

高含H₂S凝液碱洗废水生物脱硫技术实验

赵德银¹ 赵毅¹ 张菁¹ 钟荣强¹

摘要：为寻求更经济、安全的碱洗废水处理办法，开展了凝液碱洗废水生物处理技术研究。通过对4种高效无色硫细菌进行对比，优选出高效硫杆菌，并考察其在不同废水稀释倍数、DO（溶解氧）质量浓度、pH值和温度条件下的活性，得出硫杆菌的最佳活性条件。实验表明，高效硫杆菌具有很强的耐盐和硫化物转化能力，在废水稀释5倍，DO质量浓度为2~6 mg/L，pH值为6.5~8.5，温度为25~35℃条件下，细菌活性较高，COD_{Cr}去除率大于90%，硫化物去除率达到99.5%以上。

关键词：碱洗废水；废水处理；硫杆菌；生物处理

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.10.008

Test on Treatment of Alkali Washing Water Containing High H₂S Condensates by Biological Desulfurization Technology

Zhao Deyin, Zhao Yi, Zhang Jing, Zhong Rongqiang

Abstract: In order to seek more economic and security alkali washing water treatment methods, the biological desulfurization technology was taken into account. High effective sulfur bacterium was selected from 4 highly efficient colorless sulfur bacteria. The bacteria's optimal active condition was obtained by inspecting the high effective sulfur bacterium's activity in different dilution ratio of waste water, DO (dissolved oxygen) mass concentration, pH value and temperature. Experiments showed that high sulfur bacteria have a strong salt tolerance and sulfide conversion ability, the COD_{Cr} removal rate is more than 90%, and sulfide removal rate can reach more than 99.5% in the condition of wastewater is diluted to 5 times, the dissolved oxygen concentration is between 2 mg/L and 6 mg/L, pH value is 8.5, temperature is between 25 and 35℃.

Key words: alkaline washing water; wastewater treatment; sulfur bacillus; biological treatment

西北油田分公司四号联合站采用负压气提法脱除原油中H₂S，气提气冷凝后凝液中H₂S质量浓度高达1.50 g/L，因冷凝过程采用碱洗脱硫工艺，从而产生了高含硫碱洗废水。碱洗废水常用的处理方法有中和法、湿式氧化法和生物处理法^[1]。中和法导致大量H₂S生成，危险性高；湿式氧化法需要在高温高压条件下进行，能耗和处理成本较高；生物处理法受污水水质条件影响较大，稳定性差。目前，西北油田分公司采用中和法处理碱洗废水，处理过程产生的H₂S进入伴生气管道输至轻烃站进行进一步处理。该方法不仅处理成本高，产生的大量H₂S加重了伴生气管道的腐蚀，增加了安全隐患。为寻求更经济、安全的处理方法，开展了凝液碱洗废水生物处理技术研究。对4种高效无色硫细菌进行了优选，考察了在不同碱洗废水浓度、DO（溶解氧）质量浓度、pH值和温度条件下高效菌种的

活性情况，为后期工业化处理碱洗废水提供了技术参数。

1 无色硫细菌及其脱硫机理

根据废水处理实际条件，选择了适宜在中温、中间pH值条件下生存的无色硫细菌^[2]用于脱硫实验。其代谢途径可分为两步：第一步，硫化物失去电子，形成膜附着硫聚合物，并透过细胞壁排出体外；第二步，膜附着硫聚合物被进一步氧化为SO₄²⁻。

2 室内实验

实验所用试剂包括硫酸、硫代硫酸钠、氢氧化钠、重铬酸钾、碘液和乙酸锌（分析纯）、BMM生物营养剂。高效生物菌种包括贝氏硫菌、硫小杆菌、硫化叶菌、硫杆菌。使用的仪器有COD快速分析仪、pH在线监测仪、TDS在线监测仪、溶解

¹中国石油化工股份有限公司西北油田分公司

氧在线监测仪、微生物光学显微镜、pH计、全自动生物试验装置。

2.1 实验方法

通过全自动生物试验装置进行碱洗废水处理。废水通过自吸泵泵入生物反应器中进行生物处理,并通过DO在线监测仪、在线pH监测仪测试反应器中的相关指标,根据指标自动补充酸/碱,并调整曝气强度,经反应器处理后的废水进入沉淀池沉降后供实验分析^[3]。实验过程中需定期排放沉降池污泥。实验装置流程如图1所示。

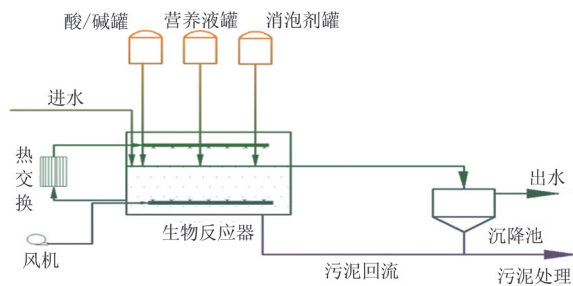


图1 碱洗废水生物处理流程图

2.1.1 碱洗废水分析

分别对碱洗废水原样品和稀释4、5、6、8、10倍的废水进行COD_{Cr}、TDS、硫化物含量3个指标分析。

2.1.2 生物菌种筛选

在适宜于无色硫细菌生长条件下对培养的高效贝氏硫菌、硫小杆菌、硫化叶菌、硫杆菌4种细菌进行筛选。实验条件为:实验废水稀释10倍,反应器温度控制在 30 ± 2 °C, pH值稳定在7~8, DO浓度稳定在2.5~4 mg/L。

