

专论与综述

高盐度废水生物处理研究

邹小玲¹, 丁丽丽¹, 赵明宇², 任洪强¹, 缪应祺³

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210093;
2. 雍义康科技(北京)有限公司, 北京 100102; 3. 江苏大学环境学院, 江苏镇江 212013)

[摘要] 概述了国内外高盐度条件下废水好氧、厌氧生物处理的研究进展, 包括有机物去除、硝化反硝化和污泥物理性能, 并分析了高盐度有机废水生物处理的可行性, 提出了高效处理高盐度废水的措施, 传统的生物处理系统通过适当的驯化后能够处理较高盐度的废水, 对于更高盐度(5%)废水可采取接种嗜盐微生物, 添加拮抗剂等措施来处理。

[关键词] 高盐废水; 生物处理; 硝化反硝化; 污泥性能

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2008)09-0001-04

Study on the treatment of wastewater with high salinity

Zou Xiading¹, Ding Lili¹, Zhao Mingyu², Ren Hongqiang¹, Miao Yingqi³

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Yongyikang Science and Technology Industry Co., Ltd., Beijing 100102, China; 3. School of Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A review of aerobic and anaerobic biological treatment of wastewater with high salinity in China and abroad is reported, including organism removal, nitrification and denitrification and sludge physical properties. The feasibility of the biotreatment of organic wastewater with high salinity is analyzed. The research measures of treating wastewater with high salinity efficiently are put forward. The traditional biological treatment system could be used for treating wastewater with high salinity after appropriate acclimation. Wastewater with high salinity (5%) could be treated by measures, such as inoculating halophilic microorganisms, adding antagonist and so on.

Key words: wastewater with high salinity; biological treatment; nitrification and denitrification; sludge properties

高盐度废水是指总含盐(如 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)质量分数1%的废水。该类废水除含有大量的无机盐外,还含有有机物和质量分数3.5%的总溶解性固体物(TDS)。其包括的高盐生活废水和高盐工业废水,主要来源有两个方面:一是海水被直接用于日常生活和工业生产,如海水用于冲厕、冲洗道路以及工业冷却水等,导致排放废水中含有大量的无机盐。二是有些行业如海产品、奶制品加工、肉类加工、印染、造纸、化工、制药、石油以及发酵等工业部门排放大量的高浓度无机盐(这些无机盐主要为氯化钠和硫酸盐)废水。其他高盐废水的来源主要包括垃圾沥出液、大型舰船产生的无机盐废水、沿海地区地表水的渗透以及被污染的地表水。

在生化处理工艺中,高盐度会抑制微生物的生长,破坏微生物的细胞膜和菌体的酶,因此会导致较低的有机物去除率,增加生物处理的难度。

1 高盐度对生物去除有机物的影响

1.1 高盐度对好氧废水处理的影响

在好氧生物处理中,高盐度(质量分数超过1%)可引起微生物的质壁分离以至失活,导致有机物去除率较低。通过适当驯化后活性污泥能够处理高盐度废水,通常局限于5%以内的盐度。对于更高盐度的废水,许多研究者采用添加好氧嗜盐菌来处理^[1,2]。F. Kargi等^[3]对于好氧处理高盐废水做过大量的研究。他们最初的兴趣是研究批式加料生物反应器处

理合成含盐废水, 结果表明NaCl 盐度从 0 增加到 5% 时, COD 的去除率从 85% 下降到 59%。其后 A. R. Dincer 等^[1]对处理过程做了创新, 采用在好氧生物转盘系统中加入嗜盐菌处理 NaCl 盐度在 0~10% 的合

成废水, 当 NaCl 盐度在 5% 以下时, COD 去除率可达到 80% 以上。表 1 是部分好氧处理高盐废水的实例, 被处理废水中盐的质量浓度大约在 20~150 g/L^[1-7]。从表 1 可知, 加嗜盐菌的系统能处理较高盐度的废

