# 洁霉素生产废水处理的研究

林世光

罗国维 卢 平 杨丹菁

(中山医科大学环境治理技术开发中心,广州 510089)

(华南师范大学环科所,广州 510631)

摘要 采用水解(酸化)-二段投菌生物接触氧化-混凝工艺处理高浓度洁霉素废水。中试结果表明:进水 COD 浓度为 3500—5000mg/L 范围时,出水 COD 平均去除率大于 95%;进水 BOD 浓度为 1000—1500mg/L 范围时,出水 BOD 平均去除率大于 96%,各项指标达到国家 GB8978-88 排放标准。

关键词 洁霉素废水,水解(酸化),投菌生物接触氧化,混凝,废水处理。

洁霉素主要通过发酵、提炼、纯化几个步骤 制取。本文所讨论的高浓度母液废水就是用有机 溶媒提取洁霉素后的发酵液。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,是一种难降解的有毒的高浓度有机废水。其水质情况见表1

表 1 废水的主要水质指标

рН	硫化物 (mg/L)	油 (mg/L)	SS (mg/L)	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	$COD_{Cr}$ $(mg/L)$	SO <sub>4</sub> - (mg/L)
6. 60-9. 6	0. 15-11. 2	10. 35—20. 10	392—525	3890—7992	13745—27729	4000-6000

对于此类废水的处理,目前国外尚无报道(经广东省科学情报研究所联机检索),国内报道有采用生物接触氧化-絮凝循环回流法证,厌氧消化-好氧降解-吸附处理<sup>[2]</sup>等工艺,均处于实验室研究阶段。笔者通过科学论证,可行性试验,多方案对比,优选出水解(酸化)-投菌生物接触氧化-混凝工艺,于1990年进行小试<sup>[3]</sup>。1992年在

广州制药厂进行了中试,中试与小试结果较吻合。实验表明本工艺无论在处理效率、效果、稳定性、投资、运行费用、操作管理方面均优于上述已有的两种工艺。

## 1 处理工艺流程及原理

1.1 处理工艺流程(图 1)

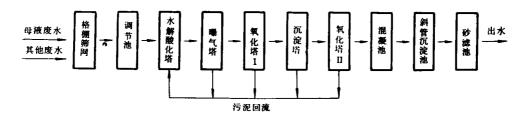


图 1 洁霉素废水处理工艺流程

母液与其它废水经格栅网去掉粗颗粒物质后,经混配调节池,调节 pH6—8,COD 4000—5000mg/L;后打入水解(酸化)池,停留 7h,曝气1h;进入一氧化池停留 5h;进入沉淀池;再进入

二氧化池停留 5h;出水进入混凝反应池,加入少量聚铁(聚铝)除色度,进一步降低 COD,再经斜

**乾新兰帽**, 1993-11-15

管沉淀池、砂滤池即可排放。

#### 1.2 原理

抗生素高浓度母液能否通过水解(酸化)来提高处理效率,是整个处理工艺的关键。抗生素是生物抑制剂,为此,采用适当稀释减少抑制作用,同时选育专门耐抗生素水解产酸菌株。在好氧处理亦投入降解有关污染物的菌株,提高处理效率与效果。

洁霉素生产废水 SO<sup>2-</sup> 含量很高,进入水解(酸化)池的废水,SO<sup>2-</sup> 浓度为 1000—1500mg/L,虽然硫酸还原菌是绝对厌氧菌,而水解(酸化)池并不是严格厌氧,但在池深处无氧,硫酸盐还原菌将 SO<sup>2-</sup> 还原成 S<sup>2-</sup>的过程是存在的。实验证明:进水 S<sup>2-</sup>浓度为 0—10mg/L,而水解(酸化)池出水为 30—50mg/L,SO<sup>2-</sup> 对水解酸化过程没有影响,反而有利<sup>[6]</sup>。但生成的 H<sub>2</sub>S 散发于周围环境中,产生恶臭造成大气污染,同时 H<sub>2</sub>S 对后续的好氧菌有毒害和抑制作用,故在进水中加入 Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>2+</sup>的摩尔数约等于生成 S<sup>2-</sup>的摩尔数),Fe<sup>2+</sup>与 S<sup>2-</sup>结合生成 FeS,水解池中的 FeS 不影响微生物的活动。此外在水解池后设曝气池,并投入光合细菌,进一步除 S<sup>2-</sup>,同时曝气增加溶解氧。

