

产酸脱硫反应器中影响硫酸盐还原的关键因素研究

王爱杰^{1,2}, 任南琪¹, 计红芳³, 李建政¹, 郭婉茜¹

(1. 哈尔滨工业大学 环境生物技术研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 中国地震局工程力学研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080; 3. 沈阳农业大学 微生物系, 辽宁 沈阳 110601)

摘 要: 为量化分析影响硫酸盐还原过程中的关键因素, 采用产酸脱硫反应器进行连续流试验和静态试验, 考察硫酸盐还原过程的致变量—COD/SO₄²⁻ 比、硫酸盐负荷率 (Ns) 和因变量—pH 值、氧化还原电位 (ORP) 和碱度 (ALK) 与硫酸盐去除率的对应关系. 试验结果表明, 欲实现硫酸盐去除率达到 80~90 % 的水平, 上述四个关键因子应满足下列条件: COD/SO₄²⁻ 比大于 2.0, Ns 小于 7.5 kg (SO₄²⁻) / (m³ · d), pH 值为 6.0~6.2, ORP 为 -320~-420 mV, ALK 为 1 500~2 000 mg/L 时. 而且, 此时反应器的运行应控制在中温 (34 ± 1 °C) 条件, 进水中硫酸盐的浓度小于 2 000 mg/L, 水力停留时间 (HRT) 6~8 h, 生物量 (MLVSS) 大于 10 000 mg/L, 进水碱度约 300 mg/L, 出水中的挥发性脂肪酸 (VFA) 含量小于 2 000 mg/L.

关键词: 产酸脱硫反应器; 影响因素; 硫酸盐还原; 硫酸盐还原菌 (SRB)

中图分类号: X703, TP18 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2002)04-0445-05

Effect of key factors on sulfate reduction in an acidogenic sulfate-reducing reactor

WANG Ai-jie^{1,2}, REN Nan-qi¹, JI Hong-fang³, LI Jian-zheng¹, GUO Wan-qian¹

(1. Research Center of Environmental Biotechnology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Graduate School of Engineering Mechanics, National Earthquake Bureau, Harbin 150080, China; 3. Dept. of Microbiology, Shenyang Agracultural University, Shenyang 110601, China)

Abstract: In order to investigate the effect of key factors on sulfate reduction in an acidogenic phase reactor of two-phase anaerobic bio-treatment system, continuous-flow experiment and batch test were conducted in an acidogenic sulfate-reducing reactor which has high efficiency for sulfate reduction to investigate the quantification effects of causing-factors including COD/SO₄²⁻ ratio and sulfate loading rate (Ns), and following-factors including pH value, oxidation reduction potential (ORP) and alkalinity (ALK) on sulfate removal rate. It was demonstrated that 80 % to 90 % sulfate removal rate could be achieved when COD/SO₄²⁻ ratio over 2.0, Ns was lower than 7.5 kg (SO₄²⁻) / (m³ · d), pH value at 6.0 to 6.2, ORP at -320 mV to -420 mV, and ALK at 1 500 mg/L to 2 000 mg/L. In addition, the operational conditions of acidogenic sulfate-reducing reactor should be controlled as follows: influent sulfate concentration lower than 2000mg/L, hydraulic retention time (HRT) at 6.0 to 8.0 h, temperature at 34 ± 1 °C, biomass over 10 000 mg/L, influent ALK about 300 mg/L, effluent volatile fatty acid (VFA) lower than 2 000 mg/L.

Key words: acidogenic sulfate-reducing reactor; sulfate reduction; pH value; COD/SO₄²⁻ ratio; sulfate loading rate; alkalinity; oxidation reduction potential

目前, 国内外关于两相厌氧处理系统的产

酸相反应器作为硫酸盐还原单元运行控制研究的报道还相当有限. 主要成果如下: (1) 在生物膜反应器中利用分子生物学手段 (基因探针、原位杂交) 探测不同生物膜厚度的硫酸盐还原菌 (SRB) 生态分布^[1]; (2) 分析主要因素 (如 pH 值、COD/

收稿日期: 2001-03-30.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59978012);
黑龙江省自然科学基金资助项目.
作者简介: 王爱杰 (1972-), 女, 副研究员, 博士;
任南琪 (1959-), 男, 教授, 博士生导师.

