

# 厌氧颗粒污泥启动及菌群结构变化研究

王文奇<sup>1</sup>, 师辰艺<sup>1</sup>, 刘明庆<sup>2</sup>, 范梦婕<sup>1</sup>, 刘济宁<sup>2</sup>, 陈英文<sup>1\*</sup>  
(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210009;  
2. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

**摘要:**利用升流式厌氧污泥床(UASB),以精对苯二甲酸(PTA)废水为降解对象,在中温条件(30℃)下研究PTA废水方式的启动和葡萄糖方式的启动及菌群结构变化。实验结果表明,葡萄糖启动方式和PTA废水启动方式均可成功启动UASB反应器,葡萄糖启动完成后COD去除率在75%左右,TA去除率约为65%;PTA废水启动完成后COD去除率在63%左右,TA去除率在53%左右。通过对比发现,葡萄糖启动方式更容易启动UASB反应器,且降解效率高。对葡萄糖启动方式过后的污泥进行微生物多样性分析发现,门类上,污泥样主要以*Chloroflexi*(绿弯菌门)、*Proteobacteria*(变形菌门)、*Actinobacteria*(放线菌门)和*Bacteroidetes*(拟杆菌门)为主;而在种属中,污泥样主要以*norank\_f\_norank\_o\_SBR031*、*norank\_f\_Bacteroidetes\_vadinHA17*、*Propioniciclava*、*Anaerolineaceae*、*Syntrophus*、*Anaerolinea*、*Georgenia*、*Longilinea*为主。

**关键词:**对苯二甲酸;UASB;厌氧颗粒污泥;菌群结构

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0219-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.044

## Start-up of anaerobic granular sludge and changes of microflora structure

WANG Wen-qi<sup>1</sup>, SHI Chen-yi<sup>1</sup>, LIU Ming-qing<sup>2</sup>, FAN Meng-jie<sup>1</sup>, LIU Ji-ning<sup>2</sup>, CHEN Ying-wen<sup>1\*</sup>

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

2. Nanjing Institute of Environmental Sciences of the Ministry of Ecology and Environment of China, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** By means of an up-flow anaerobic sludge bed (UASB), with purified terephthalic acid (PTA) wastewater as the degradation object, the startup of PTA wastewater mode and glucose mode, and the changes of microflora structure are studied at medium temperature (30℃). Experimental results show that both the start-up modes can successfully start up UASB reactor. After glucose start-up, COD removal rate is around 75%, and TA removal rate is about 65%. After PTA wastewater startup, COD removal rate is 63%, and TA removal rate is 53%. It is found through comparison that glucose startup mode is easier to start UASB reactor, which will obtain higher degradation efficiency. It is found through analysis on microbial diversity of the sludge after glucose startup mode that microflora in the sludge samples contains mainly categories *Chloroflexi*, *Proteobacteria*, *Actinobacteria* and *Bacteroidetes*. Among the species, the sludge samples contain mainly *norank-f-norank-o-SBR031*, *norank-f-Bacteroidetes-vadinHA17*, *Propioniciclava*, *Anaerolineaceae*, *Syntrophus*, *Anaerolinea*, *Georgenia*, *Longilinea*.

**Key words:** terephthalic acid; UASB; anaerobic granular sludge; microflora structure

近年来我国聚酯行业快速发展<sup>[1]</sup>,其中精对苯二甲酸(PTA)的生产能力也发展迅速。PTA生产由对二甲苯催化氧化制取粗对苯二甲酸,再经加氢精制获得精对苯二甲酸<sup>[2]</sup>。随着产能不断的提升,产生的废水也越来越多<sup>[3]</sup>。PTA废水中主要含有对苯二甲酸(TA)、甲基苯甲酸(pT酸)、苯甲酸(BA)、4-甲醛苯甲酸(4-CBA)、醋酸等<sup>[4]</sup>,水质水量波动大<sup>[5]</sup>,酸碱变化频繁<sup>[6]</sup>,重金属含量高<sup>[7]</sup>,具有很强的生理毒性<sup>[8]</sup>,可生化性较差<sup>[9]</sup>,容易对环境造成较大的污染。因此,PTA废水的处理一直是当前研究的热点问题。

PTA废水的常见处理工艺主要有物化处理和生物处理方法。物化方法具有成本较高、去除不彻底、出水COD高等缺点<sup>[10]</sup>,因此常作为预处理过程。目前企业常采用生物方法对PTA废水进行处理,好氧处理技术虽然去除效率高,但耗能较大,且产生大量剩余污泥,易造成二次污染<sup>[11]</sup>。而厌氧处理技术具有高有机负荷、产污泥量少、能耗低等优点,是当前PTA废水的研究热点<sup>[12]</sup>。本文中采用UASB处理PTA废水,利用葡萄糖和PTA废水活化厌氧颗粒污泥,分析PTA废水处理效率,考察葡萄糖启动过程中颗粒污泥形态及群落结构变化特征,