2.1.3 硫杆菌最佳活性条件优选

(1) 稀释倍数。由于碱洗废水硫化物和盐含量高,为了考察硫杆菌对硫化物和盐含量的适应性,将碱洗废水分别稀释4、5、6、8和10倍,反应器温度控制在 30 ± 2 °C, pH值稳定在7~8, DO质量浓度稳定在2.5~4 mg/L。

(2) DO质量浓度。DO浓度过低时容易滋生丝状菌,引发低DO质量浓度型污泥膨胀;DO质量浓度过高则会加速污泥老化,导致其活性降低,影响污泥性能及处理效果^[4]。因此,考察了DO质量浓度分别为0.5、2.0、4.0、6.0和8.0 mg/L,反应器温度控制在 30 ± 2 °C, pH值稳定在7~8,废水稀释5倍条件下硫杆菌的活性情况。

(3) pH值。pH值是影响菌种活性的重要因素,大多数微生物在中性环境条件下都能保持最佳的活性,偏酸或者偏碱的环境会影响微生物的生长和代谢,从而抑制活性污泥的污染物去除率。因此,考

察了pH值分别为6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5和9.0,反应器温度控制在 30 ± 2 °C, DO质量浓度为2~4 mg/L,废水稀释5倍条件下硫杆菌的活性情况。

(4) 温度。在现场处理中,由于季节气候、生物反应、生产波动都会造成废水温度的变化,因此需要考察硫杆菌对温度的适应性。实验条件为:温度5~40 °C, pH值稳定在7~8, DO浓度控制为2~4 mg/L,废水稀释5倍。

2.2 测试方法

硫化物测定参照HJ/T 60—2000; COD_{Cr}测定参照GB11914—1989; pH值采用pH计直接测定;氨氮测定参照GB7479—1987; TDS采用在线监测仪测定。

3 结果与讨论

3.1 碱洗废水分析结果

由实验分析可知,在硫化物浓度为51.90 g/L、COD_{Cr}浓度为94.53 g/L、TDS浓度为59.35 g/L时,稀释10倍后硫化物浓度仍高达7.24g/L、COD_{Cr}浓度高达11.73 g/L、TDS浓度为10.60 g/L。碱洗废水具有强碱、有机物含量高、硫化物含量高、含盐量高的特点。实验结果如表1所示。

表1 凝液碱洗废水分析结果

稀释倍数	COD _{Cr} / (g · L ⁻¹)	TDS/ (g · L ⁻¹)	硫化物/ (g · L ⁻¹)	pH值
原样	94.53	59.35	51.90	10.71
4	27.5	24.12	16.41	10.68
5	21.5	19.23	12.49	10.65
6	18.87	15.48	11.06	10.61
8	14.11	12.01	8.89	10.59
10	11.73	10.60	7.24	10.57

3.2 生物菌种筛选结果

由实验可知,硫杆菌在碱洗废水中具有更好的适应性,COD_{Cr}和硫化物去除率分别达到87.24%和99.87% (图2)。

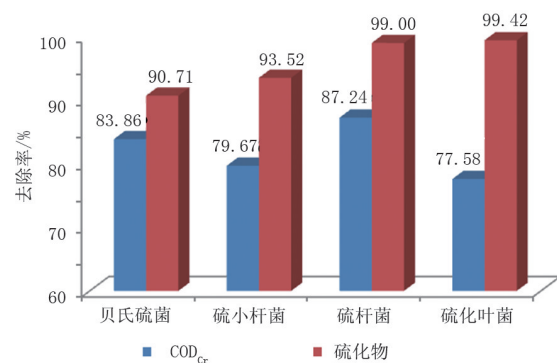


图2 生物菌种筛选结果

3.3 硫杆菌最佳活性条件优选结果

3.3.1 稀释倍数

徐锐等在《高盐污水生物处理技术浅探》文章

中指出，当TDS高于5 g/L时，细菌活性要受到严重影响^[5]，赵胤在《炼油厂含硫高含盐碱渣废水的生物处理研究》中指出，菌种在COD_{Cr}和硫化物浓度分别为5.75 g/L和1.03 g/L时其活性就严重受到抑制^[6]。实验废水在稀释10倍条件下COD_{Cr}、TDS和硫化物浓度分别为11.73 g/L、10.6 g/L和7.24 g/L，稀释后废水污染物含量仍超过常规细菌处理极限。由图3可知，在凝液碱洗废水稀释倍数不小于5的条件下，对高效硫杆菌处理后，COD_{Cr}去除率均大于90%，硫化物去除率均大于99.5%。

