改进型酸化反应器处理含硫酸盐酸性有机废水

胡明成[1], 龙腾锐[1], 李学军[2]
(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 桂林电子科技大学 电子工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 为避免在两相厌氧处理工艺中设置 pH调节单元,在中温 (35 ℃)条件下,采用改进型酸化反应器处理含硫酸盐酸性有机废水,考察了其处理效果。结果表明,在进水 pH值为 5.5、COD/SO_4^{2-} 值为 4.8的条件下,出水 pH值为 6.9～7.2、COD/SO_4^{2-} 值为 9.2～12.5,水质可满足后续产甲烷反应器对进水的要求。

关键词: 酸化反应器; 硫酸盐; 酸性有机废水
中图分类号: X703 **文献标识码**: C **文章编号**: 1000-4602(2008)05-0086-04

Study on Modified Acidification Reactor for Treatment of Acidic Organic Wastewater Containing Sulfate

HU Ming-cheng[1], LONG Teng-rui[1], LI Xue-jun[2]
(1. *Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing* 400045, *China*; 2. *School of Electronic Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin* 541004, *China*)

Abstract: In order to avoid setting pH regulating unit in two-phase anaerobic treatment process, a modified acidification reactor was applied to treat the acidic organic wastewater containing sulfate under mesophilic condition (35 ℃), and the treatment efficiency was investigated. The results show that under the condition of influent pH of 5.5 and COD/SO_4^{2-} of 4.8, the effluent pH is 6.9 to 7.2 and COD/SO_4^{2-} is 9.2 to 12.5. The effluent quality can meet the requirement of the subsequent methanogenic reactor for the influent.

Key words: acidification reactor; sulfate; acidic organic wastewater

一般认为,采用两相厌氧工艺 (见图 1)处理含硫酸盐酸性有机废水是比较适宜的。

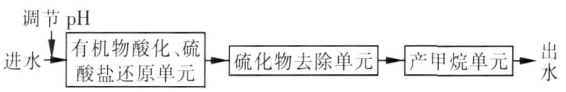


图 1 处理含硫酸盐酸性有机废水的两相厌氧工艺

Fig. 1 Two-phase anaerobic process for treatment of acidic organic wastewater containing sulfate

在两相厌氧处理工艺中,不同种类的微生物可以在相对比较优化的条件下进行代谢活动[1,2],但值得注意的是,为满足后续产甲烷反应器的要求,通常需在酸化反应器前或在酸化反应器与产甲烷反应器之间设置 pH调节单元,这给整个工艺的优化设计及运行控制均带来了不便。为避免设置 pH调节单元,充分利用各种厌氧微生物的代谢特点来优化两相厌氧处理工艺,笔者对酸化反应器进行了改进,考察了改进型酸化反应器处理含硫酸盐酸性有机废水的效果。

1 试验部分

1.1 基本原理与问题

含硫酸盐酸性有机废水厌氧处理过程中所涉及的微生物类群主要有:产酸菌、硫酸盐还原菌和产甲烷菌。在这三类微生物中,硫酸盐还原菌不仅可以

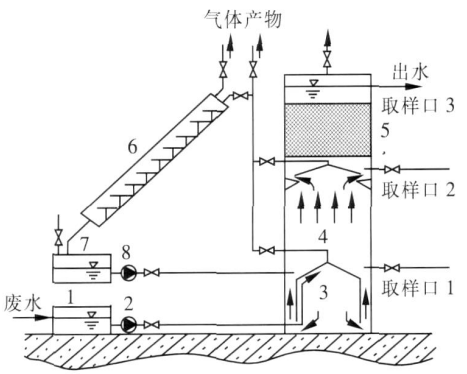
© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在适当的酸性条件下进行正常的代谢活动[3,4],而且伴随着硫酸盐还原过程的进行,体系的 pH值还会发生明显变化。由硫酸盐还原反应式可知[5]:每 1 mol的 SO_4^{2-} 被还原,体系中的 H^+浓度将降低 9.369 mol,同时会产生 3.157 mol的 H_2S和 3.157 mol的 HS^-。因此,如果不考虑酸化反应器中各种缓冲体系的影响,那么伴随着硫酸盐还原过程的进行,废水的 pH值将会明显提高。可见,当进水的酸性条件适当时,经酸化反应器处理后,无需调节 pH,废水的 pH值在理论上即可满足后续产甲烷反应器的要求。