表 1 好氧处理高盐废水实例

废水	盐质量浓度/(g·L ⁻¹)	工艺	嗜盐菌	HRT/h	OLR/(kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	进水 COD/(mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%
苯乙酸车间酸化废水	45	活性污泥	不加	24	1.6	3 400	96.6
合成废水(葡萄糖、醋酸)	60	SBR	不加	6	4.8	1 200	32
合成废水(糖蜜)	100	生物转盘	加	4	30	5 000	60
合成废水(糖蜜)	20	批式加料反应器	不加	16	7.5	5 000	80
海产品合成废水	32	膜生物反应器	加	36	3.4	5 000	85
海产品废水	74	固定床	加	72	1	2 700	60
合成苯酚废水	150	SBBR	加	24	0.29	290	99

水, 并有较好的有机物去除效果。

1.2 高盐度对厌氧废水处理的影响

高盐度也会抑制废水的厌氧处理, 并对产甲烷菌产生抑制。A. Rinzema 等^[8]报道产甲烷菌最佳的 Na⁺质量浓度大约在 0.23~0.35 g/L。高浓度盐对产甲烷菌的抑制影响主要来自阳离子, Na⁺是最普遍的一种, 而阴离子的影响较小, 但高浓度硫酸盐也会抑制产甲烷菌。

Na⁺质量浓度超过 10~16 g/L 会强烈地抑制甚至中止甲烷的产生。M. V. G. Vallero 等^[9]采用 UASB 处理含盐合成废水时发现, 低 NaCl 质量浓度(<2.5 g/L)

会刺激甲醇的新陈代谢的变化, 高 NaCl 质量浓度(>25 g/L) 会完全抑制产甲烷菌的活性。但是近来也有很多研究报道 Na⁺质量浓度>30 g/L 时产甲烷菌仍存在产甲烷活性^[10]。

厌氧条件下, 影响高浓度 NaCl 对污泥毒性的主要因素有: 反应器类型、是否添加有拮抗作用的营养组分、污泥来源、产甲烷底物的组成及驯化程度与时间等。表 2 为厌氧处理高盐废水实例^[10-16], 处理的盐质量浓度大约在 15~70 g/L, 与表 1 相比可知厌氧处理含盐废水的盐浓度范围较好氧窄。目前关于厌氧处理含盐工业废水的报道还较少。

表 2 厌氧处理高盐废水实例

废水	盐质量浓度/(g·L ⁻¹)	工艺	嗜盐菌	HRT/h	OLR/(kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	进水 COD/(mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%
合成废水(葡萄糖)	30	上流式厌氧填充床	加	30	2.7	3 400	84
养猪废水	15	下行式厌氧固定床	不加	96	0.5	1 900	90
海产品废水	15	上流式厌氧滤池	不加	288	2.8	34 000	83
海产品废水	30	厌氧滤池	加	9.2	14.3	5 500	70
鱼厂废水	35	CSTR	不加	660	2.5	70 100	55
养鱼废水	40	CSTR	加	72	2	6 000	50
制革废水	71	UASB	加	120	0.5	2 300	78

2 高盐度对生物脱氮效果的影响

对高盐废水中的生物脱氮已有很多研究, 高盐度会对硝化菌和反硝化菌产生抑制, 但许多研究结果表明, 污泥在高盐环境有足够的驯化时间, 使得硝化菌和反硝化菌大量增殖后, 系统能够有较好的脱氮效果。但是关于盐对硝化反硝化的影响还存在一些不一致甚至自相矛盾的结论。

2.1 高盐度对硝化反应的影响

盐会抑制硝化菌的生长, 硝化反应对盐浓度和盐冲击都敏感。M. F. Rose 等^[17]处理含盐废水时发现 50 g/L 的 NaCl 系统中氨的去除率为 48%, 而没有 NaCl 的系统氨的去除率高达 94%。G. H. Chen 等^[18]发现盐度在 4.12 g/L 的 NaCl 有利于硝化, 但超过这个浓度会下降。

