水解酸化-反硝化-硝化组合工艺处理土霉素废水的效果

梁存珍[1] ,杨敏[1] ,马文林[2] ,王东升[1] ,李红梅[3]
(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室 ,北京 100085 ; 2. 北京建筑工程学院 ,北京 100044 ; 3. 中国寰球工程公司 ,北京 100029)

摘要 :采用水解酸化-反硝化-硝化的组合工艺对土霉素废水进行实验室规模连续处理 ,水解酸化和反硝化均采用上向流污泥床 ,硝化采用 2 个使用不同填料的生物膜反应器 ,稳定运行 70d .当进水 COD 和 NH_4^+-N 浓度分别为 2 200 ~ 3 000 mg/ L 和 400 ~ 460 mg/ L 时 ,该系统在总水力停留时间为 56h 的条件下 ,稳定实现 80 %以上的 COD 和 TN 去除率 .生物处理出水经 48 mg/ L 聚合硫酸铁(以铁计) 处理后 COD 降至 293 mg/ L ,实现了废水的达标排放 .

关键词 :土霉素废水 ;水解酸化 ;反硝化 ;硝化 ;脱氮处理
中图分类号 : X787 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2005) 01-0127-03

Terramycin Wastewater Treatment with Combination Hydrolysis-Denitrification-Nitrification

LIANG Cun-zhen[1] , YANG Min[1] , Ma Wen-lin[2] , WANG Dong-sheng[1] , LI Hong-mei[3]
(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry , Research Center for Eco-Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100085 , China ; 2. Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture , Beijing 100044 , China ; 3. China Huanqiu Contracting and Engineering Corporation , Beijing 100029 , China)

Abstract : Successive hydrolysis-denitrification-nitrification process is adopted to treat terramycin wastewater in lab scale for 70 days . Two sludge bed reactors are used respectively for hydrolysis and denitrification , and two biofilm reactors are used for nitrification . When the COD and NH_4^+-N concentrations in influent were 2 200 ~ 3 000 mg/ L and 400 ~ 460 mg/ L , more than 80 % COD and TN removals were achieved under a total HRT of 56h . The COD of the effluent was reduced to 293 mg/ L through coagulation under a polyferric sulfate dose of 48 mg/ L as Fe .

Key words : terramycin wastewater ; hydrolysis ; denitrification ; nitrification ; nitrogen removal

抗生素生产废水不仅氨氮和有机物含量高 ,并且其中残留的抗生素对生物具有抑制性 ,是一类较难处理的废水 .目前在抗生素废水 COD 的去除方面已有大量研究[1 ~ 6] ,并取得了很大的进展 ,但在氨氮的去除方面相关研究不多 .本实验室在前期工作中发现 ,酸化水解后的土霉素废水 ,不仅可生化性得到改善 ,有效反硝化电子供体数量也显著增加[7 ,8] .本研究以土霉素生产废水为研究对象 ,采用水解酸化-反硝化-硝化的组合工艺对其进行实验室规模的连续处理 ,在考察系统长期运行过程中的稳定性的同时 ,探讨了混凝处理对生物工艺出水处理效果 .

1 实验方法

1.1 污泥及废水来源

种污泥取自北京市某污水处理厂曝气池的活性污泥 ,经适当驯化后用于系统接种 .土霉素废水取自石家庄市某制药集团的土霉素结晶车间 ,其水质指标如表 1 所示 .

表 1 土霉素废水的水质指标/ mg·L^{-1}

Table 1 Characteristics of Terramycin wastewater / mg·L^{-1}

COD	BOD_5	TN	NH_4^+-N	土霉素	草酸	SO_4^{2-}
9 000 ~ 12 000	2 400 ~ 2 800	1 800 ~ 2 100	1 600 ~ 1 800	1 100 ~ 1 300	4 000 ~ 5 000	1 200 ~ 1 500

废水用自来水稀释 4 倍后作为水解酸化进水泵入装置 ,进水 COD 浓度 2 200 ~ 3 000 mg/ L ,氨氮浓度 400 ~ 460 mg/ L ,$CaCO_3$ 碱度 830 mg/ L ,为了弥补碱度的不足 ,进水中加入碳酸钠和碳酸氢钠调节 ,加入量以 $CaCO_3$ 计约为 2 000 mg/ L 的 $CaCO_3$ 碱度 .

