

林可霉素生产废水的厌氧生物处理工艺

杨军¹, 陆正禹², 胡纪萃², 顾夏声² (1. 北京航空航天大学环境工程系, 北京 100083, E-mail: jyang66@263.net; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:采用单相中温升流式厌氧污泥床(UASB)反应器厌氧生物工艺处理含有有毒难降解有机物的林可霉素生产废水.当进水 COD 8000~14000 mg/L, HRT 约 10h 时, COD 容积负荷可达 20~35 kg/(m³·d), COD 去除率为 50%~55%. 适时调整并维持较高的表面水力负荷[0.2~0.4 m³/(m²·h)], 较高的进水有机基质浓度(COD 为 2000~3000 mg/L)和污泥 COD 负荷[0.2~0.5 kg/(kg·d)], 并适当延长启动驯化时间可培养出沉降性好、污泥活性较高的颗粒污泥. 废水厌氧生物降解动力学符合 Monod 方程, 动力学常数 $V_{\max} = 1.3 \text{ d}^{-1}$, $K_s = 8133 \text{ mg/L}$. 废水中不可生物降解物质占总 COD 的比例约为 30%, 这是废水 COD 去除率偏低的重要因素.

关键词:林可霉素生产废水; UASB 反应器; 颗粒污泥

中图分类号: X787 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-05-0082

Anaerobic Biological Treatment of Lincomycin Production Wastewater

Yang Jun, Lu Zhengyu, Hu Jicui, Gu Xiasheng (1. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083, China E-mail: jyang66@263.net; 2. Department of Environmental Sciences and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The high-strength Lincomycin production wastewater containing toxic and refractory substances treated by lab-scale mesophilic UASB reactor was described. When the reactor was operated in influent COD 8000~14000 mg/L and HRT 10h, the volumetric loading rate and COD removal rate could reach 20~35 kg/(m³·d) and 50%~55%, respectively. The granular sludge might be formatted by using a bit longer acclimation time, adjusting and maintaining fairly high surface hydraulic loading rate of 0.2~0.4 m³/(m²·h), influent COD of 2000~3000 mg/L and sludge loading rate of 0.2~0.5 kg/(kg·d). The anaerobic kinetic constants of V_{\max} and K_s for the wastewater treatment were 1.3 d⁻¹ and 8133 mg/L, respectively. The non-biodegradable substances accounted for about 30% of total COD, which was the important factor of relative low COD removal rate for the wastewater.

Key words: Lincomycin wastewater; UASB reactor; granular sludge

林可霉素(又称洁霉素)生产废水是指用丁醇提取经链霉菌发酵的产品林可霉素并蒸馏回收丁醇后的提炼废水,是一类含难降解和生物抑制物多的高浓度有机废水,它不但具有一般抗生素工业废水的特点^[1,2],而且因为林可霉素对革兰氏阳性菌和厌氧菌具有强抗菌能力而使得生物处理具有较大的难度.国内对林可霉素生产废水的治理要求迫切,但难度较大^[3~5],其单独处理技术国外尚未见报道.

处理林可霉素生产废水之类有毒难降解高浓度有机废水,需采用能维持长 SRT 和短 HRT 的反应器,以保证厌氧消化过程的稳定

性,UASB 反应器能很好地满足这一要求,它在处理负荷与效率、成本效益与工程应用经验方面都具有一定优势,是目前常用的新型高效厌氧反应器之一^[6~8].所以,本文采用 UASB 反应器进行处理林可霉素生产废水的试验.

1 试验流程与方法

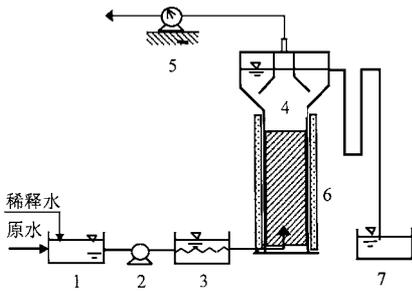
1.1 试验流程

基金项目:国家自然科学基金资助项目(49625101)

作者简介:杨军(1965~),男,博士,副教授,主要从事水处理理论与技术和水环境地球化学研究.

收稿日期:2000-03-25

本试验的工艺流程如图 1 所示.原废水在配水槽中用自来水稀释成不同浓度的进水,经蠕动泵泵入热交换器升温至 $35 \pm 2^\circ\text{C}$,进置于恒温箱内的 UASB 反应器(有效工作容积为 3.3 L),反应器中产生的沼气由三相分离器分离收集,经湿式气体流量计计量后排出.



