

土霉素结晶母液酸化水解过程的研究

马文林^{1,2}, 王晋^{2,1}, 梁存珍¹, 齐嵘¹, 杨敏^{1*} (1. 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 山西大学环境科学系, 太原 030006)

摘要: 土霉素结晶母液是一类含高浓度有机物和氮的废水, 反硝化电子供体相对不足, 且含有多种生物抑制性物质. 为了提高废水的可生化性, 增加可利用反硝化电子供体的数量, 利用厌氧污泥床对土霉素结晶母液进行了水解处理, 并对反应的 pH、COD、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 浓度等进行了考察. 水解过程对 COD 的去除功能不强, 在 HRT 1.5 h ~ 6.0 h 的条件下, COD 去除率也仅从 10% 提高到 16%. 由于有机氮氨化和硫酸盐还原作用, 酸化后废水的 pH 值增加. 当 HRT 超过 2 h 以后, SO_4^{2-} 基本上都被还原成 S^{2-} . 采用经过水解的废水进行批量实验, 结果证明硝化速率和反硝化速率分别比未水解时提高 90.9% 和 45.2%.

关键词: 土霉素结晶母液; 酸化水解; 硝化; 反硝化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)05-04-0041

Anaerobic Hydrolysis of Terramycin Crystallizing Mother Solution

Wenlin Ma^{1,2}, Jin Wang^{2,1}, Cunzheng Liang¹, Rong Qi¹, Min Yang¹ (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing, 100085; 2. Department of Environment Science, Shanxi University, Taiyuan, 030006)

Abstract: The terramycin crystallizing mother solution contained high organics and high nitrogen. There were many kinds of bioinhibition in it but not enough electronic donor. Anaerobic hydrolysis of terramycin crystallizing mother solution was completed with up anaerobic sludge bed in order to improve the biodegradability of wastewater and electronic donor in it. The variations of pH, COD, NH_4^+ , and SO_4^{2-} were monitored. The COD removal was in a narrow range between 10% and 16.4% even when the HRT of the reactor was changed from 1.5 h to 6 h. pH increased because of formation of NH_3 and reduction of SO_4^{2-} . Most of SO_4^{2-} was reduced to S^{2-} when the HRT was longer than 2 h. Batch experiments on hydrolyzed wastewater demonstrated that reaction rates of nitrification and denitrification increased by 90.9% and 45.2%, respectively.

Key words: terramycin crystallizing mother solution; anaerobic hydrolysis; nitrification; denitrification

土霉素结晶母液是一种含有高浓度有机物和氮、且可生化性较差的废水. 目前, 关于土霉素结晶母液处理的研究, 主要集中在有机物的去除方面^[1-3]. 然而, 我国的水体富营养化问题正在日趋严重, 削减氮的环境排放量已经提到了议事日程.

一般来说, 要想达到较好的生物脱氮效果, 废水中 BOD_5/N 比不能小于 4^[4]. 尽管土霉素结晶母液的 COD_c 浓度高达 15 g/L ~ 20 g/L, 但其 BOD_5/N 值如表 1 所示还不到 2. 在废水中占有较大比例的草酸、发酵中间产物和土霉素都不能作为电子供体使用, 因此, 用结晶母液直接进行反硝化时, 会产生电子供体不足的情况, 而且, 残留土霉素对微生物活性的抑制作用, 可能会影响整个生物处理过程. 厌氧水解是用来提高废水

的可生化性的重要手段, 本研究采用这一方法对废水进行预处理, 通过厌氧水解增加废水中小分子有机物 (例如有机酸) 和硫化物的含量, 达到在增加废水中反硝化电子供体的同时降低废水生物抑制性的目的.

试验工作分为 2 部分, 首先采用 UASB 处理装置对废水进行厌氧水解, 研究了该反应器在不同的废水稀释倍数下的运行情况. 然后运用批量实验方法评价厌氧水解对提高废水硝化和反硝化作用的效果.

基金项目: 留学回国人员基金项目(教外司留[2000]367号)
作者简介: 马文林(1968~), 女, 博士生, 讲师, 主要研究方向为污水处理.
收稿日期: 2001-01-17
* 联系人

1 实验方法和内容

1.1 污水和污泥

实验用污泥取自高碑店污水处理厂曝气池,土霉素结晶母液取自某制药厂土霉素生产车间,废水水质

如表 1 所示.在整个实验过程中,废水的水质有一些波动,但总体上说,废水的 TN、 SO_4^{2-} 、草酸浓度较高,而 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和 BOD_5/N 的比值都较低.由表 1 数据可知,土霉素结晶母液的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和 BOD_5/N 的比值都较低.

