

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2009.02.002

UBF 厌氧反应器处理病毒唑制药废水的研究

倪利晓^{1 2} ,李时银³

(1.河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室 ,江苏 南京 210098 ;
2.河海大学环境科学与工程学院 ,江苏 南京 210098 ;3.南京师范大学化学与环境科学学院 ,江苏 南京 210097)

摘要 :为了寻求有效处理高浓度难降解制药废水及工业有机废水的方法 ,采用以聚丙烯拉西环为填料的上流式污泥床-过滤器复合式厌氧反应器处理生产病毒唑的制药废水 .试验结果表明 :当水力停留时间为 6.910 h ,进水 COD 质量浓度为 7 000 mg/L ,有机负荷达 25.05 kg/(m³ · d)时 ,COD 去除率可达 72.8% ,出水 COD 质量浓度为 1 900 mg/L 左右 ,同时 ,填料上生物膜对 COD 的去除率为 32% ~ 47% ,且能截留大量污泥 .

关键词 :UBF 填料 ,厌氧 ,病毒唑 ,制药废水

中图分类号 :X703 文献标识码 :A 文章编号 :1000-1980(2009)02-0133-05

新乡市某制药厂生产病毒唑的制药废水 ,其有机物成分含量高、浓度大 ,中段水呈现强酸性 ,其中含有醋酸、醋酐以及酯等有机物 .目前 ,世界各国普遍采用厌氧法处理有机废水 ,该方法的特点是在去除有机污染物的同时又能回收生物能——沼气 .厌氧法处理有机废水与好氧法相比 ,具有矿物质矿化程度高、活性污泥生产率低、营养盐需要量少、勿需曝气充氧等优点 ,因此 ,我国制药行业已越来越多地采用厌氧法对抗菌素、有机合成等生产废水进行处理^[1] .

1984 年 ,Guiot 等^[2]在 AF 和 UASB 的基础上开发出了上流式污泥床-过滤器(upflow blanket filter ,UBF)复合式厌氧反应器 ,该反应器充分发挥了 AF 和 UASB 2 种高效反应器的优点^[1 3-4] .UBF 厌氧反应器上部空间架设有填料 ,不但可以在其表面生长微生物膜 ,而且在其空隙可以截留悬浮微生物 ,即利用原有的有效容积增加了生物总量 ,防止了生物量的突然带出^[5-6] .废水处理系统的负荷能力本质是由保留在反应器里的活性污泥生物量来控制的 ,因此截留高活性生物量是 UBF 厌氧反应器的目标^[2 7] ,而填料层对 COD 有 20% 左右的去除率^[8] .据研究报道 ,采用 UBF 与 UASB ,AF 等厌氧反应器对比处理不同性质废水时 ,发现 UBF 厌氧反应器具有较高的 COD 去除率 ,达 90% 以上 ,其抗抑制微生物活性的硫酸根及 NH₃-N 等物质的能力较强^[9-15] .UBF 厌氧反应器中总固体质量分数约为 450 g/kg ,大约 80% 的总固体被固定^[16] ,表明 UBF 厌氧反应器是一种高效稳定的生物处理技术 .

本文以聚丙烯拉西环为填料 ,对 UBF 厌氧反应器处理病毒唑制药废水的效果进行研究 ,为处理难降解的制药废水及工业有机废水提供理论依据 .

1 试验装置及方法

1.1 试验装置设计

UBF 厌氧反应器以聚丙烯拉西环作填料 ,总体积为 9.456 L ,其中反应区 6.03 L ,填料区 3.15 L ,装填空隙度为 79.4% .填料体积占总反应器体积的 1/3 .厌氧装置置于恒温箱内 ,控制在(35 ± 1)℃下运行 .工艺流程见图 1 .

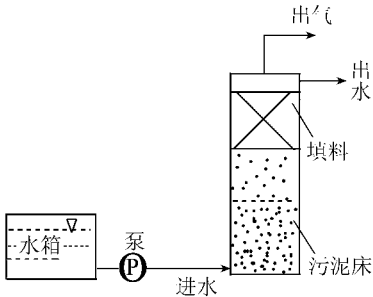


图 1 UBF 厌氧处理系统
Fig. 1 UBF anaerobic treatment system

收稿日期 :2008-11-06
基金项目 :江苏省自然科学基金(BK2006169) ;江苏省博士后基金(406027) ;河海大学自然科学基金(2008432011) ;河海大学浅水湖泊实验室开放基金(408127) ;江苏省普通高校自然科学研究计划(08KJB610004)
作者简介 :倪利晓(1973 —) ,女 ,河南洛阳人 ,副教授 ,博士 ,主要从事水污染控制与水生态修复研究 .

