

废水处理中硫化物去除技术的研究与应用

李彦俊 魏宏斌

(同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要 近年来,废水中硫化物的有效处理和达标排放愈来愈受到各方面的关注。该文总结了废水中硫化物的典型处理方法及其优缺点和适用范围,并探讨了其发展趋势。

关键词 废水 硫化物 处理技术 发展趋势

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1009-0177(2010)06-0009-05

Research and Application of Sulfides Removal Technology in Wastewater Treatment

Li Yanjun, Wei Hongbin

(School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In recent years, effective treatment and emission compliance to sulfide of wastewater has attracted great attention. The current typical treatment processes of sulfur-containing wastewater were summarized. The relative merits and application ranges of each process were analyzed, and its development tendency was discussed.

Key words waste water sulfide processing technology research developing trend

硫化物指金属离子与硫离子或硫氢根离子形成的化合物,包括硫化氢、硫化铵等非金属硫化物和有机硫化物。随着我国工业的迅猛发展,大量硫化物进入到废水中,对生态环境造成了很大的威胁。近年来,随着国家对环保要求的进一步强化,同时为了保证整个水处理工艺、设备长期稳定、可靠运行,采取合适的方法对废水中的硫化物进行有效处理显得尤为迫切。本文总结了含硫废水的典型处理方法及

其适用范围,并探讨了其发展趋势。

1 含硫废水来源、特点及危害

1.1 硫化物的来源及水质特点

含硫废水来源广泛,包括炼油、焦化、制药、制革等行业,各行业废水的组分以及硫化物浓度都有很大的不同。几种典型含硫废水的来源及水质特点如表1所示。

表1 几种典型的含硫废水来源及水质特点

Tab.1 Source and Characteristics of Several Typical Sulfur-Containing Wastewater

所属行业	硫化物产生来源	硫化物浓度范围	水质特点
粘胶纤维	粘胶成形工艺	50~200 mg/L	pH 呈强酸性, 锌盐浓度较高
炼焦化工	脱硫洗氨工艺	50~300 mg/L	pH 为 8~9, 含有较高的 COD、挥发酚和氨氮
药剂合成	硫化钠生产车间	100~500 mg/L	pH 为 8~9, 主要含无机盐类
炼油工业	催化裂化工艺	500 mg/L 以上	pH 为 8~10, 含有很高的 COD 和挥发酚
皮革制造	浸灰脱毛工艺	1 500~4 000 mg/L	呈强碱性, 悬浮物浊度高, 毒性大

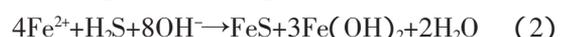
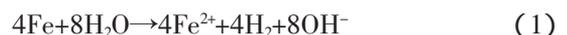
1.2 废水中硫化物的危害

1.2.1 对设备的腐蚀

[收稿日期] 2009-11-12

[作者简介] 李彦俊(1986-)男, 硕士研究生, 研究方向为水和废水处理技术。电话:13564616350 E-mail: tjsylyj@163.com.

硫化氢可与水中的亚铁离子发生反应, 生成 FeS 和 Fe(OH)₂, 这是造成铁管锈蚀的主要原因。其反应过程如下^[1]:





同时在潮湿的条件下,挥发至空气中的硫化氢会被细菌氧化成硫酸,从而腐蚀混凝土中暴露出来的钢筋和碳酸钙^[2]。

1.2.2 对生态环境的影响

硫化物对环境的污染主要是以硫化氢的形式表现出来。当硫化氢在空气中含量为 0.05 mg/L 时,人就会中毒,而当大于 1 mg/L 时,将导致人死亡^[3]。当排水沟废水的 pH 为 7~8 时,只要有很少量的硫化钠存在,就有可能在排水沟上部空气中产生对人体有危险量的硫化氢。废水中的硫化物还能危害到水生动植物的生长,若用含有硫化物的废水灌溉农田,植物的根系生长将受到抑制,使植物根部发黑而腐烂,造成农作物枯萎。硫化物在水中的含量为 1.0~25 mg/L 时,淡水鱼将在 1~3 d 内死亡^[4]。