收稿日期:2020-07-14;修回日期:2021-05-06

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20171466, BK20180718)

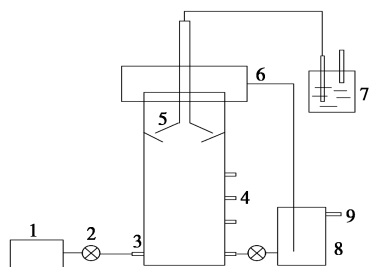
作者简介:王文奇(1997-),男,硕士生;陈英文(1978-),男,博士,教授,研究方向为大气污染处理技术及环保工程材料开发与应用,通讯联系人,ywchen@njtech.edu.cn。

为 UASB 反应器快速启动 PTA 废水提供参考。

## 1 实验装置及运行控制

### 1.1 实验装置

实验装置如图 1, UASB 反应器整体材料为有机玻璃。高度为 640 mm, 直径为 220 mm。内部有效容积约为 20 L。反应器下部设 1 个进水口, 1 个循环口, 1 个备用口, 侧壁相等间隔 3 个取样口, 上端 2 个出水口。反应器出水下接一个 2 L 的循环罐, 循环罐出水经计量泵泵入 UASB 底部循环口。



1—进水水源; 2—泵; 3—进水口; 4—取样口; 5—三相分离器;  
6—出水口; 7—水封; 8—循环罐; 9—最终出水口

图 1 实验装置

### 1.2 PTA 废水及接种污泥

PTA 废水来源于某石化厂, 主要成分为 TA、pTA 酸、BA、4-CBA、醋酸甲酯及醋酸等, COD 在 4 500~5 000 mg/L, TA 浓度在 1 000~2 000 mg/L。反应器接种的厌氧颗粒污泥来源于某酒精厂废水处理的 UASB 反应器, 颗粒污泥粒径指标如表 1, 每个反应器的接种量为反应器有效容积的 40% 左右。

表 1 颗粒污泥具体参数

指标	数值
VSS/(g·L <sup>-1</sup> )	>60
VSS/TSS	0.7±0.1
沉降速率/(m·h <sup>-1</sup> )	30~150
污泥颗粒度/%	60~70
颗粒直径/mm	0.5~2.0
含水率/%	90
产甲烷活性/[kg·(kg·d) <sup>-1</sup> ]	0.31

### 1.3 启动运行控制

反应器启动期间以梯度升温至 30±1℃, 停留时间 24~48 h。同时, 在启动阶段, 根据反应器运行情况酌量添加微粒因子等促进颗粒污泥的形成, 调节水力强度、微量元素、生物因子等外加环境条件。

1<sup>#</sup>反应器以 PTA 废水梯度活化厌氧颗粒污泥。在 1~120 d 中, PTA 废水 COD 浓度从 500 mg/L, 按 1 000、2 000、3 000、4 000 mg/L 的梯度逐渐提升至 5 000 mg/L, 至 120 d 时, 启动成功。

2<sup>#</sup>反应器以葡萄糖梯度活化厌氧颗粒污泥。在 1~80 d, 葡萄糖配制 COD 浓度从 1 000 mg/L, 逐渐提升至 5 000 mg/L。然后 80~140 d 按比例加入 PTA 废水替换葡萄糖。从 140 d 开始完全进 PTA 废水, 至 220 d 时, 进水 COD 达到 5 000 mg/L, 启动成功。

### 1.4 PTA 废水测定项目及方法

常规测定方法参考《城市污水厂污泥检验方法》, 其中 COD 测定采用重铬酸钾法, 将废水加入重铬酸钾和硫酸汞, 消解炉中加热沸腾 2 h, 利用硫酸亚铁铵滴定至红褐色后, 计算 COD 值。总碱度采用指示剂滴定法, 取一定量废水加入指示剂, 利用已知盐酸进行标定, 至颜色为微红。挥发性脂肪酸采用蒸馏后滴定法, 取一定量废水蒸馏后, 加入酚酞指示剂, 利用已知浓度氢氧化钠滴定至粉红。pH 采用 pH 计测定, 取一定量的水样, 利用经校准后的 pH 计进行测定。TA 浓度采用紫外分光光度计在 240 nm 波长下进行测定, 与标准曲线对照计算。厌氧颗粒污泥形态经预处理后采用电子扫描电镜 (SEM) 观察, 颗粒污泥群落特征采用高通量测序技术。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2 种方式启动反应器结果分析

#### 2.1.1 COD 降解效率分析

1<sup>#</sup>反应装置启动期间, COD 去除率如图 2 所示。由图 2 可以发现, 在启动第 1~10 d, 即 PTA 废水浓度为 500 COD 时, COD 去除率一直较低, 且第 1 d 和第 2 d 的去除率高于第 3~10 d, 分析原因可能是厌氧颗粒污泥难以降解 PTA 废水, 而最初期的 COD 去除是靠颗粒污泥吸附作用产生的。第 11~45 d 投