表 1 土霉素结晶母液水质指标/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristics of terramycin crystallizing mother solution

pH	COD_{Cr}	BOD_5	TN	NH_4^+-N	SO_4^{2-}	草酸	土霉素
4~5	15000~20000	1400~3900	2100	1600	2000~4000	3000~7000	<1000

1.2 污泥的驯化培养

在一个容积为 20L 的圆柱型玻璃缸内对污泥进行间歇式培养驯化,进水为 50 倍稀释的土霉素结晶母液,通过定时器控制污泥培养程序为进水-反硝化-硝化-静置沉降-排水.污泥经过 1 个月的驯化后,用于酸化柱接种污泥,接种浓度为 $5\text{g}/\text{L}$.

1.3 试验装置和内容

实验分为连续实验和批量实验 2 部分,连续实验装置(厌氧水解柱)使用上流式污泥床反应器,用有机玻璃柱制作,有效容积为 2.4L.为实现污泥和废水的充分混合,反应器内安装有转速为 $2\text{r}/\text{min}$ 的搅拌器.批量实验使用 1L 的玻璃烧杯在六联搅拌器上完成.

酸化水解柱连续运行 110d,废水稀释倍数从 36 倍逐步降低,最后稳定在 5 倍.该柱启动期的水力停留时间为 1.5h,分别从 COD 去除、有机氮氨化和 pH 变化 3 个方面对其处理情况进行讨论.然后,为了研究 HRT 对废水水解效果的影响,将进水稀释倍数稳定在 5 倍,令反应器依次在 HRT 1h、2.5h、4h 和 6h 的条件下运行.在 HRT 4h 的条件下利用批量实验比较废水水解(HRT=4h)前后的反硝化、硝化和有机物降解情况.

1.4 测试项目

酸化水解柱的日常监测指标包括 COD、pH、 NH_4^+-N 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、有机酸和草酸,土霉素只进行了定期测定.批量实验中的测定项目主要包括 TOC、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$.其中, COD、pH、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和硫化物按照标准方法测定^[5],有机酸、硝酸盐、硫酸盐、草酸和土霉素用离子色谱测定(IC-100 型离子色谱,SCS5-252 分离柱,日本 YOKOGAWA HOKUSHIN ELECTRIC 公司;Dinox,美国,阳离子分离柱).

2 实验结果与讨论

2.1 废水酸化水解实验

2.1.1 COD 去除

水解柱进水和出水的 COD 如图 1 所示,废水经过酸化处理,COD 平均降低了 16.4%.从 COD 去除率来看,增加进水的有机物负荷对反应器的性能影响不大.如后文所提到的,当水解柱 HRT 达到 2h 时, SO_4^{2-} 基本上都被还原成 S^{2-} .因此,可以推测厌氧水解过程中 COD 的减少主要是由于在此过程中发生了硫酸盐还原反应和有机氮氨化反应,导致部分有机物降解生成 CO_2 ,降低废水稀释率对硫酸盐还原反应没有造成明显抑制.近期的实验数据(未在此列出)表明,即使将水解时间延长到 10h,COD 去除率也没有增加,也就是说在水解柱内不容易发生甲烷化,原因可能是由于土霉素对甲烷菌有严重的抑制作用.从反硝化过程需要有机物作为电子供体方面来考虑,产甲烷阶段被抑制反而有利于反硝化.

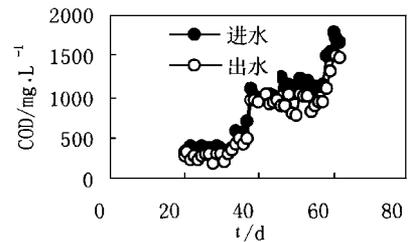


图 1 废水酸化处理过程中 COD 的变化

Fig.1 COD variety in the course of anaerobic hydrolysis

在废水 5 倍稀释条件下,研究了水解柱 HRT 对硫酸盐还原作用的影响,结果如图 2 所示.实验结果表明水解柱内硫酸盐还原反应非常活跃,当 HRT 达到 2h 时,即可以实现 86.3% 的硫酸盐还原率,而硫酸盐的最高去除率可达 92.3%.硫酸盐还原过程是一个消耗有机物的过程,对酸化柱进出水进行 TOC 测定,结果表