#### 2 中试试验

中试在广州制药厂进行,为期半年,日处理 8m³ 废水,(COD3500—5000mg/L)。

#### 2.1 起动

#### 2.1.1 水解池的起动

水解池为上升流式,在水解池的下部通过接种污泥而形成污泥床,上部则悬挂弹性填料(浙江玉环县环保设备厂生产),用以截留微生物和使微生物在填料上形成生物膜,以保证反应器内足够的生物量[4.5],总接触停留时间为7h。

首次起动接种污泥采用珠江啤酒厂污水处 理站的污泥沉淀池污泥,投加污泥量为反应体积 的 1/10,同时投入一定量预先在实验室驯化的 菌种。

水解池的起始浓度约为 COD 2000mg/L 左右,从投入菌种后的第三天开始连续进水,运行

一周后浓度逐渐提高到 COD 3000—3500mg/L, 在此期间,水解池出水浑浊,含灰色悬浮物且沉 降性差。下一周进水浓度提高到 COD 4000— 4500mg/L,此时出水较为清澈透明,带出少量悬 浮物,其外观呈黑色,结构密实,颗粒较大,沉降 性能好。至此污泥培养成熟,水解池起动基本完 成。

## 2.1.2 接触氧化池的起动

一氧化池填料为煤渣,接触停留时间 5h,二氧化池填 料为焦炭,接触停留时间 5h。

水解池起动并基本稳定后,氧化池开始挂膜,根据废水水质分别投入分解碳水化合物、蛋白质、油脂、芳香族化合物等菌株,有产气单胞菌属、红螺菌属、假单胞菌属、埃希氏菌属、芽孢杆菌属(全部细菌均已在实验室分离并驯化)及少量啤酒厂的活性污泥、少量氮、磷、钾和淘米水、猪血等,用水解池的出水充满氧化池,池内 COD浓度约为 2000mg/L,闷曝气 1d,第2天开始慢慢进水,第3天按设计量进水,1周挂膜完成。

#### 2.2 进水负荷对处理效率的影响

参照小试的结果,从车间排出的高浓度母液废水先在调节池里将浓度调节到一定范围,然后进入水解池,因为废水中还残留有一定浓度的洁霉素,会对反应池中的微生物产生一定的作用。经稀释后可降低进水中的抗菌素浓度,保证水解(酸化)反应的正常进行。表 2、图 2表明了水解(酸化)反应池的容积负荷与有机污染物去除率的关系。图 3则表明了在水力负荷不变的情况下进水浓度变化对 COD 去除率的影响。

从图 2 中可看出,在容积负荷小于 11.3

表 2 容积负荷对去除率的影响"

	$COD_{Cr}(mg/L)$			水力负荷	`容积负荷	
	进水	出水	去除率(%)	$(m^3/m^3 \cdot d)$	$(kgCOD_{Cr}/m^3 \cdot d)$	
1	2914	1790	38. 5	2. 74	7. 99	
2	3586	2116	41.0	2.74	9.84	
3	4040	2307	42.9	2.74	11. 1	
4	4633	2599	43.9	2.74	12. 7	
5	5300	3035	42.7	2.74	14.5	