1.2 试验废水水质

试验所用的病毒唑废水,颜色发黄,pH值为3左右,化学需氧量COD质量浓度为17307 mg/L,水质较清,没有悬浮物.进水用自来水稀释到3 500~9 000 mg/L,用碱调pH值为6.5~6.9,进UBF厌氧反应器.

1.3 分析方法

COD 5B-1型COD快速测定仪测定,用标准方法校正.挥发性悬浮物(volatile suspending solids,VSS)灼烧称重法^[17].pH值等其他指标均按《水和废水监测分析方法》测定^[17].

气体流量 SQL-2型湿式气体流量计(长春仪器厂生产).

2 试验结果与讨论

2.1 反应器的启动

UBF厌氧反应器里的污泥是处理Zn5-ASA废水的颗粒污泥,停置3个多月,水力停留时间(hydraulic retention time,HRT)为10.570 h,经用COD质量浓度为4000 mg/L的蔗糖水活化细菌,产气量明显增多,表明细菌已经恢复活性.1 d后改用掺有50%废水的蔗糖水.3 d后COD去除率可高达80%以上,且填料去除率为17%,说明细菌已经基本活化,且填料也挂上了生物膜.2次启动迅速完成.

2.2 进水COD质量浓度对处理效果的影响

根据前期试验结果,利用UBF厌氧反应器处理Zn5-ASA医药废水时,控制HRT在10.570 h,进水COD质量浓度为8000~10000 mg/L,COD去除率达83%~89%,取得了较好的效果.因此,本文控制HRT为10.570 h,将COD质量浓度为17307 mg/L的原废水用自来水稀释到质量浓度为3 500~9 000 mg/L,用碱调pH值至6.5~6.9,研究UBF厌氧反应器对病毒唑废水的处理效果.

当进水COD质量浓度为3 500~9 000 mg/L,HRT为10.570 h时,该试验的有机负荷(organic loading rate,OLR)可达8.00~20.61 kg/(m³·d).有机负荷与进出水COD质量浓度、COD去除率、进出水pH值及产气率之间的变化关系见图2.

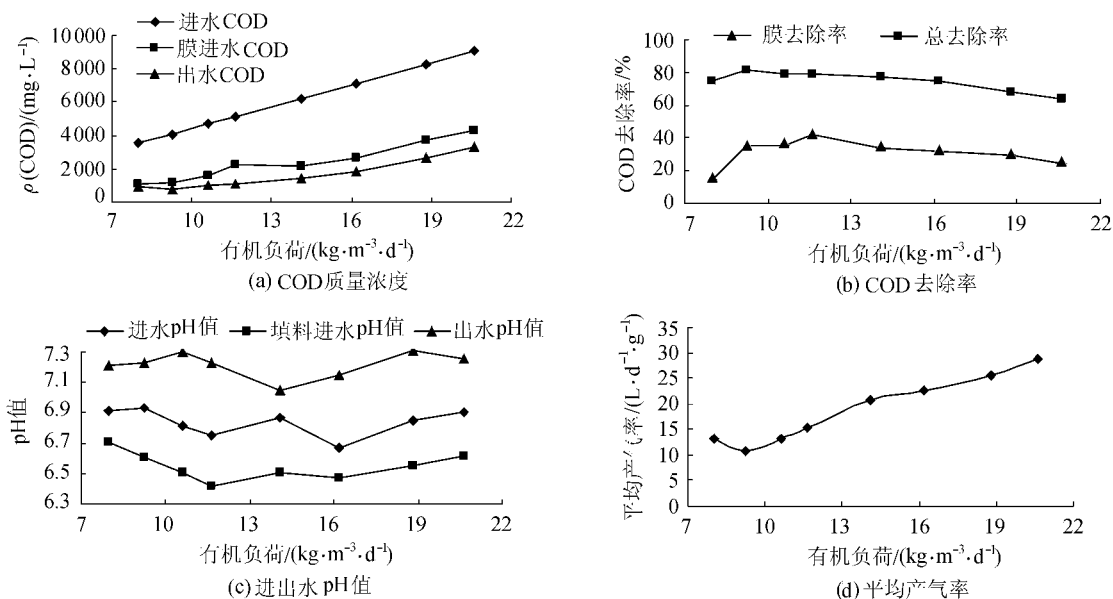


图2 有机负荷与进出水COD质量浓度、COD去除率、进出水pH值、产气率的关系
Fig. 2 Relationship between OLR and COD of influent and effluent water, pH and gas producing rate