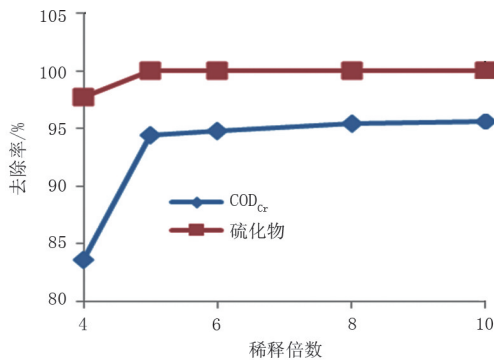


图3 碱洗废水稀释倍数对硫杆菌活性的影响

3.3.2 DO质量浓度

DO质量浓度在2~6 mg/L时，COD_{Cr}去除率均达到90%以上，硫化物去除率大于99.5%，高效硫杆菌活性较好；DO质量浓度小于2 mg/L和大于6 mg/L时，细菌活性受到抑制（图4）。

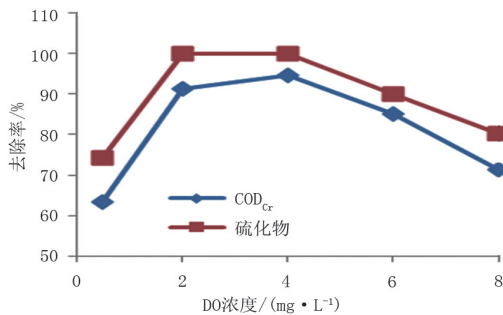


图4 DO浓度对硫杆菌活性的影响

3.3.3 pH值

高效硫杆菌在pH值为6.5~8.5时活性较好，COD_{Cr}去除率大于90%，硫化物去除率大于99.5%；pH值在6.5~8.5之外时，活性受到严重抑制（图5）。

3.3.4 温度

温度对高效硫杆菌活性影响较大，在25~35℃时可保持很好的活性，COD_{Cr}去除率大于90%，硫化物去除率大于99.5%；温度在25~35℃之外时，无论温度升高或降低活性均降低（图6）。

4 结论

对4种高效无色硫细菌筛选表明，高效硫

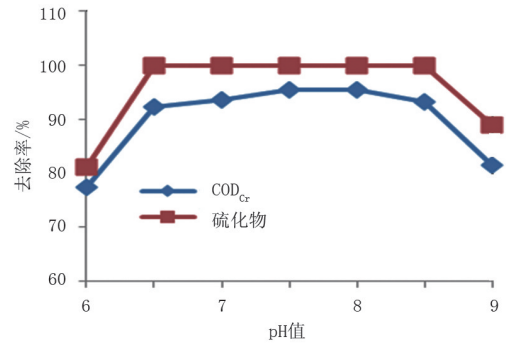


图5 pH值对硫杆菌活性的影响

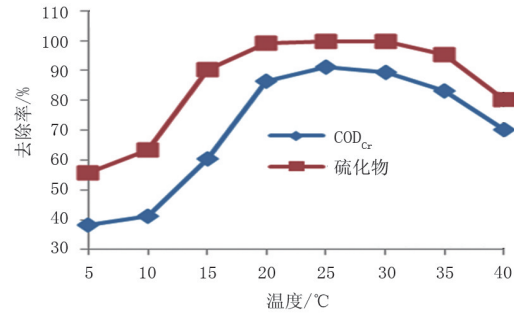


图6 温度对硫杆菌活性的影响

杆菌对凝液碱洗废水处理效果更好，具有更强的抗盐和硫化物转化能力，在进水硫化物质量浓度为12.50 g/L、TDS质量浓度为19.23 g/L条件下仍能保持很好的活性。在废水稀释倍数不小于5，DO质量浓度为2~6 mg/L，pH值为6.5~8.5，温度为25~35℃条件下，高效硫杆菌活性较高，COD_{Cr}去除率大于90%，硫化物去除率大于99.5%。

参考文献

- [1] 吴楠. 油品碱洗法脱硫及含硫废水无害化处理的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
- [2] 李亚新, 储江林, 池勇志. 无色硫细菌氧化SRB还原硫酸盐产物硫化氢生成单质硫[J]. 城市环境与城市生态, 2002, 15 (5): 4-7.
- [3] KUENEN J G, ROBERTSON L A. The use of natural bacterial populations for the treatment of sulphur containing wastewater[J]. Biodegradation, 1992, 25 (3): 239-254.
- [4] JAN Sipma, ALBERT Janssen, LOOK Hulshoffpol. Development of a novel process for the biological conversion of H₂S and methanethiol to elemental sulfur[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003 (82): 1-11.
- [5] 徐锐, 曾玮, 温康文. 高盐污水生物处理技术浅探[J]. 广东化工, 2008, 35 (11): 90-94.
- [6] 赵胤. 炼油厂含硫高含盐碱渣废水的生物处理研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014: 54-55.

作者简介

赵德银：工程师，硕士，主要从事油气集输处理技术研究，251132670@qq.com，18160517980，新疆乌鲁木齐市长春南路466号西北石油局石油工程技术研究院，830011。

收稿日期 2015-10-19

(栏目编辑 杨军)