



生物接触氧化法处理含硫矿井废水的研究

李清雪, 葛振玉, 张 娟

(河北工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘 要: 本试验以某矿的含硫矿井废水作为进水, 采用以陶料为生物载体的升流式好氧生物膜反应器, 研究了生物接触氧化法处理含硫废水的适用性, 此方法基于硫化物向单质硫的转化。试验结果表明: 在 HRT 分别为 60min, 45min, 30min, pH 值为 7~8, DO 为 0.5mg/L~3.0mg/L, 进水硫化物浓度为 100mg/l~600mg/l 时, 硫化物负荷为 4.18~29.5kg-S/m³·d 条件下, 硫化物去除率能达到 87.1%~99.7%。

关键词: 生物脱硫; 单质硫; 生物接触氧化反应器

中图分类号: X752 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-0959(2006)03-0067-03

Research on sulfur content mine water treatment with biological touch oxidized method

LI Qing-xue, GE Zhen-yu, ZHANG Juan

(Hebei Engineering College, Handan, 056038, China)

Abstract: The test with sulfur content mine water as the income water, a lifting flow oxygen-like biological membrane reactor and the ceramsites as the carrier, the paper studied the suitability of the biological touch oxidized method to treat the sulfur content waste water. The method is to convert the sulfide mineral to straight sulfur. The test results showed that when the HRT were individually as 60 min, 45 min and 30 min, the pH value were 7~8, DO were 0.5mg/L~3.0mg/L, the sulfide mineral density in the income water were 100mg/l~600mg/l, under the condition of sulfide mineral loading with 4.18~29.5kg-S/m³, the sulfide mineral remove rate could be reached to 87.1%~99.7%.

Keywords: biological desulfurization; straight sulfur; sulfate biological touch oxidized reactor

0 引 言

硫化物主要来自于采矿业、能源生产以及含硫酸盐有

机物进行厌氧发酵的过程。现在, 随着石油、煤炭的开采以及厌氧处理高浓度有机废物的进行, 人们日益意识到硫化物危害的严重性。

废水中硫化物常见的处理方法有：吹脱法、空气氧化法、化学沉淀法、化学氧化法及生物氧化法。生物氧化法与其他方法相比，最大优点是处理成本低。若采用无色硫细菌，同时控制供氧量可将硫化物转换为单质硫回收，这种生成单质硫的生物技术的优点是：①不需催化剂或氧化剂（空气除外）；②无须处置化学性污泥；③不产生生物污泥；④能耗低；⑤硫可再用；⑥不排放或仅排放少量的硫酸盐或硫代硫酸盐；⑦见效快，去除效率高。从而在处理含硫废水方面具有较大优势^[1,2]。

本文采用无色硫细菌，用生物接触氧化法对某矿的含硫矿井废水的处理效果及影响因素进行了研究。

2 材料与方法

2.1 试验装置与流程

生物接触氧化柱由有机玻璃制成，内径 14.7cm，总高 100cm，有效高度 80cm，填料层高度为 70cm，反应器的有效容积 13.6L。填料采用陶粒作生物载体。试验流程图见图 1。

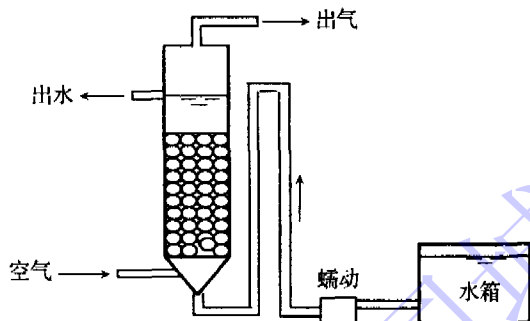


图 1 试验流程示意图

2.2 试验废水

试验废水采用某矿的矿井水作为进水，用蒸馏水稀释的方法调节浓度。

2.3 测试项目与分析方法

硫化物采用碘量法测定^[3]；硫酸根的分析采用铬酸钡光度法测定^[4]；溶解氧浓度用氧传感器（WTW GMSH&D-82360 weilheim co.k4）测定；pH 值用 pH 电极（pHS-25 酸度计，上海雷磁仪器厂）测定；水温采用温度计（测量范围 0~100℃）测定。

3 试验结果

3.1 挂膜与驯化

接种污泥取自于本试验室处理生活污水的 SBR 反应器，接种污泥量为 7L，污泥浓度 4500~4600mg/L。陶粒投入反应器前用自来水充分淘洗干净，并晾干，将其填入反应器中；加入 10L 接种污泥，静置 12h 后，将反应器内的接种污泥排掉，用自来水将反应器内残余的悬浮污泥冲洗干净；然后，用生活污水加入一定量的硫化钠进行挂膜培养，经过一周的培养，填料表面已经完全被生物膜包裹，

厚度大约有 1~2mm，挂膜成功。从第 8 天起将生活污水改为人工模拟废水，控制进水中硫化物的浓度为 100~300mg/L，并逐渐增加进水中的硫化物浓度，同时逐渐减少水力停留时间，从 3h 逐渐减小到 1.3h，并适当调节空气量。第 9d 上午发现填料下部约 10cm 高度长出白色菌膜。以后随着时间的推移，白色菌膜逐渐从下部向上部延伸。经过 10d 的驯化，在进水硫化物浓度为 200mg/L 时，硫化物的去除率为 97%，出水色度低，无明显臭味，生物膜生长良好，挂膜驯化完成，进入正式试验阶段。

