

抗生素工业废水生物处理技术的现状与展望*

杨 军 陆正禹 胡纪萃 顾夏声

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 分析了各类抗生素工业废水的水质特征和主要污染因子, 综述了目前应用的好氧和厌氧生物处理工艺, 在此基础上提出了前处理-厌氧-好氧生物处理的组合工艺路线, 并对各工艺的作用和可能采用的技术进行了比较分析, 最后指出应重点研究高效低耗复合反应器、除硫脱氮工艺和厌氧毒性试验方法。

关键词 抗生素工业废水, 生物处理, 水质特性, 污染因子, 工艺路线。

抗生素工业废水是一类高色度、含难降解和生物毒性物质多的高浓度有机废水^[1], 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, 废水排放量大且目前大多直接排放, 严重危害水体环境。目前国内外应用的治理技术不多且不成熟, 已建成的以好氧工艺为主的工程, 投资和处理成本高, 废水实际处理率很低。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年代大多仍采用活性污泥法、生物滤池等, 而从70年代开始, 他们将这类大宗常规原料药生产向发展中国家转移, 转而开发高技术、高附加值的新药, 原因之一就是污染治理问题。所以国内当前采用的好氧、厌氧生物处理工艺的应用水平在一定程度上代表这类废水处理的实际技术水平。本文在分析总结目前应用的生物处理工艺的基础上, 提出切实可行的治理工艺路线, 以供选择抗生素工业废水综合治理优化方案时参考。

1 抗生素工业废水特征

抗生素生产方法有: ①微生物发酵法; ②化学合成法; ③半化学合成法。微生物发酵法生产抗生素的一般工艺流程和排污节点见图1。

废水的水质和排放特征是: ①来自发酵残余营养物质的高COD(10—80g/L)和高SS(0.5—25g/L); ②存在生物毒性物质, 如残留抗生素及其中间代谢产物、高浓度硫酸盐、表面活性剂(破乳剂、消沫剂等)和提取分离中残留的高浓度酸、碱、有机溶剂等; ③pH波动大, 温度较高, 色度高和气味重; ④因间歇生产带来的排放水质、水量变动大; ⑤排放高浓度废母液量大(150—850m³/t产品), 因发酵液中抗生素得率仅0.1%—3%, 且分离提取率仅60%—70%。

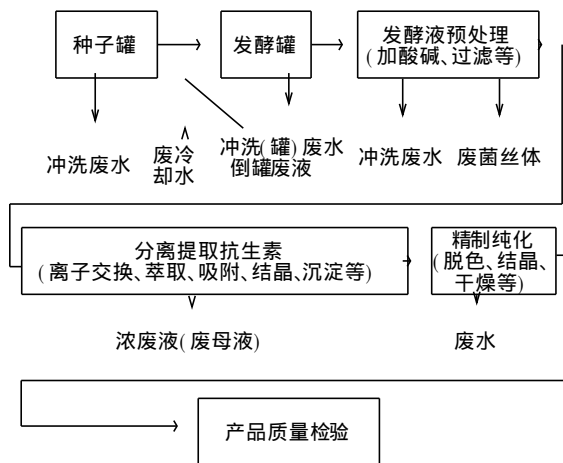


图1 抗生素发酵生产一般工艺流程及其排污节点示意

主要抗生素生产废水水质特征和主要污染因子见表1。

由表1可知, 抗生素工业废水是一类含高硫酸盐、多种抑制物, 碳氮比低的难降解有毒高浓度有机废水。

2 好氧生物处理工艺

表2汇总了国内外部分抗生素生产废水好氧生物处理工艺及其主要运行参数。

由表2可知, 实现生产性规模运行的好氧生物处理工艺主要是早期传统活性污泥法和70年代开发的革新替代工艺, 如生物接触氧化法、深井曝气、生物流化床等。但是, 由于抗生素工业废水是高浓度有机废水, 好氧工艺进水时就需对原废液进行成10倍乃至成百倍的稀释, 因此, 清水、动力消耗很大, 导致处理成本

* 国家自然科学基金资助项目(编号: 59378350)