值得注意的是,硫酸盐还原产物之一的硫化氢在 35 ℃下的溶解度可达到 2 650 mg/L,且在低 pH条件下,绝大多数硫酸盐还原产物是以游离态硫化氢的形式存在的。当硫化氢在反应器内累积到一定的程度时,无论是对产酸菌还是对硫酸盐还原菌的代谢活动均会产生抑制作用。因此,如何避免硫化氢在反应器中的积累是保证酸化反应器正常运行的关键。

1.2 试验装置

在酸性条件下运行的酸化反应器中,绝大多数硫酸盐还原产物是以游离态硫化氢形式存在的,从保证产酸菌和硫酸盐还原菌正常活动的角度考虑这是不利的,但对采用吹脱法去除反应器中的硫化氢是有利的。因此在试验中采用外循环脱气的方式来降低酸化反应器内混合液中的游离态硫化氢浓度。试验装置如图 2所示。



1.原水箱 2.进水泵 3.预反应区 4.主反应区 5.固定化增殖区 6.脱气装置 7.中间水箱 8.回流泵

图 2 试验装置

Fig 2 Schematic diagram of experimental set-up

试验装置由反应器、进水系统和外循环脱气系统组成。反应器由直径为 450 mm的聚氯乙烯管材加工制成,并用同材质的板材将其分隔成预反应区、主反应区和固定化增殖区,各区的容积分别为 0.06、0.12、0.06 m^3。固定化增殖区内装有填料,在一定程度上可以防止污泥流失。为降低反应器中的硫化氢浓度,在预反应区和主反应区分别设有集气罩并将其连接到外循环脱气装置上,在需要的情况下开启脱气装置的进口阀门,将混合液压入脱气装置。由于脱气装置加大了气、液两相的接触面积,同时借助气、液两相间的分压差可使混合液中的硫化氢释放出来,经脱气后的混合液则被送回反应器。

试验中的进水流量为 10 L/h,外循环脱气装置每 8 h开启 1次,每次开启 20 min,流量控制为 70 L/h。在外循环脱气过程中,主反应区的上升流速由 0.06 m/h提高到 0.5 m/h,这有助于混合液中气体产物的快速逸出。

1.3 废水水质

试验用水取自糖蜜酒精厂。根据前期完成的分批投料试验结果和相关的研究报道[3],决定将试验用水的 pH及 COD/SO_4^{2-} 平均值分别控制在 5.5和 4.8。试验中,废水的 COD为 12 000 mg/L, SO_4^{2-} 为 2 500 mg/L, pH值为 5.5。

1.4 试验污泥

取城市污水厂压滤污泥,按照 6 000 mg/L的投加量加入反应器中,在 35 ℃下分三个阶段进行微生物(产酸菌和硫酸盐还原菌)培养。各个阶段加入的底物和培养条件见表 1。

表 1 污泥培养方法

Tab.1 Method of sludge culture

阶段	底物成分	培养条件
I (1～20 d)	胱氨酸、蛋清、啤酒生产废水。COD = 500 mg/L、pH = 7	温度为 35 ℃,间歇进水,负荷逐渐增加,出水硫化物浓度 > 60 mg/L时进入下一阶段
II (21～50 d)	啤酒生产废水。COD/SO_4^{2-} = 2、SO_4^{2-} = 1 000 mg/L、pH = 7.0	温度为 35 ℃,间歇进水,负荷逐渐增加, SO_4^{2-} 去除率 > 70%时进入下一阶段
III (51～90 d)	糖蜜酒精废水、H_2SO_4。COD/SO_4^{2-} = 5、SO_4^{2-} = 1 500 mg/L、pH = 5.0	温度为 35 ℃,间歇进水,负荷逐渐增加, SO_4^{2-} 去除率 > 65%且出水 pH > 6.8后结束污泥培养

2 结果与讨论

2.1 预反应区和主反应区 S^{2-} 浓度的变化

图 3为预反应区和主反应区 S^{2-} 浓度的变化。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

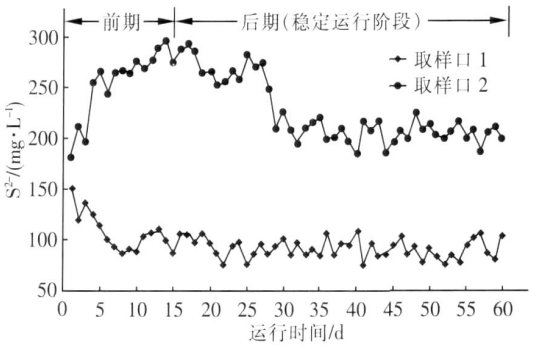


图 3 预反应区和主反应区 S^{2-} 浓度变化

Fig 3 S^{2-} concentration in pre-reaction zone and main reaction zone

试验前期,外循环脱气系统处于关闭状态,主反应区的 S^{2-} 浓度上升很快并达到 290 mg/L。此时,反应器出水 VFA浓度和 pH值均出现了一定幅度的下降。这可能是由于硫化氢在反应器内积累对有机物的酸化过程及硫酸盐的还原过程产生影响所致。

