

采用好氧气提反应器处理含硫化物废水

柯建明 王凯军

(北京市环境保护科学研究院, 100037)

摘要 采用好氧气提反应器 (air-lift reactor) 处理人工合成的含硫废水, 在 $\text{COD} \cdot \text{S}^{2-} = 1.5 \cdot 1$, 硫化物负荷 $2\text{—}3\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下, 总 COD 去除率在 40% 左右, 硫化物的平均去除率稳定在 95% 以上。实验结果表明, 气提反应器作为脱硫处理单元是完全可行的, 并且具有控制简单、操作方便和启动快等优点。剩余污泥中的含硫量在 37% 左右, 经过处理, 可以回收利用污泥中的硫。

关键词 气提反应器, 含硫废水, 硫化氢, 脱硫处理

Study on the Treatment of Sulphide Wastewater Using Air-lift Reactor

Ke Jianming Wang Kaijun

(Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037)

Abstract In this paper, air-lift reactor is used to treat sulphide waste water, at the sulphide load rate of $2\text{—}3\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ($\text{COD} \cdot \text{S}^{2-} = 1.5 \cdot 1$), the removal rate of total COD is nearly 40%, average removal rate of sulphide could be above 95%; by the experiment, it is compatible that air-lift reactor could be used as the desulphur treatment unit. It has the advantages of easy controlling, operation and rapid start-up etc. The sulphur content of residue sludge is 37% (dry), which can be used by proper treatment.

Keywords air-lift reactor, sulphide, wastewater, H_2S desulfurization

近年来人们对含高浓度硫酸盐废水的厌氧处理进行了比较深入的研究^[1], 生物脱硫工艺是利用硫细菌的作用将 S^{2-} 氧化为 S^0 达到直接脱硫的目的。本研究旨在探讨采用高效好氧工艺进行生物脱硫的工艺运行最佳条件。在对硫酸盐的生物还原过程已做过一些工作^[2,3]的基础上, 重点放在好氧生物脱硫上。

1 试验条件

1.1 试验流程

本试验采用如图1所示的试验流程。生物脱硫气提反应器采用有机玻璃管制成, 有效体积为 5L, 直径为 70mm, 导流筒的直径为 45mm 的有机玻璃管, 高 1m, 内置 60—80 目的陶粒 (0.25—0.35mm), 上部沉淀池采用直径为 150mm 的有机玻璃管, 实验在室温下 (18—20℃) 进行。

1.2 试验基质和测定方法

含硫污水人工配制。所用碳源为甲醇、乙酸、乙酸钠的化合物 (按 COD 计 $0.5 \cdot 1 \cdot 1$)、硫

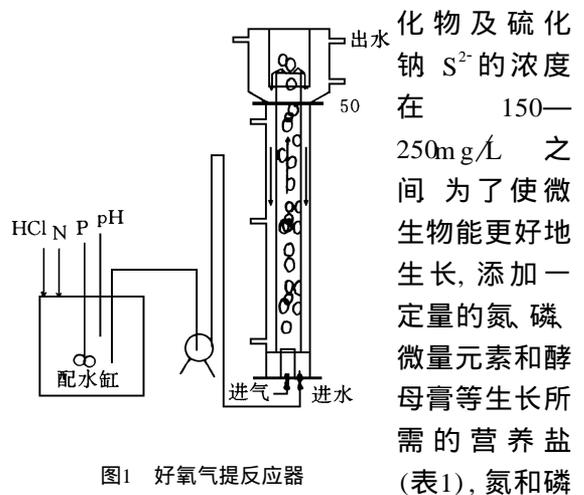


图1 好氧气提反应器

按 $\text{COD} \cdot \text{N} \cdot \text{P} = 100 \cdot 5 \cdot 1$ 投加, 微量元素每 100L 水加 1ml pH 用盐酸调节。根据实验要求, 逐日测定进出水的 pH、COD、 S^{2-} 含量, 不定期测定出水硫酸盐含量和剩余污泥含硫量。测试项目及分析方法见表 1。

1.3 接种污泥及运行方式

柯建明: 男, 35岁, 硕士, 助理研究员
收稿日期: 1997-09-07

表1 微量元素储备液及分析测定方法

| 化合物名称 | 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 化合物名称 | 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 测定项目 | 测定方法 |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| $\text{FeCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 2000 | $(\text{NH}_4)_2\text{MgO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 90 | pH | pH 计 |
| $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 2000 | $\text{Na}_2\text{SeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 100 | COD | 重铬酸钾回流法 |
| $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 500 | $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 50 | 溶解性 S^{2-} | 碘量法 |
| $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 30 | EDTA | 1000 | SO_4^{2-} | BaCl_2 容量法 |
| ZnCl_2 | 50 | H_3BO_3 | 50 | 含硫量 | 燃烧红外法 |
| HCl 36% | 1 | | | | |