1.2 实验装置与方法

实验流程如图 1 所示 ,此装置置于 20 ℃ ±1 ℃

收稿日期 :2003-12-18 ;修订日期 :2004-02-16
基金项目 :国家高技术研究发展计划(863) 项目(2002AA601310)
作者简介 :梁存珍(1973 ~) ,男 ,博士生 .

恒温室内.水解酸化(d = 80 mm, h = 800 mm) 、反硝化(d = 80 mm, h = 60 mm) 、一级硝化(d = 120 mm, h = 1700 mm) 和二级硝化(d = 120 mm, h = 1200 mm) 均采用柱式反应器.水解酸化和反硝化采用上向流污泥床(USB) ,在水解酸化和反硝化反应器内分别安装一个 2 RPM 和 30 RPM 的搅拌器.一级硝化和二级硝化采用生物膜工艺,一级硝化填料是维纶丝固定在塑料环上的盾形填料,塑料环直径 100 mm,二级硝化填料为多面空心球,球直径 25 mm.

此工艺从启动到能够稳定运行历时 4 个月.稳定运行时水解酸化、反硝化、一级硝化和二级硝化反应器的水力停留时间(HRT) 分别是 5h、4h、27h 和 20h,反硝化回流比是 4.实验中每天采用加大曝气量的方式对一级硝化和二级硝化的生物膜进行冲洗,这时曝气量是正常曝气量的 5 倍,冲洗时间 5 min.

采用硝酸盐利用速率(NUR) 的实验方法[9],比较水解酸化前后废水反硝化能的变化.在 2 个 500 mL 烧瓶中分别加入 125 mL 水解酸化前后的废水,加入等量的反硝化污泥和硝酸钾溶液,反应在磁力搅拌下完成.定时取样测定水中的 NO_3^--N 浓度.

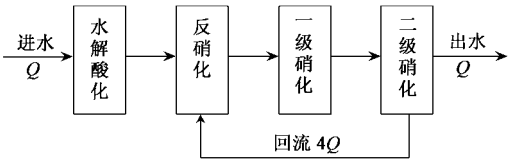

图 1 实验流程

Fig.1 Schematic diagram of test process

1.3 分析测试方法

测定项目有: COD_{Cr}、BOD_5、NH_4^+-N、NO_3^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、pH、土霉素和硫化物等.COD_{Cr}测定使用承德华通环境仪器厂 CTL-12 型化学需氧量测定仪.BOD_5 使用 OXITOP IS 12 型 BOD 测定仪.NH_4^+-N 测定采用水杨酸-次氯酸盐光度法,722S 分光光度计.NO_3^-、NO_2^-、SO_4^{2-} 测定采用离子色谱法,IC-100, YEW YOKOGAWA HOKUSHIN ELECTRIC.pH 使用 HM-14P 型 pH 计测定.土霉素使用 722S 分光光度计测定.硫化物使用碘量法测定.

2 实验结果和讨论

2.1 生物处理效果

废水经过生物处理后 COD 和 NH_4^+-N 浓度变化如图 2 和图 3 所示.当进水 COD 和 NH_4^+-N 浓度分别为 2 200 ~ 3 000 mg/L 和 400 ~ 460 mg/L 时,在 2 个多月连续处理过程中,生物处理出水 COD 基本在 450 ~ 550 mg/L 之间,大多数情况下出水 NH_4^+-N 浓度低于 4 mg/L,COD 和 TN 去除率达到 80 %以上.

