

文章编号:1671-683X(2002)03-0025-04

## 两相厌氧系统处理乙酰螺旋霉素废水

买文宁, 周荣敏, 王震

(郑州大学环境与水利学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:**两相厌氧系统处理抗生素废水的生产性应用表明:当两相厌氧系统进水 pH、VFA、COD、BOD<sub>5</sub> 分别为 5.46、1376 mg/L、8597 mg/L、4126 mg/L, 产酸器(厌氧折流板反应器)的停留时间为 12 h 时, pH 由 5.46 升高至 6.18, VFA 由 1376 mg/L 升高至 3281 mg/L, BOD<sub>5</sub>/COD 由 0.48 升高至 0.52; 产甲烷器(厌氧复合床反应器)的停留时间为 39 h 时, COD 和 BOD<sub>5</sub> 的去除率分别为 90.4% 和 94.5%。

**关键词:**两相厌氧系统; 乙酰螺旋霉素废水; 厌氧折流板反应器(ABR); 厌氧复合床反应器(UBF)

**中图分类号:**X 787 **文献标识码:**A

乙酰螺旋霉素属于广谱抗生素,主要用于抑制革兰氏阳性菌和部分阴性菌。抗生素工业废水是一类含生物毒性物质和难降解物质的高浓度有机废水,国内 300 多家企业生产占世界产量 20%~30% 的 70 多个品种的抗生素,废水排放量大,水体污染严重。目前国内外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。欧美日等国从 40 年代生产青霉素时就已经开始处理其废水,因受当时处理技术的限制,至 70 年代几乎全部采用好氧处理技术,而从 70 年代开始,他们将这类原料药生产向发展中国家转移,其原因之一就是废水处理问题<sup>[1,2]</sup>。因此开发经济有效的抗生素废水厌氧生物处理技术具有重要的理论意义和实际意义。

厌氧消化是一个复杂的生物学过程,有机物的厌氧消化一般经历水解产酸细菌、产氢产乙酸细菌和产甲烷细菌等三类细菌群的接替转化。在工程应用中可以把厌氧消化过程分为两个阶段,第一阶段是酸性发酵阶段,有机物在水解产酸细菌的作用下分解成脂肪酸及其它产物;第二阶段是甲烷化发酵阶段,脂肪酸在产甲烷细菌的作用下转化成 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等产物<sup>[3,4]</sup>。70 年代初 Ghosh S 等提出两相厌氧发酵的概念,就是把厌氧消化两个阶段的反应分别在两个独立的反应器内进行,将这两个反应器串联起来形成两相厌氧消化

系统,两相厌氧消化工艺能够提高厌氧系统的处理效率和运行稳定性<sup>[5-7]</sup>。抗生素废水中含有毒性物质和难降解物质等大分子有机物,这些废水采用单相厌氧反应器处理时,将对产甲烷菌产生抑制作用或毒性作用,从而使厌氧处理过程不能进行。而在两相厌氧工艺中,废水进入产酸反应器后,多种水解产酸细菌能够把毒性物质和难降解物质等大分子有机物分解为小分子有机物和有机酸,使毒性减弱或者消失,提高有机废水的可生化性,为后续的产甲烷化反应创造有利条件。

华中医药集团采用生物发酵法生产乙酰螺旋霉素,年产量为 450 吨,该企业在生产过程中每天产生高浓度抗生素有机废水 2500 吨。本课题组结合企业存在的抗生素废水处理的实际问题和河南省科技攻关项目“研究开发抗生素废水两相厌氧处理工艺”,进行了深入系统的小试研究和中试研究,成功地进行了生产性应用。本文为两相厌氧处理乙酰螺旋霉素的生产性应用情况。

### 1 装置与方法

#### 1.1 处理装置

两相厌氧在工程应用中主要通过控制动力学参数有机负荷、停留时间等进行产酸相和产甲烷相的相分离<sup>[3,8]</sup>。两相厌氧工艺反应器选择和设计的主要原则为:产酸器尽可能构造简单化而降低基建费用,产甲烷器则必须选择运行稳定的高

收稿日期 2002-04-02, 修订日期 2002-06-25

基金项目 河南省科技攻关资助项目(991200215)