1.2.3 对废水生化处理的影响

生化处理运行实践表明,当废水中硫化物浓度小于 30 mg/L 时,可直接进行生化处理^[5]。当硫化物浓度过高时微生物将受到抑制和毒害,主要表现在细胞的正常结构遭到破坏以及菌体内的酶变质,并失去活性^[6]。在厌氧生物反应器中,高浓度的硫化物能严重抑制产甲烷菌(MPB)的生长,从而影响甲烷的产量。硫化物的抑制作用主要取决于游离硫化氢的浓度。微生物细胞一般带负电,中性的硫化氢分子能接近并穿透细胞膜进入细菌体内。硫化氢进入细胞体内后,能够破坏细胞的蛋白质,并可通过形成硫链干扰代谢辅酶 A,而 MPB 必须通过乙酰辅酶 A 固定二氧化碳^[7]。Karhadkar 等^[8]研究发现,当厌氧反应器中硫化物达到 500 mg/L 时,产甲烷菌活性有一半的活性受到抑制;当硫化物浓度达到 800 mg/L 时,甲烷产量已经很少,此时产甲烷菌活性完全受到抑制。

2 含硫废水的处理方法

2.1 物理化学法

物理化学法是指利用混凝沉淀、化学吸附、高级氧化等物理化学手段去除硫化物的方法。根据硫元素的迁移转化形式,又可分为相转移法和化学氧化法。

2.1.1 相转移法

2.1.1.1 酸化吸收法

该法常用于制革行业,是国内早期使用的除硫方法。该法通过向含硫废水中加酸,使硫化物在酸性条件下生成极易挥发的硫化氢气体,再用碱液吸

收硫化氢气体,生成硫化碱回用。反应方程式如下:

加酸生成硫化氢气体



采用该法处理脱毛废水,硫化物去除可达 90% 以上,同时 COD 去除率也能达 80% 以上^[9]。由于硫化氢具有毒性和腐蚀性,因此为保证人员的安全和系统的顺利工作,此法要求硫化氢吸收系统完全处于负压和密闭状态,以确保硫化氢气体不外漏。

2.1.1.2 蒸空气提法

该法利用空气将废水中的硫化物吹脱出来。某炼油厂利用气提法预处理含硫废水,再将含硫废水加热到一定温度后送入气提塔的中上部,塔底由重沸器提供 162 °C 高温蒸汽,使废水的温度在塔内由上至下逐级升高,废水中的 H₂S 和 NH₃ 被上升的蒸汽从液相气提到气相中。废水从塔底排出,绝大部分的氨从塔中部被抽出,而 H₂S 则单独从塔顶抽出,送入硫磺回收装置制成硫磺产品。结果显示, S²⁻ 浓度可由进水时的 6 318 mg/L 降至 50 mg/L,脱硫效果显著^[10]。该法除硫效果好,工艺成熟,适用于含硫量高、废水量大的水。局限性在于能耗较大,工艺复杂,对水量小、含硫量低的废水并不适用。

2.1.1.3 化学沉淀法

该法通过向废水中投加亚铁盐或铁盐,使其与 H₂S 生成难溶固体,然后通过固液分离去除。25 °C 时, FeS 的溶度积为 3.2×10⁻¹⁸,因此极易沉淀。陈绍伟等^[11]以聚铁做为混凝沉淀剂,研究了空气氧化-混凝沉淀工艺对硫化物的去除效果。结果表明:单一的催化氧化法对硫化物去除率在 70% 以下,而后续的混凝沉淀法能使硫化物的去除率达到 90% 以上,确保不影响后续的生物处理。此法速度快、效率高,但硫化物浓度过高时,药剂消耗量多,污泥量大,且处理后的硫是以还原态硫的形式存在于污泥中,易造成二次污染。因此该法更适用于含硫浓度低、废水量少的水。