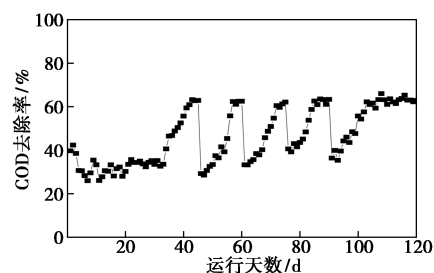


图 2 1<sup>#</sup>反应器启动期间 COD 去除率变化

加的 PTA 废水浓度为 1 000 COD,在此期间,在第 11~33 d,COD 去除率始终低于 40%,从第 34 d 开始,COD 去除率开始上升,说明此时反应装置中的厌氧颗粒污泥已经能够降解 PTA 废水。随着反应的进行,当 PTA 废水浓度达到 5 000 COD 时,最终 COD 去除率稳定在 63%左右。

2<sup>#</sup>反应器启动期间,COD 去除率如图 3 所示,在葡萄糖驯化阶段,此反应器的 COD 去除率一直保持在 90%以上,说明反应器内颗粒污泥已被活化,代谢活性高。在葡萄糖+PTA 废水驯化阶段,随着 PTA 废水浓度的升高,COD 去除率开始下降,可能由于相较于葡萄糖,PTA 废水难以被微生物代谢,且 PTA 废水中存在一些更难降解的物质如 PT 酸。PTA 废水阶段,当反应器中无葡萄糖,只有 PTA 废水时,COD 去除率出现显著下降,下降至 20%左右。而随着反应时间的延长,COD 去除率开始上升,颗粒污泥开始适应无葡萄糖存在的环境,代谢活性开始提高,说明颗粒污泥已经具有较好的抗冲击能力。随着 PTA 废水 COD 浓度增加,去除率稳定在 75%左右。

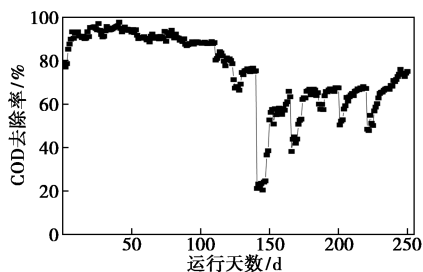


图 3 2<sup>#</sup>反应器启动期间 COD 去除率变化

### 2.1.2 TA 降解效率分析

1<sup>#</sup>反应装置的 TA 去除率如图 4 所示。纵观反应装置的不同启动阶段,PTA 废水浓度为 500 COD 时,虽然 TA 去除率相对较低,但当运行至第 11 d 时,仍将 PTA 废水投加浓度提升至 1 000 COD,因为 500 COD 浓度相对较低,对微生物的驯化作用相对较弱,因此微生物对此浓度下 PTA 废水中的有机物只能实现吸附作用。而 PTA 废水浓度为 1 000 COD 时的反应时间最长,且随着反应的进行,TA 去除率出现了上升现象,推测原因可能是微生物对 PTA 废水环境需要适应期,当微生物适应后,能够对 PTA 废水中的污染物进行代谢降解。最终当 PTA 废水进水浓度为 5 000 COD 时,TA 去除率最终稳定在 53%左右。

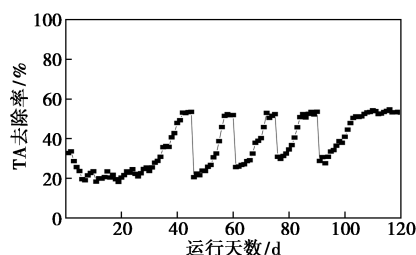


图 4 1<sup>#</sup>启动期间 TA 去除率变化

2<sup>#</sup>反应装置,开始向反应器中添加 PTA 废水,PTA 废水 TA 去除率变化趋势如图 5 所示。在葡萄糖+PTA 废水阶段,TA 去除率随着葡萄糖浓度的降低、PTA 废水浓度的升高而下降。当刚从葡萄糖+PTA 废水阶段调整为 PTA 废水阶段,TA 去除率明显降低,而随着时间的延长,TA 去除率出现上升,最终稳定在 65%左右。由于 PTA 废水中不仅含有 TA,还含有其他有机污染物,且在反应器中 TA 可能存在降解不彻底的情况,检测数据上 TA 被降解,但出水溶液中仍然存在有很多 TA 降解中间代谢产物,因此导致了 TA 去除率低于 COD 去除率。