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技术方面的研究。

效反应器<sup>9]</sup>。

产酸菌繁殖速度快,酸化反应易于进行,应从节省投资、施工方便的角度出发,使产酸器达到酸化效果的前提下结构简单化,甲烷菌生长慢,对环境条件要求严格,而且产甲烷反应器是两相厌氧工艺系统中去除有机物和产生甲烷的主要场所,应选择处理效率高、运行稳定的高效反应器。根据小试、中试研究结果和以上原则,生产性应用两相厌氧处理抗生素废水的工艺装置见图1。

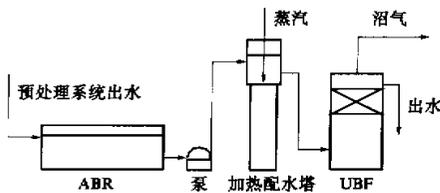


图1 两相厌氧处理抗生素废水的工艺装置

Fig.1 Process and apparatus for treating antibiotic wastewater by two phase anaerobic digestion

乙酰螺旋霉素废水经过格栅、沉淀隔油池和调节池等预处理单元进入两相厌氧处理系统,通过加热配水塔加热至 35℃ 进入 UBF,出水进入好

氧生物处理系统作进一步处理。水解酸化采用厌氧挡板反应器(ABR)<sup>[10-12]</sup>,甲烷发酵采用厌氧复合床反应器(UBF)<sup>[13-15]</sup>。厌氧挡板反应器为钢筋混凝土结构,1座分2组,每组分3格,每格下流室和上流室的容积比为1:3,第3格在上流室上部设有2m高的弹性立体填料,既扩大反应器容积,改善水流状态和传质效果,又有利于强化沉淀效果及阻止污泥流失。厌氧复合床反应器为钢结构,每座反应器直径8m,高12m(8座),底部设有布水器,上部设有三相分离器和排水装置,在反应器的5~7m处设有2m高的弹性立体填料。三相分离器的设计采取沼气的二次分离技术,创造较好的泥水分离条件,提高沼气的分离效果,减少厌氧污泥的流失;底部布水器的设计通过水力计算及控制,形成整体连续进水局部脉冲间断进水,达到有效混合与均匀布水的效果,选用弹性立体填料,提高填料的作用效果,弹性立体填料具有比表面积大空隙率高,生物附着能力强生物量大,坚固耐用不结球,水力条件好。

该处理工程废水处理量为 2500 m<sup>3</sup>/d,两相厌氧处理系统的设计参数见表1。

表1 两相厌氧系统处理抗生素废水的设计参数

Tab.1 Design parameters for treating antibiotic wastewater by two phase anaerobic digestion

处理阶段	反应器类型	进水 COD/ (mg/L)	出水 COD/ (mg/L)	COD 去除 率/%	容积负荷/ (kgCOD/m <sup>3</sup> d)	停留时间/ h	有效容积/ m <sup>3</sup>
产酸相	ABR	9000	8100	10	18.0	12	1250
产甲烷相	UBF	8100	1215	85	5.0	39	410

## 1.2 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,厌氧污泥的 VSS/SS = 0.52,加入 ABR 中厌氧污泥的平均浓度为 9 gSS/L,加入 UBF 中厌氧污泥的平均浓度为 22 gSS/L。

## 1.3 分析项目

分析项目 pH、温度、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)、污泥浓度(MLSS)、挥发性污泥浓度(MLVSS)等的测定均采用标准方法<sup>[6]</sup>,挥发性脂肪酸(VFA)的测定采用蒸馏滴定法<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 两相厌氧系统的启动与运行

本废水处理工程 1997 年 12 月全部建成,1998 年 1 月投入菌种启动运行。厌氧处理系统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。在启动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,使污泥得到驯化。在提高负荷阶段保持进水量不变,逐渐增加进水浓度以提高反应器的容积负荷。当厌氧处理系统达到设计负荷,各项指标稳定时则厌氧处理系统进入稳定运行期。从系统启动至达到设计负荷的稳定运行期,历经 7 个月左右,1998 年 8 月通过了工程验收,1998 年 9 月对两相厌氧处理系统进行了多次的分析监测,结果见表 2。1998 年 9 月以来稳定运行期间,两相厌氧消化系统的运行结果见图 2~图 6。

### 2.2 酸化反应器的运行结果分析

由表 2 和图 2~图 6 可见,乙酰螺旋霉素废水经过酸化器的作用,pH 从 5.46 升高至 6.18,主要是有机氮化合物进行氨化反应分解转化为氨态氮的结果,SS 明显的降低,这主要是颗粒状的悬浮性有机物在水解菌的作用下转化为可溶性有机

