

高效好氧生物反应器/水解酸化/循环活性污泥法组合工艺处理盐酸金霉素生产废水的研究

梁建奎¹ 杜 昕² 刘康怀³ 赵文玉³ 聂崇弟⁴ 姚武松⁴

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022; 2. 北京第五十七中学, 北京 100068;

3. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 4. 福建浦城正大生化有限公司, 福建 浦城 353400)

摘要 采用高效好氧生物反应器(HCR)/水解酸化/循环活性污泥法(CAST)组合工艺对盐酸金霉素生产废水进行中试处理研究。结果表明,在系统进水 COD、NH₄⁺-N 分别高达 20 000、2 500~2 600 mg/L, 残留抗生素质量浓度为 200~300 μg/L 的情况下, CAST 反应器出水 COD 低于 350 mg/L, 出水 NH₄⁺-N 约为 400 mg/L; HCR 工艺运行过程中, 最佳 DO 为 3.0~5.0 mg/L, 最佳水温为 20~30 ℃, 系统达到最佳运行效果时, 水力停留时间为 15 h 左右; CAST 工艺运行过程中, 最佳 DO 为 3.0~5.0 mg/L, 最佳水温为 18~23 ℃, 最佳 pH 为 5~8。

关键词 盐酸金霉素生产废水 组合工艺 中试

Pilot-scale study on treatment of aureomycin hydrochloride wastewater with HCR/hydrolysis acidification/CAST combined process LIANG Jiankui¹, DU Xin², LIU Kanghuai³, ZHAO Wenyu³, NIE Chongdi⁴, YAO Wusong⁴. (1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022; 2. Beijing No57 High School, Beijing 100038; 3. School of Environment Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi 541004; 4. Pucheng Zhengda Biochemistry Ltd., Pucheng Fujian 353400)

Abstract: The high performance compact reactor (HCR)/hydrolysis acidification/cyclic activated sludge technology (CAST) combined process was conducted for the pilot-scale treatment of aureomycin hydrochloride wastewater. The aureomycin hydrochloride wastewater contained high concentration of pollutants (COD was 20 000 mg/L, NH₄⁺-N ranged from 2 500-2 600 mg/L) and the antibiotic residue (200-300 μg/L) which would evenom micro-organism was also found in the wastewater. The combined process presented perfect efficiency for treating this kind of wastewater with the effluent COD below 350 mg/L and effluent NH₄⁺-N about 400 mg/L. The optimum operating conditions for HCR process were DO of 3.0-5.0 mg/L, temperature of 20-30 ℃ and hydraulic retention time of 15 h, under these conditions, the effluent pH could meet drainage standard. The best operating conditions for CAST were DO of 3.0-5.0 mg/L, temperature of 18-23 ℃ and pH of 5-8.

Keywords: aureomycin hydrochloride wastewater; combined process; pilot-scale study

盐酸金霉素生产废水属抗生素生产废水, BOD₅/COD 约为 0.7, 理论上属于易生化降解的废水, 但由于废水色度较高, 并含有大量的有机污染物、NH₄⁺-N、硫酸盐及对微生物有抑制作用的残留抗生素^[1,2], 治理难度很大。若采用传统的厌氧/好氧工艺处理, 将使得处理工艺变得相当复杂或者处理效果无法保障。目前, 国内开展了很多抗生素生产废水治理的研究, 但针对盐酸金霉素生产废水治理的研究还较少。笔者采用高效好氧生物反应器^[3-5](HCR)/水解酸化/循环活性污泥法^[6,7](CAST)组合工艺对盐酸金霉素生产废水进行了中试处理研究, 考察了该工艺的处理效果和运行参数控制。

1 材料与方法

1.1 废水及水质

实验用水取自某抗生素生产公司生产车间的生产废水, 该集团主要生产各种剂型规格的饲料级金霉素和盐酸金霉素, 其中盐酸金霉素年产量达 500 t, 该生产废水中盐酸金霉素残留量为 200~300 μg/L, 废水水质见表 1。

1.2 污泥驯化

HCR 接种污泥取自该公司废水处理站 SBR 池内的好氧活性污泥。污泥驯化过程中, 首先向 HCR 中注入清水并曝气, 对污泥进行漂洗, 排出沉降性能不好的污泥。之后, 间歇性向 HCR 中注入盐