2.1.1.4 吸附法

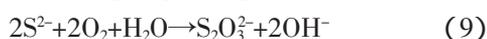
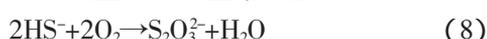
该法通过向废水中投加适当吸附剂,利用其比表面积大、吸附能力强的特点使硫化物被吸附除去。刘明华等^[12]将以谷壳为原料制成的吸附剂填入内径 5 cm、长度 10 cm 的玻璃柱中,然后用蠕动泵将含硫制革废水通入柱中进行吸附处理。结果表明,硫化物浓度可由初始的 512.0 mg/L 降至 5.6 mg/L,去除率

高达 99 %。赵大传等^[4]研究了以工厂废弃物为原料制造的吸附剂 CWZ-01 处理焦化厂蒸氨废水的效果。该吸附剂粒径约 0.07 mm, 失效后可采用热法再生。结果表明 吸附剂投加量为 10 g/L, 活化剂投加量为 50 mL/L, 吸附时间为 30 min 时, 硫化物可由 336.5 mg/L 降至 25.6 mg/L。就目前来看, 由于受限于成本过高等因素, 该法在工程上的应用还是较少。

2.1.2 化学氧化法

2.1.2.1 空气氧化法

空气氧化法是指利用空气将负二价硫离子氧化为无毒的硫代硫酸盐和硫酸盐, 其化学反应如下:



理论上氧化 1 kg 的硫化物需要 1 kg 氧气, 约 4 m³ 空气(一个标准大气压), 实际中空气用量为理论值的 2~3 倍^[10]。pH 对空气氧化的效果也有一定的影响。有文献报道, pH 为 10 时硫化物的氧化效果最佳^[13]。

在空气氧化过程中, 加入特定的金属盐类或有机化合物催化剂能大大提高氧化效果。目前, 国内对含硫制革废水的处理多采用空气-硫酸锰催化氧化法。在碱性条件下, 锰离子会促进氧对 S²⁻ 的氧化作用。陈绍伟等^[11]利用空气催化氧化法对硫化物浓度为 1 580 mg/L 的制革废水进行预处理, 发现催化剂 MnSO₄ 的最佳投加量为 200 mg/L, 最佳曝气时间为 2 h, 此时硫化物去除率可达 57.9 %。除锰盐能对空气氧化进行催化外, 铜、钴、铁盐和某些醌类化合物也能对硫化物的空气氧化起到催化作用^[14]。

空气氧化法应用广泛、易于管理, 目前主要应用于硫化物低于 800~1 000 mg/L 且废水量不大的含硫制革废水、石油化工废水等工业废水的预处理, 缺陷在于运行费用较高, 效率低, 还会使一部分硫化氢进入空气, 造成污染。

2.1.2.2 化学药剂氧化法

该法通过外加氧化剂如氯气、臭氧、高锰酸钾、过氧化氢等将硫化物氧化去除, 成本较高, 因此并未得到大规模应用。表 2 列举了几种化学药剂氧化法与其他常见硫化物去除方法的相对成本^[15]。

2.1.2.3 高级氧化法

高级氧化法运用电、光辐射、催化剂等与普通氧化剂结合, 产生氧化能力极强的强氧化剂羟基自由基等。该类方法反应速度快, 对硫化物去除彻底, 同时还能有效去除 COD_{Cr}, 提高废水的可生化性, 应用

表 2 几种常见处理方法的相对成本

Tab.2 Relative Cost of Some Common Treatment Methods

处理方法	相对成本
铁盐沉淀法	87
空气催化氧化法	47
KMnO ₄ 氧化法	1 070
臭氧氧化法	1 514
H ₂ O ₂ 氧化法	100

注: 以过氧化氢为 100

前景广阔。

(1) 湿式催化氧化法(CWO)

该法是指当温度为 170~300 °C、压力为 1.0~10.0 MPa 时, 在填充专用固体催化剂的反应器中, 利用空气中的氧气将硫化物氧化为硫酸盐:



杨民等^[16]利用催化湿式氧化法对碱渣废水进行处理, 发现硫化物可由反应前的 22 724 mg/L 降至 233 mg/L, 去除率可达 99 %。但该法反应条件比较苛刻, 目前的研究报道较少。

(2) 超临界水氧化法(SCWO)