1)表中测定数据为每次改变进水浓度,稳定后运行一周,然后连续3天取样测定的平均值。

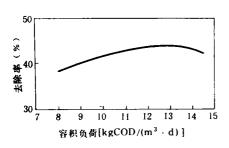


图 2 容积负荷与去除率变化关系曲线

kgCOD/(m³·d)时,水解池对洁霉素废水的 COD 去除率呈直线上升,容积负荷大于 11.3kgCOD/(m³·d)时,COD 去除率的变化趋于平稳。在大于 13.0kgCOD/(m³·d)时,COD 去除率呈下降趋势。因此在运行管理中,容积负荷维持在 11—13kgCOD/(m³·d)较为理想。

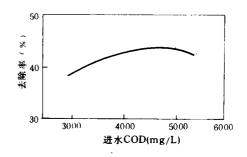


图 3 进水浓度变化对去除率的影响

## 2.3 水解池运行的稳定性

水解(酸化)反应池稳定进行一段时间以后不断改变进水浓度,每次改变负荷运行 3d 左右即可达稳定状态。由此可知,水解池的抗冲击力是较强的。表 3 列出的是几组水解(酸化)反应池稳定运行的数据。

表 3 水解(酸化)池稳定运行平均数据1)

进水流量	水力停留时间 (h)	$COD_{Cr}(mg/L)$		CODcr去除率	$BOD_{5}(mg/L)$		BODs 去除率
(L/h)		进水	出水	(%)	进水	出水	(%)
300	9. 3	3042	1916	37. 0	870	590	32. 0
400	7.0	3586	2116	41.0	982	618	37. 1
400	7. 0	3836	2253	41.3	1007	669	39. 5
400	7. 0	4040	2307	42. 9	1095	676	38. 2
400	7. 0	4352	2476	<b>43.</b> 1	1224	722	40.0

1)表中数据为每次改变条件,稳定运行1周后,连续3d测定结果的平均值

从表 3 中可看出,水解(酸化)反应池在几个不同浓度下去除 CODcr 的能力都明显高于去除 BODs 的能力。因此出水的可生化性相对高于进水。这正是水解(酸化)反应最为突出的优点。

#### 2.4 气水比

经测定水解池的溶解氧(DO)为 0,在曝气池中 DO 为 1—2mg/L,进入一氧化池废水浓度BOD 最高为 800mg/L。经计算(氧利用率为 12%计)处理 1m³废水,需空气 25m³,一般要求一氧化池 DO 维持 2—3mg/L,故选择气水比为 30:1,二氧化池进水 BOD 最高为 400mg/L,出水要求 BOD 低于 60mg/L,经计算处理 1m³废水需空气 15m³,二氧化池 DO 要求保持 2—3mg/L,故选择气水比为 20:1,中试选择上述气水比效果良好。

## 3 中试全流程稳定运行效果

表 4 为全流程运行结果,表中数据为稳定运行1 周后连续 3 个月测定数据的平均值。

表 4 全流程运行结果

 流程中	COD(mg/L)		COD 去	BOD(mg/L)		BOD 去
各段名称	进水	出水	除率(%)	进水	出水	除率(%)
水解池	4040	2307	42. 9	1095	676	38. 2
好氧段	2307	475	79. 4	676	56.3	91.6
最后出水	475	170	64.2	56.3	36.2	35. 7

进水 COD 平均浓度为 4040mg/L,水解池 COD 去除率>40%,BOD 去除率>35%,经二段生物接触氧化处理出水 COD<500mg/L,好氧段平均去除率近 80%。除表中所列的指标外其余各项指标均低于国家 GB8978-88(下转第 52 页)

2.5 PSB 固定化细胞柱对活性艳红的连续处理 试验装置与流程见图 8,反应柱容积

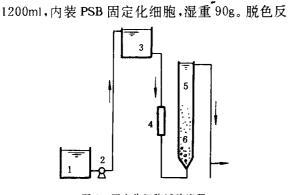


图 8 固定化细胞试验流程

1. 调节池 2. 提升泵 3. 高位水箱

4. 转子流量计 5. 反应柱 6. 固定化细胞

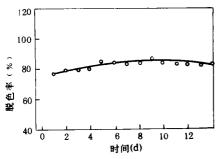


图 9 固定化细胞柱连续处理曲线

应条件:室温 25-30 °C,黑暗厌氧,染液浓度 45  $\times 10^{-6}-60\times 10^{-6}$ ,流速 200-250 ml/h,停留时间 2-3h。结果见图 9。