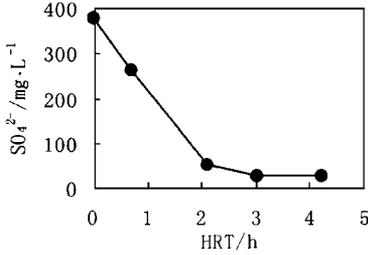


图 2 酸化柱水力停留时间对出水硫酸盐浓度的影响

Fig.2 Effect of HRT in A-column on sulfate reduction

明总有机碳的去除率为 32.0%，高于 COD 去除率。硫化物能够作为反硝化电子供体，所以尽管硫酸盐还原过程要消耗有机物，但废水中反硝化电子供体的数量不会因此而大幅度减少。相反，可能会因为不能被反硝化菌利用的有机物的电子转移到硫化物以后，导致可利用的电子供体数量增加。

实验结果表明，草酸在酸化处理中几乎全部消失。为了研究草酸厌氧降解途径，在实验室内以草酸为单一底物进行厌氧批量培养，对其上清液进行分析。结果表明，污泥在厌氧条件下经过驯化，可以分解草酸，甲酸是草酸降解的一种中间产物。

对土霉素结晶母液酸化处理后进行的分析结果表明原水中不含挥发性有机酸，经过酸化处理后生成了以乙酸为主的有机酸。乙酸是反硝化反应的最佳电子供体之一，这说明厌氧水解过程能够增加有效电子供体数量。

2.1.2 有机氮氨化

土霉素结晶母液中，大约 23.8% 的总氮属于有机态氮。含氮有机物经过厌氧降解，有机态氮转化成 NH₃-N。酸化柱进出水的氨氮浓度如图 3 所示，废水经过酸化处理，氨氮浓度升高 8.6%。土霉素对生物活性有抑制作用，它的结构示意图如图 4 所示^[6]，由其所含有的官能团判断，土霉素降解后有氨氮生成。文献介绍，厌氧菌经过驯化能够耐受 1000 mg·L⁻¹ 的土霉素^[2]。对进出水的土霉素浓度进行过 2 次测定，当废水被稀释 5 倍时，其中残留的土霉素浓度为 75 mg·L⁻¹，经过水解有 40.3% 的土霉素被去除。土霉素的化学结构非常复杂，它的完全降解需要很多步反应，是一个相当缓慢的过程，因此，废水水解过程中产生氨氮的主要来源可能不是土霉素。

2.1.3 pH 变化

酸化柱进出水 pH 值的变化如图 5 所示。废水经过

酸化处理后，pH 较处理前有所上升，这与普通高浓度有机废水经过酸化处理后 pH 下降的情况不同。

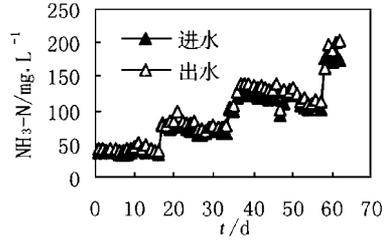


图 3 酸化处理过程中氨氮的变化

Fig.3 Varieties of ammonia in A-column

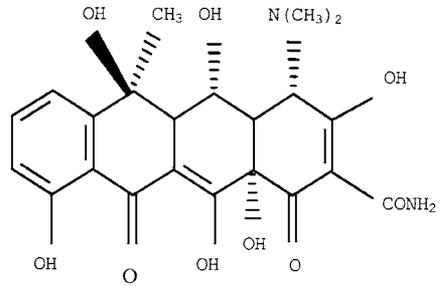


图 4 土霉素结构示意图

Fig.4 Structure of terramycin

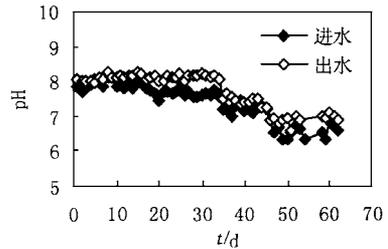


图 5 酸化水解过程中 pH 变化

Fig.5 Variety of pH in A-column

土霉素结晶母液中含有大量的硫酸盐和有机态氮，他们在厌氧过程中分别转化成硫化物和氮，这 2 种物质都是厌氧体系的致碱物质，它们的增加将导致厌氧体系中碱度和 pH 的升高^[7,8]。因此，尽管水解过程中有机酸的生成总是伴随着质子的产生，然而，在土霉素结晶母液水解过程中，占主导地位的化学反应是产碱反应。土霉素结晶母液 pH 值仅有 4~5，用自来水稀释后 pH 稍有升高。废水经过厌氧水解，把其中的潜在碱性物质释放出来，增加了废水的碱度，这有益于维持

适宜的厌氧水解反应 pH.

