

林可霉素高浓度有机废水处理技术

王 冰

(南阳普康药业有限公司 , 河南 南阳 473053)

摘要 : 采用厌氧颗粒和好氧活性污泥分别对内循环厌氧反应器(IC) 和间歇式活性污泥法(SBR) 进行污泥接种培养 , 研究水解酸化-IC-SBR 工艺在林可霉素生产废水处理方面的运行效果。结果表明 : 在进水 COD 的质量浓度为 6 000 ~ 9 000 mg/L , IC 和 SBR 反应器中有机负荷分别为 0.82 kg/(kg·d) 和 0.26 kg/(kg·d) 左右的情况下 , IC 和 SBR 反应器分别运行 60 d 和 7 d , COD 平均去除率分别达到 91 % 和 61 % , 出水 COD 的质量浓度在 300 mg/L 以下 , 达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

关键词 : 内循环厌氧反应器(IC) 颗粒污泥 ; 林可霉素废水 ; 废水处理 ; 间歇式活性污泥法(SBR)

中图分类号 : X703 **文献标识码** : A **文章编号** : 1004-693X(2008) 04-0053-05

Treatment of organic wastewater with a high-concentration of lincomycin

WANG Bing

(Nanyang Pukang Pharmaceutical Co. , Ltd , Nanyang 473053 , China)

Abstract : Anaerobic granular sludge and aerobic activated sludge were used for cultivation in an internal circulation anaerobic (IC) reactor and a sequencing batch reactor activated sludge process (SBR). The operation effect of treatment of lincomycin-rich wastewater with hydrolysis acidification-IC-SBR was studied. The results show that , when the concentration of COD in the influent was 6000-9000 mg/L , the organic loading in the IC reactor and the SBR reactor were about 0.82 and 0.26 kg COD / (kg MISS · d) , respectively . After two months , the average removal rate of COD in the IC reactor reached 91 % , while the average removal rate of COD in the SBR was 61 % after one week . The concentration of COD in the effluent was below 300 mg/L , which met the specification for grade 2 of the Integrated Wastewater Discharge Standard (8978-1996) .

Key words : internal circulation anaerobic reactor ; granular sludge ; lincomycin wastewater ; wastewater treatment ; sequencing batch reactor activated sludge process

我国自 20 世纪 50 年代初开始生产抗生素以来 , 产量年年增加 , 现已成为世界上主要的抗生素制剂生产国之一^[1]。抗生素生产方法有微生物发酵法、化学合成法和半化学合成法^[2] , 我国大部分采用微生物发酵法制备抗生素。林可霉素生产的原料主要有淀粉、豆饼粉、玉米浆、葡萄糖、无机化合物和有机溶剂等。在林可霉素生产过程中产生大量的废水 , 这类废水是一种高色度、含难降解和生物毒性物质多的高浓度有机废水 , 对微生物具有一定的抑制作用。采用传统的“第二代厌氧 + 好氧”处理工艺不

但运行费用高 , 而且出水很难达到排放标准。鉴于近年来厌氧法在抗生素制药废水处理方面取得的良好效果^[3-4] , 南阳普康药业有限公司筹建林可霉素废水治理二期工程。本工程采用“内循环厌氧反应器 + 好氧”两级生物处理工艺对林可霉素废水进行处理。目前“内循环厌氧反应器 + 好氧”处理林可霉素废水处理成功的工程实践报道尚未见到。

1 废水来源及水质

试验废水来自南阳普康药业有限公司生产林可

知,IC 反应器由第一厌氧反应室和第二厌氧反应室叠加而成,每个厌氧反应室的顶部各设一回流管直通 IC 反应器的底部^[11]。

2.2.2 反应器的工作原理

由图 2 可知,进水由反应器底部进入第一反应室,与厌氧颗粒污泥均匀混合,大部分有机物在这里被转化为沼气。所产生的沼气被第一厌氧反应室的集气罩收集,沼气将沿着提升管上升,沼气上升的同时把第一厌氧反应室的混合液提升至反应器顶的气-液分离器,被分离的沼气从气-液分离器顶部的导管排走,分离出的泥水混合液将沿着回流管返回到第一厌氧反应室的底部,并与底部的颗粒污泥和进水充分混合,实现了混合液的内部循环。