收稿日期: 1996-10-10

表1 几种主要抗生素废水水质及污染因子¹⁾/mg·L⁻¹

抗生素品种	废水产生工段	COD	SS	SO ₄ ²⁻	残留抗生素	TN	其它	文献
青霉素	提取	15000~ 80000	5000~ 23000	5000		500~ 1000	PPB ²⁾	[2]
氨苄青霉素	回收溶媒后	5000~ 70000		< 50	开环物: 0.54%	NH ₃ - N: 0.34%		[3]
链霉素	提取	10000~ 16000	1000~ 2000	2000~ 5500		< 800	甲醛: < 100	[1]
卡那霉素	提取	25000~ 30000	< 250		80	< 600		[4]
庆大霉素	提取	25000~ 40000	10000~ 25000	4000	50~ 70	1100		[5]
四环素	结晶母液	20000			1500	2500	草酸: 7000	[6]
土霉素	结晶母液	10000~ 35000	2000	2000	500~ 1000	500~ 900	草酸: 10000	[7]
麦迪霉素	结晶母液	15000~ 40000	1000	4000	760	750	乙酸乙酯: 6450[7]	[8]
洁霉素	丁醇提取回收后	15000~ 20000	1000	< 1000	50~ 100	600~ 2000		[9]
金霉素	结晶母液	25000~ 30000	1000~ 5000		80	600		[10]

1) 数据为几个厂的出水浓度; 2) PPB: 溴代十五烷基吡啶

表2 抗生素工业废水好氧生物处理工艺及运行参数

处理 工艺	废水类型	处理规模 /m ³ ·d ⁻¹	COD(BOD)		MLSS /g·L ⁻¹	HRT /h	曝气动力		BOD 容积负荷 /kg*(m ³ ·d) ⁻¹	应用厂家	使用 时间	备 注	文献
			进水/ mg·L ⁻¹	去除率/ %			m ³ 空气/ kgBOD	kW/h/ kgBOD					
活性 污泥法	青霉素 废水为主	2200	(31.16)	(95)	8~ 12	14~ 25	22	2.9	2.9~ 4.8	美国 Abbott 厂	1954	涡轮曝气	[1]
	青、链、卡那 霉素混合 废水	2400	(1600)	(93)	5~ 6	6~ 8			1.2	日本 制果公司 岐阜厂	1971		[11]
	青霉 素废水	500	(4000)	(97.5)					1.95	瑞典 法门塔厂	1971	混合曝气	[1]
深井 曝气	乙酰螺旋霉素 废水	600	2000 (757)	58.5 (77.8)	6~ 7	3.5				苏州第二制药厂	1980	Φ.6×80(m)	[12]
	混合废水	200	(1200)	(96)						苏州第四制药厂	1980	Φ.8×100(m)	[12]
	混合废水	200	(2000)	(95)						上海制药二厂	1980	Φ.0×100(m)	[12]
生物 流化床	青、链、卡那 霉素混合 废水	3500	2000	75	7	14	40	0.95	2.7	山东济宁抗生素厂	1982		[12]
	黄连素等废水	150	1200	75	9~ 15		21.9	1.51	2.77	东北 制药总厂	1981		[13]
	青、红霉素、四环素等	COD 6(kg/d)	2000	80	7~ 10	8.5	40		2.6	上海制药三厂	1981		[14]
接触 氧化法	青、红霉素、四环素等	200L	2000	77	9	10	40		1.89	上海制药三厂	1981	二级	[15]
	氨苄青霉素	2.5×2	1000			10~ 14	30		< 2.5	上海制药四厂			[3]

表3 抗生素工业废水厌氧生物处理工艺及运行参数

厌氧工艺	废水类型	处理 规模	COD(BOD)		污泥投 配率/ %	HRT	COD 容积负荷 /kg*(m ³ ·d) ⁻¹	应用厂家	使用 时间	备 注	文献
			进水/ mg·L ⁻¹	去除率/ %							
普通 厌氧 消化 工艺	青霉素	小试	(4400)	(81)	8	20d		美国 Rutgers 大学	1949		[16]
	青、链、卡那霉素	300L·d ⁻¹	(10000~ 20000)	(86)				日本	1976	高温接触法	[17]
	青霉素	480m ³ ·d ⁻¹	46000	96			4.2	日本明治公司	1985	后接活性污泥法	[1]
	四环、卡那霉素等	100m ³	30000	90	8		3	东北制药总厂	1976		[18]
	土、麦迪霉素	1.38m ³	25000	80		6d	5	清江制药厂	1990	后接接触氧化	[3]
	土霉素	小试	6000~ 9000	80		8.4d		西安光华药厂	1986	两级厌氧	[19]
厌氧滤池	核糖霉素	33L	< 40000	85		6d	5	上海制药厂	1985	后接好氧流化床	[20]
折流式厌氧 污泥床过滤器	庆大、金霉素	13m ³ ·d ⁻¹	10000~ 20000	77~ 89		30h	5	福建抗菌素厂	1995	后接好氧 流化床	[10]
升流式厌氧 污泥床反应 器(UASB)	味精、土、制菌霉素	450×2m ³	25000	85		10d	2	绍兴制药厂	1982	35℃, 后接流化床	[21]
	柠檬酸、庆大霉素 (6·1)	400m ³ ·d ⁻¹	13000	90		24h	13.1	无锡制药二厂	1987	中温	[22]
	庆大霉素(占60%)	200m ³ ·d ⁻¹	40000	85		48h	15	无锡制药二厂	1989	38℃	[23]
	VC、SD、葡萄糖混合	1m ³ ·d ⁻¹	4000	90	10	25h	4	东北制药总厂	1993	常温	[24]
	混合 (UASB)	5m ³ (AF)	7000~ 10000	80		48h		哈尔滨制药厂	1987	UASB-AF 35℃	[12]
厌氧流化床	青霉素	100m ³ ·d ⁻¹	25000	80			5	华北制药厂	1992	二相, 生物脱硫	[2]