表2 两相厌氧处理系统的运行结果

Tab.2 Runing results in the two-phase anaerobic digestion system

项目	pH		SS/(mg/L)		VFA/(mg/L)		COD/(mg/L)		BOD <sub>5</sub> /(mg/L)	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
ABR 进水	5.12~6.27	5.46	562~1678	917	1251~1926	1376	6264~9716	8597	3612~5281	4126
ABR 出水	5.49~6.72	6.18	138~698	426	2799~3917	3281	6271~8695	7761	2947~4162	3946
UBF 出水	7.06~7.48	7.26	118~706	337	161~319	229	549~958	746	167~336	216

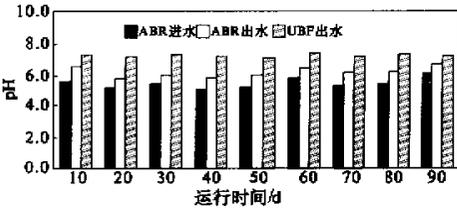


图2 pH在两相厌氧处理系统中的变化  
Fig.2 Variations of pH in the two phase anaerobic digestion system

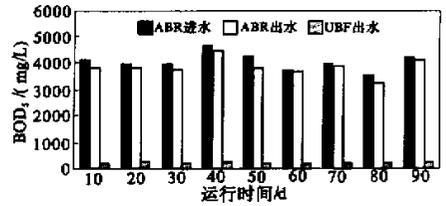


图6 BOD<sub>5</sub>在两相厌氧处理系统中的变化  
Fig.6 Variations of BOD<sub>5</sub> in the two phase anaerobic digestion system

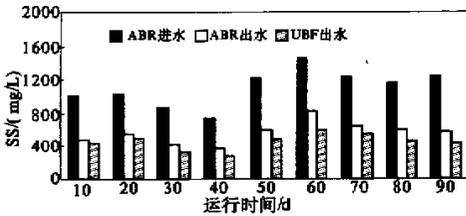


图3 SS在两相厌氧处理系统中的变化  
Fig.3 Variations of SS in the two phase anaerobic digestion system

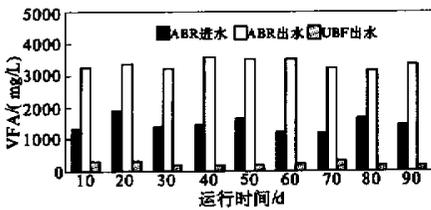


图4 VFA在两相厌氧处理系统中的变化  
Fig.4 Variations of VFA in the two phase anaerobic digestion system

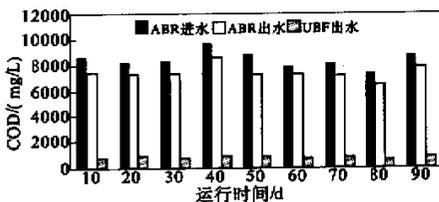


图5 COD在两相厌氧处理系统中的变化  
Fig.5 Variations of COD in the two phase anaerobic digestion system

物的结果;VFA由1376 mg/L升高至3281 mg/L,增高了138%,这表明复杂大分子有机物在水解酸化菌的作用下已转化为小分子有机物和挥发性脂肪酸;BOD<sub>5</sub>/COD由0.48升高至0.52,废水的可生化性有所提高;COD和BOD<sub>5</sub>的降解不太明显,但酸化器的主要功能不是降解COD和BOD<sub>5</sub>,其主要功能是进行水解酸化作用.乙酰螺旋霉素废水是含有残留抗生素和难降解物质的高浓度有机废水,在酸化器中通过水解酸化细菌的作用,大分子有机物转化为小分子有机物和挥发性脂肪酸,消除了抗生素的毒性,提高了废水的可生化性,达到了预期的酸化效果,为进一步的甲烷化反应提供了十分有利的条件.