由图2(a)(b)可知,当控制HRT为10.570 h,进水质量浓度为4072~7 126 mg/L时,其总COD去除率可高达75%~81%,COD膜去除率可达34.9%~51.6%,此时有机负荷可高达16.18 kg/(m³·d).进水COD质量浓度在4072 mg/L时,COD去除率最高达81%,出水COD质量浓度为765 mg/L,有机负荷为9.25 kg/(m³·d);当继续增加进水COD质量浓度至7 126 mg/L时,其COD总去除率一直保持在75%以上,出水COD质量浓度为1 780 mg/L,有机负荷达16.18 kg/(m³·d);但当COD质量浓度升高到9 079 mg/L时,COD去除率明显下降到64%,出水COD质量浓度高达3 268 mg/L,出水中挟带的悬浮污泥也增多,表明不能再继续增加进水有机负荷.

根据填料进水和出水 COD 质量浓度可看出,填料已经挂上了生物膜,而且对 COD 有较高的去除率,可达 24%~42%。

由图 2(c)可知,在 HRT 为 10.570 h,有机负荷为 8.00~20.61 kg/(m³·d),进水 pH 值保持在 6.5~6.9 范围内时,其填料进水 pH 值在 6.4~6.7 之间,而 UBF 厌氧反应器的出水 pH 值一直保持在甲烷菌正常活动的 pH 值(7.0~7.3)范围内。

由图 2(d)可知,在整个负荷冲击范围内,其平均产气率一直趋于上升趋势,在有机负荷达 20.61 kg/(m³·d)时,其平均产气率可高达 28.9 L/(d·g)。

由图 2 表明,在 HRT 为 10.570 h 时,其有机负荷可高达 20.61 kg/(m³·d),进水 COD 质量浓度为 9079 mg/L。虽然 COD 最高去除率是在进水质量浓度为 4680 mg/L,有机负荷为 10 kg/(m³·d)左右,但考虑在实际工程应用中,厌氧处理后的废水一般还有其他的后续处理装置对其进行处理,故建议在该水力条件下,其有机负荷应为 16.18 kg/(m³·d),进水 COD 质量浓度为 7000 mg/L,COD 去除率为 75%,出水 COD 质量浓度为 1700 mg/L 左右,再经过后续好氧生物处理,出水可达标排放。

2.3 HRT 对处理效果的影响

控制进水 COD 质量浓度在 7000 mg/L 左右,逐渐缩短 HRT。当 HRT 在 5.947~10.570 h 范围内变化时,其处理效果如图 3 所示。

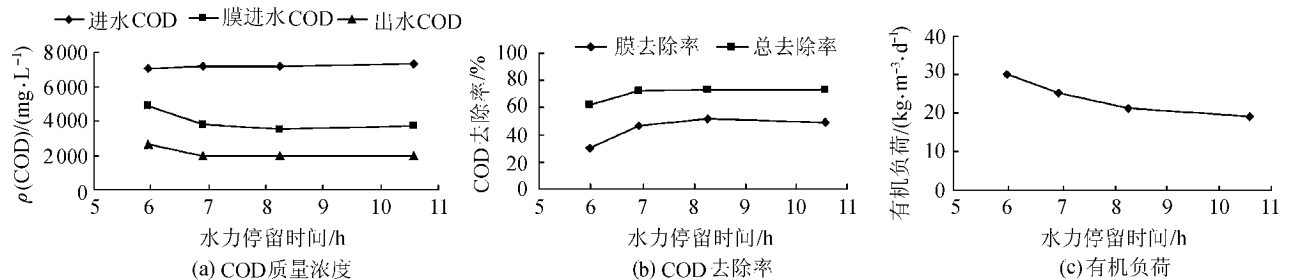


图 3 水力停留时间与进出水 COD 质量浓度、COD 去除率、有机负荷的关系

Fig. 3 Relationship between HRT and COD of influent and effluent water,OLR

由图 3(a)可知:当 COD 质量浓度稳定在 7000 mg/L 左右时,随着 HRT 从 10.570 h 逐渐缩短到 5.947 h,其填料进水 COD 质量浓度逐渐升高,但出水 COD 质量浓度升高的幅度不大,尤其 HRT 为 10.570~6.910 h 期间,出水 COD 质量浓度趋于稳定,但当 HRT 继续缩短到 5.947 h 时,填料进水及出水 COD 质量浓度升高明显。