很高, 应用厂家实际废水处理率也较低. 所以, 从80年代开始, 厌氧为主的厌氧-好氧生物处理组合工艺逐渐成为主导工艺.

3 厌氧生物处理工艺

表3列出了现已达到生产性和中试规模的厌氧生

物处理工艺.

厌氧生物工艺处理抗生素工业废水的试验研究较多,而实际工程应用较少.目前生产性规模应用较成功的仅为UASB和普通厌氧消化工艺,其它工艺尚处中试阶段(见表3).主要原因是,对高效厌氧反应器的设计、运行研究不够,缺乏对各类抗生素废水成份的全面分析和所含化合物厌氧生物毒性作用的研究.

高浓度的抗生素有机废水经厌氧处理后,出水COD仍达1000~4000mg/L,不能直接外排,需要再经好氧处理,以保证出水达标排放.

4 前处理-厌氧-好氧组合工艺路线

根据上述分析评价,提出可行的治理工艺路线为:前处理-厌氧-好氧组合工艺.组合工艺中各工艺的作用和可能采用的技术分析如下:

(1)前处理 目的是使物料的理化性状适合于后续厌氧消化工艺要求,除调节、稳定水量、水质(如COD、SS、碱度、pH、物料营养比例等),还有去除生物抑制物质,提高废水可生化性的作用.主要前处理方法有:生物水解酸化、沉淀、絮凝、过滤等,方法选择应根据各类抗生素废水特点及试验结果而定,但从实践看,添加化学品并生成较多污泥,处理成本高,最好能结合后续工艺如厌氧水解来实现.作为第2代高效厌氧反应器的重要工艺条件,厌氧段前普遍要设沉淀反应池.

(2)厌氧处理 目的是利用高效厌氧工艺容积负荷高、COD去除效率高、耐冲击负荷的优点,减少稀释水量并能较大幅度地削减COD,以降低基建、设备投资和运行费用,并回收沼气.厌氧段还有脱色作用,这对高色度抗生素废水的处理意义较大.

优先采用的厌氧工艺仍应是UASB以及UASB+AF复合反应器,当缺乏这些国内外已较成熟的高效反应器设计经验时,也可考虑采用普通厌氧消化工艺,但基建投资和占地面积均会增加.

针对抗生素工业废水一般都含有高浓度硫酸盐及生物抑制物的特点,厌氧段应考虑采用二相工艺,以利用水解酸化或硫酸盐还原的生物作用达到去除抑制物或硫酸盐的目的.

(3)好氧处理 目的是保证厌氧出水(COD为1000~4000mg/L)经处理后达标排放.同时,对于高氮高COD废水,通过厌氧-好氧组合工艺还可达到脱氮的目的.

从工程应用角度推荐采用生物接触氧化、好氧流化床和序批式间歇反应器(SBR),这些工艺的优点是污泥不回流且剩余污泥少,基建投资和占地面积少,运行稳定且成本低于其它好氧工艺.

5 亟待研究的方面

(1)高效低耗厌氧和好氧反应器,特别是复合反应器的研究和开发,建立生产性处理示范装置,确定最佳运行参数.

(2)厌氧-好氧除硫脱氮组合工艺的试验研究.

(3)抗生素及发酵代谢中间产物的厌氧毒性分析,特别是针对厌氧过程产乙酸及产甲烷等“基元”过程的抑制和降解特性方面的研究.