经过第一厌氧反应室处理过的废水,会自动地进入第二厌氧反应室被继续进行处理。废水中的剩余有机物可被第二反应室内的厌氧颗粒污泥进一步降解,使废水得到更好的净化,提高出水水质。产生的沼气由第二厌氧反应室的集气罩收集,通过集气管进入气-液分离器。第二厌氧反应室的泥水在混合液沉淀区进行固-液分离,处理过的上清液由出水管排走,沉淀的颗粒污泥可自动返回第二厌氧反应室。这样,废水就完成了厌氧处理的全过程。

由以上介绍可以看出,IC 反应器实际上是用下面第一个 UASB 反应器产生的沼气作为动力,实现了下部混合液的内循环,使废水获得强化的预处理。上面的第二个 UASB 反应器对废水继续进行后处理。

在工艺方面,利用 IC 反应器的特点,采用大幅度提高进水 COD 容积负荷的办法,使反应器中沼气产量增加,加上内循环液的作用,使颗粒污泥处于膨胀流化状态,强化了传质效果,达到了泥水充分接触的目的。据有关研究报道,处理高质量浓度(6000~9000 mg/L)有机废水,相应 COD 容积负荷达 0.55~0.75 kg/(m³·d)^[12],膨胀床区水流上升量可达 10~20 m³/h^[13],而一般 UASB 反应器的最大容积负荷不超过 0.35 kg/(m³·d)。可见内循环技术不但增加了生物量,也改善了泥水接触,尽力挖掘了生化处理能力,抓住了厌氧废水处理的关键,体现了从根本上提高生化反应速率这一原则,实现了大幅度提高处理容量的目的,并能使出水达到预期的处理要求。

IC 反应器的产气率为 6.0 m³/(m³·d)左右,暂时为高空燃烧。考虑到既浪费能源又造成二次污染,因此该厂计划将产生的沼气经过石灰水脱硫装置后用于发电。该工艺中水解池、IC 和 SBR 中所需的活性污泥分别采用同类废水处理中的厌氧污泥和好氧污泥进行接种培养。

2.3 好氧系统(SBR)处理

内循环厌氧器的出水经过沉淀后再经过好氧系统(SBR)处理,最后达标排放。SBR 工艺有机物的降解规律与推流式曝气池类似。由于 SBR 工艺有机物浓度是逐渐变化的,在反应初期,池内有机物浓度较高,如果供氧速率小于耗氧速率,则混合液中的溶解氧为零。对单一的微生物而言,氧气的得到可能是间断的,供氧速率决定了有机物的降解速率。随着好氧进程的深入,有机物浓度降低,供氧速率开始大于耗氧速率,溶解氧开始出现,微生物开始可以得到充足的氧气供应,有机物浓度的高低成为影响有机物降解速率的一个重要因素。从耗氧与供氧的关系来看,在反应初期 SBR 反应池保持充足的供氧,可以提高有机物的降解速度,随着溶解氧的出现,逐渐减少供氧量,可以节约运行费用,缩短反应时间。SBR 反应池通过曝气系统的处理,采用渐减曝气更经济、合理。

3 设计参数

废水处理系统中调节池、初沉池和 SBR 池设计进水量分别为 1 500 m³/d、1 700 m³/d、2 200 m³/d。各处理构筑物的设计工艺参数见表 3。

表 3 各处理构筑物设计工艺参数

构筑物	有效容积/ m ³	COD 容积负荷/ (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	水力停留 时间/h	数量/座
调节池	1 500		18	1
水解酸化池	250	3.4	5	12
IC 反应池	1 500	1.0	45	8
厌氧沉淀池	850	0.3	1	2
SBR 反应池	1 840		22	2

4 IC 反应器的调试

4.1 颗粒污泥的培养驯化

每座 IC 反应器加入同类废水处理中等量的厌氧颗粒污泥和部分厌氧沉淀污泥后,开始进水培养,进水温度为 34℃左右,最初进水量为 7.3 m³/h,此后每隔 7 d 水量增加 20%。调试过程中反应器内的污泥量与污泥负荷平均值见表 4。表 4 中不同高度为 IC 反应器内距反应器底部的竖直高度。