表 1 废水水质

Table 1 The characteristics of aureomycin hydrochloride wastewater

水质指标	COD	BOD	SS	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺ -N
质量浓度/(mg·L ⁻¹)	20 000	14 000	7 000	2 000~3 000	2 500~2 600

酸金霉素生产废水,并逐渐调整进水流量,15 d 后,污泥形成的絮体逐渐增大,且沉降性好,经显微镜镜检发现,微生物的生长状况良好,数量逐渐增加。

1.3 工艺流程及实验装置

1.3.1 工艺流程

中试实验在该公司生产现场进行,实验工艺流程见图 1。

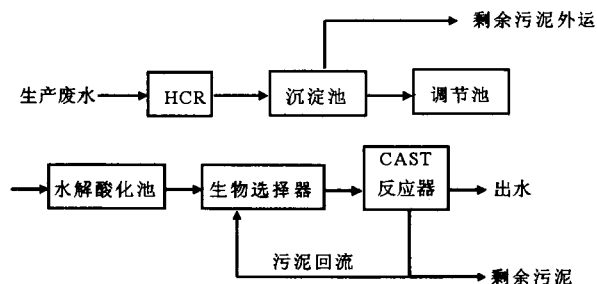


图 1 中试实验工艺流程
Fig. 1 The pilot-scale process

1.3.2 实验装置

为了节省中试模型制作费用,HCR 采用该公司废弃的铁板焊接而成,体积为 4.2 m³,高 6.6 m,HCR 结构示意图见图 2。水解酸化池和 CAST 反应器由该公司废弃污水处理站的沉淀池改造而成,水解酸化池尺寸为 4.5 m×2.3 m×4.0 m,有效水深为 3.8 m,有效容积为 39.33 m³,池内装有填料;生物选择器尺寸为 4.5 m×2.3 m×4.0 m,有效水深为 3.8 m,有效容积为 39.33 m³;CAST 反应器尺寸为 8.4 m×3.7 m×4.0 m,有效水深为 3.8 m,有效容积为 118.10 m³,内设 1 台搅拌机,采用微孔曝气。

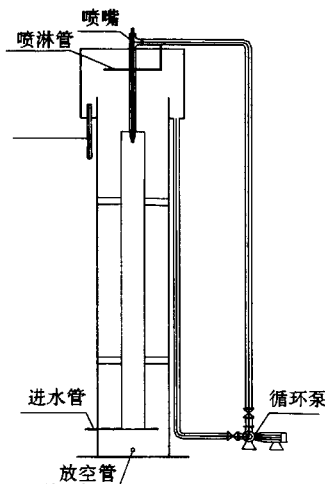


图 2 HCR 结构示意图
Fig. 2 The schematic diagram of HCR

2 结果与讨论

2.1 HCR 对污染物的去除效果

2.1.1 COD 去除效果

本研究依靠提高进水流量来提高 HCR 中的 COD 容积负荷,从第 2 天开始,隔天测定 HCR 出水的 COD 去除效果,结果见图 3。由图 3 可见,随着进水流量的增加(1.0~6.8 m³/d),COD 容积负荷为 9.48~21.60 kg/(m³·d),COD 容积负荷达到最高(即运行到第 52 天)时,HCR 达到最佳运行效果,出水 COD 约为 6 000 mg/L,COD 去除率约为 70%。

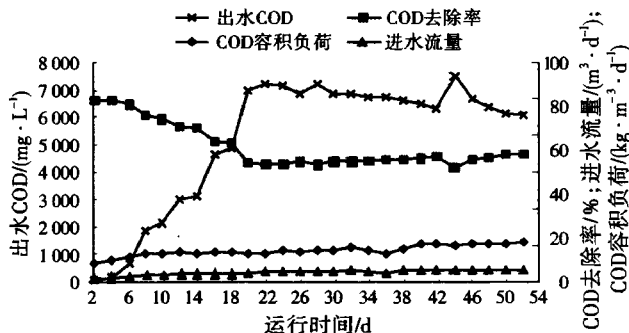


图 3 HCR 工艺出水 COD、COD 去除率及 COD 容积负荷变化

Fig. 3 Variation of effluent COD, COD removal and COD volumetric loading in the HCR