该法在超临界状态下, 利用氧气将硫离子氧化为硫酸盐。在水的临界点(647.5 K、22.05 MPa)以上时, 氧气等气体能够与水完全互溶, 该法具有不需使用催化剂、均相下快速反应、处理效率高和过程封闭性好的优点。向波涛等^[17]利用该法处理硫化物浓度为 522 mg/L 的模拟含硫废水, 发现硫化物可被完全去除。该法对材质的耐高温、耐腐蚀能力要求较高, 而且由于盐类在超临界水中溶解性很低, 盐类易析出沉淀从而引起反应器或管路的堵塞。

(3) 光催化氧化法

该法通过紫外光照射半导体催化剂, 使其带上电子吸收光能而被激发到导带, 从而产生具有很强活性的电子-空穴对, 这些电子-空穴对迁移到催化剂表面后, 与溶解氧及 H₂O 发生作用, 产生活性极强的羟基自由基, 从而加速了氧化还原反应的进行。张宗才等^[18]利用波长为 254 nm 的紫外光照射 TiO₂ 光催化氧化模拟含硫废水。结果表明, 光催化反应 8.5 h 后, 硫离子浓度从 565.7 mg/L 下降至 6.215 mg/L, 去除率高达 98.9 %。张宗才等^[18]将该法用于制革厂综合废液处理的结果表明: 光催化氧化 8.5 h 后, 废水中硫化物浓度从 92.4 mg/L 下降至 24.29 mg/L, 去除率达 73.71 %。该法效果好, 反应条件温和, 不需高温高压, 而且有利用太阳能作为

能源的可能,发展潜力很大。

2.2 生物化学法

该法投资少、能耗低、污染小。在处理高浓度含硫废水时,常置于物化预处理之后,以保证生物处理工艺稳定运行。生物法根据其反应环境的不同,分为好氧法和厌氧法。

2.2.1 好氧法

该法利用无色硫细菌、丝状硫细菌、光合硫细菌等微生物使硫化物被氧化并回收^[19-20],产物为单质或硫酸盐。

柯建明等^[21]利用好氧气提式生物反应器处理硫化物 150~250 mg/L 的模拟废水,兼有曝气吹脱和生物氧化双重作用。结果表明:在 COD:S²⁻=1.5:1、硫化物负荷 2~3 kg/(m³·d)的条件下,硫化物的去除率可稳定在 95%以上。同时,pH 对 H₂S 的吹脱去除有很大影响,高 pH 值不利于良好的吹脱效果,进水 pH 最好控制在 7 左右。

姚传忠等^[22]利用生物强化原理筛选出具有高效脱硫特性的排硫杆菌,将其固定在主要成分为硅酸盐、比表面积为 0.2~0.43 m²/g 的环柱无机填料上。研究发现:当进水浓度为 185 mg/L、水力停留时间(HRT)为 40 min 时,硫化物去除率可达到 100%。

李亚新等^[23]研究了以陶粒为填料的顺流式 CSB 接触氧化法处理模拟含硫废水的效果,表明当温度为 17~22 °C、进水 pH=7、HRT=22 min、硫化物负荷=5 kg/(m³·d)、DO=1.95 mg/L 时,硫化物去除率可达 98%,被去除的硫化物有 84.5%转化为单质硫。

Buisman 等^[24]利用带有 PUR 泡沫橡胶填料的三种反应器处理含硫废水,结果见表 3。当 pH 值为 8.0~8.5、温度为 25~35 °C 时,旋转式和上流式反应器能更有效地去除硫化物。

表 3 三种硫化物氧化反应器处理结果比较^[24]

Tab.3 Results Comparing of Three Sulfide-Oxidizing Reaction

反应器类型	HRT /h	S ²⁻ 负荷 / (mg·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	出水[S ²⁻] /(mg·L ⁻¹)	S ²⁻ 去除率 /%
CSTR	0.37	375	39	70
旋转式	0.22	417	1	99.5
上流式	0.22	454	2	98