关于盐对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的影响有一些相对立的结论。J. H. Hunik 等^[19]使用批式试验发现氨氧化菌比亚硝酸盐氧化菌对盐更敏感, M. S. Moussa 等^[20]在盐度<10 g/L (以 Cl⁻计) 时也得到了同样的结论; 相反, H. Schenk 等^[21, 22]观察到亚硝酸盐氧化菌比氨氧化菌更敏感。对比这些结论, J. L. Campos 等^[23]报导亚硝酸盐累积并不受盐度的影响, 而是受氧的限制, 溶解氧为 1 mg/L 时发现亚硝酸盐累积, 当溶解氧高于 2 mg/L 时亚硝酸盐累积现象消失, 之后即使在高盐度下也没有出现亚硝酸盐累积。溶解氧的限制可能会导致硝化过程的不完全从而引起亚硝酸盐的累积。

2.2 盐度对反硝化反应的影响

许多研究证实高盐环境中可以进行反硝化反

应, 如 P. van der Hoek 等^[24]发现 NaCl 或 Na₂CO₃ 为 30 g/L 时能够进行反硝化反应。大部分的研究结果表明反硝化效率随着进水盐度增加而降低, 但是 S. Yoshie 等^[25]通过试验得出盐度为 10% 的反硝化活性高于盐度为 2% 的反硝化活性, 2% 盐度下嗜盐菌反硝化菌和非嗜盐反硝化菌可能共存, 并且互相竞争底物, 然而 10% 盐度下可能会导致嗜盐菌反硝化菌占统治地位, 从而提高了反硝化效率。

另外关于盐对硝化和反硝化的影响程度也出现了相对立的结论。A. R. Dincer 等^[22]报道盐度高于 2% 时会大大地减少硝化和反硝化生物反应器的性能, 并且反硝化比硝化反应更受盐的影响。但是, T. Panswad 等^[26]却发现硝化比反硝化反应更受盐的影响。

产生这些相对立的原因可能是: (1) 系统的构造和实验条件(如: 温度、pH、废水中含有抑制微生物的化合物等) 的差异; (2) 系统微生物种类, 如使用单一或混合的微生物, 驯化或没有驯化的微生物; (3) 盐加入系统的方式, 如突然加入或逐渐加入。

3 高盐度对出水浊度和污泥性能的影响

高盐度会影响出水浊度: (1) 高盐度会使微生物细胞产生较高的渗透压, 会引起胞浆分离、脱水。细胞的瓦解使得微生物活性丧失或死亡, 导致污泥颗粒尺寸和密度减少。(2) 高盐度会减少丝状菌数量, 而丝状菌有助于维持絮凝体结构组织的完整。(3) 高盐度会导致原生动物不能正常的存活, 而原生动物的缺乏会影响出水浊度。崔有为等^[27]发现 NaCl 质量浓度为 5 g/L 对微生物的生长有利, 之后随着盐度升高, 微生物存活率下降。且 NaCl 质量浓度 < 20 g/L 时存活率下降较慢, 超过此质量浓度存活率迅速下降。

高盐度会导致水的密度增加, 从而可能导致污泥沉淀性能下降。相反, A. Uygur 等^[5]报道盐度会引起 SVI 值增加(盐度为 6% 时 SVI 值为 97 mL/g), 但是有较好的沉淀性能, T. Panswad 等^[26, 28]也观察到了同样的现象。J. L. Campos 等^[23]指出高盐度对污泥沉淀性能并不会产生长期的影响, 盐度并不会阻碍微生物的生长。这有可能是由于 SVI 和出水浊度没有直接的联系, 因为 SVI 反映了微生物容量, 出水浊度反映了分散的生物体絮凝的能力。沉淀性能主要是与絮状体的尺寸和不规则体的尺寸有关。

4 高盐废水生物处理措施

为了保证整个生化系统顺利进行, 提高其对高

盐废水的生物处理效率, 缩短污泥对高盐的驯化时间, 可以采取以下几个措施:

(1) 驯化淡水微生物。盐对微生物的活性有抑制作用, 但是微生物通过适度驯化可以抵制盐的毒性影响。

(2) 选择较好的污泥来源。选择较好的污泥来源有利于缩短驯化时间。选择耐盐物种比通过驯化单一的微生物对高 Na⁺ 浓度有更好的适应能力。

(3) 防止盐度的冲击变化。盐浓度较大的变化比逐渐的变化对生物处理的影响较大, 并且降低盐度比增加盐浓度对微生物影响更大。另外, 盐度的突然改变会使细胞组织释放而导致 COD 增加。

(4) 接种嗜盐微生物。传统的盐驯化系统通常只能处理盐度 < 5% 的废水, 直接利用嗜盐微生物(如嗜盐菌、酵母菌等) 能够处理较高盐度的废水, 并可以提高系统的处理效果。

(5) 添加拮抗剂。研究者发现其他一些离子会对 Na⁺ 产生拮抗作用, 能降低 Na⁺ 对微生物的毒性。如有研究发现 K⁺ 会对 Na⁺ 产生拮抗作用(可能与 Na⁺/K⁺ 反向转运功能有关), 即通过吸钾排钠作用可减少 Na 盐对微生物的毒害作用。

(6) 选择合适处理工艺。不同的处理工艺影响微生物的耐盐范围。从目前的研究分析, 间歇工艺的耐盐能力优于连续流, 生物膜法的耐盐能力大于悬浮活性污泥法。选择合适的工艺对提高高盐废水处理效果和耐盐能力至关重要。

5 结论

(1) 高盐会抑制生物处理系统, 导致有机物去除率下降, 影响系统脱氮效果, 并可能导致污泥沉淀性能的下降。

(2) 传统的生物处理系统通过适当的驯化后能够处理较高盐度的废水, 对于更高盐度(5%) 废水可采取接种嗜盐微生物, 添加拮抗剂等措施来处理。

(3) 目前关于高盐废水的研究还有很多不一致甚至自相矛盾的结论, 如盐度对硝化反硝化的影响、盐度对污泥性能的影响等方面还有待进一步的研究。

(4) 目前关于高盐有机废水生物处理的研究主要是其可行性研究, 而对于微生物的耐盐机理等方面的研究还很薄弱, 还需要深入研究。

(5) 研发新型生物处理技术, 实现高效降解高盐废水污染物是今后高盐废水处理的发展方向。

[参考文献]

