

考虑到厌氧反应过程中所产生的气体含有一定量的 H_2S , 试验中将厌氧反应器产生的气体通过增压泵注入后续的 SDD 反应器, 让其中的 H_2S 气体参与到 SDD 的反应过程中去。首先通过设定不同的通气速率, 试验在不同通气速率下, H_2S 气体在 SDD 反应器中的吸收情况。 H_2S 气体在 SDD 反应器中的吸收率通过分别测定充入气体与排出气体中 H_2S 的含量, 然后对比得到。试验进水 COD 固定为 5 000 mg/L, SO_4^{2-} 的质量浓度固定为 1 000 mg/L。此时, SDD 反

反应器的试验进水 COD 约为 750 mg/L, S^{2-} 的质量浓度约 250 mg/L, 添加 NO_3^- 的质量浓度为 380 mg/L。试验结果如图 5 所示。

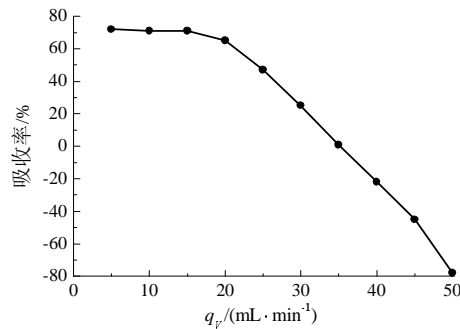


图 5 通气速率对 H_2S 吸收率的影响

Fig.5 Effect of gas flow rate on the absorptivity of H_2S

由图 5 可知, 在通气速率低于 20 mL/min 时, H_2S 在 SDD 反应器中的吸收率是比较稳定的, 较慢的流速可以让气体在反应器中充分与水接触, 并且不会对本来液体中的 H_2S 有明显影响。当通气体积流量高于 20 mL/min 时, H_2S 的吸收率明显下降。一方面由于气体流速增快, 气体与反应器中的水不能充分接触, 另一方面由于气体的扰动, 当流速超过一定程度时, 会将本来液体中的 H_2S 带出反应系统, 产生吹脱的效果, 导致排出气体中的 H_2S 含量高于充入气体中 H_2S 的含量, 这是造成 H_2S 的吸收率在通气体积流量高于 30 mL/min 时出现负数的原因。

由此可以看出, 将通气体积流量控制在 10~15 mL/min 时, 可以使 H_2S 在 SDD 反应器中有较好的吸收率。

2.3 含 H_2S 的气体对 SDD 过程的影响

在利用脱氮硫杆菌进行 SDD 的过程中, 通常让硝酸盐处于稍微过量的状态, S、N 质量比处于 5:3 时能够获得较好的脱硫和脱氮的效果。通过调整 SDD 反应器进水中硝酸盐添加的量, 改变进水硝酸盐的含量, 分别在进水中 S、N 质量比为 5:3 和 5:4 时, 将厌氧反应器产生的气体通过气泵缓缓注入 SDD 反应器。此时试验进水中 COD 固定为 5 000 mg/L, SO_4^{2-} 的质量浓度固定为 1 000 mg/L。通过增压泵以 10 mL/min 的体积流量将气体注入 SDD 反应器, 每注入 10 min, 停止 10 min, 全天一共启动 12 h, 一共注入气体 7.2 L, 其中含 H_2S 气体约为 0.3 L。通气前后, SDD 反应器的脱硫脱氮效果如表 2 所示。

由表 2 可知, 在硝酸盐过量的环境下, 将含有 H_2S 的气体注入 SDD 反应器, 都会在一定程度上提高硝酸盐的转化率。气体经过同步托硫反硝化反应器, 其

表 2 通气前后脱硫脱氮效果的变化

Tab.2 Variation of the de-sulfurization and de-nitrification before and after stripping

$m(S):$ $m(N)$	NO_3^- -N 转化率 /%		$V(H_2S)/L$	
	通气前	通气后	通入前	排出后
5:3	72	75	0.3	0.15
5:4	60	66	0.3	0.08

中的 H_2S 气体有部分被吸收, 从而在一定程度上, 降低了将气体中 H_2S 回收的成本。

2.4 利用自产气体进行吹脱对厌氧反应器的影响

当厌氧反应器和 SDD 反应器都较为正常运行时, 尝试将被 SDD 反应器吸收过剩下的气体通过碱液进行洗气, 然后定时用气泵缓缓注入厌氧反应器。通气前后, 硫酸盐的去除率、COD 的去除率以及产生气体中 H_2S 的量等的变化如表 3 所示。

表 3 通气前后硫酸盐还原效果的变化

Tab.3 Variation of the sulfate removal before and after stripping

状态	去除率 /%		$V(H_2S)/L$
	SO_4^{2-}	COD	
通气前	82	70	0.30
通气后	92	75	0.55

由表 3 可知, 将气体进行循环吹脱, 可以使厌氧反应器的溶液中更多的 H_2S 分子转化为 H_2S 气体, 然后离开系统, 从而提系统高硫酸盐的去除率和 COD 的去除率, 提高了系统的处理效率和对硫酸盐负荷的耐受力。

3 结论

进水的硫酸盐含量、COD 以及厌氧反应器内 pH 对厌氧反应器的总产气量以及 H_2S 产气量有着明显的影响。甲烷的产量会明显影响 H_2S 的产气量。

将含 H_2S 的气体注入 SDD 反应器的通气速率对其中 H_2S 在反应器中的吸收有明显影响, 当通气体积流量小于 15 mL/min 时, 能获得较好的吸收率。