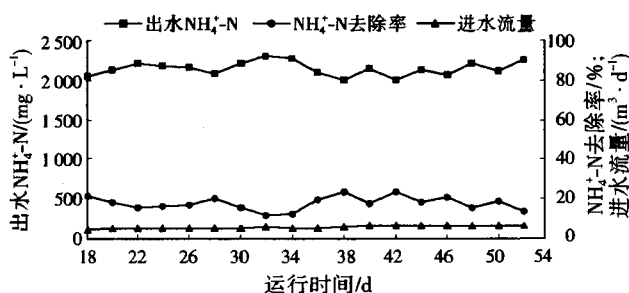


图 4 HCR 工艺出水 NH₄⁺-N、NH₄⁺-N 去除率变化及进水流量情况

Fig. 4 Variation of effluent NH₄⁺-N, NH₄⁺-N removal ratio and inlet flow in the HCR

2.1.2 NH₄⁺-N 去除效果

考虑到 HCR 运行初期对 NH₄⁺-N 去除效果较差,本研究从 HCR 系统运行的第 18 天开始,隔天监测出水 NH₄⁺-N 去除效果,结果见图 4。由图 4 可见,当 HCR 的 COD 容积负荷(见图 3)达到最高时,出水 NH₄⁺-N 约为 2 200 mg/L,NH₄⁺-N 去除率约为 14%。

2.2 CAST 工艺对污染物的去除效果

在盐酸金霉素生产废水中,一般 COD 高达 20 000 mg/L 左右,且含有大量难降解的有机物和残留抗生素,对微生物会产生抑制作用。经过 HCR 处理后,盐酸金霉素生产废水中易降解的有机物大部分已被去除,剩余的主要为难降解有机物,而经水解酸化处理后,可大大提高废水的可生化性^[8],进而提高 CAST 工艺对难降解有机物的去除率。由于本中试试验现场条件有限,所以未能对经过水解酸化的出水处理效果进行测试。

CAST 工艺的运行周期主要包括进水、曝气、沉淀、排水、闲置 5 个阶段。采用 1 天 1 个周期运行,各阶段具体时间分配见表 2。本研究中,CAST 工艺进水 COD、NH₄⁺-N 质量浓度分别控制在 6 000、2 200 mg/L 左右。

表 2 CAST 运行周期设计
Table 2 The design of CAST cycle

阶段	进水	曝气	沉淀	排水	闲置
时间/h	8.0	12.0	1.5	2.0	0.5

2.2.1 COD 去除效果

从 CAST 反应器运行的第 2 天开始,隔天测定出水 COD 去除效果,结果见图 5。由图 5 可见,经过 CAST 处理后,出水的 COD 去除效果较好,当 CAST 反应器达到最佳运行效果(即运行到第 50 天)时,COD 去除率高达 94% 以上,出水 COD 低于 350 mg/L,此时进水流量为 8.0 m³/d。

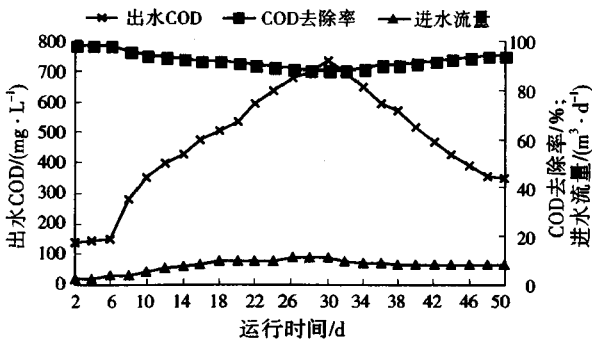


图 5 CAST 工艺出水 COD、COD 去除率及进水流量情况
Fig. 5 Variation of effluent COD, COD removal ratio and inlet flow in the CAST