- [1] Dincer A R, Kargi F. Performance of rotating biological disc system treating saline wastewater[J]. *Process Biochem.*, 2001, 36(8-9): 901-906.
- [2] Dan N P, Visvanathan C, Polprasert C, et al. High salinity wastewater treatment using yeast and bacterial membrane bioreactors[J]. *Water Sci. Technol.*, 2002, 46(9): 201-209.
- [3] Kargi F, Dincer A R. Biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation[J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, 69(2): 167-72.
- [4] 何健, 李顺鹏, 崔中利, 等. 含盐工业废水生化处理耐盐污泥驯化及其机制[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 546-550.
- [5] Uygun A, Kargi F. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor[J]. *Enzyme Microb. Technol.*, 2004, 34(3-4): 313-318.
- [6] Gharsallah N, Khannous L, Souissi N, et al. Biological treatment of saline wastewaters from marine-products processing factories by a fixed-bed reactor[J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002, 77(8): 865-870.
- [7] Woolard C R, Irvine R L. Biological treatment of hypersaline wastewater by a biofilm of halophilic bacteria[J]. *Water Environ. Res.*, 1994, 66(3): 230-235.
- [8] Rinzeema A, van Lier J, Lettinga G. Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor[J]. *Enzyme Microb. Technol.*, 1988, 10(1): 24-32.
- [9] Vallero M V G, Hulshoff Pol L W, Lettinga G, et al. Effect of NaCl on thermophilic (55 °C) methan degradation in sulfate reducing granular sludge reactors[J]. *Water Res.*, 2003, 37(10): 2269-2280.
- [10] Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijos M, et al. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment[J]. *Water Res.*, 2006, 40(7): 1492-1500.
- [11] Ilgi K K, Burcu E. Anaerobic treatment of saline wastewater by *Halanaerobium lacusrosei*[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(3): 449-453.
- [12] Roviroso N, Sanchez E, Cruz M, et al. Coliform concentration reduction and related performance evaluation of a down-flow anaerobic fixed bed reactor treating low-strength saline wastewater[J]. *Bioresour. Technol.*, 2004, 94(2): 119-127.
- [13] Guerrero L, Omil F, Méndez R, et al. Treatment of saline wastewaters from fish meal factories in an anaerobic filter under extreme ammonia concentrations[J]. *Bioresour. Technol.*, 1997, 61(1): 69-78.
- [14] Vidal G, Aspé E, Marti M C, et al. Treatment of recycled wastewaters from fishmeal factory by an anaerobic filter[J]. *Biotechnol. Lett.*, 1997, 19(2): 117-121.
- [15] Gebauer R. Mesophilic anaerobic treatment of sludge from saline fish farm effluents with biogas production[J]. *Bioresour. Technol.*, 2004, 93(2): 155-167.
- [16] Aspé E, Marti M C, Roedel M. Anaerobic treatment of fishery wastewater using a marine sediment inoculum[J]. *Water Res.*, 1997, 31(9): 2147-2160.
- [17] Rosa M F, Furtado A A L, Albuquerque R T, et al. Biofilm development and ammonia removal in the nitrification of a saline wastewater[J]. *Bioresour. Technol.*, 1998, 65(1): 135-138.
- [18] Chen G H, Wong M T, Okabe S, et al. Dynamic response of nitrifying activated sludge batch culture to increased chloride concentration[J]. *Water Res.*, 2003, 37(13): 3125-3135.
- [19] Hunik J H, Meijer H J, Tramper J. Kinetics of *Nitrosomonas europaea* at extreme substrate, product and salt concentrations[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1992, 37(6): 802-807.
- [20] Moussa M S, Sumanasekera D U, Ibrahim S H, et al. Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers[J]. *Water Res.*, 2006, 40(7): 1377-1388.
- [21] Schenk H, Hegemann W. Nitrification inhibition by high salt concentrations in the aerobic biological treatment of tannery wastewater[J]. *Wasser / Abwasser*, 1995, 36(9): 465-470.
- [22] Dincer A R, Kargi F. Salt inhibition of nitrification and denitrification in saline wastewater[J]. *Environ. Technol.*, 1999, 20(11): 1147-1153.
- [23] Campos J L, Mosquera-Corral A, Sanchez M, et al. Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit[J]. *Water Res.*, 2002, 36(10): 2555-2560.
- [24] van der Hoek P, Latour J, Klapwijk A. Denitrification with methanol in the presence of high nitrate waste solutions[J]. *Appl. Micro. Biotech.*, 1987, 27(2): 199-205.
- [25] Yoshie S, Ogawa T, Makino H, et al. Characteristics of bacteria showing high denitrification activity in saline wastewater[J]. *Applied Microbiology*, 2006, 42(3): 277-283.
- [26] Panswad T, Anan C. Specific oxygen, ammonia and nitrate uptake rates of a biological nutrient removal process treating elevated salinity wastewater[J]. *Bioresour. Technol.*, 1999, 70(3): 237-243.
- [27] 崔有为, 张国辉, 计立平, 等. 海水冲厕污水生物处理可行性研究[J]. *工业水处理*, 2003, 23(12): 33-36.
- [28] Dahl C, Sund C, Kristensen G H, et al. Combined biological nitrification and denitrification of high-salinity wastewater[J]. *Water Sci. Technol.*, 1997, 36(2-3): 345-352.

[作者简介] 邹小玲(1978—), 南京大学在读博士研究生, 主要从事水污染控制方向的研究。电话: 13645188373, E-mail: zx14623@163.com.

[收稿日期] 2008-04-20(修改稿)