表 4 IC 反应器内污泥量与污泥负荷

运行 时间/ h	不同高度污泥质量浓度/ (g·L ⁻¹)			总量/ kg	污泥负荷/ (kg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)
	1.5 m	5.0 m	10.0 m		
15	49.6	15.0	5.3	9 755.3	0.60
45	65.4	18.9	5.8	13 657.4	0.54

60 d 后 IC 反应器进水量增加到 62 m³/h,此时反应器内颗粒污泥的增长比较明显,增长率高达

40%。随着污泥的增长和水力负荷的增大,反应器内的污泥负荷基本不变,保持在 $0.48 \sim 0.62 \text{ kg}(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

4.2 IC 反应器调试

在调试过程中反应器内的 COD 污泥负荷一直保持在 $0.52 \text{ kg}(\text{kg} \cdot \text{d})$ 左右,进水 COD 的质量浓度基本为 $6000 \sim 9000 \text{ mg/L}$,IC 反应器的运行效果随调试时间的变化关系见图 3。

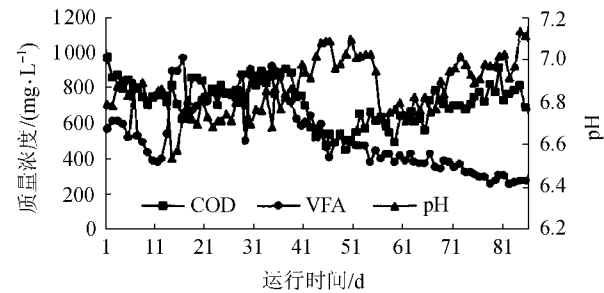


图 3 IC 反应器出水水质随时间的变化

从图 3 可以看出,在进水水质变化不大的情况下,IC 出水的 COD 质量浓度都在 $600 \sim 900 \text{ mg/L}$ 之间,VFA 质量浓度在 $300 \sim 950 \text{ mg/L}$ 之间,pH 值为 $6.8 \sim 7.2$ 。IC 出水 COD 质量浓度在开始 40 d 内基本维持在 750 mg/L 左右,在随后的 15 d 内,随着污泥量的增加和污泥活性的增强,出水 COD 质量浓度逐渐下降到 550 mg/L 左右,当进水 COD 质量浓度持续高达 8000 mg/L 时,出水 COD 质量浓度也基本稳定在 $650 \sim 750 \text{ mg/L}$ 之间,IC 出水 VFA 质量浓度除了在开始 15 d 内颗粒污泥较少的情况下不稳定外,随着污泥量的增加和污泥活性的增强,VFA 质量浓度逐渐降低,到最后达到 350 mg/L 以下,说明随着颗粒污泥的培养驯化,甲烷菌的活性增强,使酸的积累下降。这从出水 pH 值的变化也可以看出,随着 VFA 质量浓度的降低,pH 值逐渐趋于 7.0 左右。

5 SBR 反应池调试

由于 SBR 反应池中污泥取自同类废水处理中的好氧污泥进行接种培养,SBR 池中微生物的生长环境变化不大。因此 SBR 池中的活性污泥最初就获得比较好的处理效果。活性污泥培养期间,污泥负荷为 $0.26 \text{ kg}(\text{kg} \cdot \text{d})$ 左右,出水 COD 质量浓度第 1 周在 $280 \sim 425 \text{ mg/L}$ 之间,并呈逐渐下降的趋势,第 2 周逐渐从 280 mg/L 左右下降到 241 mg/L 。此后一直保持在 $230 \sim 280 \text{ mg/L}$ 之间。可见,随着污泥的培养驯化,活性污泥量逐渐增多,同时微生物的适应能力和生物活性逐渐得到增强,对有机物的去除率也得到明显提高。从运行过程中检测出的活性污泥数据可以看出污泥的生长情况较好。刚开始运行时 SBR 池的污泥情况为; $\rho(\text{SS}) = 3.0 \text{ g/L}$,污泥沉降比