2.2.2 NH₄⁺-N 去除效果

从 CAST 反应器运行的第 2 天开始,隔天测定出水 NH₄⁺-N 去除效果,结果见图 6。由图 6 可见,经过 CAST 处理后,出水的 NH₄⁺-N 去除效果也较好,当 CAST 反应器达到最佳运行效果(即运行到第 50 天)时,出水 NH₄⁺-N 约为 400 mg/L 左右,去除

率高达 82%,此时进水流量为 8.0 m³/d。

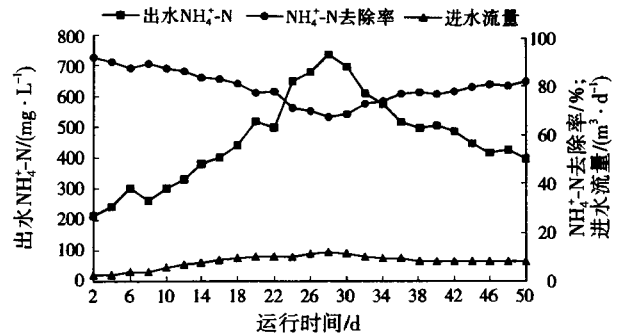


图 6 CAST 工艺出水 NH₄⁺-N、NH₄⁺-N 去除率及进水流量情况
Fig. 6 Variation of effluent NH₄⁺-N, NH₄⁺-N removal ratio and inlet flow in the CAST

2.3 各工艺运行的影响因素

2.3.1 HCR 工艺运行的影响因素

HCR 工艺运行过程中,最佳 DO 为 3.0~5.0 mg/L(以 HCR 出口为准);最佳水温为 20~30 ℃;HCR 达到最佳运行效果时,水力停留时间为 15 h 左右;系统运行过程中,盐酸金霉素生产废水 pH 对运行效果无影响。

2.3.2 CAST 工艺运行的影响因素

CAST 工艺运行过程中,最佳 DO 为 3.0~5.0 mg/L(以 CAST 出口为准);最佳水温为 18~23 ℃,与室温一致;最佳 pH 为 5~8,与进水的 pH 一致。

3 结论

(1) HCR 工艺处理盐酸金霉素生产废水过程中,当系统达最高 COD 负荷时,出水 COD、NH₄⁺-N 分别约为 6 000、2 200 mg/L,去除率分别约为 70%、14%。

(2) CAST 工艺处理盐酸金霉素生产废水过程中,出水 COD 低于 350 mg/L,去除率可达 94%,出水 NH₄⁺-N 约为 400 mg/L,去除率可达 82%。

(3) HCR 工艺运行过程中,最佳 DO 为 3.0~5.0 mg/L;最佳水温为 20~30 ℃;HCR 达到最佳运行效果时,水力停留时间为 15 h 左右;系统运行过程中,盐酸金霉素生产废水 pH 对正常运行无影响。CAST 工艺运行过程中,最佳 DO 为 3.0~5.0 mg/L;最佳温度为 18~23 ℃,与室温一致;最佳 pH 为 5~8,与进水的 pH 一致。

参考文献:

- [1] 熊安华. 抗生素制药废水的深度处理技术研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.

(下转第 74 页)

沉积物上的吸附等温线呈线性相关。回归曲线为： $y=0.0239x+0.0483(R^2=0.997)$ 。

(2) SDBS在低初始质量浓度(0~2600 mg/L)下,通过疏水分配机制促进 Cd^{2+} 在沉积物上的吸附,使 Cd^{2+} 吸附量从 1.52 mg/g增至 1.88 mg/g,随着 SDBS 的浓度继续增大,溶液中生成带负电的 SDBS 胶束,通过反离子效应抑制 Cd^{2+} 在沉积物上的吸附。当 SDBS 初始质量浓度增至 16000 mg/L, Cd^{2+} 的吸附量降低至 0.34 mg/g。

(3) CPC 主要通过溶液中电离出 CP^+ , CP^+ 通过与 Cd^{2+} 竞争沉积物表面的吸附位从而抑制 Cd^{2+} 的吸附,当 CPC 初始质量浓度从 0 mg/L 增加至 16000 mg/L, Cd^{2+} 的吸附量从 1.50 mg/g 降低至 0.52 mg/g, 减少了 65.3%。

(4) 与其他 2 种类型的表面活性剂相比, TX-100 对 Cd^{2+} 在沉积物上吸附行为的影响相对较小。当 TX-100 初始质量浓度从 0 mg/L 增加到 16000 mg/L 时, Cd^{2+} 吸附量仅从 1.52 mg/g 减少至 1.35 mg/g, Cd^{2+} 吸附量仅减少了 11.2%。这可能是 TX-100 分子较大,阻挡了沉积物上的吸附位,使 Cd^{2+} 的吸附量有所降低。

参考文献:

[1] ZHU Lizhong, CHEN Baoliang, TAO Shu, et al. Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactants [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(17): 4001-4006.