1. 配水槽 2. 蠕动泵 3. 恒温水浴 4. UASB 反应器
5. 湿式气体流量计 6. 恒温箱 7. 贮水槽

图 1 试验工艺流程

Fig.1 Technical process of the test

1.2 接种污泥

接种污泥取自北京酒仙桥污水处理厂双层沉淀池,过筛后投加葡萄糖等营养液进行间歇活化培养,15 d 后投入 UASB 反应器中.污泥平均浓度(VSS)为 12 g/L ,其 $\text{VSS}/\text{TSS} = 0.4$, $\text{SVI} = 36\text{ ml/g VSS}$,用最大比产甲烷速率法^[9]测得污泥的最大比产甲烷速率 $v_{\max\text{CH}_4} = 150\text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{d})$,最大比 COD 降解速率 $v_{\max\text{COD}} = 0.5\text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d})$.

1.3 林可霉素生产废水水质

废水取自华北制药厂林可霉素生产车间,其水质分析结果见表 1.

表 1 林可霉素生产废水水质分析结果 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Lincomycin production waste water quality

pH	9.50	$\text{NH}_3\text{-N}$	30
水温/ $^\circ\text{C}$	90	$\text{NO}_3\text{-N}$	95
COD	17500	总盐量	8250
BOD_5	4935	色度/稀释倍数	2000
SS	770	碱度(CaCO_3)	950
TN	674	林可霉素	87
TP	18	SO_4^{2-}	1340

由表 1 可见,废水 BOD_5/COD 约为 0.29,可生化处理性较低. BOD_5/TN 约为 6.2, BOD_5/TP 约为 280,表明氮源过量,磷源略有不足.废水中总盐量和硫酸盐含量尚不致对厌氧消化产生明显的不利影响.残留的林可霉素浓度约为 87 mg/L ,毒性实验表明这个浓度对废水处理中厌氧微生物尚不致产生抑制*,而林可霉素对人畜病原菌的抑菌浓度对球菌为 0.4 mg/L ,对杆菌大于 100 mg/L ^[10].

对废水的厌氧可生化性初步试验结果表明,当废水 $\text{COD} > 1600\text{ mg/L}$ 时厌氧可处理性差,废水存在一定的厌氧抑制物,所以,实验中将原废水用自来水以不同倍数稀释后作为试验用水,以低浓度进水进行驯化,驯化时间也适当延长,同时调整进水 pH 为 6.5~7.5.

2 结果与讨论

本试验共进行 228 d,按试验目的可将全过程分为 5 个阶段:①污泥启动驯化期(55 d);②颗粒污泥培养期(45 d);③运行参数优化试验期(27 d);④测定动力学常数试验期(85 d);⑤冲击负荷试验期(16 d).试验过程中各运行参数的变化情况见图 2.

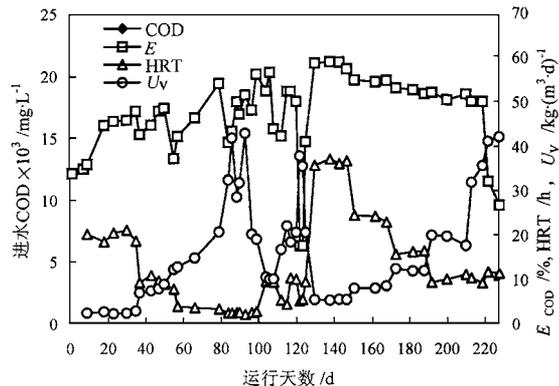


图 2 试验过程中各运行参数变化

Fig.2 Operating parameters variation during test process

* 杨军.林可霉素厌氧生物抑制与降解性及其生产废水生物处理工艺的研究(博士学位论文).北京:清华大学环境科学与工程系,1998

2.1 污泥启动驯化期

本阶段自污泥接种至颗粒污泥出现,历时 55 d,包括开始的 7 d 间歇运行和随后的 48 d 连续运行.将接种污泥投入 UASB 反应器中,先用自来水稀释原废水 20 倍后的废水(COD 约 1000 mg/L)间歇进水 7 d,COD 去除率 E_{COD} 约 35%.之后连续运行,并提高进水 COD 至约 2000 mg/L,水力停留时间 HRT 为 20 h 左右,容积 COD 负荷 U_V 为 2 ~ 2.5 kg/(m³·d), E_{COD} 为 36% ~ 54%.运行 28 d 至第 35 d 后,提高进水 COD 至约 2500 ~ 3000 mg/L,HRT 为 10 h 左右,此时 U_V 约 6 ~ 10 kg/(m³·d),污泥负荷 U_S 约为 0.2 ~ 0.3 kg/(kg·d),以保证产甲烷菌自身迅速增殖所需的有机营养和一定的表面水力负荷[0.1 m³/(m²·h)], E_{COD} 一般在 42% ~ 48% 之间波动.此时比产气率(沼气/COD)为 0.3 ~ 0.5 m³/kg,较正常.运行至第 55 d,在反应器底部取泥,观察到少量颗粒污泥,粒径约 0.5 ~ 0.7 mm,大部分污泥已呈以丝状菌为主的菌胶团,松散的絮状结构已趋紧密,其 VSS/SS = 0.56.