为防止硫化氢在反应器内积累而影响反应器的正常运行,从第 16天起开启主反应区与外循环脱气系统相连的阀门。由图 3可以看出,开启外循环脱气系统后主反应区的 S^{2-} 浓度逐渐降低并稳定在 200 mg/L左右。该浓度不会对整个酸化反应器的运行产生不利影响[6]。由此可见,外循环脱气系统在降低反应器内硫化氢浓度方面是有效的。

与主反应区相比,整个试验过程中预反应区的 S^{2-} 浓度始终较低,可见在预反应区硫酸盐还原菌的代谢活动并不旺盛。这很可能是由于反应器进水的氧化还原电位较高所致。由于预反应区中的 S^{2-} 浓度较低,因此在整个试验过程中预反应区与脱气系统相连的阀门一直没有开启。

2.2 各反应区VFA浓度的变化

图 4为各反应区 VFA浓度的变化。

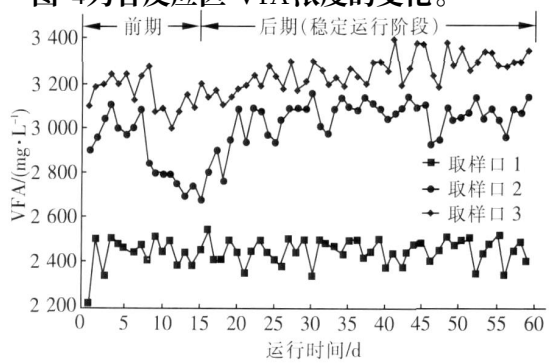


图 4 各反应区的 VFA的变化

Fig 4 VFA's concentration in different reaction zones

从图 4可以看出,在整个试验过程中预反应区的 VFA浓度均在 2 400 mg/L左右波动,相比之下,主反应区的 VFA浓度较高,这说明在主反应区内有机物的酸化反应比较旺盛。

值得注意的是,主反应区和固定化增殖区的 VFA浓度在试验的前期末均有一定幅度的下降,而预反应区的 VFA浓度则基本保持稳定。可见,主反应区有机物的酸化过程易受反应器内过高硫化氢浓度的影响。由于预反应区的 S^{2-} 浓度不高,因此有机物的酸化过程不会受到硫化氢的抑制。

2.3 稳定运行后的处理效果

对于处理含硫酸盐废水的产甲烷反应器来说,进水的 pH值和 COD/SO_4^{2-} 值是两个关键性参数[7]。因此,在整个试验过程中以酸化反应器出水的 pH值和 COD/SO_4^{2-} 值来衡量反应器的运行效果。一般而言,为保证产甲烷反应器的稳定运行,控制其进水的 pH值为 6.8～7.2, COD/SO_4^{2-} ≥10为宜[6,7]。图 5、6分别为酸化反应器出水 SO_4^{2-} 的变化和各反应区 pH值的变化。

