

文章编号:1671-6833(2002)02-0016-04

抗生素废水处理的中试研究

买文宁,曾 科,何争光

(郑州大学环境与水利学院,河南 郑州 450002)

摘 要:采用中试规模的厌氧复合床(22 m³) 和周期循环活性污泥系统(12 m³) 处理抗生素废水.当厌氧复合床的容积负荷为 6.0 kgCOD/(m³·d) 时,SS、COD、BOD₅ 的去除率分别为 74.9%,91.1%,95.5%;当周期循环活性污泥系统的污泥浓度为 4000 mgMLSS/L,污泥负荷为 0.4 kgCOD/(kgMLSS·d) 时,SS、COD、BOD₅ 的去除率分别为 90.3%,87.6%,95.4%,出水水质达到了国家生物制药工业废水排放标准(GB 8978-1996),为工业规模的应用提供了技术参数和科学的实施方案.

关键词:抗生素;废水;厌氧复合床(UBF);周期循环活性污泥系统(CASS);技术方案

中图分类号:X 787 **文献标识码:**A

华中医药集团以生物发酵法生产乙酰螺旋霉素,年产量为 450t,是目前我国最大的乙酰螺旋霉素生产企业.生物发酵抗生素生产过程中有微生物发酵以及分离提取等几个主要工序,生产原料除了粮食以外,还需要大量的有机溶剂,在上述一系列生产过程中产生大量的高浓度有机废水,废水中含有残留的抗生素和溶媒,对微生物具有一定的抑制作用,同时废水中含有不少生物发酵代谢所产生的生物难降解物质,其综合生物降解性能差^[1].该企业在生产过程中每天排放高浓度有机废水超过 2000t,为彻底治理这些废水对水体的污染,众多学者对国内外抗生素废水处理工程进行考察和调研,结果表明,目前国内外工程应用的处理技术不多且不够成熟,已建成的以好氧生物处理技术为主的工程,投资和处理成本高,废水实际处理率低^[2].在这种情况下,本课题组针对企业存在的实际问题,并结合河南省科技攻关项目研究开发经济有效的抗生素废水处理技术,进行小试研究和中试研究,为工业应用提供科学的依据和可靠的保证.在小试研究中采用不同处理技术的组合以及不同处理技术的比较,研究结果表明,抗生素废水厌氧-好氧生物处理具有可行性,厌氧复合床(UBF)^[3] 和周期循环活性污泥系统(CASS)^[4] 是处理抗生素废水先进高效的生物反应器.本文是在小试研究的基础上开展的中试

研究.

1 试验方法与装置

1.1 废水水质

乙酰螺旋霉素产生的废水主要分两部分:一部分为板框废水,废水中主要成份为菌丝体,悬浮物较多;另一部分为溶媒废水,废水主要成份为脂类、醇类和发酵过程中的一些代谢产物及抗生素残留物.本试验在现场进行,试验水质为板框废水和溶媒废水的混合废水,其水质分析结果如表 1 所示.

表 1 乙酰螺旋霉素废水水质分析结果

Tab. 1 Composition of acetylspiramycin wastewater

| 名称 | pH 值 | 水温/ ℃ | SS/ (mg /L) | COD/ (mg /L) | BOD ₅ / (mg /L) | SO ₄ ²⁻ / (mg /L) |
|------|---------|----------|-----------------|------------------|--------------------------------|---|
| 板框废水 | 5.0~7.5 | 25 | 1908 | 2176 | 959 | — |
| 溶媒废水 | 5.0~8.0 | 28 | 2407 | 21009 | 10379 | 164 |
| 混合废水 | 5.0~7.7 | 26 | 2180 | 12449 | 6097 | — |

1.2 试验装置

本试验装置流程如图 1 所示.原废水在配水池中用自来水稀释成不同的浓度进入水解池,水解后的废水进入加热池加热至 35±2℃,用泵泵入厌氧复合床反应器,UBF(Φ2.0 m×7.0 m) 的容积为 22 m³,UBF 为钢结构,外有保温材料,底部装有布水器,上部装有三相分离器,中上部设有弹性

收稿日期:2002-01-02;修订日期:2002-03-15

基金项目:河南省科技攻关项目(971190211)

作者简介:买文宁(1962-),男,河南省原阳县人,郑州大学副教授,博士,主要从事环境科学与工程技术的研究.

立体填料,从底部至上部每 0.5 m 处设一取样口,UBF 出水进入中间配水池,中间配水池可以加入原废水和自来水配制成不同浓度的废水,用泵打入周期循环活性污泥系统,CASS(4.0 m×1.0 m×3.0 m) 的容积为 12 m³,采用空压机供气,曝气器采用可变微孔曝气盘.