让厌氧反应器产生的气体中的 H_2S 参与到 SDD 反应中是可行的。在 SDD 反应器进水中硝酸盐过量的情况下, 含 H_2S 气体的注入可以提高硝酸盐的转化率, 并在一定程度上降低 H_2S 回收的成本。

厌氧反应器产生的总气体在经过 SDD 反应器和碱液分别吸收之后, 可以适当的通过气泵将其再次打入厌氧反应器中, 一方面可以对系统溶液中的 H_2S 分子进行吹脱, 促使更多的 H_2S 转变为气体离开系统, 降低 H_2S 的含量, 同时也可以为系统增加机械作用和剪切力, 使得颗粒污泥粒径增大, 提高系统的处理效率。

参考文献:

- [1] 胡亮,陈加希,何艳明.硫酸盐污水的污染状况分析[J].云南冶金,2010,39(2):102-105.
- [2] 相凤欣,任立人,吴丹,等.生物处理含硫酸盐废水生成单质硫的研究进展[J].环境工程,2012,30:151-155.
- [3] Sheoran A, Sheoran V, Choudary R. Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes[J].Minerals Engineering, 2010,23(14):1073-1100.
- [4] 胡明成.硫酸盐的环境危害及含硫酸盐废水处理技术[J].成都大学学报:自然科学版,2012,31(2):181-184.
- [5] 姜峰,潘永亮,梁瑞,等.含硫废水的处理与研究进展[J].兰州理工大学学报,2004,30(5):68-71.
- [6] 相凤欣,任立人,吴丹,等.生物处理含硫酸盐废水生成单质硫的研究进展[J].环境工程,2012,30:151-155.
- [7] 任军俊,肖利萍.硫酸盐还原菌处理废水的研究进展与展望[J].水资源与水工程学报,2009,20(2):52-56.
- [8] 李玲,贺延龄,顾昕.两相 UASB 反应器处理含高浓度硫酸盐废水[J].环境科学与技术,2011,34(2):136-138.
- [9] Alex Hol, Renata D. Van der Weijden, et al. Bio-reduction of pyrite investigated in a gas lift loop reactor[J].International Journal of Mineral Processing,2010,94:140-146.
- [10] Chuan Chen, Aijie Wang, Nanqi Ren, et al. Enhancing denitrifying sulfide removal with functional strains under micro-aerobic condition [J].Process Biochemistry,2010,45:1007-1010.
- [11] Aijie Wang, Chunshuang Liu, Nanqi Ren, et al. Simultaneous removal of sulfide, nitrate and acetate: kinetic modeling[J].Journal of Hazardous Materials,2010,178:35-41.
- [12] Samir Kumar Khanal. Single-stage anaerobic treatment of high sulfate wastewater with oxygenation to control sulfide toxicity[D]. Hong Kong: Hong Kong University of Science and Technology, 2002.
- [13] 李军,杨秀山,彭永臻.微生物与水处理工程[M].北京:化学工业出版社,2002:426-430.

STUDY ON THE USE OF THE GAS PRODUCED IN THE TREATMENT FOR HIGHLY SULFATE, AMMONIA AND ORGANICS CONTAINING WASTEWATER

Li Xiangyu^{1,3}, Chen Fanrong^{1,2}, Chen Yakun^{1,3}

(1.Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2.Foshan Environmental Protection Technology and Equipment Professional Research and Development Center, Fusan 528031, China;

3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The high concentration sulfate, ammonia and organics containing wastewater was treated by the combination of anaerobic reactor, aerobic nitrification reactor and simultaneous de-sulfurization and de-nitrification (SDD) reactor, and sulfate, ammonia and organics in the wastewater would be removed simultaneously. The effect of different aspects on the total gas production and H₂S gas production of the anaerobic reactor, the effect of stripping the gas with H₂S into the SDD reactor on SDD process and the effect of stripping the anaerobic reactor on the anaerobic process were investigated. Results showed that, the NO₃⁻ removal rate would be increased and the cost of H₂S recycle would be decreased after stripping the gas into SDD reactor. Stripping the anaerobic reactor would decrease the amount of H₂S in anaerobic reactor and make the system more efficiently.

Keywords: anaerobic reactor; simultaneous de-sulfurization and de-nitrification (SDD) reactor; total gas production (TGP); H₂S gas production; stripping

(上接第 35 页)

PREPARATION AND PERFORMANCE STUDY OF NANOMETER CeO₂ / PVDF COMPOSITE MEMBRANE

Wang Huiya¹, Lu Xiangming²

(1.Department of Chemistry and Environment, Nanjing Institute of Technology;

2.Department of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology: Nanjing 210067, China)

Abstract: In this study, CeO₂/PVDF composite membrane was prepared by rapid sol-gel method. The pure water flux increased from 109 L/(m²·h) of pure membrane to 210 L/(m²·h) of hybrid membrane. Spectrophotometer, micro control electronic universal testing machine, SEM, FTIR and TG were used to characterize the influence of the addition of nano cerium oxide to membrane rejection ratio, mechanical property, pore structure, thermo stability and other performance. Results showed that every performance of the composite membrane was improved compare to pure PVDF membrane. Among these, the rejection ratio of BSA raised from 12.5% to 25.6% while the tensile strength rose from 1.78 MPa to 2.64 MPa.

Keywords: CeO₂; PVDF; gel performance

依法治水 加强水资源统一管理