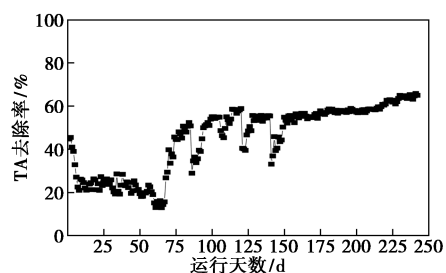
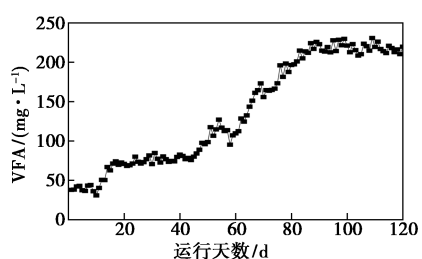


图 5 2<sup>#</sup>反应器启动期间 TA 去除率变化

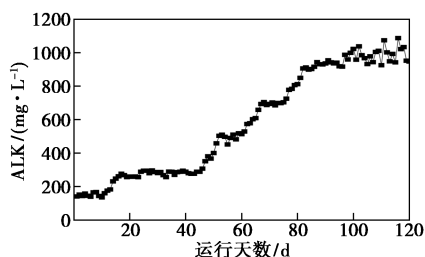
### 2.1.3 酸碱度分析

挥发性脂肪酸(VFA)、总碱度(ALK)以及 pH 一直是厌氧消化监测中较为重要的参数,厌氧微生物代谢有机物产生一系列的中间产物,影响微生物的降解过程。

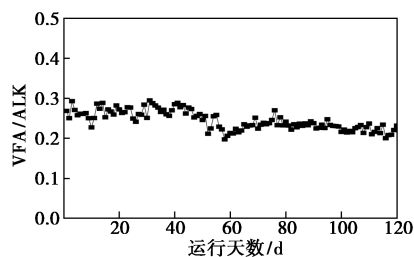
1<sup>#</sup>反应器装置出水 VFA、ALK 以及 pH 如图 6 所示。在启动初期,反应器内 VFA 含量低于 50 mg/L,说明 VFA 被微生物控制在较低的浓度下,但随着 PTA 废水浓度的升高,反应器中 VFA 浓度随之升高,微生物无法通过自身调节控制 VFA,此时需要投加碱来稳定反应器内的 pH。在成功启动时,VFA 稳定在 215 mg/L 左右。反应器内 ALK 呈上升趋势,最后在 1 000 mg/L 左右小幅度波动,VFA/ALK 始终保持在 0.3 以下,pH 保持在 6.5~7.4,反应器良好运行。



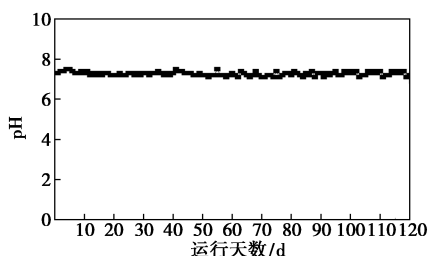
(a) VFA



(b) ALK



(c) VFA/ALK

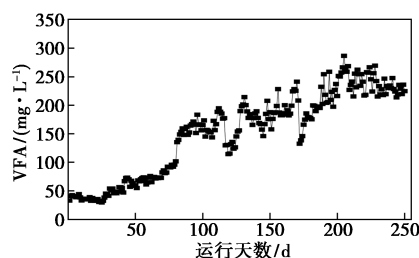


(d) pH

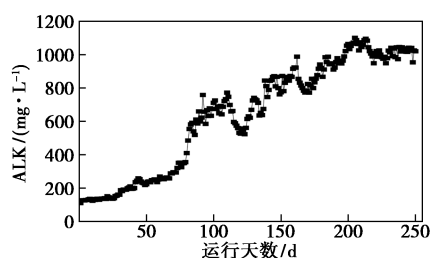
图 6 1#启动反应器运行过程中 VFA 及 ALK、pH 变化

2#反应器装置出水 VFA、ALK 以及 pH 如图 7 所示。在启动初期,反应器内 VFA 含量较低,说明微生物可以通过自身调节下控制 VFA 处在较低的浓度,30~140 d,此反应器系统出现不稳定的现象,反应器难以通过自身微生物的降解调节系统的稳定,此时需要投加碱来稳定反应器 pH。在 TA 废水驯化阶段,反应器中 VFA 浓度随着 PTA 废水浓度的升高而升高,最终在 165 d 后稳定在 250 mg/L 左右。该阶段下,产甲烷菌数量增多,活性较强。为了防止反应器在运行阶段出现酸化,适当添加 NaHCO<sub>3</sub> 后,ALK 总体呈上升趋势,并在 180 d 后保