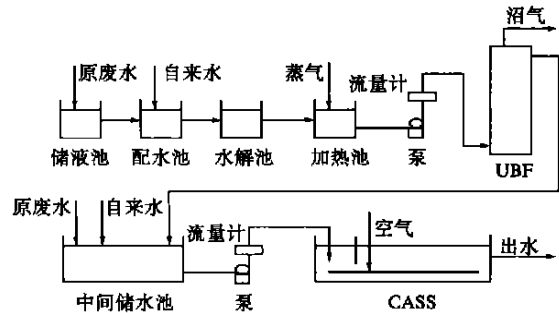


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the test apparatus

1.3 接种污泥

接种污泥取自某淀粉厂废水处理工程中的厌氧污泥和好氧污泥,厌氧菌种的 $w(\text{VSS})/w(\text{TSS})=0.52$,加入 UBF 中污泥的平均浓度为 22gTSS/L;好氧菌种的 $w(\text{VSS})/w(\text{TSS})=0.67$,加入 CASS 中污泥的平均浓度为 3gTSS/L.

1.4 分析项目

分析项目有 pH 值、温度、污泥浓度(MLSS)、挥发性污泥浓度(MLVSS)、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD₅) 等,测定方法均采用标准方法^[3].

2 试验结果与讨论

2.1 厌氧处理试验

厌氧复合床的启动运行可分为污泥驯化期、提高负荷期、稳定运行期三个阶段.在污泥驯化期初期采用低浓度间歇脉冲进水,以增加反应器内部反应液的混合程度,保持进水浓度不变,逐步增加进水量,然后采用连续进水,使厌氧污泥得到驯化.当 UBF 的容积负荷(N_V) 达到 1.0kgCOD/(m³·d) 时,COD 去除率(E_{COD}) 大于 75%,pH 大于 7.0,沼气产生量正常时,即进入提高负荷期.逐步增加进水浓度,进水浓度增加至原废水浓度,每运行 7 天增加容积负荷 25%,启动运行 96 天,UBF 底部已形成颗粒污泥,反应器性能稳定,容积负荷达到 5.0kgCOD/(m³·d),此时进入稳定运行期.厌氧反应器的容积负荷是其设计应用的重要参数,因此考察 UBF 在不同负荷下的处理效果,可为生产性

应用提供科学可靠的依据.

原废水从储液池中部进入配水池,由于原废水中有机物在储液池中的颗粒沉淀和油类物质的上浮作用,COD 去除率达 20% 以上.在稳定运行期,UBF 在不同容积负荷的处理效果见图 2.

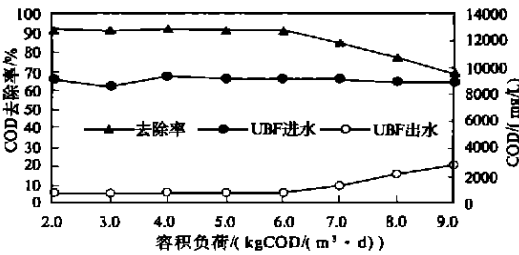


图 2 容积负荷 N_V 和 COD 去除率的关系

Fig. 2 Relationship between N_V and COD removal efficiency

由图 2 可见,UBF 的容积负荷在 6.0kgCOD/(m³·d) 以下时,COD 去除率达 90% 以上,而且变化不大,当容积负荷在 6.0kgCOD/(m³·d) 以上时,COD 的去除率逐渐下降,出水 COD 升高,而且运行稳定性能差.考虑到运行的稳定性、可靠性以及工程应用的经济性,UBF 生产性应用处理本抗生素废水的容积负荷应采用 6.0kgCOD/(m³·d).

容积负荷为 6.0kgCOD/(m³·d) 时,UBF 的处理效果如表 2 所示.由表 2 可见,当容积负荷为 6.0kgCOD/(m³·d) 时,UBF 对 SS,COD,BOD₅ 的去除率分别为 74.9%,91.1%,95.5%.