接种污泥取自本院长期培养的好氧活性污泥,接种量为 $3\text{g}/\text{L}$ 的污泥 1L ,开始采用间歇投料闷曝3d后连续运行。

2 试验结果与讨论

2.1 反应条件的确定

一般若pH太低则由于硫化氢的易于挥发,影响进水中硫化物的浓度;并且不同pH值的状况下,曝气会对 H_2S 的吹脱产生影响,所以需要调节合适的pH值范围。为此,进行了pH影响的空曝实验,所采用的基质溶液与反应器进水一致。实验结果见图2。

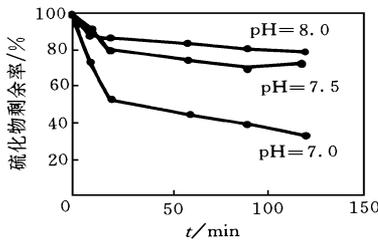


图2 不同pH条件下空气曝气对硫化物的吹脱作用

实验结果表明,pH=7的条件下,在2h反应时间内,吹脱作用对 H_2S 的去除影响是不容忽视的,它可以去除65%以上的 H_2S ;而在pH=7.5、8.0时这种影响并不显著。由于脱硫反应造成反应器主体溶液碱度的增加和pH升高,所以反应液的进水pH也不宜太高,在实验中

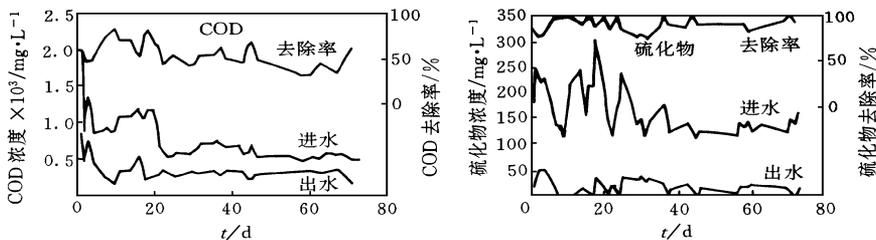


图3 进出水COD、硫化物及去除率变化曲线

定在7.5。

2.2 实验结果

脱硫试验从1996-08月中旬开始,1996-10月底结束,根据整个实验期间所采用的基质,负荷和气提反应器中污泥情况分为不同的阶段。各阶段的实验结果见图3、表2。由于采用实验室装置的反应器设计,致使气提反应器沉淀区尺寸较大,占总体积的约40%,所以计算停留时间和负荷时将不计沉淀池体积。

第1阶段为启动阶段,从08-14—09-01共3个星期,这一阶段COD负荷平均为 $14.0\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,硫化物负荷为 $2.8\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,从实验结果看,启动在一个星期内即可迅速完成。这时由黑褐色的活性污泥转变成浅黄色的颗粒污泥,由于接种污泥中本身就存在着硫细菌(如贝氏硫细菌等),在启动初期即可达到很好的硫化氢的去除(90%以上)。采用间歇实验对比了培养成熟脱硫污泥和普通活性污泥对硫化物的降解规律(图4),从图4可知,活性污泥中存在一定数量的脱硫细菌,在2h的静曝后可以达到30%左右的去除,但比培养成熟的污泥数量要少得多,活性要低得多。通过动力学计算,可知培养成熟污泥最大基质利用率比普通活性污泥的高4倍。启动期间反应器pH变化不大,这很可能是由于硫化氢不是被氧化为元素S,而是直接氧化为 SO_4^{2-} 所致。在启动的后期,反应器

表2 不同阶段运行结果¹⁾

| 时间 | HRT /h | COD 负荷 /kg·(m ³ ·d) ⁻¹ | 硫化物负荷 /kg·(m ³ ·d) ⁻¹ | COD/(mg·L ⁻¹) | | | pH | | 出水 S ²⁻ 浓度 | S 去除 |
|------|------------------|---|--|---------------------------|---------|-------------------|---------|---------|------------------------|---------------------|
| | | | | 进水 | 出水 | 去除率/% | 进水 | 出水 | /(mg·L ⁻¹) | 率/% |
| 第1阶段 | 1.4—2.7 (2.0) | 7.9—19.7 (14.00) | 1.3—5.1 (2.8) | 847—1160 (1010) | 157—742 | 44.9—82.3 (65) | 7.0—8.2 | 7.1—8.8 | 0.2—45.6 (16.7) | 76.8—99.9 (91.9) |
| 第2阶段 | (1.2) | 10—15 (12.4) | (2.8) | 519—760 (635) | 181—378 | 41.6—67.8 (52) | 7.4—7.6 | 8.1—8.4 | 1.9—39.3 (19.3) | (86.35) |
| 第3阶段 | (1.2) | 9—11 (10) | 2.2—3.1 (2.6) | 484—574 (540) | 217—342 | 30.0—63.0 (45) | 7.4—7.8 | 8.0—8.6 | 1.1—22.8 (16.7) | 81.5—99.2 (98.2) |