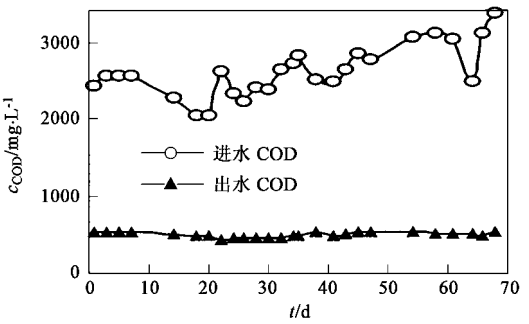

图 2 系统进出水 COD 浓度变化

Fig.2 Variation of COD concentrations

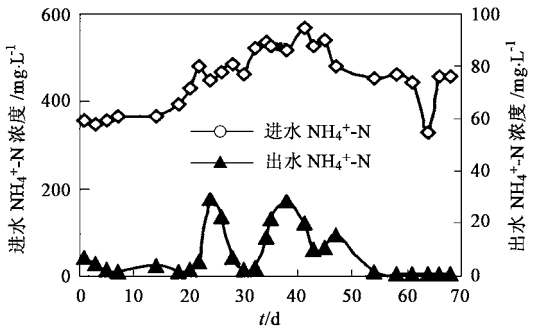

图 3 系统进出水 NH_4^+-N 浓度变化

Fig.3 Variation of NH_4^+-N concentrations

图 4 表明,出水 NH_4^+-N 浓度变化与 pH 密切相关.当 pH 为 7.9 以上时,硝化效果很好,出水 NH_4^+-N 基本上低于 2 mg/L,当 pH 下降到 7 以下时,出水 NH_4^+-N 迅速上升.因此,维持 pH 在一个较高的水平对于硝化反应非常重要.

稳定运行时反硝化出水基本检测不到 NO_3^--N,表明经过水解酸化后废水含有充足的反硝化电子.如图 5 所示,废水的反硝化提高了 33 %,反硝化速率也有所提高.表 2 是在稳定状态下各主要指标在不同反应器中的变化.可以看出,60 %的 COD 和 67 %的 BOD_5 消耗于反硝化过程中.另外,90 %以上的 SO_4^{2-} 在水解酸化阶段转变成硫化物(S_2^-、HS^- 和 H_2S) ,在反硝化阶段 70 %的硫化物又转变成 SO_4^{2-},这说明反硝化过程中有自养反硝化的存在.土霉素去除主要发生在硝化阶段,但下降幅度不大.

实验过程中发现,进一步降低废水稀释比至 3 倍时,在开始的几天,系统有很好的硝化、反硝化及 COD 去除能力,但是反硝化污泥很快出现解体现

象,导致系统失去稳定性.这可能是废水中生物抑制性成分如土霉素对反硝化菌抑制的结果.

表 2　COD、BOD_5、NH_4^+-N、NO_3^--N、SO_4^{2-}、硫化物、碱度和土霉素在各个反应器中浓度/ mg·L^{-1}

Table 2　COD, BOD_5, NH_4^+-N, NO_3^--N, SO_4^{2-}, S_2^-, alkalinity and terramycin concentrations in different reactors/ mg·L^{-1}

水样	COD	BOD_5	氨氮	NO_3^--N	SO_4^{2-}	硫化物	碱度	土霉素
进水	3013	1025	457	0	345	17	2887	317
水解酸化	2830	1300	508	0	25	109	3125	302
反硝化	646	90	98	0	198	6	1270	203
一级硝化	503	25	2	97	205	4	512	186
二级硝化	483	20	1	98	213	2	494	175