2.2 颗粒污泥培养期

本阶段共运行 45 d,自出现颗粒污泥到反应器污泥全部颗粒化.当观察到反应器中出现

初期颗粒污泥后,提高表面水力负荷和有机负荷,以促进污泥的颗粒化及其成熟.从第 56 d 起,进水 COD 为 2000 ~ 4000 mg/L,HRT 从约 4 h 逐步降低至 2 h 左右[表面水力负荷为 0.2 ~ 0.4 m³/(m²·h)], U_V 逐步从约 12 kg/(m³·d) 升高至 42 kg/(m³·d), E_{COD} 约为 40% ~ 50%,连续运行 31 d 至第 86 d 时,污泥床基本为颗粒污泥所充满,其粒径为 0.8 ~ 1.5 mm,不是很致密,SVI = 22 ml/g,沉降性能很好,出水 SS 小于 100 mg/L.污泥浓度(VSS)从接种时的 12 g/L 增加至 17.6 g/L,VSS/SS 从 0.4 增加至 0.76.此阶段污泥负荷 U_S 约为 0.3 ~ 0.5 kg/(kg·d),表面气体负荷高时可达 0.23 m³/(m²·h),比产气率为 0.3 ~ 0.5 m³/kg,产气率一般为 3 ~ 5 m³/(m³·d),沼气中 CH₄ 约占 70%.

之后又以 U_V 为 20 ~ 40 kg/(m³·d) 运行 14 d,以便使颗粒污泥更趋成熟稳定,并为下一阶段的运行参数优化试验作准备.

本实验在含抑制物的林可霉素生产废水中成功地培养出颗粒污泥,关键是根据废水的水质特点控制相宜的运行条件.表 2 归纳了颗粒污泥出现和成熟时的运行参数.试验结束时的颗粒污泥的性能指标测定值列于表 3.

本试验在用 UASB 反应器处理林可霉素

表 2 UASB 反应器处理林可霉素废水时培养颗粒污泥的运行参数

Table 2 Operating Parameters of lincomycin wastewater treatment by UASB reactor

时期	运行 时间/d	pH	碱度(CaCO ₃) /mg·L ⁻¹	VSS /g·L ⁻¹	进水 COD /mg·L ⁻¹	U_V /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	U_S /kg·(kg·d) ⁻¹	HRT /h	L_h /m ³ ·(m ² ·h) ⁻¹
出现期	55	6.7 ~ 7.4	1000		1000 ~ 2000	5 ~ 10	0.2 ~ 0.3	4	0.2
成熟期	86	6.8 ~ 7.2	1700	17.6	2000 ~ 4000	15 ~ 20	0.3 ~ 0.5	2	0.4

表 3 颗粒污泥性能指标值

Table 3 Indexes of granular sludge function

污泥 种类	直径 /mm	颜色	湿密度 /g·cm ⁻³	SVI /ml·g ⁻¹	沉降速度 /m·h ⁻¹	VSS /g·L ⁻¹	VSS/TSS	V_{maxCH_4} /L·(kg·d) ⁻¹	V_{maxCOD} /kg·(kg·d) ⁻¹
颗粒污泥	1 ~ 1.5	灰黑色	1.043	18	22	48.6	0.82	528	1.32
接种絮泥		黑色		36		12	0.4	150	0.5

生产废水时,着重控制水力负荷和有机负荷来促进颗粒污泥的形成,主要的培养条件为:

(1) 随运行进程适时调整提高并保持较高的表面水力负荷 L_h .这有利于:①有效增加有

毒废水在反应器中的混合和稀释程度,防止细菌受抑制,这一点对本试验至关重要。②水流上升剪切力作用促进污泥中丝状菌成球^[11]。③强化营养物和气体在颗粒上的传质效率,促进污泥增长和颗粒化进程^[12,13]。④促进污泥分级和冲刷。本试验随试验进程将表面水力负荷 L_h 从 0.1 开始提高至 0.2、0.4 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 以适应不同试验阶段的需要。