连续运转 45d,固定化细胞脱色酶活力无明显损失,脱色率为 80%左右。

## 6 小结

- (1)PSB 经聚集-交联固定化形成立体网状结构,具有较大的孔隙度,传质速度加快。
- (2)该固定化方法操作简单,管理方便,成本低,适于工业化应用。
- (3)该法所使用的聚集剂种类较多,根据处理水质不同、固定化细胞酶活力及去除率进行筛选。固定化过程中,戊二醛的浓度,交联时间及解毒活化是影响酶活力的主要因素。

#### 参考文献

- 1 黄武华等. 环境科学学报. 1982,2(4):293
- 2 固相林等. 环境科学学报. 1986,6(3):368
- 3 钱新民等. 生物工程学报. 1992,8(3):271
- 4 吴永强等. 微生物通报. 1984,11(1):17
- 5 吴国庆等. 环境科学. 1989,10(5):46

(上接第 45 页)排放标准,处理效果稳定。

## 4 经济效益分析

处理 1m³ 废水电耗 1.5kW・h,按 1kW・h 0.5元计,电费 0.75元;药费约 0.15元(聚铁絮凝剂),管理操作人员 6人(每班 2人)每人每月工资按 300元计,处理 1m³ 水人工费为 0.08元(以日处理 800m³ 废水计),不计折旧费,处理1m³ 废水不超过 1.00元。

## 5 结论

通过小试及中试表明:采用水解(酸化)-两 段投菌生物接触氧化-混凝工艺处理洁霉素废水 是可行的。应用高效降解菌接入本处理系统,效果好且处理时间短,经处理后的出水 COD 与BOD 去除率分别大于 95%和 96%,各项指标均达国家 GB8978-88 排放标准。此工艺具有能耗较省、运行费用少、有机负荷高、污泥较少等特点。

#### 参考文献

- 1 薛玉香. 环境污染与防治. 1991,13(2):9
- 2 罗启芳等. 重庆环境科学. 1990,12(6):17
- 3 罗国维等.工业废水处理技术研究及应用.广州:广州华南理 工大学出版社.1992;103—109
- 4 周晓俭. 轻工环保. 1987,(1):31
- 5 温正鼎等.中国沼气.1988,6(3):14
- 6 刘燕. 环境科学. 1992,13(5):50

spheric particle structure to make it excellent in workability. The rubber products in which all calcium carbonate have been replaced with the activated coal ashes have all physical and mechanical properties meeting the requirements, those in which a half of light calcium carbonate have been replaced with the same are also practicable, and those in which less than 1/2 of medium-super carbon black have been replanced with the same can be useful. Due to its grey colour, the activated coal ashes are not suitable to be used in the products with a light or bright colour.

Key words: coal ash, rubber, surface modification.

Study on the Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> from Flue Cases with Absorption and Catalysis. Sheng Deshu, Zhao Xin et al. (Dept. of Environ. Eng., Hunan University, Changsha Chin. J. Environ. Sci., 15(5), 1994, pp. 40—42 Based on the requirements for simultaneous desulfurization and denitrification, a study was carried out on the preparation and reaction processes of the catalysts consisting of CuO as a major active component. The results from activity measurements indicate that the catalyst has the optimum activation temperature of 450 C and the activation time of 2h. Under the conditions of reaction temperature of  $400\,\mathrm{C}$  , space velocity of  $2\times10^4\mathrm{h^{-1}}$  ,  $\mathrm{CuSO_4/CuO}$ ratio by mole of over 1. 46 and Cu/S ratio by mole of over 0.83, both SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> can be removed at a rate of over 90%.