$w(\text{SV}) = 10\%$,污泥体积指数(SVI)= 35 mL/g ,经过 7 d 后,污泥量有一定的增长; $\rho(\text{SS}) = 3.5 \text{ g/L}$, $\text{SV} = 16\%$, $\text{SVI} = 46 \text{ mL/g}$,再过 7 d 活性污泥在数量和质量方面都比较理想; $\rho(\text{SS}) = 4.8 \text{ g/L}$, $w(\text{SV}) = 23\%$, $\text{SVI} = 50 \text{ mL/g}$ 。

6 工艺的稳定运行

IC 厌氧系统经过 30 d 的调试,运行情况基本稳定,而好氧系统经过 7 d 就达到比较好的处理效果。随后 60 多天各单元运行情况基本稳定,出水 VFA 质量浓度和 COD 质量浓度的变化分析如下。

6.1 VFA 变化分析

从图 4 可以看出,调节池中的废水 VFA 质量浓度在 2100 mg/L 左右,酸化程度比较高,这主要因为林可霉素生产主要是经过发酵工艺,所排废水中的有机物主要是在发酵生产过程中未降解或降解未完全的中间产物,其中 VFA 的质量浓度较高。因此,调节池的 pH 值调至近中性,即达 $6.8 \sim 7.2$ 。废水经过水解酸化后挥发性脂肪酸比调节池略有上升,但升高幅度不大,这主要是因为酸化池中的污泥直接取自厌氧沉淀污泥。而这部分污泥主要是 IC 厌氧反应器中颗粒污泥的代谢产物,生物活性很差,产酸菌的生长繁殖较慢。IC 反应器在开始运行 30 d 内,由于颗粒污泥量较少,污泥负荷较高,产甲烷阶段进行得不够完全,出水 VFA 的质量浓度在 $600 \sim 900 \text{ mg/L}$ 之间波动,而在第 45 d 之后出水 VFA 的质量浓度基本保持在 600 mg/L 以下。这说明在污泥负荷基本不变的情况下,随着运行时间的延长,颗粒污泥逐渐增加,产甲烷阶段进行得更完全,避免了挥发酸的积累。

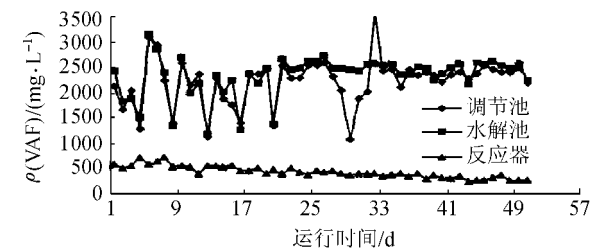


图 4 各单元出水 VFA 随时间的变化

6.2 COD 的去除效果

调试运行期间 COD 随时间的变化曲线如图 5

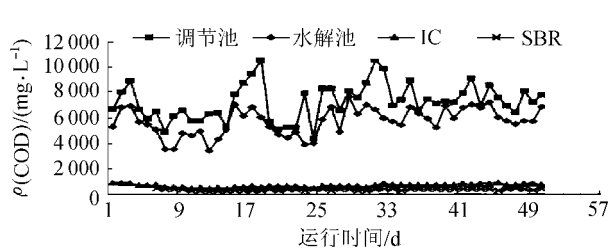


图 5 各单元出水 COD 随时间的变化

所示。在调节池中,用中水将原水稀释,COD 质量浓度达 8 000~12 000 mg/L,平均为 9 500 mg/L;水解酸化池出水为 6 500~8 500 mg/L,平均为 7 500 mg/L;IC 反应器出水为 600~750 mg/L,平均为 700 mg/L;SBR 池出水为 241~280 mg/L,平均为 270 mg/L,达到了 IC 设计运行标准。

调试运行期间由于污泥脱水系统安装滞后,初沉池内积泥较多,沉淀效果不佳,COD 去除率仅为 5%~10%,而水解酸化对 COD 去除率为 10%~17%,在达到预酸化的同时也进一步降低了 IC 反应器的进水负荷。IC 反应器在调试期间运行比较稳定,进水 COD 的质量浓度达到 7 500 mg/L 左右,而出水基本稳定在 700 mg/L 左右,COD 的平均去除率为 91%。SBR 反应池的污泥经过培养成熟后,对有机物的去除效果也比较明显,出水 COD 质量浓度基本在 270 mg/L 以下,平均去除率为 61%,出水 pH 值为 7.5~8.2。