参 考 文 献

- 1 顾其祥等.医药工业,1980,11(3):26
- 2 徐国强.第三届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集.北京:中国环境科学出版社,1995:144~149
- 3 顾漱锋等.抗生素,1982,7(6):405
- 4 方治华,柯益华等.中国沼气,1991,9(3):1
- 5 贾学庆等.化工环保,1986,6(1):17
- 6 刘建广等.中国抗生素,1993,18(6):451
- 7 潘志祥.化工环保,1990,10(2):76
- 8 古国冠.上海环境科学,1987,6(7):10
- 9 林世光,罗国维等.环境科学,1994,15(5):43
- 10 周平,钱易等.第三届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集,北京:中国环境科学出版社,1995:204~209
- 11 顾其祥,沈霖垦,邵林.国外药学(抗生素分册).1980:6
- 12 国家环保局科技处,清华大学环境工程系编.我国几种工业废水治理技术研究(第三分册)——高浓度有机废水.北京:化学工业出版社,1988:107~125
- 13 赵继权等.医药工业,1983,14(1):24
- 14 邵林,顾其祥,沈霖垦等.抗生素,1982,7(5):326
- 15 邵林,顾其祥等.抗生素,1981,6(1):25
- 16 Heukelekian H. Industrial and Engineering Chemistry, 1949, 41(7):1535
- 17 圆田赖和.发酵工学杂志.1965,43(11):842
- 18 东北制药总厂,河北化工学院.沈阳化工,1977,(4):23
- 19 张希衡,金奇庭.化工环保,1987,7(5):275
- 20 顾漱锋等.医药工业,1985,16(9):414
- 21 冯锡培.化工环保,1987,7(1):32
- 22 林锡伦.环境污染与防治,1990,12(3):20
- 23 林锡伦.化工环保,1991,11(2):95
- 24 陈玉等.环境科学,1994,15(1):50

Xinghui, Chen Jingsheng (Urban & Environment Science Department, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 73_ 77

The remediation methods of soil heavy metal contaminated were introduced and evaluated based on the international literature in the 1990's, which include solidification/stabilization, electrodynamics, thermal desorption, extraction and bioremediation etc..

Key words: soil contamination, remediation methods, heavy metal.

The Typical Reactions and Applications of Strengthened Ozonation for Treating Organic Polluted Wastewater. Qu Jiuhui (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 77_ 79

Ozone and strengthened ozonation technology have been studied and applied in wastewater treatment widely and successfully. Based on the summary on the current strengthened ozonation methods, this paper discusses the typical reactions and applications of strengthened ozonation to degrade organic contaminants in wastewater. It has been proved that the coupling of ozonation and other chemical physical processes can effectively improve the ability and efficiency of ozonation for wastewater treatment, and the consumption of O_3 will also be reduced. The process of strengthened ozonation does performance a very obvious advantage and good future in treating the wastewater containing concentrated organic contaminants.

Key words: strengthened ozonation, organic wastewater treatment, reactions, application.

Estimation of Aluminum Concentration in Natural Water. Li Jinhui, Tang Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 80—82

The geochemistry behaviors of aluminum in natural water are introduced. The approaches for predicting concentration of the Al^{3+} and

organic aluminum in natural water are summarized. According to the solubility product of minerals, experience formulas, and organic aluminum models with pH value, thermo-constants, and concentration of ligands, the estimation approaches of all species aluminum in natural water are put forward.

Key words: aluminum, organic aluminum, species, prediction, aquatic chemistry of acid rain.

Advances in Biological Treatment Processes of Antibiotic Production Wastewater. Yang Jun, Lu Zhengyu et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. sci.*, **18**(3), 1997, pp. 83—85

The characteristics of ten kinds of antibiotic production wastewater and the aerobic and anaerobic processes for treating these effluents were reviewed. A combined process of the pretreatment-anaerobic-aerobic treatment with reliability and economy of operation were then suggested, and the function and available technology used in each process were analyzed. Finally, the focal points of the research such as hybrid reactors with high efficiency and low cost, biodesulphurization-denitrification process and anaerobic toxicity assay were proposed.

Key words: antibiotic production wastewater, biological treatment, pretreatment, anaerobic process, aerobic process.

Carbon Cycle in Natural Ecosystem in Russia. Zhang Chuanqing (College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100094): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 86_ 87

Carbon cycle in natural ecosystem in Russia was summarized. Forest, tundra, peat-bog and soil organic matter are main carbon stocks. Green plant is a main CO_2 absorber, soil is a fundamental CO_2 source in natural ecosystem of Russia. Russian natural ecosystem is one of biggest CO_2 absorber & source on the Earth.

Key words: Russia, natural ecosystem, carbon cycle.