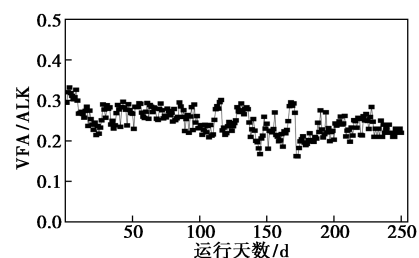
持稳定在 1 000 mg/L 左右,而 VFA/ALK 数值保持在 0.3 以下,说明反应器中间代谢产物积累较少,反应器运行状况良好。pH 可直接反映反应器中污泥的酸化情况和反应器运行状况。厌氧颗粒污泥反应过程中 pH 的允许范围为 6.8~7.2,过高或过低都会影响厌氧菌的活性,从而降低 COD 的去除率<sup>[13]</sup>。通过 pH 变化曲线发现,反应器出水 pH 在投加缓冲剂后基本保持在 6.9~7.5 之间,pH 数值的稳定变化可以说明反应器中的酸度处于可控范围,反应器一直处于稳定启动状态。



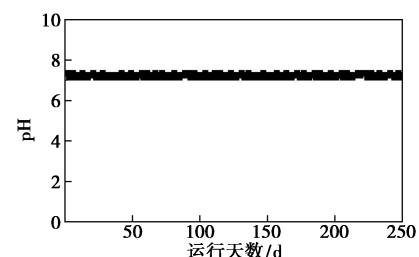
(a) VFA



(b) ALK



(c) VFA/ALK



(d) pH

图 7 2#启动反应器运行过程中 VFA 及 ALK、pH 变化

## 2.2 污泥特性分析

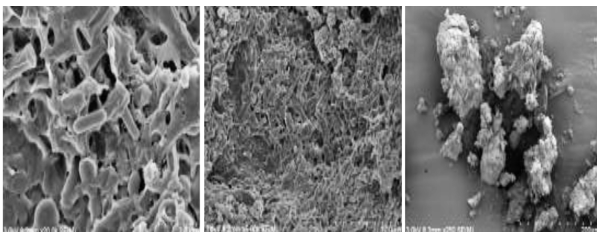
通过对比发现 2<sup>#</sup>反应器的各项去除率均高于 1<sup>#</sup>反应器,说明葡萄糖启动方式更适合 UASB 反应器降解 PTA 废水。下文将通过对比 2<sup>#</sup>污泥特性的阐述来进一步分析颗粒污泥对 PTA 废水的降解过程。

### 2.2.1 污泥外观

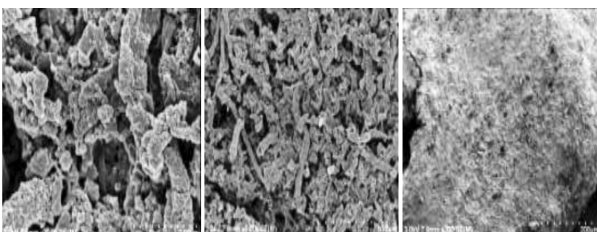
分析比较不同条件下厌氧颗粒污泥的外观性状。经过比较发现,2<sup>#</sup>葡萄糖启动反应器颗粒污泥粒径在 0.5~2.0 mm,相较于原始厌氧颗粒污泥,2<sup>#</sup>葡萄糖启动后颗粒污泥的粒径、色泽以及颗粒污泥粒径均匀度要表现得更为优越。

### 2.2.2 污泥形态

图 8(a)、(b)为 2<sup>#</sup>反应器启动前后的颗粒污泥 SEM 图,初始颗粒污泥主要以杆状菌和球状菌交错错落,颗粒污泥整体较为松散,拥有一定的孔隙。而经过葡萄糖方式启动后的颗粒污泥 SEM 图像,球状菌明显减少,而杆状菌增多,并且颗粒污泥中孔隙增大,这有利于颗粒污泥内部微生物与外界进行物质的吸附、交换、降解,有利于产甲烷菌产气的排出,不易造成颗粒污泥因气体与颗粒黏连而上浮流失,并且从外观看,颗粒污泥结构较为紧密厚实,颗粒性能更好。



(a) 原厌氧颗粒污泥



(b) 2<sup>#</sup>葡萄糖启动反应器厌氧颗粒污泥厌氧颗粒污泥

图 8 颗粒污泥 SEM 图

### 2.2.3 微生物多样性及差异性分析

在实验结束时,对颗粒污泥样进行高通量微生物分析,从图 9 不同系统 Venn 图中可以看出,葡萄糖启动后,微生物菌群发生了一定程度的改变,其中本实验启动 TA 污泥样 OTU 为 373 个,具有 90 个独有 OTU,明显高于原始污泥样 OTU。