1993 年 Paques 公司在 THIOPAQ 工艺中采用以无色硫细菌为主的生物处理技术处理造纸工业的含硫废水^[25],在进水浓度为 140 mg/L 的情况下,S²⁻

的去除率可达 95%。THIOPAQ 工艺还可用于去除炼油厂碱洗液化石油气中的高浓度硫化物^[26]。稀释后的硫化钠废碱液进入连续好氧生物反应器后,被活性硫杆菌转化为硫酸盐。处理后的废碱液中不再含有硫化物,pH 降至 8~9。该系统可在常温常压下操作,同时可去除废碱液中全部的硫化物与 85%以上的 COD,因此得到了越来越广泛的应用。

3 结论与展望

废水中硫化物去除方法各有优势和缺陷:空气氧化法与酸化吸收法虽然操作方便,设备简单,但效率不高,并易造成硫化氢进入大气污染环境;化学沉淀法与吸附法见效快,但消耗药剂量大,成本高;高级氧化法效率高,但对反应器要求高,投资昂贵;生化法投资较小,但稳定性不如物化法,且不适用于硫化物浓度很高的废水。因此,对于不同来源的含硫废水,结合理论分析与现场实验来确定最合适的方法或组合工艺,才是明智之举。

今后,硫化物处理技术的研究方向必将更多集中在处理成本低的生化法和效率高、反应彻底的高级氧化法方面。当然,控制硫化物产生之源、清洁生产、回收利用才是治本之策。

参考文献

- [1] 翁酥颖.环境生物学[M].北京:科学出版社,1985.
- [2] 池勇志,李亚新.硫化物的危害与治理进展[J].天津城市建设学院学报,2001,7(2):105-108.
- [3] 陈灏珠,丁训杰,廖履坦,等.实用内科学[M].第 11 版.北京:人民卫生出版社,2002.
- [4] 魏世林.制革废水中的硫化物对环境的污染及其治理方法[J].中国皮革,2003,31(1):3-5.
- [5] 赵大传,汪云琇.焦化厂蒸氨废水硫化物处理方法探讨[J].化工环保,1996,16:346-350.
- [6] 陈季华.废水处理工艺设计及实例分析[M].上海:华东师范大学出版社,1989.
- [7] 涂保华,张洁,张雁秋.对厌氧消化中硫化氢毒性的控制[J].污染防治技术,2003,16(4):57-59.
- [8] Karhadkar P P.. Sulfide and Sulfate Inhibition of Methanogenesis [J]. Water Research,1987,21(9):1061-1066.
- [9] 赵庆良,李伟光.特种废水处理技术[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.
- [10] 王良均,吴孟周.石油化工废水处理设计手册[M].北京:中国石化出版社,1996.
- [11] 陈绍伟,吴志超,宋伟如.制革含硫废水脱硫的预处理[J].上海环境科学,1995,14(8):24-26.
- [12] 刘明华,张新申.吸附法处理制革工业中含硫、含铬废水的研究 [J].中国皮革,2000,29(11):9-12.

(下转第 56 页)

参考文献

- [1] 刘盛兵. 水处理无机高分子絮凝剂的研制动向[J]. 石油与天然气化工, 2000, 29(2): 102-105.
- [2] István L. On the type of bond developing between the aluminum and iron (III) hydroxide and organic substances[J]. Water Science and Technology, 1993, 27: 242-252.
- [3] 周勤, 肖锦. 给水原水处理中的混凝技术[J]. 工业水处理, 1999, 19(2): 3-5.
- [4] 张会展, 周健, 方春玉. 絮凝剂在废水处理中的应用[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2006, 19(2): 85-89.
- [5] 张彤, 朱怀兰. 微生物絮凝剂的研究和应用进展[J]. 应用与环境生物学报, 1996, 2(1): 95-105.
- [6] Ozkan A. Coagulation and flocculation characteristics of talc by different flocculants in the presence of canons[J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 59-61.
- [7] Bratskaya S, Schwarz S, Chervonetsky D. Comparative study of humic acids with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate [J]. Water Research, 2004, 38: 2955-2961.
- [8] 祈泉淞. 我国水资源现状及其水资源管理中的问题和对策[J]. 中国水运, 2008, 8(2): 180-181.
- [9] 张欢林. 水的深度处理和回用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [10] 杨威, 杨艳玲, 李星, 等. 水合氧化锰混凝去除原水的浊度物质[J]. 化学与黏合, 2006, 28(6): 416-418.