Key words: simultaneous desulfurization and denitrification, catalyst, treatment of waste gases.

Study on the Treatment of Wastewater from the Production Process of Jiemycin. Lin shiguang (Center for Environ. Control, Zhongshan (Sun Yetsen) University of Medical Science, Guangzhou 5100631), Luo Guowei et al. (Institute of Environ. Sci., South China Normal University). Chin. J. Environ. Sci., 15(5), 1994, pp. 43—45

A feasibility study was carried out on the use of the acidic hydrolysis two stage bacteria-added biological contact oxidation/ coagulation process to treat the highly concentrated wastewater from the production process of Jiemycin. The results from this pilot study show that when the influent had a COD concentration in the range of 3500-5000mg/L and a BOD concentration in the range of 1000-1500 mg/L, there were an average COD removal of over 95% and an average BOD removal of over 96%, resulting in an effluent in compliance with the national standards for wastewater discharge under GB8978-88.

Key words: jiemycin wastewater, acidic hydrolysis, bacteria-added biological contact oxidation, coagulation and flocculation, wastewater treatment.

Study on the Role of Sulfuric Acid in the Catalytical Hydrolysis of Black Liquor from Straw Fiber Pulping Process. Yang Runchang et al. (Dept. of

Chem. Eng., Xiangtan University 411105); Chin. J. Environ. Sci., 15(5), 1994, pp. 46—48

Sulfuric acid was found to have a catalytical function in promoting the hydrolysis of black liquor from a reed fiber pulping process. The results from this study show that under the conditions of applied pressure and heating (0. 2 - 0. 6 MPa, 130 - 165°C), sulfuric acid allowed over 99% of lignin in the black liquor to be acid settled, dewatered, carbonized and then separated from the black liquor. More than 62% of theoretical aldehyde content were hydrolyzed, dewatered and then converted to furfural.

Key words: straw fiber pulping, black liquor, sulfuric acid, catalytical hydrolysis, lignin.

Study on the Degradation of Active Bright Red X-3B by Immobilized Purple Non-sulfur Photosynthetic Bacteria. Niu Zhiqing, Wu Guoqing et al. (Dept. of Environ. Eng., Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024): Chin. J. Environ. Sci., 15(5), 1994, pp. 49—52

The spent dye bath of active Bright Red X-3B was treated by using aggregation and cross linkage immobilized purple non- sulfur photosynthetic bacteria (PSBs). The PSBs and their immobilized cells were compared for some of their performances. It was found that both of the cells had an optimum reaction temperature in the range of  $30-40^{\circ}$ , and the immobilized cells had an optimum reaction pH in the broader range of 7. 5-9. 4, with a better thermal stability. Cu<sup>2+</sup> had an inhibitory effect on the enzyme activities of both cells. As compared with the immobilized cells entrapped in sodium alginate, the aggregation and cross linkage immobilized cells had a stronger power of decolorization, a higher activity of enzyme, a longer half lifetime and a more cost-effectiveness, and was simple to operate and easy to be applied on a full-scale.

Key words: purple non-sulfur photosynthetic bacteria, immobilized cells, decolorizing enzyme, active bright red X-3B.

Study on the Use of TFJF Model Combustion Catalyst for the Pollution Control of Waste Gases from stoving Enamel. Zhou Renxian, Fang Heliang et al. (Dept. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028): Chin. J. Environ. Sci., 15(5), 1994, pp. 53—55

TFJF Model Catalyst, a noble metal carried over a natural zeolite/ cordierite honeycomb carrier, was developed and examined for its application to the pollution control of the off-gas from the stoving covered enamel process of enamel wires manufacturing. The results show that the temperature for a 98% conversion rate was 180-220 C for aromatic hydrocarbons and 220 - 240 C for cresylols. The catalyst was resistant to a temperature as high as up to 800 C and had a better effficiency of cleaning up the gaseous wastes from stoving enamel processes. For a highly concentrated