1) 括号内为平均值

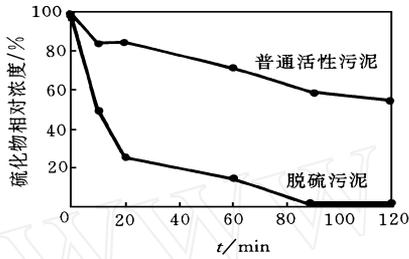


图4 不同污泥对硫化物去除的影响

pH = 7.5, t = 20

出水的pH 逐渐上升, 这标志着污泥培养成熟

在第2阶段, 逐步降低有机负荷, 将 COD · S²⁻ 的值从 4·1 降至 2·1。这一阶段与第1阶段相比, 由于脱硫反应使得 pH 上升较高, 从进水的 6—7 上升到出水 8—8.5。并且由于 COD/S²⁻ 比值的降低, COD 的去除率下降至 50% 左右, 但这一数值仍然高于文献报道的数值^[1,2]。

第3阶段后期污泥增长迅速, 由于反应器设计较小, 堵塞了气提反应器外侧的循环通道。所以将大部分污泥及陶粒排掉, 重新产生的污泥的颗粒较少, 为粉末状灰白色细小颗粒。但是从运行结果看, 这并不影响到脱硫效率, 并且这些颗粒仍有较好的沉淀性能。从整个实验期间的运行结果来看, 脱硫效率可以稳定地达到 90% 以上, 出水硫化物平均数值低于 20.0 mg/L。

2.3 问题讨论

(1) 生物脱硫与硫的综合利用 配制时考虑到以往厌氧反应器处理高含硫废水后硫化物含量不高 (一般 100—200 mg/L 左右), 硫化物的浓度只配制在 150—500 mg/L 之间。出水硫化物浓度在 3.0 mg/L 以下, 从测定的硫酸根浓度看, 进出水含量变化不大, 剩余污泥含硫量在 37% 左右。说明大部分硫化物转变成了元素硫。这样的含硫量是相当高的, 比一般的硫铁矿的

含硫量还高, 有利于对剩余污泥的回收利用

(2) 负荷与溶解氧 (DO) 的影响 为了模拟厌氧处理出水的条件, 好氧气提流化床进水的 COD 在 500 mg/L 左右。在高达 12 kg/(m³·d) 的 COD 有机负荷下, 脱硫效率很稳定, 脱硫细菌生长快。一般认为生物脱硫工艺需要很好控制 DO 水平, 但是由于采用气提反应器气体流化程度较高, 所以虽然供氧是十分充分的, 但也没有引起硫化物氧化为硫酸盐的现象, 这主要是由于 COD 负荷较高所致。因为在污泥中仍然存在一些好氧微生物在降解有机物需要消耗一部分溶解氧。这造成了主体溶液中 DO 水平较低, 从而保证了脱硫细菌的正常工作条件, 这也是本研究中 COD 去除率较高的原因之一。

3 结论

(1) COD · S²⁻ = 1.5 · 1, 硫化物负荷 2—3 kg/(m³·d) 的条件下, 总 COD 去除率在 40% 以上, 硫化物的平均去除率稳定在 95% 以上; 实验结果表明, 气提反应器作为脱硫处理单元是完全可行的。并且具有控制简单、操作方便等优点。

(2) 在气提反应器内形成的颗粒污泥和细小粉状污泥均可以很好地去除硫化物, 因此简化了启动和控制。

(3) 剩余污泥中的含硫量在 37% 左右, 经过浓缩、干化处理, 利用污泥中的硫是可能的。

致谢 参加本工作的还有袁玉琳、支彦萍、吴冰等, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 左剑恶等. 利用无色硫细菌氧化废水中硫化物的研究. 环境科学, 1995, 16(6): 7—10
- Buisan C J et al. Optimization of sulphur production in a biotechnological sulphide removing reactor. Biotechnol Bioeng, 1991, 35: 50—56
- 王凯军等. 低浓度污水厌氧-水解处理工艺. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 7—48