7 工程运行经济分析

该废水处理工程总投资为 3 000 万元。年运行费用为 263.1 万元,处理成本(不含折旧费)为 2.43 元/m³。本废水处理工程厌氧处理过程年产沼气约 525.6 万 m³,可直接用于发电 896 万 kW·h/a。经计算,若发电机组运行成功,除去发电过程中机油消耗、配件维护、人员工资、电站折旧等费用外,每年可获得 184.9 万元的经济效益。

8 结 论

a. 水解酸化池利用同类废水处理厌氧沉淀池中的污泥进行调试 7 d 后对 COD 去除率达到 10%左右,出水 VFA 略有上升,并且在调试中发现,水解酸化池中厌氧污泥流失严重。如果在水解酸化池内加一些填料,使大量的微生物附着生长在填料表面,可避免污泥流失。

b. IC 反应器利用同类废水处理中的颗粒污泥进行调试,15 d 后就能达到明显的处理效果,在 60 d 内 COD 容积负荷就达到 0.82 kg/(m³·d);当反应器内污泥 COD 负荷保持在 0.52 kg/(m³·d)左右,进水 COD 的质量浓度在 7 500 mg/L 以下时,出水 COD 质量浓度保持在 700 mg/L 左右,平均去除率为 91%。当然 IC 反应器作为新一代的厌氧反应器,仍有一些值得研究的地方。

c. SBR 反应池利用同类废水处理中的好氧污

泥进行调试,只要 7 d 就可以达到较好的处理效果,出水达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

d. 林可霉素废水属于高浓度有机废水,采用一般的好氧法处理,运行费用高且很难达标排放,而采用水解酸化-IC-SBR 工艺处理此类废水,效果好且处理时间短,经处理后的出水 COD 与 BOD₅ 平均去除率分别高达 96%和 95%,而厌氧产生的沼气又可有效利用,从而大大降低了运行费用。各项指标均达 GB 8978—1996 排放标准。此工艺具有运行费用少、有机负荷高、污泥较少等特点。

参考文献:

[1] LI S Z, LI X Y, WANG D Z. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 34(1-3):109-114.

[2] 竺建荣, 胡纪萃. 二相厌氧消化工艺硫酸盐还原细菌的研究[J]. 环境科学, 1997, 18(6):42-44.

[3] 邱丽君, 彭放, 廖海波. 水解酸化-SBR 法处理生物制药废水[J]. 工业水处理, 2005, 25(1):58-61.

[4] 祁佩时, 李欣, 刘云芝, 等. 复合式厌氧-好氧反应器处理制药废水的试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(12):1722-1723.

[5] 罗国维, 林世光, 彭金海. 工业废水处理技术研究及应用[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1992:103-109.

[6] 王绍文, 罗志腾, 钱雷. 高浓度有机废水处理技术与工程应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003:156-163.

[7] 李武. 水解-好氧生物处理工艺在制药废水处理上的应用[J]. 环境工程, 1997, 15(4):7-8.

[8] 石纪军, 张道峰. UASB-SBR 法在林可霉素原料药生产废水中的应用[J]. 医药工程设计, 2002, 23(4):47-48.

[9] 蓝梅, 周琪, 顾国维. 厌氧酸化-投炭曝气法处理化工废水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(10):61-63.

[10] TREFRY-GOATLY K G. The application of nanofiltration membranes to the treatment of industrial effluent and process streams[J]. Filtration & Separation, 1993, 30(1):63-67.

[11] 胡纪萃. 试论内循环厌氧反应器[J]. 中国沼气, 1999, 17(2):3-6.

[12] PEREBOOM J H F, VEREIJKEN T L F M. Methanogenic granule development in full scale internal circulation reactors[J]. Wat Sci Tech, 1994, 30(8):9-21.

[13] HABETS L H A, ENGELAAR A J H H. Anaerobic treatment of inulin effluent in all internal circulation reactor[J]. Wat Sci Tech, 1997, 35(10):189-197.

(收稿日期 2007-09-30 编辑 傅伟群)