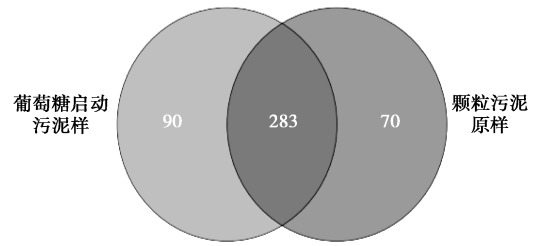


图 9 不同系统 Venn 图

如表 2 多样性指数表中所示,ACE 和 Chao 指数用于评估细菌群落的丰度<sup>[14]</sup>,葡萄糖启动方式的细菌群落的丰度高于原始颗粒污泥。Shannon 和 Simpson 估计量跟群落微生物多样性有关<sup>[15]</sup>,Simpson 指数值越小,Shannon 值越大,表明群落生物多样性越高。葡萄糖启动方式下,微生物群落中微生物丰度以及微生物群落生物多样性相对比原始颗粒污泥高。

表 2 微生物多样性指数表

样品	1	2
ACE	396.288820	384.503569
Chao	390.365385	385.046512
Shannon	4.155471	3.771727
Simpson	0.043092	0.048207
物种覆盖度/%	0.998337	0.998072

注:1.2<sup>#</sup>葡萄糖启动反应装置颗粒污泥;2.颗粒污泥原样。

将 2<sup>#</sup>启动装置与原颗粒污泥的物种差异性进行了比较,2 个样本间丰度差异较大的微生物物种有 *norank\_f\_norank\_o\_SBR1031*、*norank\_f\_Bacteroidetes\_vadinHA17*、*norank\_f\_norank\_o\_norank\_c\_Thermodesulfobionia*、*Syntroph-obacter* 和 *Propioniciclava*。源自绿弯菌门厌氧绳菌纲的 *SBR1031* 属于严格厌氧菌异养菌,没有光合生长现象,可以利用包括酵母提取物、葡萄糖、甘露糖、蔗糖、淀粉等在内的多种有机物进行发酵生长,而不能利用硝酸盐或磷酸盐作为电子受体。*SBR1031* 可以帮助清除厌氧颗粒污泥内因细胞分泌或细胞裂解产生的有机物,还能降解代谢 TA 的下游易代谢有机物。*SBR1031* 丰度的升高,说明在反应过程中,TA 代谢降解产生了很多易于代谢的小分子有机物。厌氧绳菌纲在清除微量有机物、稳定颗粒污泥形态等方面都有积极的作用,推测隶属于厌氧绳菌纲的 *SBR1031* 对颗粒污泥形态的稳定也具有正面效应,*norank\_f\_Bacteroidetes\_vadinHA17* 是降解复杂有机物的相关菌类,可以适

应多种有机碳源,能够降解多种复杂有机物,将不易直接被利用的大分子有机物水解成小分子有机物。互营杆菌属(*Syntrophobacter*)是典型中温丙酸氧化菌株,又称食丙酸产乙酸菌,与其共生耗氢菌群协同代谢丙酸为乙酸,对厌氧处理系统稳定性至关重要。

#### 2.2.4 微生物群落组成分析

系统发生进化树能够表示样本中物种之间的进化关系。进化树中每条树枝代表一类物种,根据物种所属的高级分类学水平对树枝进行着色,树枝长度为 2 个物种间的进化距离,即物种的差异程度。从微生物的系统发生进化树可以看出, *norank\_f\_norank\_o\_SBR1031*、*norank\_norank\_SJA-15*、*norank\_norank\_norank\_Anaero-lineae*、*norank\_norank\_RBG-13-54-9*、*norank\_Caldilineaceae*、*norank\_Anaerolineaceae*、*unclassified\_Anaerolineaceae*、*Longilinea*、*Leptolinea* 和 *Anaerolinea* 都属于绿弯菌门,其中 *norank\_f\_norank\_o\_SBR1031* 贡献了最高丰度。*norank\_Syntrophaceae*、*Syntrophobacter*、*unclassified\_Syntrophobacteraceae*、*Geobacter*、*Syntrophus* 和 *Syntrophorhabdus* 属于变形菌门。在厌氧颗粒污泥样本中,丰度仅次于 *norank\_f\_norank\_o\_SBR1031* 的 *norank\_Bacteroidetes\_vadinHA17* 属于拟杆菌门。*Syntrophomonas*、*unclassified\_Syntrophomonadaceae*、*Pelotomaculum* 和 *Clostridium\_sensu\_stricto\_3* 属于厚壁菌门(*Firmicutes*)。绿弯菌门(*Chloroflexi*)、变形菌门(*Proteobacteria*)、厚壁菌门(*Firmicutes*)和拟杆菌门(*Bacteroidetes*)是厌氧生物处理系统中常见的优势菌门。