SO₄²⁻ 比等)的影响^[3]; (3) 确定了在互营氧化挥发酸的过程中, SRB 作为氢的“消费者”, 扮演着种间氢转移的重要角色^[4]; (4) 研究 SRB 的营养多样性水平, 并利用以芳香族化合物为底物的 PSRB 降解“三致”卤代物等^[5,6]. 作者认为, 从动态角度定量化地描述关键影响因子的作用规律还是少有人问津的领域. 本研究即采用产酸脱硫反应器作为硫酸盐还原单元, 通过动态试验和配套的静态试验, 考察硫酸盐还原过程中自变量 -COD/SO₄²⁻ 比和 Ns, 因变量 -pH 值、氧化还原电位 (ORP) 和碱度 (ALK) 的定量化与硫酸盐去除率的对应关系, 以期为硫酸盐废水处理水平的提高提供有益的补充和指导.

1 试验材料与方法

1.1 试验装置与操作条件

本研究采用动态试验和静态试验 2 种形式. 动态试验装置为产酸脱硫反应器^[7] (见图 1), 采用人工配水, 以糖蜜废水作为有机碳源 (COD), 硫酸钠做电子受体 (SO₄²⁻), 仅投以少量的氮磷复合肥使 C N P = 500 5 1. 动态试验的目的是通过三组转化试验, 考察硫酸盐去除率稳定

在 80 %~90 % 时, COD/SO₄²⁻ 比、Ns、pH 值、ORP 和 ALK 的定量化指标. 试验条件见表 1. 静态试验装置见图 2, 采用数个 500 mL 培养瓶, 恒温水浴控制温度在 (34 ±1) °C, 试验前用无氧氮气吹脱, 保证无氧条件. 每隔 1h 摇晃培养瓶一次, 以释放产生的气体.

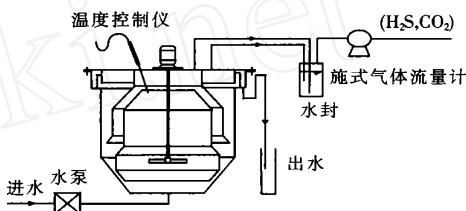


图 1 产酸脱硫反应器及工艺路线图
Fig. 1 Apparatus of acidogenic sulfate-reducing reactor

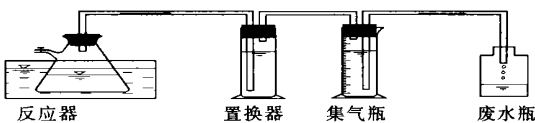


图 2 静态试验装置
Fig. 2 Batch-flow experimental reactor

表 1 产酸脱硫反应器的运行操作

Table 1 Operational conditions of acidogenic surface-reducing

试 验 阶 段	操 作 条 件			
	COD/SO ₄ ²⁻ 比	COD/(mg L ⁻¹)	ρ _固 /g L ⁻¹	Ns/kg SO ₄ ²⁻ m ⁻³ d ⁻¹
1. 启动期	3.0	3000	1000	1.0~8.5
2. 提高 Ns	3.0	3000	1000	3.5~4.0~4.5
3. 提高 COD/SO ₄ ²⁻ 比	3.0~4.2	3000~4200	1000	4.5
4. 降低 COD/SO ₄ ²⁻ 比	4.2~2.0	4 000	1 000~2 000	4.5~5.5~6.5~7.5~8.5~9.5

1.2 接种污泥与反应器快速启动

接种污泥取自两个场所: 哈尔滨工业大学环境生物技术研究的高效产酸发酵反应器和哈尔滨炼油厂排污口, 按 1:1 混合, 接种泥量 5 L, 其 MLVSS 为 8.2 gVSS/L, SRB 计数为 10¹⁰/mL.