由图 3(b)(c)可知,随着 HRT 的逐渐缩短,生物膜的 COD 去除率呈上升趋势,且在 HRT 为 6.910 h 时,COD 膜去除率可高达 46.5%,总去除率略有下降。在 HRT 从 10.570 h 降到 6.910 h 时,COD 膜去除率和总去除率基本趋于稳定,但当 HRT 再继续降到 5.947 h,COD 总去除率陡然下降到 62%,出水水质已明显恶化,表明进水负荷不能再继续增加,此时,其最大有机负荷可达到 29.83 kg/(m³·d)。

由此可见,当进水 COD 质量浓度控制在 7000 mg/L 时,其 HRT 应确定为 6.910 h,此时 COD 总去除率可达 73%,有机负荷高达 25.05 kg/(m³·d),出水 COD 质量浓度为 1962 mg/L,再经过后续好氧生物处理可以达到排放标准。

2.4 微生物相的组成

2.4.1 UBF 填料生物膜的形成

用扫描电镜观察 UBF 厌氧反应器的聚丙烯拉西环填料上附着的生物膜,发现其表面有许多微孔、裂缝和凹陷,如图 4 所示。

UBF 厌氧反应器运行 30 d 时,载体上形成厚度为 25 μm 的生物膜。随着微生物在载体上继续增殖,生物膜逐渐增厚,形成成熟的生物膜。成熟的生物膜比处于悬浮状态的细胞微生物效率更高。当营养受到限制时,生物膜内部的微生物相互之间能够共享营养。



图 4 扫描电镜观察填料附着的生物膜(标尺 6 μm)
Fig. 4 SEM image of biofilm on the filter(6 μm)

2.4.2 UBF 厌氧反应器颗粒污泥的微生物组成

用于启动反应器的接种污泥的外观见图 5. 该污泥看起来稍有松散, 且表面有明显的空洞. 这是由于用于接种的颗粒污泥长时间放置, 内部细菌由于底物和营养不足而引起细胞的自溶, 造成空腔状, 使微生物的连接变得松散. 而观察污泥内部, 发现有球菌、杆菌、丝状菌、螺旋菌和原生动物等微生物(见图 6).

当运行到 30 d 达到稳态时(图 7), 污泥内部以产甲烷丝菌和产甲烷八叠球菌为主, 同时也有产甲烷短杆菌(*Methanobrevibacter*)存在, 丝状菌数量明显增加, 各种不同类型的细菌以微小菌落的形式随机分布在颗粒污泥中, 它们相互缠绕形成网状结构. 在荧光显微镜下可见许多细菌发出较强的荧光, 说明活性污泥中含有许多产甲烷细菌, 这种具有强活性的丝状菌类似于索氏甲烷丝菌(*Methanothrix soehngenii*). 索氏甲烷丝菌是以乙酸为基质的丝状菌, 生成的颗粒污泥比较松散, 而甲烷八叠球菌是厌氧消化的优良菌种, 形成污泥紧密, 相对密度大, 沉降性能好. 这 2 种菌交联在一起, 形成沉降性能好的颗粒污泥.

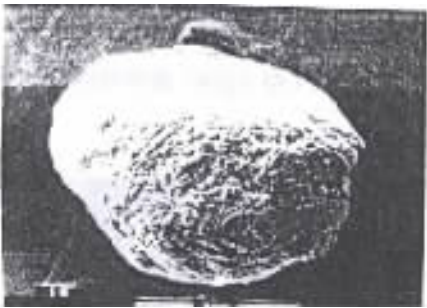


图 5 接种污泥的表现图(450 倍)

Fig. 5 Surface image of inoculation sludge(450 times)



图 6 扫描电镜观察接种污泥表面(8000 倍)

Fig. 6 SEM of inoculation sludge surface(8000 times)

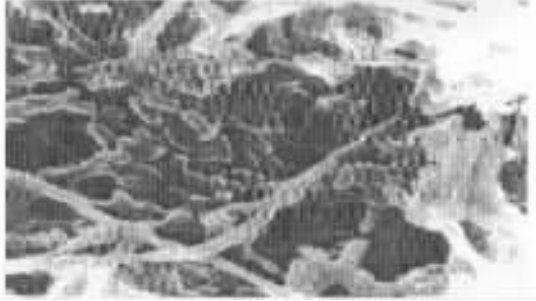


图 7 扫描电镜观察稳态运行期间活性污泥表面(标尺 0.6 μm)

Fig. 7 SEM of sludge surface during steady period(0.6 μm)

3 结 论

a. UBF 厌氧反应器能高效、稳定处理病毒唑制药废水. 当 HRT 控制在 10.570 h、进水 COD 质量浓度在 3 500 ~ 9 000 mg/L 波动时, COD 去除率在 64% ~ 81% 之间, COD 膜去除率为 24.0% ~ 41.7%. 其中在进水 COD 质量浓度为 7 000 mg/L 时效果最好.