分析了 2<sup>#</sup> 反应器启动前后颗粒污泥中微生物属类分布特征。相对于初始颗粒污泥微生物,本实验启动完成后的颗粒污泥中,污泥样主要以 *norank\_f\_norank\_o\_SBR031* (23.05%)、*norank\_f\_Bacteroidetes\_vadinHA17* (8.15%)、*Propioniciclava* (2.46%)、*Anaerolineaceae* (4.21%)、*Syntrophus* (6.02%)、*Anaerolinea* (3.8%)、*Georgenia* (5.19%)、*Longilinea* (2.77%) 为主。其中, *Propioniciclava* 能够代谢碳水化合物产生乙酸和丙酸,并不能够以难降解有机污染物作为碳源<sup>[16]</sup>。*Anaerolineaceae* 是降解 TA 类化合物微生物<sup>[17]</sup>。*Syntrophus* 可以将苯甲酸降解为醋酸盐和氢,最后经产甲烷菌属将醋酸盐、氢气和二氧化碳转化成甲烷<sup>[18]</sup>,而苯甲酸是 TA 降解过程中的中间产物。有研究表明, *Anaerolinea* 物种能够在产甲烷的过程中降解烷烃类<sup>[19]</sup>。*Georgenia*

属菌涉及了底物的水解过程,该特征菌属的增殖促进了底物的水解<sup>[20]</sup>。

### 3 结论

(1) 本实验中,PTA 废水启动方式和葡萄糖启动方式均可在 UASB 反应器启动 PTA 废水,前者 COD 去除率在 63% 左右,TA 去除率 53% 左右;后者 COD 去除率在 75% 左右,TA 去除率 65% 左右。2 个反应器中间代谢产物积累较少,且酸度始终处于可控范围,且一直处于稳定启动状态,运行状况良好。同时,通过比较发现葡萄糖方式启动更为优越,去除率高,对其进行污泥特性分析,发现在葡萄糖启动方式下颗粒污泥粒径均较原始颗粒污泥粒径有明显增长,颗粒紧实,性能更好。

(2) 微生物多样性分析发现:从门类上看,葡萄糖启动后,污泥中以 *Chloroflexi* (绿弯菌门)、*Proteobacteria* (变形菌门)、*Actinobacteria* (放线菌门) 和 *Bacteroidetes* (拟杆菌门) 为主,参与 TA 的降解过程。而在种属中污泥样主要以 *norank\_f\_norank\_o\_SBR031*、*norank\_f\_Bacteroidetes\_vadinHA17*、*Propioniciclava*、*Anaerolineaceae*、*Syntrophus*、*Anaerolinea*、*Georgenia*、*Longilinea* 为主。

### 参考文献

- [1] 钱伯章.精对苯二甲酸的技术进展及市场分析[J].聚酯工业,2012,25(1):11-16.
- [2] 王敏,刘春胜,董言纲.精对苯二甲酸生产废水处理技术[J].化工设计通讯,2020,46(1):226-227.
- [3] 陈天明.我国对苯二甲酸产业发展现状及前景分析[J].乙醛醋酸化工,2014,(6):14-19.
- [4] 乔旭,杜易,郭磊.PTA 废水生物处理工艺综述[J].长江科学院院报,2017,34(3):20-24.
- [5] 马凯丽.PTA 废水生物处理工艺的运行效能及微生物群落结构特征研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
- [6] 马凯丽.UBF 反应器对 PTA 废水的处理效能及群落生态特征研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [7] 范俊.PTA 生产废水高效生化处理技术的研究[D].南京:南京工业大学,2004.
- [8] 徐燕.PEI 改性膜去除 PTA 废水中钴锰离子和悬浮颗粒[D].大连:大连理工大学,2017.
- [9] 倪伟,刘建武,严生虎,等.非均相催化氧化法处理 PTA 工业化废水的研究[J].化学工程与装备,2020,(2):243-246.
- [10] 王霞,刘国荣.PTA 精制过程废水处理技术发展综述[J].过滤与分离,2011,(2):39-42.

(下转第 227 页)

化还原电位高( $E_{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ), 脱硫液不易再生, 易发生过度氧化, 增加副盐(硫代硫酸盐)的生成, 同时铁离子在碱液中容易产生沉淀, 造成铁和硫的双重损失。选择络合铁作为脱硫催化剂, 可以控制合适的氧化还原电位, 合适的氧化还原电位有助于提升装置稳定性和脱硫效率, 有利于脱硫液的再生, 在工业脱硫系统运行中, 根据具体操作环境, 综合考虑络合铁氧化还原电位, 保证装置平稳运行, 络合铁脱硫液氧化还原电极电位控制在 $-160 \sim -50 \text{ mV}$ 时, 络合铁催化剂脱硫效果较好。

### 2.3.2 pH对脱硫系统的影响

pH过低时会产生配体与铁离子的配合物沉淀, pH过高时会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 容易堵塞装置, 在工业试验期间, 络合铁催化剂脱硫液pH为7.8~9.2, 并且在络合铁催化剂再生过程中尽量保持pH稳定。