产酸脱硫反应器为 CSTR 型装置, 因此, 活性污泥呈絮状悬浮态, 很多权威报道已证明絮状污泥中 SRB 选择性富集的能力远远超过颗粒污泥和生物膜^[8,9]. 启动时 Ns 为 1.0 kg (SO₄²⁻)/(m³ · d), HRT = 20 h. 随 SO₄²⁻ 去除率的提高, 逐渐提高 Ns, 提高幅度 0.5 kg (SO₄²⁻)/(m³ · d). 至第 40 天时, Ns 提高到 2.1 kg (SO₄²⁻)/(m³ · d), HRT = 9 h. 污泥沉降比由 65 % 降到 40~45 %, MLVSS = 15.1 g/L, SRB 计数为 10¹⁴ cfu/mL, SO₄²⁻ 去除率超过 60 %, 进入转化试验提高 Ns 的阶段, SO₄²⁻ 质量浓

度提高为 1 000 mg/L.

1.3 SRB 的计数、分离与鉴定

SRB 计数采用“中国石油天然气行业标准 — SY/T0532/93, 油田注入水细菌分析方法 — 绝迹稀释法” (部颁标准)^[10]. SRB 分离与纯化的培养基采用 Postgate 培养基的改进配制方法^[4], 细菌计数、分离纯化、鉴定的操作均采用改进的 Hungate 技术^[11]. 主要分析项目与方法 (如 COD、SO₄²⁻ 质量浓度、H₂S、硫化物、气相和液相末端产物、VSS、pH 值、ORP、ALK 等) 见参考文献 [12].

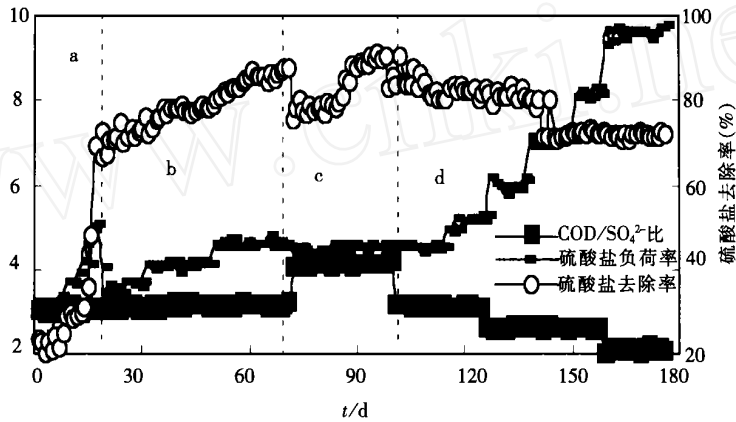
2 结果与讨论

2.1 COD/SO₄²⁻ 比

越来越多的研究^[2,5,13] 已证明 COD/SO₄²⁻ 比是硫酸盐还原过程的关键因素. 图 3 是动态试验各

阶段硫酸盐去除率随 COD/SO_4^{2-} 比和硫酸盐负荷率(N_s)的变化规律. COD/SO_4 比为 3.0 时, N_s 从 3.5 kg 提高至 4.5 kg,并未改变硫酸盐去除率增加的趋势,稳定时去除率达 88 %; COD/SO_4^{2-} 比提高至 4.2 阶段($COD:3\ 000 \rightarrow 4\ 200\ mg/L$),尽管引起硫酸盐去除率的短暂波动,但很快提高至 90 %; COD/SO_4^{2-} 比降低至 2.0 阶段($SO_4^{2-}:1\ 000 \rightarrow$

