

洁霉素生产废水厌氧可生化性研究

孙培彬, 景红莉

(机械工业第六设计研究院, 郑州 450007)

摘要: 采用厌氧反应器和气体计量装置, 对不同条件下的洁霉素废水的厌氧可生化性进行了研究。考察了 COD 容积负荷, 添加营养物和微量元素, 预处理、混入含抗生素废水, 及添加 EM 原液对废水厌氧生化性的影响。试验结果表明: 洁霉素废水厌氧可生化性较差, 在厌氧条件下最高 COD 去除率约为 62%~72%, 但高浓度对厌氧菌的抑制性并不强, COD 的质量浓度高于 13.32 g/L 时才稍有影响。该废水经过微电解或水解酸化处理后厌氧可生化性稍有提高。添加微量元素和营养物质后, 混入含抗生素废水后, 或添加 EM 原液后均未发现对该废水的厌氧可生化性产生大的影响。

关键词: 洁霉素废水; 厌氧; 可生化性

中图分类号: X787.031 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2008)06-0051-04

Anaerobic biodegradability of lincomycin hydrochloride wastewater

SUN Pei-bin, JING Hong-li

(The Sixth Institute of Project Planning and Research of Machinery Industry, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Anaerobic reactor and gas metering device were adopted to study the anaerobic biodegradability of lincomycin hydrochloride wastewater under different conditions. The effects of COD volume loading, adding nutrients and trace elements, pretreatment, mixing antibiotic-containing wastewater, adding EM raw liquid on the anaerobic biodegradability of the wastewater were investigated. The results of the test showed that: the anaerobic biodegradability of the lincomycin hydrochloride wastewater was not so good, the highest removal rate of COD was about 62% - 72% under anaerobic condition, however, high concentration had not so strong inhibition ability to anaerobic microorganisms, and there was only a little restraint when the mass concentration of COD was higher than 13.32 g/L. The anaerobic biodegradability of the said wastewater was improved slightly after be treated by micro-electrolysis or hydrolysis acidification process and didn't change very much after adding trace elements and nutrients, mixing antibiotic-containing wastewater, or adding EM raw liquid.

Keywords: lincomycin hydrochloride wastewater; anaerobic; biodegradability

洁霉素废水是典型的难降解的高浓度有机工业废水, 由于废水浓度高, 厌氧处理以其独特的优势在该废水的处理中发挥着不可替代的作用。但是洁霉素生产废水成分复杂, 其中所含的残留洁霉素对革兰氏阳性菌和厌氧菌具有强抗菌能力, 使得厌氧处理效果不佳^[1], 所以通过对洁霉素废水的厌氧生物处理特性的研究来掌握该废水的厌氧生物处理要素, 提高厌氧处理效果显得非常重要。本文系统地对该废水的厌氧生物处理特性进行了研究, 对可能提高该废水厌氧可生化性的方法进行了尝试和试

验, 为实际工程的调试、运行提供了参考。

洁霉素生产采用三级发酵溶媒提取法。用葡萄糖、淀粉、豆饼等配制培养基, 经灭菌接入菌种发酵, 通入无菌空气, 机械搅拌, 在发酵期补入麦芽糖、硫酸铵等物料。发酵液经酸化和碱化后分别用板框过滤, 滤渣外排, 滤液用丁醇提取。提取后的废母液经蒸馏回收丁醇后外排至污水处理站。丁醇提取液浓缩后用酸水提取, 丁醇回收利用。酸水提

收稿日期: 2008-02-04; 修回日期: 2008-10-07

取液经浓缩后脱色, 加入丙酮结晶、过滤、分离、真空干燥、出成品, 丙酮由回收塔回收。

1 材料与方

1.1 废水来源

废水取自洁霉素生产车间污水排放口, 主要来源于洁霉素生产环节中的板框压滤、丁醇提取和发酵罐冲洗等环节。

1.2 废水水质特点

该废水主要成分为碳水化合物、蛋白质、类脂物以及提取过程中加入的有机溶媒等。废水成分复杂、有机物含量高。同时还含有少量对微生物有毒害作用的抗生素。BOD₅ 与 COD 的质量比为 0.37~0.39, 属于可生物降解的范畴。废水水质见表 1。

表 1 废水水质
Tab. 1 Quality of wastewater

pH 值	$\rho(\text{SS})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{COD})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{BOD}_5)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
7.5~9.5	0.73~1.25	16.7~23.5	6.1~9.1
$\rho(\text{氨氮})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TN})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	碱度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度/ 倍
0.07~0.15	0.42~0.75	1.73~1.88	600~800