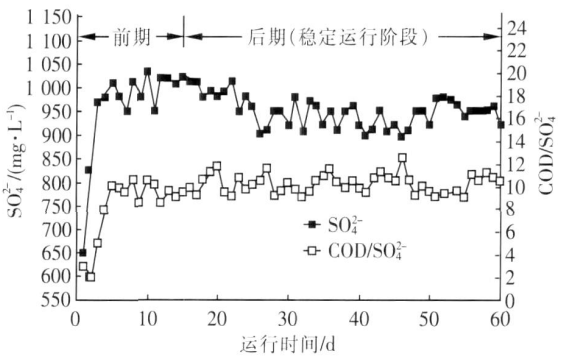


图 5 出水 SO_4^{2-} 浓度及 COD/SO_4^{2-} 的变化

Fig 5 Effluent SO_4^{2-} concentration and COD/SO_4^{2-}

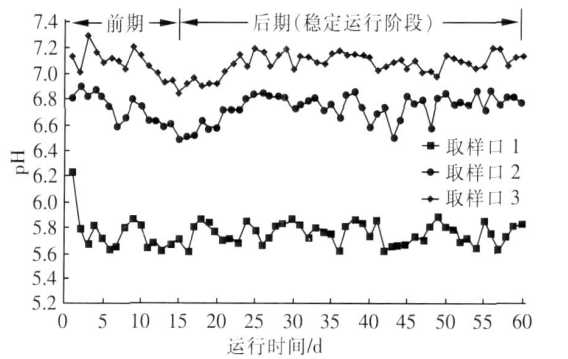


图 6 各反应区 pH值的变化

Fig 6 Change of pH in different reaction zones

从图 5、6可知,在反应器处于稳定运行状态

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

下,出水的 SO_4^{2-} 浓度平均为 950 mg/L, COD/SO_4^{2-} 值为 9. 2～12. 5, pH值为 6. 9～7. 2。可见,经该酸化反应器处理后的废水完全能够满足后续产甲烷反应器对进水的要求。

2.4 不同反应区的厌氧微生物分布

反应器稳定运行状态下,对不同反应区内发酵菌和硫酸盐还原菌的采样分析结果见表 2。

表 2 各反应区内发酵菌和硫酸盐还原菌计数结果

Tab. 2 Count results of sulfate reducing bacteria and fermentative bacteria in different reaction zones

个·mL^{-1}

项 目	取样口 1	取样口 2	取样口 3
发酵菌	1.4×10^6	1.5×10^7	7.5×10^6
硫酸盐还原菌	7.5×10^4	1.4×10^8	1.1×10^9

从表 2可以看出,预反应区内的硫酸盐还原菌数量明显低于发酵菌数量。这说明,在预反应区中有机物的酸化占主导地位而硫酸盐还原菌的活动并不活跃。预反应区中有机物的酸化过程能够给后续硫酸盐还原过程提供一个相对良好的环境,其还可以为硫酸盐还原提供必要的底物 (如 VFA、CO_2、H_2 等),所以预反应区的酸化过程对反应器的整体运行是有利的。

由于硫酸盐还原菌的吸附能力和凝聚能力弱[4],为了防止污泥流失,在固定化增殖区内装有填料。从固定化增殖区的微生物计数结果来看,硫酸盐还原菌的数量比主反应区的要高。可见,固定化增殖区在保证生物量方面有着不可替代的作用。

3 结论

① 外循环脱气系统的设置在降低酸化反应器内硫化氢浓度方面是有效的,在系统稳定运行期间,主反应区内的 S^{2-} 浓度可稳定在 200 mg/L左右;出水 pH值为 6. 9～7. 2、COD/SO_4^{2-} 值为 9. 2～12. 5,水质可满足后续产甲烷反应器对进水的要求。

② 将酸化反应器内部空间进行合理分隔,预反应区内以酸化反应为主,固定化增殖区可有效防止污泥流失,上述改进均提高了酸化反应器的总体运行效果和运行的稳定性。

参考文献:

[1] Ghosh S, Jerger D, Henry M P, *et al*. Rapid-rate thermophilic, single-stage and two-phase methane fermentation of synfuel-industry wastewaters[J]. Water Sci Technol, 2001, 43(1): 35 - 42.

[2] Lens P, Vallero M, Esposito G, *et al*. Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2002, 1(4): 311 - 325.

[3] Philip E, Santo R, David C. Growth of sulfate reducing bacteria under acidic condition in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage [J]. Water Res, 1998, 32(12): 3724 - 3730.

[4] 蔡晶,芮铭先,芮尊元. H/O生化处理系统中硫酸盐的转化规律[J]. 环境保护, 2001, (10): 35 - 39.

[5] Jeorge T, Franklin L B. 废水处理工程[M]. 北京:清华大学出版社, 2003.

[6] Greben H A, Mare J P, Eloff E, *et al*. Improved sulphate removal rates at increased sulfate concentration in the sulphidogenic bioreactor[J]. Water SA, 2005, 31(3): 351 - 358.

[7] Lettinga G, Field J, van Lier J, *et al*. Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future[J]. Water Sci Technol, 1997, 35(10): 5 - 12.

E - mail: capok@sina. com

收稿日期: 2007 - 12 - 04

珍惜水,保护水,实现人与自然和谐共处
贯彻执行《中华人民共和国水土保持法》

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net