2 000 mg/L),随 N_s 的提高,硫酸盐去除率下降,但 N_s 低于 $7.5\ kg(SO_4^{2-})/(m^3 \cdot d)$ 时,硫酸盐去除率仍大于 80 %, N_s 继续提高至 $9.5\ kg(SO_4^{2-})/(m^3 \cdot d)$ 时,硫酸盐去除率已下降至 71 %. 可见, COD/SO_4^{2-} 比大于 2.0, N_s 低于 $7.5\ kg(SO_4^{2-})/(m^3 \cdot d)$,是维持产酸脱硫系统稳定高效的前提.



a. 快速启动期; b. 提高 N_s 的转化试验; c. 提高 COD/SO_4^{2-} 比的转化试验; d. 降低 COD/SO_4^{2-} 比的转化试验

图3 动态试验过程中 COD/SO_4^{2-} 比和硫酸盐负荷率(N_s)的变化规律

Fig. 3 Effect of COD/SO_4^{2-} ratio and N_s on sulfate removal rate

2.2 硫酸盐负荷率(N_s)

产酸脱硫生态系统中, N_s 与底物的降解速率和 H_2S 抑制三者间存在选择平衡关系,即硫酸盐还原量的增加伴随着反应体系中的硫化物(H_2S)浓度的提高,它又会反馈抑制 SRB 还原硫酸盐的速率. 寻求三者的最适平衡范围,可保证 SRB 最大限度地还原硫酸盐. 图 4 是 COD/SO_4^{2-} 比为 2.0 时提高 N_s 的转化试验. 可见, N_s 在 $4.5 \sim 7.5\ kgSO_4^{2-}/m^3 \cdot d$, H_2S 质量浓度为 $112 \sim 225\ mg/L$,硫酸盐去除率可维持在较高水平(80 %~90 %). 继续提高 N_s , H_2S 质量浓度迅速增加,则硫酸盐去除率下降. N_s 提高至 $9.5\ kgSO_4^{2-}/m^3 \cdot d$ 时, H_2S 质量浓度高达 $318\ mg/L$,而硫酸盐去除率已下降至 71 %.

试验还表明, N_s 的调控关键是 HRT 和生物量. 图 5 是 COD/SO_4^{2-} 比为 2.0 时对 H_2S 和硫酸盐去除率的考察结果. 可见,HRT 的最佳范围为 6~8 h,超过此值时, H_2S 的反馈抑制使 SRB 的还原能力下降. 另外,较短的 HRT 在一定程度上可降低系统的 pH 值,从而加速 H_2S 的吹脱作用. 但超过一定限度,则 pH 值的降低使更多的 H_2S 溶于液相中,并引发生态因子的调整,使优势种群的生态位发生变迁,系统易处于“亚稳定”状态.

在游离 H_2S 质量浓度相同的情况下,较高的

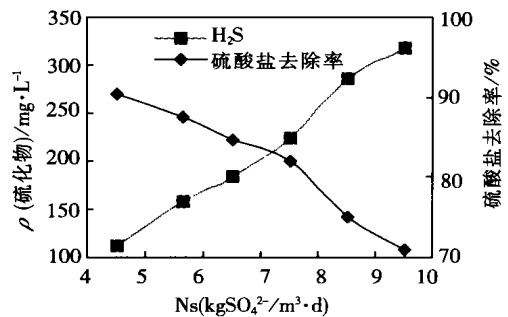


图4 硫酸盐负荷率与硫化物的选择平衡

Fig. 4 Choice-balance between N_s and sulfide

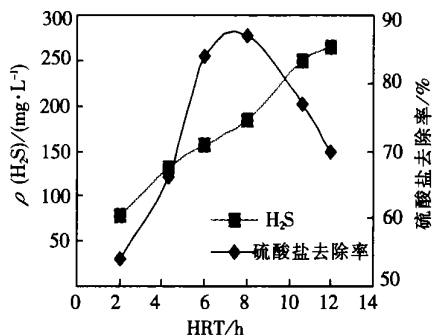


图5 HRT 与 H_2S 的影响

Fig. 5 Effect of HRT on H_2S

污泥浓度(生物量)可缓解 H_2S 的反馈抑制作用。即 H_2S 引起的污泥活性的降低可因生物量的增加而得以补偿,从而使群落所受的次级抑制程度也减小。本研究表明调节 N_s 时,MLVSS 控制在 15~20 g/L 是必要的。