1.3 试验装置

本试验采用的试验装置如图 1 所示, 共 4 套,

其中反应器容积为 5 L, 盛放溶液 4.5 L。反应器采用水浴锅加热, 温度保持在 38 °C, 每天摇动 3 次反应器, 使泥水混合均匀。气体的收集采用排水集气法, 水槽中为 3% 的 NaOH 溶液, 用于吸收气体中的 CO₂ 和 H₂S 等气体, 使收集气体的主要成分为 CH₄。接种污泥选用该厂现有厌氧污水处理设施的絮状污泥。经多次试验测定该污泥产甲烷量稳定在 4.04~6.78 mL/(g·d)。

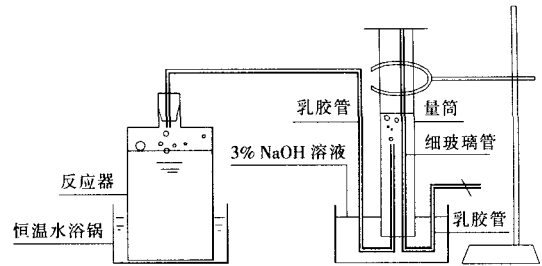


图 1 试验装置
Fig. 1 experimental facility

2 结果与讨论

2.1 原水的厌氧降解特性

为了研究不同浓度的洁霉素废水的厌氧生物降解特性, 进行了 9 组平行试验, 种泥的质量浓度为 2 200 mg/L。各容积负荷下甲烷的累计产量和 COD 去除率见表 2。

表 2 不同容积负荷下的产甲烷量累计和 COD 去除率
Tab. 2 Methane gas production and COD removal rate under different volume loadings

COD 容积负荷/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	不同时间下累计产气量/mL										COD 去除率/ %
	8 h	16 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h	168 h	184 h	
1.90	103	176	294	641	920	1 107	1 256	1 385	1 480	1 518	65
3.81	150	303	531	1 235	1 796	2 283	2 643	2 885	3 005	3 066	68
5.71	302	518	864	1 886	2 944	3 810	4 200	4 430	4 600	4 660	72
7.61	288	583	1 022	2 376	3 456	4 392	5 084	5 460	5 750	5 847	63
9.52	331	749	1 325	2 974	4 320	5 472	6 112	6 760	7 000	7 104	62
11.42	418	922	1 642	3 874	5 717	6 927	7 582	8 207	8 707	8 778	65
13.32	501	1 105	1 968	4 644	6 854	8 304	9 090	9 845	10 328	10 454	61
15.22	538	1 186	2 112	4 983	7 353	8 910	9 753	10 632	11 110	11 216	57
16.80	568	1 253	3 232	5 267	7 773	9 418	10 309	11 189	11 700	11 855	53

由试验数据可知, 由于种泥已经过长期驯化, 所以适应期不是很明显, 16 h 以后基本就达到了最大的速度, 后来随着时间的延长, 产气量逐渐减少, 经过 8 d 左右的时间, 几乎所有的反应装置的产气量都到了可以忽略的程度。9 组试验的 COD 的容积负荷之比为: 1.00 : 2.00 : 3.00 : 4.00 : 5.00 :

6.00 : 7.00 : 8.00 : 8.84, 而产甲烷量之比为: 1.00 : 2.02 : 3.07 : 3.85 : 4.68 : 5.78 : 6.89 : 7.39 : 7.81。COD 的去除率分别为: 65%、68%、72%、63%、62%、65%、61%、57%、53%。可以看出, COD 的容积负荷低于 13.32 g/L 时, 如果考虑到误差, 产甲烷量的比值和容积负荷的比值基本相同, COD

去除率均值为 66%, 但是当高于此容积负荷时, 单位 COD 的产甲烷量有所下降, COD 去除率明显下降, 平均为 57%。说明此浓度的废水已经对厌氧菌产生了一定的抑制作用, 尤其是当 COD 的容积负荷达到 16.80 g/L 时, 不但单位 COD 的产甲烷量明显下降, 产气量也变得很不稳定, 有时较长时间内没有气体产生, 有时产气量会突然增加为一个观测时段的 2~3 倍。但是即使在如此高浓度下, 厌氧菌仍然保持了相当的产甲烷活性, 这说明: ① 经长期驯化的污泥对洁霉素废水有很强的适应能力。② 高浓度洁霉素废水对微生物的抑制性不是很强。但各容积负荷下的 COD 去除率说明洁霉素废水的厌氧可生化性较差, 在容积负荷低于 13.32 g/L 时平均约有 66% 的 COD 可生物降解, 但高于此浓度则 COD 的去除率下降。