3.2 脱硫能力

反应器的硫化物去除能力研究是分阶段完成，第一阶段将进水硫化物浓度稳定在 100~200mg/L，考察水力停留时间对硫化物去除率影响；第二阶段，稳定水力停留时间为 30min，逐渐升高硫化物进水浓度从而增大硫化物容积负荷率，考察进水浓度对硫化物去除率的影响，并进行了不同负荷条件下最佳溶解氧水平的测试。每次改变硫化物进水浓度，经过足够长的适应期即 3~5d。第三阶段，稳定水力停留时间为 1h，进水浓度为 100~300mg/L，通过在配水中加入一定量的葡萄糖，维持进水中 COD 浓度为 100~1000mg/L，探讨有机物存在对脱硫效果的影响，在整个试验过程中，反应器进水的 pH 值均保持在 7.5。试验结果表明：进水硫化物的浓度在 74~600mg/L，出水中硫化物小于 100mg/L，去除率在 100%~87% 之间，有很好的去处效果。

4 结果分析与讨论

4.1 HRT 对生物脱硫效果的影响

在进水硫化物浓度为 100~320mg/L，溶解氧在 2.2~2.3mg/L 的情况下，水力停留时间分别为 60min 和 30min 时反应器脱硫效果和硫酸盐的生成率见图 2 所示。从图 2 中可以看出，HRT 为 60min 比 30min 脱硫效果略高，并且在 HRT 为 60min 条件下硫酸盐的生成率更低。

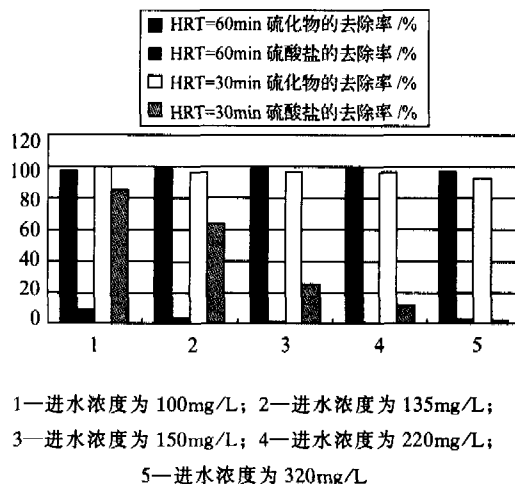


图 2 硫化物的去除率和硫酸盐的生成率与水力停留时间关系



4.2 进水浓度对生物脱硫效果的影响

保持 HRT 为 30min, 将进水中硫化物的浓度由 100mg/L 逐渐增加到 600mg/L, 硫化物的去除率变化见图 3 所示。从图 3 可以看出, 在进水硫化物浓度在 100~600mg/L, 硫化物的去除率在 87.1%~94.8%, 进水硫化物的浓度增加, 硫化物的去除率降低, 但硫酸盐的生成率降低; 在较低的进水浓度下, 硫化物的去除率高, 且处理效果稳定, 但硫酸盐的生成率较高, 不利于转化为单质硫的反应。

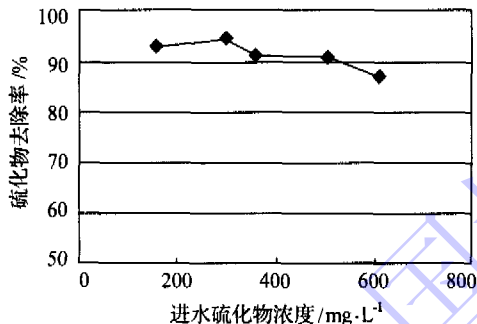


图3 进水浓度对硫化物去除率的影响

4.3 硫化物负荷对生物脱硫效果的影响

硫化物负荷与硫化物的去除率关系见图 4 所示, 图中所示的结果是 5d 的平均值。由图 6 可以看出, 在硫化物的负荷为 4.18~29.5kg·m⁻³·d⁻¹ 条件下, 硫化物去除率为 99.7%~90.9%, 这表明, 该生物反应器在硫化物负荷很高的情况下仍有较好的生物脱硫效果。

硫化物负荷对生物氧化的产物形式也有很大的影响。从图 4 可以看出, 在硫化物负荷较低时, 脱硫效果高, 但转化为硫酸盐的比率也高, 不利于回收单质硫; 硫化物负荷高时, 转化为硫酸盐的比例很低, 小于 2.5%, 被去除的硫化物几乎全部转化为单质硫。

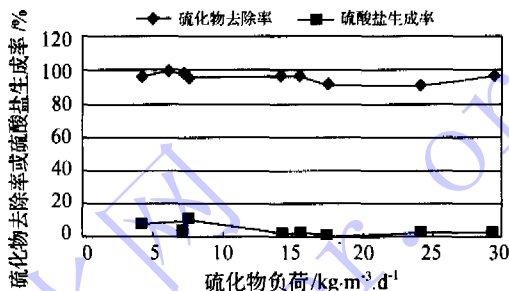


图4 硫化物负荷与脱硫效果的关系曲线

5 结 论

采用陶粒为填料, 以小型 SBR 反应器污泥中接种污泥的生物接触氧化反应器, 在进水 pH 值约为 7.0, HRT 为 60min、45min 和 30min, 温度 20~22.20℃ 的条件下, 处理矿井含硫化物废水的研究表明: 硫化物的去除率能达到 87.1%~90.9%, 生物接触氧化法处理含硫废水在技术上是可行的。

参考文献:

- [1] Buisman C J N, et al. Optimization of Sulfur Production in a Sulfide - Removal Reactor [J]. Bioeng. Biotech., 1990, 35: 50~65.
- [2] Jan Sipma A J H, Janssen L W, Hulshoff Pol, G Lettingal. Development of a Novel Process for the Biological Conversion of H₂S and Methanethiol to Elemental Sulfur [J]. Biotechnol. and Bioeng., 2003, 82(1): 1~11.
- [3] 时红, 孙新忠, 范建华, 等. 水质分析方法与技术 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.
- [4] 国家环保局, 水与废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.