2.3 pH 值

在其他条件相对稳定的前提下,pH 值主要取决于 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比和 N_s 。图 6 表明, N_s 提高时,pH 值呈下降趋势; N_s 在 4.5~7.5 $\text{kgSO}_4^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时,pH 值稳定在 6.0~6.2,硫酸盐去除率维持在 80~90% 的水平。一旦 N_s 超过 7.5 $\text{kgSO}_4^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$,则 pH 值下降幅度增加,至 $N_s = 9.5 \text{ kgSO}_4^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时,pH 值已降至 5.7,而硫酸盐去除率也降至 71%。作者认为,控制产酸脱硫反应器 pH 值为 6.0~6.2 对于产酸脱硫系统的稳定与平衡是十分必要的,因为:(1) pH = 6.0~6.2 时,90% 以上的硫化物以 H_2S 形式存在,通过搅拌迅速释放于系统外,大大降低了 H_2S 的反馈抑制;(2) pH = 6.0~6.2 时,微生物的合成代谢仍处于较高水平,SRB、AB 与 HPA 之间通过“生物链”式协同代谢机制实现对硫酸盐的较高去除率;(3) pH = 6.0~6.2,使“乙酸型”代谢^[11]过程得到强化,末端产物的 50%~80% 为乙酸,为下一阶段 MPB 的产甲烷作用进一步去除有机物提供非常适宜的前体物。

试验中还发现 pH 值的变化,对反应器中 VFA 的分布影响较大。各阶段稳定期的 VFA 总量中,乙酸占 50%~82%,且随 pH 值的提高而增加,pH 值为 6.2 时乙酸在 VFA 中的分布占 82% 之多。冲击负荷可导致 pH 值突然下滑,若 pH 值降至 5.5 时,反应系统有趋于“酸化”的趋势,VFA 中丁酸和戊酸的比例增加,硫酸盐去除率下降至 60% 左右,出水中携带大量 SRB。此时,短时停止进水,投加一定量的碱性物质(石灰、碳酸钠、碳酸氢钠等),48 h 可使 pH 值恢复。

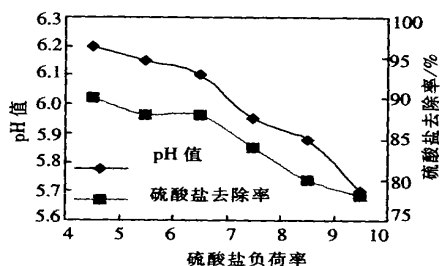
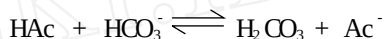
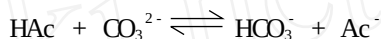


图 6 N_s 对 pH 值的影响

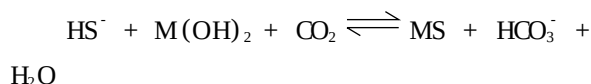
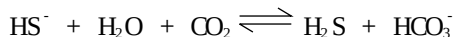
Fig. 6 Effect of N_s on pH value

2.4 碱度

碱度在产酸脱硫过程中起着重要的作用,它及时地缓冲 AB 产生的 VFA,并抵抗由于 CO_2 的产生和溶解对 pH 值的影响,维持反应体系所需 pH 值。可粗略地认为产酸脱硫系统中的总碱度由 $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 组成,各碱度之间又存在一定的转化关系。如 AB 代谢产生的 VFA (以乙酸为代表) 会与液相中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 发生如下反应:



尽管上述反应产生 Ac^- ,但在总碱度上并不表现出来,因为它消耗了 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 碱度转化为等量的 Ac^- 碱度。随着 SRB 还原 SO_4^{2-} 的进行,产生大量的 HS^- 碱度, HS^- 也会发生如下反应: $\text{HAc} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Ac}^-$ 即又被转化为 Ac^- 碱度。同时, HS^- 与 HCO_3^- 之间会发生相互转化,特别是当硫化物与金属离子反应生成沉淀或随气体释放而去除时, HS^- 碱度将被 HCO_3^- 碱度所替换,而二者的总量不发生变化:



可见,虽然 SRB 产生了大量硫化物,但 HS^- 碱度在出水中所占的比例仍很小,其原因是 H_2S 是一种相对 H_2CO_3^* 、HAc 更弱的酸,而 HS^- 则是一种比 HCO_3^- 、 Ac^- 更强的碱,因此 pH 值为 6.0 左右时, HS^- 则较易与 HCO_3^- 、 Ac^- 发生转换,而主要以 H_2S 的形式存在,同时生成 HCO_3^- 碱度。

作者认为,产酸脱硫系统的碱度组成与 pH 值直接相关。当系统中 VFA 含量较大时,虽然总碱度较大,但大部分以 Ac^- 碱度形式存在,系统对酸的缓冲能力减弱,pH 值有减弱的趋势。如 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比降为 2.0 的转化试验中, $N_s = 9.5 \text{ kgSO}_4^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时,虽然碱度已高达 2 000 mg/L,但 VFA 中丙酸、丁酸的浓度增加却使 pH 值下滑至 5.7。因此,实际运行中,不能仅仅强调体系的碱度值,应与 VFA 浓度一起考虑。本研究进水中投加 Na_2CO_3 (300 mg/L) 的目的就是创造一定的“人工碱度”,中和产酸作用产生的乙酸、丁酸等 VFA,使 pH 值维持在 6.0~6.2,系统碱度维持在 1 500~2 000 mg/L 的水平,保证优势种群的协同工作和乙酸型顶极群落的稳定性。

2.5 氧化还原电位(ORP)

产酸脱硫反应器中,ORP 既受氧、 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 比

和 N_s 的直接制约,又受反应体系中还原性物质(如氢、硫化氢等)和 pH 值的间接影响。图 7 反映出 ORP 随 COD/SO_4^{2-} 比的提高而呈降低的趋势,在 COD/SO_4^{2-} 比为 3.0 时 ORP 最低(-420 mV),再提高 COD/SO_4^{2-} 比则 ORP 缓慢提高。这与此时的还原性底物相对减少有关。图 8 则表明 N_s 为 $4.5 \text{ kgSO}_4^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 时 ORP 最低(-420 mV),它随 N_s 的增加而呈增加的趋势,而硫酸盐去除率的变化趋势刚好相反。这是因为 ORP 受系统中 pH 值的间接作用, N_s 提高,导致 pH 值下降,而 ORP 与 pH 值呈负相关性,故 ORP 增加。ORP 变化的复杂性也体现了生态因子综合作用的结果。