表 2 UBF 的处理效果

Tab. 2 Results of the wastewater treatment in UBF

| 项目 | UBF 进水 | UBF 出水 | 去除率/% |
|--------------------------|---------|---------|-------|
| PH | 5.0~7.0 | 7.0~7.5 | — |
| SS/(mg/L) | 1261 | 316 | 74.9 |
| COD/(mg/L) | 9137 | 811 | 91.1 |
| BOD ₅ /(mg/L) | 4586 | 207 | 95.5 |

2.2 好氧处理试验

CASS 启动运行的初期按间歇进水、间歇曝气、间歇排水的方式调试,启动运行到 22 天时,污泥变为土黄色,絮凝沉淀性能良好,出水水质稳定,此时按 CASS 的标准程序运行,进入稳定运行期.由表 2 可见,UBF 出水的 COD 为 811 mg/L,BOD₅ 为 207 mg/L,BOD₅/COD 为 0.26,抗生素原废水经过 UBF 的厌氧降解作用,可生化性差营养物质少,从 CASS 的运行情况看,COD 去除率不高.为了增加好氧处理的可生化性和营养物质,在厌氧出水中加入部分原废水作为好氧处理的进水,从 CASS 的运行情况看,COD 去除率明显提高,这主要是增强了污泥的活性,提高了污泥的吸

附降解作用。

CASS 的污泥负荷 (N_s) 是其重要的设计运行参数,因此考察 UBF 在不同负荷下的处理效果,为生产性应用提供科学可靠的依据。在稳定运行期,CASS 的污泥浓度为 4000 mgMLSS/L 时,不同污泥负荷条件下的处理效果见图 3。

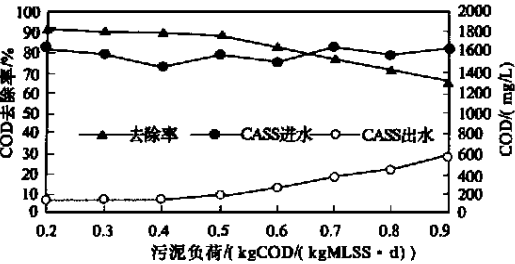


图3 污泥负荷 (N_s) 和 COD 去除率的关系

Fig. 3 Relationship between N_s and COD removal efficiency

由图 3 可见,污泥负荷在 $0.4\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ 以下时,COD 的去除率达 85% 以上,而且基本保持不变;当污泥负荷大于 $0.4\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ 时,随着污泥负荷的增加 COD 去除率明显下降,出水 COD 升高。考虑到 CASS 运行的可靠性和经济合理性,生产性应用时,CASS 的设计运行参数污泥浓度应为 4000 mgMLSS/L ,污泥负荷应为 $0.4\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ 。在 CASS 的污泥浓度为 4000 mgMLSS/L ,污泥负荷为 $0.4\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ 时的运行效果见表 3,生物制药工业废水二级排放标准(GB 8978—1996)^[9] 也列在表 3 中。由表 3 可见,当 CASS 的污泥浓度为 4000 mgMLSS/L ,污泥负荷为 $0.4\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ 时,CASS 对 SS, COD, BOD_5 的去除率分别为 90.3%, 87.6%, 95.4%,出水 SS, COD, BOD_5 分别为 76 mg/L , 194 mg/L , 26 mg/L ,达到了生物制药工业废水排放标准。

表3 CASS 的处理效果

Tab. 3 Results of the wastewater treatment in CASS

| 项目 | CASS 进水 | CASS 出水 | 排放标准 | 去除率/% |
|--------------------------|---------|---------|------|-------|
| pH 值 | 7.0~7.5 | 7.0~8.0 | 6~9 | — |
| SS/(mg/L) | 785 | 76 | 150 | 90.3 |
| COD/(mg/L) | 1562 | 194 | 300 | 87.6 |
| BOD ₅ /(mg/L) | 561 | 26 | 100 | 95.4 |

2.3 处理技术方案

中试发现抗生素废水储液池中的沉渣量和浮油量较大,这说明生物处理系统之前设置预处理系统的必要性,应采用撇油池和沉淀池进行预处理,以减少后续生物处理的负荷,提高生物处理的稳定性。

厌氧处理应采用两相工艺,本废水中含有一些对生化反应具有抑制作用的部分残留的抗生素和生物发酵过程中产生的难降解的大分子物质,废水进入水解酸化反应器,多种水解菌能够改变抗生素的结构,把大分子有机物转化为小分子有机物,消除抗生素的毒性,提高废水的可生化性。经过酸性发酵的废水再进入 UBF,能够进行正常的甲烷发酵,两相厌氧工艺能够提高厌氧处理系统的处理效率和运行稳定性^[7,9]。

厌氧出水中含有 H_2S 等有害气体和部分悬浮物,水体为灰黑色,在厌氧处理和好氧处理之间应设置预曝沉淀池,其作用主要有:吹脱厌氧出水带出的 H_2S 等有害气体,沉淀去除厌氧出水夹带的部分厌氧污泥,增加水中的溶解氧,改善厌氧出水水质,为好氧处理创造有利条件。同时在某些不利条件下,当厌氧反应器受到冲击发生污泥流失时,预曝沉淀池能够沉淀收集流失污泥并回流到厌氧反应器中,以保证厌氧反应器运行的可靠性。