(上接第 12 页)

- [13] 吴浩汀. 制革废水处理技术探讨及展望[J]. 中国皮革, 2000, 29(19): 6-8.
- [14] 潘国龙. 催化氧化法处理含硫废水[J]. 环境工程, 1993, 17(4): 15-17.
- [15] 张克强. 含硫化物(H_2S , S^{2-} , HS^-)废水电凝聚与生物处理的技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [16] 杨民, 杜书, 王贤高, 等. 催化湿式氧化处理碱渣废水的研究[J]. 环境工程, 2001, 19(1): 13-15.
- [17] 向波涛, 王涛, 刘军, 等. 超临界水氧化法处理含硫废水研究[J]. 化工环保, 1999, 19(2): 75-79.
- [18] 张宗才, 薛丽莎, 戴红, 等. 光催化氧化消除制革脱毛废水中的硫化物[J]. 皮革科学与工程, 2007, 17(1): 62-65.
- [19] 杨超, 丁丧岚, 刘敏. 硫化物生物氧化的研究进展及应用[J]. 四川化工, 2007, 10(3): 46-49.
- [20] 周群英, 高廷耀. 环境工程微生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [21] 柯建明, 王凯军. 采用好氧气提反应器处理含硫化物废水[J]. 环境科学, 1998, 19(4): 63-64.
- [22] 姚传忠, 张克强, 季明, 等. 排硫硫杆菌生物强化处理含硫废水[J]. 中国给水排水, 2004, 20(2): 57-59.
- [23] 李亚新, 苏冰琴, 耿诏宇, 等. 生物法处理含硫酸盐酸性肥水及回收单质硫工艺[J]. 给水排水, 2000, 26(8): 28-31.
- [24] Buisman C.J.N.. Biotechnological Sulphide Removal with Oxygen [D]. The Netherlands: WAU, 1989.
- [25] Cork D.J.. Advances in Biotechnological Process 4[J]. Alan R. Liss Inc., 1985, 183-209.
- [26] 刘鸿元. THIOPAQ 生物脱硫技术[J]. 中氮肥, 2002, 5: 54-57.

(上接第 35 页) 要是 TN、TP 的去除率会发生波动。因此联合工艺可以通过串联其它具有脱氮除磷作用的工艺来实现污水的达标排放。

3 结论

(1) 试验条件下, 臭氧的利用率在反应前 20 min 近似为 100% 后逐渐降低, 同时臭氧氧化会使污泥的可生化性发生改变。

(2) 试验条件下, 在臭氧的投加量为 0.078 kg O_3 /kg MLSS 时, 污泥的增量为 0.062 5 g MLSS/g COD。

(3) 与对照组相比, 联合工艺对水质中的 SCOD 和 NH_3-N 降解效果良好, 对 TN、TP 降解效果下降, 出水可串联脱氮除磷工艺来实现深度处理。

参考文献

- [1] Chen G H, Mo H K, Saby S, *et al.* Minimization of activated sludge production by chemically stimulated energy spilling[J]. Water Science and Technology, 2000, 42(12): 189-200.
- [2] C. A. Mason, G. Hamer, J. D. Bryers. The death and lysis of microorganisms in environmental processes[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1986, 39: 373-401.
- [3] 陈志伟, 汪晓军, 许金花. 臭氧催化氧化-曝气生物滤池工艺深度处理食品添加剂废水[J]. 净水技术, 2008, 27(5): 40-43.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [5] Y. Liu, J.H. Tay. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process[J]. Biotechnolgy Advances, 2001, 19: 97-107.
- [6] S. Hwang, H. Jang, M. Lee, *et al.* Characteristics of sludge reduction in an integrated pretreatment and aerobic digestion process [J]. Water Science and Tachnology, 2006, 53(7): 235-242.