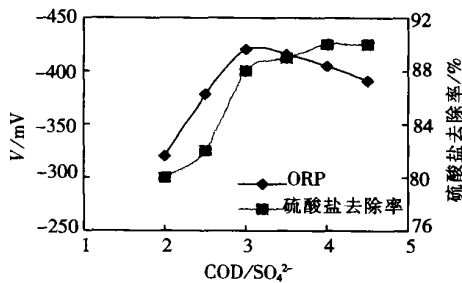


图 7 COD/SO_4^{2-} 比对 ORP 的影响

Fig. 7 Effect of COD/SO_4^{2-} ratio on ORP

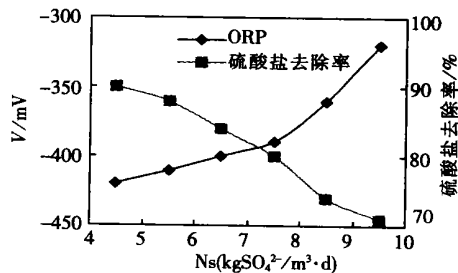


图 8 N_s 对 ORP 的影响

Fig. 8 Effect of N_s on ORP

动态试验表明,维持硫酸盐的去除率超过 80%,则 ORP 必须低于 -320 mV。但产酸脱硫反应器是多种群多层次的复杂生化反应体系,ORP 受多因子的综合影响,要准确计算和调控较低的 ORP 比较困难。作者认为采取的主要措施有:人为控制厌氧状态;纯培养时加入还原剂如抗坏血酸、 H_2S 、半胱氨酸、谷胱甘肽等;模型试验中投加铁粉(屑)等。投加铁(粉)屑比较经济有效,一般在抑菌阶段,24~48 h 即可基本稳定 ORP。实际工程运行中投加铁粉,还可以与硫化物形成沉淀降低毒性,但是铁粉势必造成污泥活性生物量降低、污泥处理难度增加等问题,应用时必须依据目

的性慎重选择。

3 结 论

在产酸脱硫反应器中,欲实现硫酸盐去除率达到 80%~90%的水平,应满足下列条件: COD/SO_4^{2-} 比大于 2.0, N_s 小于 $7.5 \text{ kg} (SO_4^{2-}) / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$,pH 值为 6.0~6.2,ORP 为 -320~-420 mV,ALK 为 1 500~2 000 mg/L 时。而且,反应器的运行应控制在中温(34 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 条件,进水中硫酸盐的质量浓度小于 2 000 mg/L,水力停留时间(HRT) 6~8 h,生物量(MLVSS)大于 10 000 mg/L,进水碱度约 300 mg/L,出水中的挥发性脂肪酸(VFA)质量浓度小于 2 000 mg/L。定量化描述产酸脱硫反应器中影响因素与硫酸盐去除率的关系,可以为提高硫酸盐废水的处理水平与能力提供有益的补充和指导。

参考文献:

- [1]CZAKO L. Biological sulfate removal in the acidic phase of anaerobic digestion [A]. Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion (poster papers) [C]. Bologna, 1988. 833-837.
- [2]REIS M A. Sulfate reduction in acidogenic phase anaerobic digestion[A]. Proc Int Conf on Water and Wastewater, Microbiol[C]. Cam,1988, 58:1-7.
- [3]康风先. 硫酸盐还原甲烷化两相厌氧法过程和机理的研究[D]. 无锡:无锡轻工学院,1994.
- [4]刘安波. 硫酸盐还原作用对升流式厌氧污泥床工艺性能影响的研究[D]. 北京:清华大学,1993.
- [5]左剑恶,胡纪萃. 含硫酸盐有机废水的厌氧生物处理[J]. 环境科学,1996,12 (3): 69-73.
- [6]SEGER O M. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion [J]. Water Res, 1998,32 (5): 1626-1634.
- [7]任南琪. 一体化有机废水处理产酸发酵设备[P]. 中国专利:98240801.3,1998-09-21.
- [8]MAREE J P, STRYDOM W F. Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor[J]. Water Res, 1985,19 (9): 1101-1106.
- [9]MCARTNEY D M. Competition between methanogens and sulfate reducers:effect of COD/SO_4^{2-} ratio and acclimation[J]. Water Environ Res, 1993,65:1124-1131.
- [10]SY/T0532-P3,中国石油天然气行业标准[S].
- [11]陈晓蕾. 有机废水产酸发酵顶极群落研究—生态因子 pH、Eh 的影响[D]. 哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1998.
- [12]王爱杰. 产酸脱硫反应器中 SRB 的生态学研究—顶极群落形成与生态因子调控[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2000.
- [13]丁琼. COD/SO_4^{2-} 比对硫酸盐废水厌氧消化的影响[J]. 环境科学,1993,14(1): 78-92.

(编辑 孙丽达)