### 2.3.3 空气流量对催化剂再生的影响

在初始pH为7.8~9.2的条件下, 通入空气量为 $500 \sim 660 \text{ m}^3/\text{h}$ 。空气流量对络合铁脱硫剂的再生率影响较大, 通入空气流量过小, 单位时间内通入的氧气量少, 络合铁脱硫液不能充分再生, 影响脱硫效率; 通入空气流量过大, 氧气在络合铁脱硫液中停留时间短, 脱硫液再生效率不高, 同时能耗增加, 不利于降低成本。

## 3 结语

(1)使用新型络合铁催化剂后, 脱硫效率得到提高, 脱硫效果稳定, 焦炉煤气中硫化氢含量从

$2.0 \sim 4.0 \text{ g}/\text{m}^3$ 降到 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下, 硫磺产量明显提高, 至今未产生脱硫废液。为保证脱硫装置稳定运行和脱硫效果稳定, 后续融硫能力需要加强。

(2)新型络合铁催化剂与传统PDS催化剂相比, 络合铁法催化剂环保无毒无污染、硫化氢脱除效率较高、催化剂相对易得成本低, 并且随着环保政策越来越严, 络合铁法催化剂脱硫技术应用越来越受到重视, 前景广阔。

## 参考文献

- [1] 严思明, 廖咏梅, 王柏云, 等. 新型络合剂的合成及其络合铁脱硫工艺研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(2): 27-32.
- [2] 曹密静. 新型络合铁脱硫剂的开发及脱硫工艺[D]. 唐山: 河北联合大学, 2013.
- [3] 唐晓, 李肖蔚, 李焰. 天然气脱硫用络合铁催化剂的复合再生装置及方法; CN, 201410195059.0A[P]. 2016-06-22.
- [4] 于永, 刘有智, 祁贵生. 错流旋转填料床中络合铁-888法脱除模拟气中 $\text{H}_2\text{S}$ [J]. 现代化工, 2014, 34(7): 140-144.
- [5] 罗莹, 朱振峰, 刘有智. 络合铁法脱 $\text{H}_2\text{S}$ 技术研究进展[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2014, 39(1): 88-94.
- [6] 尚海茹, 刘有智, 于永. 络合铁法脱除硫化氢技术的发展[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2010, 35(1): 71-75.
- [7] 刘家林, 朱振峰, 刘有智, 等. EDTA-HEDTA复配络合铁体系脱 $\text{H}_2\text{S}$ 性能研究[J]. 化学通报, 2014, 77(5): 436-440.
- [8] 罗莹, 祁极冰, 郭芳. 络合铁法脱硫再生机理研究进展[J]. 化学通报, 2016, 79(7): 597-603.
- [9] 聂凌, 熊重寒, 汤成, 等. 络合铁脱硫工艺减缓硫堵硫沉积研究[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(6): 24-29.
- [10] 范伟. 高硫容铁基催化剂天然气脱硫实验研究[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2018, 43(5): 99-105. ■
- [11] 曾波. PTA废水厌氧处理工程实例类比研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(9): 130-133.
- [12] 幽景元, 龚浩珍. UASB-好氧-气浮工艺处理高浓度PTA生产废水研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(11): 90-93.
- [13] 林昌伟. UASB工艺在PTA废水处理中的应用[J]. 化工管理, 2018, (35): 79-80.
- [14] Bordoloi N K, Bhagowati P, Chaudhuri M K, et al. Proteomics and metabolomics analyses to elucidate the desulfurization pathway of chelatococcus sp[J]. PloS One, 2016, 11(4): e0153547.
- [15] Thompson K J, Simister R L, Hahn A S, et al. Nutrient acquisition and the metabolic potential of photoferrotrophic Chlorobi[J]. Front Microbiol, 2017, 8: 1212.
- [16] 李俊生, 谭冲, 夏至, 等. UASB反应器处理PTA废水的启动及污泥特性分析[J]. 环境工程学报, 2018, 12(9): 90-98.
- [17] 姚显阳. 颗粒载体强化UASB处理含酚废水的研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2018.
- [18] Liang B, Wang L Y, Mbadinga S M, et al. Anaerolineaceae and Methanosaeta turned to be the dominant microorganisms in alkanes-dependent methanogenic culture after long-term of incubation[J]. AMB Express, 2015, 5(1): 1-13.
- [19] 何琴. 餐厨垃圾厌氧消化起泡及其机理的多尺度研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [20] Yamada T, Imachi H, Ohashi A, et al. Bellilinea caldifistulae gen. nov., sp. nov. and Longilinea arvoryzae gen. nov., sp. nov., strictly anaerobic, filamentous bacteria of the phylum Chloroflexi isolated from methanogenic propionate-degrading consortia[J]. International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology, 2007, 57(10): 2299-2306. ■

(上接第224页)