2.2 营养物质和微量元素对厌氧降解特性的影响

为了研究营养物质和微量元素对该废水厌氧可生化性的影响, 配制 2 种 COD 浓度的溶液, 每种浓度下做两组平行试验, 第 1 组为 a 和 a', COD 的质量浓度均为 5.65 g/L, 其中 a' 外加上营养物质和微量元素; 第 2 组为 b 和 b', COD 的质量浓度均为 11.56 g/L, 其中 b' 外加上营养物质和微量元素。4 个试验样品种泥的质量浓度均为 3 100 mg/L。所需营养物和微量元素配制成母液, 其组成如下^[2]:

(1) 营养母液每升含: NH_4Cl 170 g; KH_2PO_4 37 g; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 9 g。

(2) 微量元素母液每升含: $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2 000 mg; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 000 mg; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 500 mg; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30 mg; ZnCl_2 50 mg; H_3BO_3 50 mg; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 90 mg; $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 mg; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 mg; EDTA 1 000 mg; 36% HCl 1 mL; 刃天青 500 mg。

(3) 硫化钠母液每升含 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 100 g, 用时临时配制。

配制水样时每升加入以上母液各 1 mL。此外还要加入酵母抽出物(酵母粉)0.2 g。

经过大约 9 d 的反应, 产气量基本停止。a、a'、b、b' 的产甲烷量分别为 4 660、5 065、8 840、8 197 mL。COD 去除率分别为 68%、63%、65%、64%。加入营养物质和微量元素以后两种浓度的废水产甲烷量分别增加了 8.7% 和减少了 7.3%, 相对总的产气量来说变化幅度不大, 而且没有规律性, 应当为误差所造成, 相应的 COD 去除率也进一步

证明了以上结果。再在其他浓度下进行重复试验, 均为未发现上述物质对废水厌氧降解特性产生大的影响。由此得出, 该废水营养丰富, 不需要额外添加营养物质。

2.3 水解酸化对该废水厌氧降解特性的影响

利用水解酸化池处理原废水, HRT 为 20 h, COD 降解约 15%~20%, 水解池出水 VFA 的质量浓度约为 1 200~2 000 mg/L。所取水解酸化池出水 COD 的质量浓度为 17.8 g/L, 稀释成 4 个浓度, COD 的质量浓度分别为 4.80、6.60、8.09、9.71 g/L。经过 11 d 时间, 由产气量判断, 厌氧反应基本停止。测得 COD 去除率分别为(按容积负荷从高到低排列): 74%、69%、67%、73%, 平均去除率为 71%, 废水的厌氧可生化性约提高 5%。

2.4 微电解对该废水厌氧降解特性的影响

洁霉素废水经微电解装置处理后, COD 去除率约为 16%~22%。将微电解处理后的废水稀释后 COD 的质量浓度分别为: 3.52、5.22、7.83、9.81 g/L, 经过 10 d 基本停止产气, 产甲烷量分别为 2 833、4 120、6 150、7 300 mL, COD 的去除率分别为 73%、68%、69%、67%, 平均值约为 69%, 废水的厌氧可生化性约提高 3%。

2.5 发酵逃溢液对该废水厌氧降解特性的影响

该公司每天约产生 2 t 发酵逃溢液, 内含有大量的抗生素和发酵中间代谢产物。由于该厂产高浓度有机废水约 1 000 t/d, 所以该逃溢液在流入废水处理系统时被稀释了约 500 倍, 所以试验时也将逃溢液用原水稀释。试验用洁霉素废水原水 COD 的质量浓度为 18 725 mg/L, 逃溢水上清液 COD 的质量浓度为 28 087 mg/L。试验在 4 组平行装置中进行, 第 1 组加入 1 L 原水, 第 2 组加入 1 L 原水和 100 mL 逃溢水上清液, 第 3 组加入 2 L 原水, 第 4 组加入 2 L 原水和 100 mL 逃溢水上清液, 所有试样都稀释至 4.5 L。试验开始后产气状况正常, 第 2 天基本上都达到最大的产甲烷速率, 维持 3 d 左右即进入递减期, 没有出现产气量突然的剧烈波动, 经过 9 d 的反应, COD 去除率分别达到 69%、68%、59%、65%。试验数据表明该逃溢液对废水厌氧可生化性的影响不大, 没有必要单独处理。

2.6 EM 原液对该废水厌氧降解特性的影响

EM 是有效微生物群(Effective Microorganisms)的英文缩写, 它是具有不同性质和作用的厌氧菌和好氧菌等 10 属 80 种以上的微生物的混合液。共进