2.2 酸化预处理对生物脱氮过程的促进作用

土霉素结晶母液中含有土霉素,对反硝化菌活性有抑制作用.酸化预处理可以降解部分土霉素,减轻废水的生物抑制性,同时将大分子有机物水解成有机酸,增加生物脱氮过程中的生物反应速率.利用酸化柱(HRT = 4h)出水做批量实验,比较酸化处理前后废水的生物反应性能,实验结果如图 6 和图 7 所示.

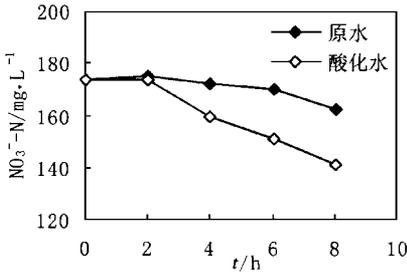


图 6 酸化水解对反硝化速率的影响

Fig. 6 Effect of hydrolysis on denitrification rate

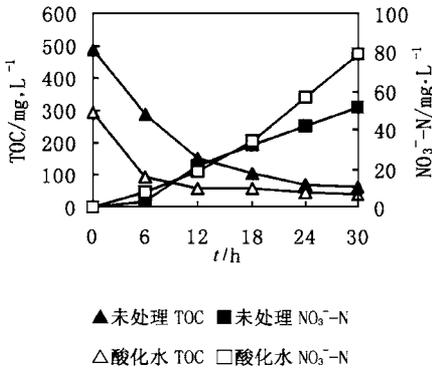


图 7 酸化水解对有机物降解和硝化作用的影响

Fig. 7 Effect of hydrolysis on TOC decomposition and nitrification

由图 6 的实验结果得出,通过厌氧水解,废水的比反硝化速率从 $0.31 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 增加到 $0.45 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,提高了 45.2%,主要的原因是厌氧水解降低了废水中土霉素的浓度,废水中小分子有机物如乙酸的增加也有益于提高反硝化速度.有实验数据(未在此列出)表明厌氧水解不但能够提高废水的反硝化速率,同时还能够增加废水反硝化电子供体数量.

图 7 所示的实验结果表明,借助酸化过程,有机物

降解和硝化过程的速率也得到提高.废水经过酸化水解,经过 12h 的好氧处理有机物降解就进入稳定阶段,此后硝化作用进入较高的反应阶段.而未经过水解的废水,在经过 24h 好氧处理后有机物降解才进入稳定阶段.而且,废水经过厌氧水解之后,好氧处理的残留有机物浓度也较低.因此,厌氧水解既改善了废水的可生物降解性,又提高了有机物降解速率.同时,厌氧水解使得废水的硝化速率从 $0.11 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 提高到 $0.21 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,增加了 90.9%.

由上述这 2 个实验的结果可以得出,土霉素结晶母液经过厌氧水解后,其生物脱氮性能和有机物降解性能都得到改善,因此,对废水进行短时间的厌氧水解处理,有利于从土霉素结晶母液中同时去除氮和碳.

3 结论

(1) 厌氧酸化水解可以明显地改善土霉素结晶母液的可处理性.在 HRT 从 1.5h ~ 6.0h 的条件下,平均 COD 去除率为 16.4%,同时伴随着有机氮的氯化反应和硫酸盐还原.

(2) 硫酸盐还原反应和有机氮氯化反应都是释碱反应,有助于维持合适的反应 pH.

(3) 废水经过厌氧水解,硝化速率从 $0.11 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 增加到 $0.21 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,反硝化速率从 $0.31 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 增加到 $0.45 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.同时,废水的可生物降解性和有机物降解速率都得到明显提高.

参考文献:

- 1 张明友等.土霉素废水处理工艺探索.上海环境科学,1988,7(6):8~10.
- 2 张希衡等.处理土霉素废液的试验研究.化工环保,1987,7(5):275~281.
- 3 郭耀基.土霉素麦迪霉素废水处理研究.化工环保,1990,10(4):199~202,214.
- 4 姜金生等编著.水污染治理新工艺与设计.北京:海洋出版社,1999.22~23.
- 5 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编.水和废水监测分析方法,第三版.北京:中国环境出版社出版,1998.102~104,254~266.
- 6 上海化工学院抗菌素教研室等编.抗菌素生产.北京:化学工业出版社,1979.383.
- 7 左剑恶等.厌氧消化过程中的酸碱平衡及 pH 控制的研究.中国沼气,1998,16(1):3~7.
- 8 杨景亮等.废水中硫酸盐生物还原影响因素的研究.中国沼气,1999,17(2):7~9,13.