### 2.3 甲烷化反应器的运行结果分析

由表2和图2~图6可见,经过酸化作用的乙酰螺旋霉素废水在甲烷化反应器中,pH由6.18升高至7.26;VFA由3281 mg/L降低至229 mg/L;在甲烷化反应器中,SS由426 mg/L降低至337 mg/L,变化不太明显,这是因为甲烷菌对悬浮性有机物的作用不大,同时一些老化的菌种随出水流,而使SS去除率较低,在甲烷化反应器中,COD和BOD<sub>5</sub>明显降低,COD和BOD<sub>5</sub>分别由7761 mg/L和3946 mg/L降低至746 mg/L和216 mg/L,COD和BOD<sub>5</sub>的去除率分别为90.4%和94.5%,把有机物转化为CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>等产物而加以去除正是甲烷化反应器的主要功能;BOD<sub>5</sub>/COD由0.52降低至0.29,表明有机物的生物降解

十分彻底,通过酸化作用的乙酰螺旋霉素废水在甲烷化反应器中,COD和BOD<sub>5</sub>去除率高而且运行稳定,两相厌氧提高了乙酰螺旋霉素抗生素废水的处理效率和运行稳定性。

### 3 结论

(1)两相厌氧系统处理抗生素废水的生产性应用表明:ABR是实用高效的酸化反应器,UBF是实用高效的甲烷化反应器,两相厌氧系统提高了抗生素废水的处理效率和运行稳定性。

(2)乙酰螺旋霉素水在酸化反应器中,pH由5.46升高至6.18,SS由917 mg/L降低至426 mg/L,VFA由1376 mg/L升高至3281 mg/L,BOD<sub>5</sub>/COD由0.48升高至0.52,为进一步的甲烷化反应创造了有利条件。

(3)乙酰螺旋霉素废水在甲烷化反应器中,pH由6.18升高至7.26,SS由917 mg/L降低至426 mg/L,VFA由3281 mg/L降低至229 mg/L,BOD<sub>5</sub>/COD由0.52降低至0.29,COD和BOD<sub>5</sub>的去除率分别为90.4%和94.5%。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 王凯军,秦人伟. 发酵工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [3] 严月根,钱易. 两相厌氧工艺的理论基础及实际应用[J]. 中国沼气,1989,7(4):1-6.
- [4] 张希衡. 废水厌氧生物处理工程[M]. 北京:中国环境科学出版社,1996.
- [5] GHOSH S. Two-phase anaerobic digestion[J]. Process Biochemistry,1978,13(1):15-24.

- [6] GHOSH S. Methane production from industrial waste by two-phase anaerobic digestion[J]. Water Research,1985,19(12):1083-1094.
- [7] COHEN A. Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation[J]. Water Research,1979,13(6):571-580.
- [8] MASSEY M L, PHOLAND F G. Phase separation of anaerobic stabilization by kinetic controls[J]. JWWPCF,1978,50(9):2204-2222.
- [9] 俞汉青,顾国维. 两相厌氧工艺应用的述评. 给水排水[J],1993,19(7):20-24.
- [10] BACHMAN A, BEARD V L, MCCARTY P L. Performance characteristics of the anaerobic baffled reactor[J]. Water Research,1985,19(1):99-106.
- [11] BOOPATHY R, TILCHE A. Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor[J]. Water Research,1991,25(7):785-790.
- [12] 黄永恒,王建龙,文湘华,钱易. 折流式厌氧反应器的工艺特性及其应用[J]. 中国给水排水,1999,15(7):18-20.
- [13] GUIOT 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.
- [14] GUIOT S R. Modeling of the upflow anaerobic sludge bed-filter system[J]. Water Research,1991,25(3):251-262.
- [15] CHUANG Y C, CHOI Y S. Microbial activity and performance of an anaerobic reactor combining a filter and a sludge bed[J]. Wat Sci Tech,1993,27(1):187-194.
- [16] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1998.
- [17] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.

## Treating Antibiotic Wastewater by Two Phase Anaerobic Digestion System

MAI Wen-ning, ZHOU Rong-min, WANG Zhen

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

**Abstract:** Productive application of treating antibiotic wastewater by two phase anaerobic digestion demonstrates: when pH, VFA, COD, BOD<sub>5</sub> of the two phase anaerobic digestion system influent are 5.46, 1376mg/L, 8597mg/L, 4126mg/L respectively, the hydraulic retention time of the acidification reactor is 12h, pH from 5.46 to 6.18, VFA from 1376mg/L to 3281mg/L, BOD<sub>5</sub>/COD from 0.48 to 0.52; the hydraulic retention time of the methanation reactor is 39 h, the removal efficiency of COD and BOD<sub>5</sub> are 90.4% and 94.5% respectively.

**Key words:** antibiotic wastewater; two phase anaerobic digestion system; anaerobic baffled reactor; upflow blanket