(2) 保持适当高的有机基质浓度和污泥负荷。污泥颗粒化的内因是厌氧菌特别是甲烷丝菌的大量繁殖^[14], 这需要较丰富的有机基质作为营养源。尽管在生活污水等低浓度废水中也能培养出颗粒污泥, 但过低的基质浓度会使颗粒化时间延长。在尚未形成颗粒污泥前, 不宜采用过高的 COD 进水, 以防有机酸积累。本试验进水 COD 值从驯化时的 1000 mg/L 到开始形成颗粒时的约 2000 mg/L , 而后提高至 3000 ~ 4000 mg/L , 促使颗粒污泥迅速生长成熟, 而当形成成熟的颗粒污泥后, 尽管进水 COD 值达约 14000 mg/L , 仍未出现酸化抑制问题, 且保持高的 COD 负荷 [15 ~ 20 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$], 污泥负荷 U_s 则从颗粒化初期的 0.2 ~ 0.3 $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 提高到成熟期的 0.3 ~ 0.5 $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 大大加速了颗粒的成熟。

(3) 适当延长启动驯化时间, 以增强厌氧菌对抑制物的适应性, 促使适应力强的细菌繁殖。

2.3 运行参数优化试验期

为确定本工艺的最佳运行参数, 从而为中试和生产性处理工程的设计和运行提供参数, 本阶段采用回归正交方法对运行参数进行了优化试验, 历时 27d。根据前述运行结果和 UASB 反应器特点, 以进水 COD 和 HRT 为主要参数, 结果响应指标用 E_{COD} 考察, 同时测定林可霉素、有机酸、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 TN 等指标的变化, 作为相关的辅助指标来加以校核。

HRT 取约 5h 和 10h, 进水 COD 值取约 4000 mg/L 和 8000 mg/L 。经优化试验确定的运行参数为: HRT 约 10h, 进水 COD 约为 8000 mg/L , E_{COD} 约为 50% ~ 55%, 其中, 进水 COD 值对 E_{COD} 的影响程度小于 HRT^[10]。

本阶段结束时, 反应器内污泥浓度 (VSS) 约为 27.2 g/L , 在此试验期间, 还对颗粒污泥成熟后的表观污泥产率 $Y_{\text{表观}}$ 进行了测定, 5 次测定平均值 ($\text{VSS}/\text{COD}_{\text{去除}}$) 约为 0.062。

2.4 测定动力学常数试验期

本阶段的目的是测定 UASB 反应器处理林可霉素生产废水的厌氧降解动力学常数, 以确定废水中有机污染物的降解利用特性和分析有机去除率偏低的因素, 为工艺设计计算提供参数。根据运行参数优化结果, 动力学实验采用进水 COD 约为 8000 mg/L , HRT 分别约为 36h、24h、16h 和 10h 的运行条件, 试验 85d, E_{COD} 一般约为 58% ~ 50%, 随 HRT 增加而有较小幅度增加。

动力学实验结果表明, UASB 反应器处理林可霉素生产废水的厌氧降解动力学可用 Monod 方程来描述^[15], 动力学常数 $V_{\text{max}} = 1.3 \text{d}^{-1}$, $K_s = 8133 \text{mg/L}$ 。而且, 林可霉素生产废水中不可生物降解物质占 COD 的比例达 30%, 可以认为较高浓度不可生物降解物质的存在是导致废水 COD 去除率低的主要原因, 尽管目前尚难确定这些不可生物降解物质的成分, 但从林可霉素生产工艺和发酵培养基组成分析, 很可能是由黄豆饼粉、淀粉等已被发酵菌利用完易降解物质后的残留的不易被厌氧微生物利用的物质所组成^[16]。因为林可霉素的生产周期是通气深层发酵 3 ~ 5d, 因此, 微生物已在发酵生产中基本代谢利用掉培养基中易利用的有机物, 如葡萄糖、玉米浆、玉米油、淀粉和黄豆饼粉中的部分成分, 发酵残液即生产废水中剩余的有机污染物中一定比例是不易被微生物利用的大分子量的复杂有机物, 如部分黄豆饼粉、淀粉、细胞几丁质以及代谢中间产物, 它们对废水 COD 有较大贡献。

2.5 冲击负荷试验期

在完成参数优化和动力学试验运行后, 为了考察 UASB 反应器对林可霉素生产废水水质变化的适应能力, 试验了冲击负荷的影响。将进水 COD 从 8000 mg/L 提高至 14000 mg/L , HRT 维持在约 10h, 运行 9d, E_{COD} 仍在 50% 左