[2] SUNG KIL P, ANGELA R. Aqueous chemistry and interactive effects on non-ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil [J]. Water Research, 2003, 37(19): 4663-4672.

[3] DONG Yi, WU Deyi, CHEN Xuechu, et al. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 348(2): 585-590.

[4] 王良梅, 孙成, 马爱军. 表面活性剂及水溶性有机物对非生态毒性的影响 [J]. 生态环境, 2008, 17(5): 1764-1768.

[5] 李隋, 赵勇胜, 徐巍, 等. 吐温 80 对硝基苯的增溶作用和无机电解质作用机理研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(4): 920-924.

[6] HANS D, BART D, RICHARD L, et al. Dynamics of (Cd, Zn)-metallothioneins in gills, liver and kidney of common carp cyprinus carpio during cadmium exposure [J]. Aquatic Toxicology, 2001, 52(3/4): 269-281.

[7] ZHANG Qianru, ZHOU Qixing, WANG Jing, et al. Influences of Cu or Cd on the neurotoxicity induced by petroleum hydrocarbons in ragworm perinereis aibuhitensis [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(3): 364-371.

[8] CHEN Weiping, LI Lianqing, CHANG A C, et al. Characterizing the solid solution partitioning coefficient and plant uptake factor of As, Cd, and Pb in California croplands [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2009, 129(1/2/3): 212-220.

[9] RESAT A, JULIDE H, CELALETTIN U. Correlation between the limiting pH of metal ion solubility and total metal concentration [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211(2): 185-192.

[10] 曲蛟, 袁星, 丛俏, 等. ICP-AES 测定邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠作用下土壤中重金属含量及形态分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(11): 2674-2678.

[11] CHIOU C. Comment on thermodynamics of organic chemical partition in soils [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(5): 1421-1422.

[12] NIVAS B T, SABATINI D A, SHIAU B, et al. Surfactant enhanced remediation of subsurface chromium contamination [J]. Water Research, 1996, 30(3): 511-520.

[13] DOONG R, WU Y, LEI W. Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils [J]. Water Science and Technology, 1998, 37(8): 65-71.

[14] BEVERIDGE A, PICKERING W F. The influence of surfactants on the adsorption of heavy metal ions by clays [J]. Water Research, 1983, 17(2): 215-225.

编辑: 丁 怀 (修改稿收到日期: 2010-02-20)

(上接第 57 页)

[2] KUMMERER K. Drugs in the environment, emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other source—a review [J]. Chemosphere, 2001, 45(6/7): 957-969.

[3] 王伟, 焦玉木, 贾洪斌, 等. HCR 技术在印染废水处理改造中的应用 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(10): 83-85.

[4] 赵文玉, 靳虹, 王启山, 等. HCR 工艺处理有机磷农药废水的试验研究 [J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2004, 36(1): 82-86.

[5] 刘康怀, 席为民, 李月中. HCR——一种高效好氧生物处理技术 [J]. 给水排水, 2002, 26(4): 25-28.

[6] 胡坚, 潘绵立, 严敏, 等. CAST 工艺处理城市污水的强化脱氮研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(15): 58-61.

[7] 王本辉, 傅金祥, 李彤岩, 等. CAST 工艺在阜新啤酒厂生产废水处理中的应用 [J]. 沈阳建筑工程学院学报, 2003, 19(4): 28-32.

[8] 张杰, 相会强, 徐桂芹. 抗生素生产废水治理技术进展 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2002, 35(2): 44-48.

编辑: 卜岩枫 (修改稿收到日期: 2010-04-02)