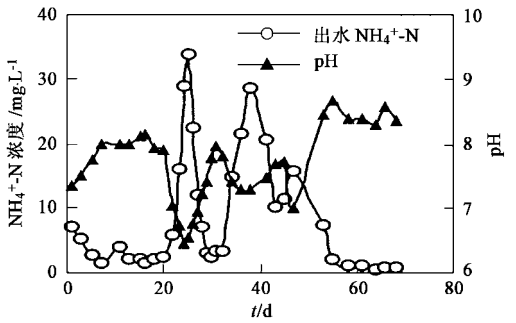

图 4　pH 对硝化出水 NH_4^+-N 影响

Fig.4　Effect of pH on effluent NH_4^+-N concentration

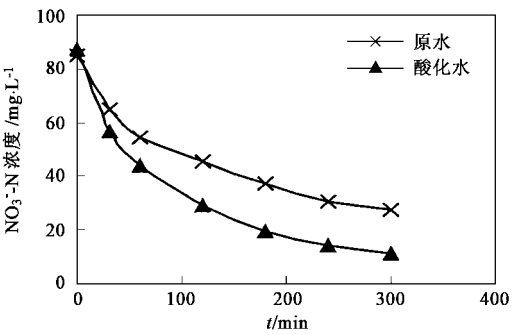

图 5　水解酸化对废水反硝化能的影响

Fig.5　Effect of hydrolysis on wastewater denitrification potential

2.2　二级硝化出水的混凝处理

分别用聚合硫酸铁(PFS)和聚合氯化铝(PACl)对二级硝化出水进行混凝处理,结果如图 6 所示.可见,PFS 对于该生物处理出水具有更好的处理效果,而且用 PFS 絮凝形成的絮体沉降性能好,混凝后水颜色较浅.PFS 和 PACl 投加量分别以铁和铝计算达到 48 mg/ L 和 80 mg/ L 时,出水 COD 浓度低于 300 mg/ L,达到国家制药行业二级排放标准.

3　结论

(1) 4 倍稀释的土霉素废水 COD 和 NH_4^+-N 浓度是 2 200 ~ 3 000 mg/ L 和 400 ~ 460 mg/ L,稳定条件下经生物处理后 COD 和 NH_4^+-N 浓度分别低于 500 mg/ L 和 2 mg/ L, COD 和 TN 的去除率达到 80 %以上,再经过以铁计算 48 mg/ L 的 PFS 混凝处理,COD 浓度低于 300 mg/ L,达到制药行业的二级排放标准.

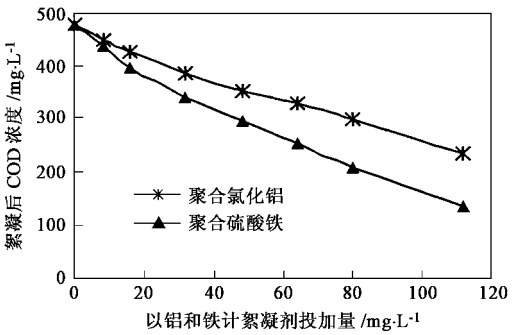

图 6　硝化出水用聚铁和聚铝絮凝结果

Fig.6　COD concentration as a function of PFS and PACl dosage in nitrification effluent

(2) 原水中 SO_4^{2-} 在酸化水解中还原为 S_2^-, S_2^- 能作为反硝化电子供体.

(3) 硝化作用最佳 pH 在 7.9 以上.

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处理工艺[J].环境科学,2001, **22** (2):82 ~ 86.

[2] 竺强.金霉素废水厌氧消化初步研究[J].中国沼气,1997, **15** (1):14 ~ 16.

[3] 王蕾,俞毓馨.厌氧-好氧工艺处理四环素结晶母液的实验研究[J].环境科学,1992, **13** (3):51 ~ 54.

[4] 谭铁鹏,万增强.生物流化床-化学絮凝法处理土霉素废水[J].水处理技术,1986, **12** (4):225 ~ 229.

[5] 乔洪棋,毕东,揭成渝.四环素工业废水生化处理工艺的研究[J].重庆环境科学,1994, **16** (1):5 ~ 7.

[6] 郭耀基.土霉素麦迪霉素废水处理研究[J].化工环保,1990, **10** (4):199 ~ 202.

[7] 马文林,王晋,梁存珍,齐嵘,杨敏.土霉素结晶母液酸化水解过程的研究[J].环境科学,2001, **22** (3):41 ~ 44.

[8] 马文林,齐嵘,杨敏,等.前置反硝化工艺对土霉素结晶母液进行脱氮处理的可行性研究[J].环境科学学报,2000, **20** (增刊):125 ~ 128.

[9] Katarzyna Kujawa, Bram Klapwijk. A method to estimate denitrification potential for perdenitrification systems using NUR batch test[J]. Wat. Res., **33** (10):2291 ~ 2300.