右, 而 U_V 从上一阶段运行时的约 $18 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 升高至 $32 \sim 36 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. 在第 220 至 228 d, 用原废水不加稀释直接进水 (COD 为 20200 mg/L), 以 HRT 约 12 h 运行 9 d, 至第 228 d 时, E_{COD} 仅 26.7%, 且呈下降趋势, 反应器内出水 pH 从 6.70 下降到 6.18, 挥发性有机酸从正常的小于 200 mg/L 增至约 2000 mg/L , 出现有机酸积累和酸化. 上述结果表明, 进水 COD 在 14000 mg/L 以下对形成颗粒污泥的 UASB 反应器冲击影响不大, 而当 COD 过分超过此值时, 会出现有机酸积累, 导致厌氧消化系统失效. 所以, 在工艺设计和调试运行时可适当放宽进水 COD 值至 14000 mg/L , 以减少稀释水量, 降低工程造价和处理费用.

3 结论

(1) 当以进水 COD 约为 $8000 \sim 14000 \text{ mg/L}$, HRT 约为 10 h 时, 反应器 COD 容积负荷可达 $20 \sim 35 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, COD 去除率为 50% ~ 55%.

(2) 颗粒污泥的培养条件是: 适时调整并维持较高的表面水力负荷 [$0.2 \sim 0.4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]; 保持较高进水有机基质浓度 (COD 为 $2000 \sim 3000 \text{ mg/L}$) 和污泥负荷 [$0.2 \sim 0.5 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$]; 适当延长启动驯化时间. 本试验培养得到的颗粒污泥沉降性很好, $\text{SVI} = 18 \text{ ml/g VSS}$, 污泥活性较高, $V_{\text{maxCOD}} = 1.32 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, $\text{VSS}/\text{TSS} = 0.82$.

(3) 林可霉素生产废水厌氧生物处理动力学常数分别为: $V_{\text{max}} = 1.3 \text{ d}^{-1}$, $K_S = 8133 \text{ mg/L}$, 表明废水中的有机物不易被厌氧微生物利用. 废水中不可生物降解物质占总 COD 的比例约为 30%, 这是废水 COD 去除率偏低的重要因素.

参考文献:

- 1 顾其祥等. 抗生素工业废水的净化技术. 医药工业, 1980, 11(3): 26 ~ 35.
- 2 杨军, 陆正禹, 胡纪萃, 顾夏声. 抗生素工业废水生物处理技术的现状与展望. 环境科学, 1997, 18(3): 83 ~ 85.
- 3 薛玉香. 生物接触氧化-絮凝循环回流法处理洁霉素废水的试验研究. 环境污染与防治, 1991, 13(2): 9 ~ 13.
- 4 罗启芳等. 高浓洁霉素生产废水处理技术研究. 重庆环境科学, 1990, 12(6): 17 ~ 20.
- 5 林世光, 罗国维等. 洁霉素生产废水处理的研究. 环境科学, 1994, 15(5): 43 ~ 46.
- 6 Lettinga G, Hulshoff Pol L W. UASB process design for various types of wastewater. Water Sci. Tech., 1991, 24(8): 87 ~ 107.
- 7 严月根, 胡纪萃. 升流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器的研究和应用. 自然科学进展, 1993, 3(4): 316 ~ 322.
- 8 周岳溪等. 升流式厌氧污泥床处理含五氯酚废水工艺的研究. 环境科学, 1998, 19(4): 33 ~ 35.
- 9 吴唯民, 胡纪萃, 顾夏声. 厌氧污泥的最大比产甲烷速率的间歇试验测定法. 中国给水排水, 1985, 1(4): 30 ~ 36.
- 10 《抗菌素生物理化性质》编写组. 抗菌素生物理化性质. 北京: 人民卫生出版社, 1984.
- 11 Hulshoff Pol L W et al. The selection pressure as a driving force behind the granulation of granular sludge. In: Granular Anaerobic Sludge: Microbiology and Technology, Proceedings of the GAS MAT-workshop, Lunteren: 1987, 146 ~ 153.
- 12 胡纪萃等. UASB 工艺处理啤酒工业废水中试运行规律的研究. 国家环境保护局编. 水污染防治及城市污水资源化技术, 国家“七五”科技攻关环境保护项目论文集, 北京: 科学出版社, 1993, 81 ~ 88.
- 13 Lettinga G et al. Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future. Water Sci. Tech., 1997, 35(10): 5 ~ 12.
- 14 Campos C M M, Anderson G K. The effect of the liquid up-flow velocity and the substrate concentration on the start-up and steady-state periods of lab-scale UASB reactors. Water Sci. Tech., 1992, 25(7): 41 ~ 50.
- 15 顾夏声. 废水生物处理数学模式. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- 16 徐浩. 工业微生物学及其应用. 北京: 科学出版社, 1985.