b. 当 HRT 为 6.910 h, 进水 COD 质量浓度为 7 000 mg/L 左右, 出水 COD 质量浓度为 1 900 mg/L 时, COD 总去除率可达 72% 以上, COD 膜去除率在 40% 左右, 有机负荷高达 25 kg/(m³·d). 当进水 pH 值在 6.7 ~ 6.9 时, 出水 pH 值一直保持在甲烷菌正常活动的范围(7.0 ~ 7.3)内.

c. 当 UBF 厌氧反应器稳定运行 30 d 后, 填料上附着的生物膜趋于成熟. UBF 厌氧反应器中的厌氧污泥颗粒内部以产甲烷丝菌和产甲烷八叠球菌为主, 还有一定的产甲烷短杆菌和丝状菌存在.

参考文献:

[1] 曾令斌. 抗生素废水的处理工程及生产性启动研究[D]. 郑州: 郑州工业大学, 1998.

[2] GUIOT S R, VAN D B L. Performance and biomass retention of an upflow anaerobic reactor combining a sludge blanket and filter[J]. Biotechnol Lett, 1984, 6(a): 161-164.

[3] TICHE A, VIEIRA S M M. Discussion report on reactor design of anaerobic filters and sludge bed reactors[J]. Wat Sci Technol, 1991, 24(8): 193-206.

[4] BORJA R, BANKS C J. Performance of a hybrid anaerobic reactor, combining a sludge blanket and a filter, treating slaughterhouse wastewater[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1995, 43: 351-357.

[5] CHANG Juu-en. Treatment of landfill leachate with upflow anaerobic reactor combining sludge bed and a filter[J]. Wat Sci Tech, 1989, 21: 133-143.

[6] MORVAL L. Application of UASB-reactors industrial waste-water treatment :performance data and results in granulation contro[J]. Acta Biotech ,1991 ,11(5) :409-418.

[7] GUIOT S R ,VAN D B L. Performance of an upflow anaerobic reactor combining a sludge blanket and a filter treating sugar wastewater [J]. Biotechnol Bioengng ,1985 ,27 :800-806.

[8] HERBERT H ,FANG P. Degradation of starch particulates in a hybrid reactor[J]. Wat Sci Tech ,1994 ,30(4) :97-104.

[9] MICHAEL P H. Use of anaerobic hybrid reactors for treatment of synthetic pharmaceutical wastewaters containing organic solvents[J]. J Chem Tech Biotechnol ,1996 ,66 :251-264.

[10] CHUNG 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.

[11] O 'FLAHERTY V. Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor I :process disturbance and remediation[J]. Bioresour Tech ,1999 ,68 :101-107.

[12] BORJA R. Anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater using a combination sludge blanket and filter arrangement in a single reactor [J]. Bioresour Technol ,1998 ,65 :125-133.

[13] KALYOZHNYI S V. The anaerobic treatment of soft drink wastewater in UAS band hybrid reactors[J]. Appl Biochem Biotech ,1997 ,66 :291-301.

[14] O 'FLAHERTY V. Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor II :microbial interactions and toxic effects[J]. Bioresour Tech ,1999 ,68 :109-120.

[15] O 'FLAHERTY V. Long term competition between sulphate reducing and methane-producing bacteria during anaerobic digestion of sulphate-containing wastewater from the industrial production of citric acid[J]. Wat Res ,1998 ,32(b) :815-825.

[16] KEENAN P J. Inorganic solids development in a pilot-scale anaerobic reactor treating municipal solid waste landfill leachate[J]. Wat Environ Res ,1993 ,65 :181.

[17] 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 ,1989.

Treatment of ribavirin medicine wastewater by UBF system

NI Li-xiao^{1,2} , LI Shi-yin³

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of Ministry of Education , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

2. College of Environmental Science and Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

3. School of the Chemistry and Environmental Science , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 , China)

Abstract : In order to seek methods to effectively treat medicine wastewater with a high concentration of medicine and the industrial organic wastewater , ribavirin medicine wastewater was treated with a UBF anaerobic reactor filling polypropylene rings filter. The test results show that when the HRT is 6.910 h and the influent COD concentration is 7000 mg/L ,the OLR may reach 25.05 kg/(m³ · d) , the effluent COD concentration is about 1 900 mg/L , and COD removal efficiency can reach 72.8% . Simultaneously , the COD removal ratio by the biofilm on the filters may reach 32% ~ 47% , and it can block a great deal of sludge.

Key words : UBF ; filter ; anaerobe ; ribavirin ; medicine wastewater