行 1、2、3、4 号 4 组试验, 每组均加入水解酸化池出水($\rho(\text{COD})$ 为 18 030 mg/L) 2.5 L; 1、2、3、4 号按顺序分别加入 EM 原液 0、25、50、75 mL; 最后都用清水稀释至 4.5 L。因为 EM 原液含有有机物, 扣除这些有机物产生的甲烷之后 1、2、3、4 号按顺序产生的甲烷量分别为: 8 679、8 677、9 106、8 346 mL。可见甲烷产量并没有太大的变化。1、2、3、4 号按顺序的 COD 去除率分别为 65%、67%、64%、64%。由此得出外加 EM 原液对洁霉素废水的可生化性影响不大。

3 结论

(1) 洁霉素废水 COD 的容积负荷超过 13.32 g/L 时, 开始对厌氧菌种产生抑制, 但抑制作用并不强。

(2) 洁霉素废水的厌氧可生化性较差, COD

去除率基本上在 62%~72%; 该废水不缺乏营养物质和微量元素; 传统的水解酸化和微电解工艺可小幅提高该废水的厌氧可生化性; 添加 EM 原液对该废水的厌氧可生化性影响不大。为实现废水的达标排放, 建议结合非生物法处理该废水。

参考文献:

- [1] 杨军, 陆正禹, 胡纪萃, 等. 林可霉素生产废水的厌氧生物处理工艺[J]. 环境科学, 2001, 22(2): 82-82.
- [2] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 541-542.

作者简介: 孙培彬(1980-), 男, 河南郑州人, 主要从事市政供水及水污染控制理论与技术方面的工程设计, (电话)0371-67606039(电子信箱)sunpb1001@163.com。

·期刊联合征订·

《氮肥技术》杂志 2009 年征订启事

《氮肥技术》期刊是由全国化工合成氨设计技术中心站主办的专业性科技刊物。主要报道全国氮肥行业的设计、科研、生产等领域的新技术、新工艺、新设计、新设备、新材料、新催化剂等。刊登有关氮肥厂各生产工序、各种工艺流程的技经分析、节能降耗、技术攻关成果、能量综合利用、技术经验交流、管理经验交流、多种经营信息以及我站业务建设总结等内容。从 1980 年创刊以来, 一直深受广大读者的欢迎与好评。欢迎各单位和个人踊跃订阅。

主要对象: 从事氮肥设计、科研、生产、管理、教学及信息等部门的工程技术人员和管理人员。

《氮肥技术》期刊国内统一刊号: CN37-1448/TQ, 期刊为双月刊, 大 16 开本, 国内公开发行。全年出版六期, 每期 8 元, 全年 48 元(含邮资)。

通过银行汇款: 开户银行: 济南市工商银行历下区支行泉城路分理处 帐号: 1602023409200018382
户名: 中国石油和化工勘察设计协会合成氨设计专业委员会

通过邮局汇款: 地址: 济南市历山路八十号(山东省化工规划设计院院内) 全国化工合成氨设计技术中心站
邮编: 250013 传真: 0531-86461544 电话: 0531-86408824、86557964 联系人: 杨源田

《化工环保》杂志 2009 年征订启事

《化工环保》是中国石化集团北京化工研究院、中国化工学会环保专业委员会、中国化工防治污染技术协会主办的技术性期刊, 国家级环保科技杂志。主要报道化工、石油化工、轻工、冶金、煤炭、制药、市政等行业的环保科研成果、三废治理与综合利用技术、污染物分析检测技术、清洁生产技术、环境影响评价、环保管理及方针政策、环保设备与材料、环保信息与动态。《化工环保》国内外公开发行, 各地邮局均可订阅, 邮发代号 2-388, 定价 15 元/册, 全年 90 元。

《化工环保》是中文核心期刊和中国科技核心期刊, 曾荣获“全国石油和化工行业优秀期刊一等奖”和“中国石化集团科技期刊评比二等奖”。《化工环保》被美国化学文摘(Cheical Abstracts)选为来源期刊, 也是中国期刊网、万方数字化期刊群等国内著名数据库的来源期刊。欢迎大专院校的师生、企事单位的科研与工程技术人员投稿。

《化工环保》具有承办国内外广告业务的丰富经验和优势, 广告发布量大, 企业宣传效果好。

编辑部地址: 北京朝阳区北三环东路 14 号 邮编: 100013

电话: 010-64201560, 64211381 传真: 010-64211381 E-mail: hgbb@brici.ac.cn

广告联系: 010-59202466, 59202216, 59202490