厌氧出水 $w(\text{BOD}_5)/w(\text{COD}) < 0.3$ 时,可生化性较差,营养物质少,厌氧出水应加入部分原废水进行好氧处理,以增加废水的可生化性和好氧污泥的活性,提高处理效率。

根据中试研究结果,工业规模处理抗生素废水应采用的工艺流程如图 4 所示。

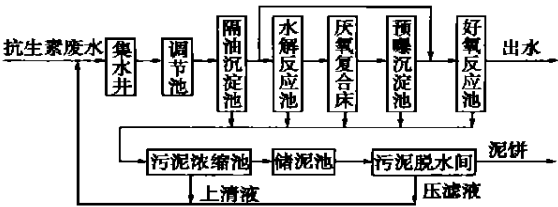


图4 抗生素废水处理工艺流程框图

Fig. 4 Technology program of the antibiotic wastewater treatment

3 结论

(1) 厌氧复合床处理抗生素废水,当容积负荷为 $6.0\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,SS, COD, BOD_5 的去除率分别为 74.9%, 91.1%, 95.5%。

(2) 周期循环活性污泥系统处理抗生素废水,当污泥浓度为 4000 mgMLSS/L ,污泥负荷为 $0.4\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ 时,SS, COD, BOD_5 的去除率分别为 90.3%, 87.6%, 95.4%。

(3) 厌氧出水 $w(\text{BOD}_5)/w(\text{COD}) < 0.3$ 时,可生化性差,营养物质少,加入部分原废水进行好氧处理,能够增加好氧处理的可生化性和污泥活性,提高好氧处理效率。

符号说明:

UBF —— 厌氧复合床;
CASS —— 周期循环活性污泥系统;
COD —— 化学需氧量,kg;
BOD₅ —— 生化需氧量,kg;
 N_V —— 容积负荷,kgCOD/(m³·d);
 N_S —— 污泥负荷,kgCOD/(kgMSS·d);
SS —— 悬浮固体浓度,mg/L;
TSS —— 总悬浮固体浓度,mg/L;
VSS —— 挥发性悬浮固体浓度,mg/L;
MLSS —— 污泥浓度,mg/L;
MLVSS —— 挥发性污泥浓度,mg/L;
 E_{COD} —— COD 去除率,%.

参考文献:

[1] 徐 浩,洪俊华,陈国强,等.工业微生物学基础及应用[M].北京:科学出版社,1991.

[2] 杨 军,陆正禹,胡纪萃,等.抗生素工业废水生物处理技术的现状与展望[J].环境科学,1997, 18(3):83—85
[3] GUOT S R. Performance of an upflow anaerobic reactor combining a sludge blanket and a filter treating sugar waste [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1985, 27(6): 800—806.
[4] GORONZY M C,朱明权.循环式活性污泥法的应用及其发展[J].中国给水排水,1996,12(6):4—10.
[5] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
[6] 北京市环境保护科学研究院.三废处理工程技术手册(废水卷)[M].北京:化学工业出版社,2000.
[7] GHOSH S. Methane production from industrial waste by two - phase anaerobic digestion[J]. Water Research, 1985, 19(12): 1083—1094.
[8] 俞汉青,顾国维.两相厌氧工艺应用的述评[J].给水排水,1993,19(7):20—24.

Study on a Pilot Scale Test of Antibiotic Waste Water Treatment

MAI Wen - ning ,ZENG Ke ,HE Zheng - guang

(College of Environmental & Hydraulic Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : Treating antibiotic wastewater with upflow blanket filter (22 m³) and cyclic activated sludge system (12 m³) the results show that when the volume loading rate of upflow blanket filter is 6.0kgCOD/(m³·d) the removal efficiency of SS ,COD ,BOD₅ can reach 74.9%,91.1%,95.5% respectively ;when the sludge loading rate of cyclic activated sludge system is 0.4 kgCOD/(kgMLSS·d) at the sludge concentration 4000 mgMLSS/L the removal efficiency of SS ,COD ,BOD₅ can reach 90.3%,87.6%,95.4% respectively ,and the effluent can meet the requirements of the national waste water discharge standard for medicine industry (GB 8978-1996) ,providing a scientific technology program for industrial application in the antibiotic wastewater treatment .

Key words : antibiotic ; wastewater ;upflow blanket filter ;cyclic activated sludge system technique program