

超高浓度抗生素废水预处理试验

秦向春^{1,2} 陈繁忠² 叶恒朋² 盛彦清² 彭平安² 傅家谟²

(1. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640)

摘要 采取絮凝→芽孢杆菌生物降解(缺氧水解)→再絮凝→Fenton 试剂氧化的流程对 COD_{Cr} 50 000 mg/L 以上超高浓度抗生素废水进行了预处理实验研究。其中各阶段的 COD_{Cr} 去除率为 30.31%、27.01%、32.88%、33.82%。通过预处理可使废水 COD_{Cr} 从 50 000 mg/L 以上下降到 10 000 mg/L 左右, 有利于下一步的常规生化处理。本试验为超高浓度抗生素废水的预处理提供了实验数据。

关键词 超高浓度抗生素废水 絮凝 芽孢杆菌 Fenton 试剂

0 引言

抗生素废水成分^[1]复杂, 废水中含有大量酸、碱、无机盐, 含有多种有机物; 色度高, 有刺激性气味; 有机物浓度(COD_{Cr})浓度高; 废水中悬浮物(SS)浓度高; 废水中硫酸盐浓度高, 而且存在难生物降解和有抑菌作用的抗生素等毒性物质; 废水排放量较小且间歇排放, 冲击负荷较高。

目前国内对该类废水一般采用常规的厌氧-好氧生物处理工艺, 由于含有残留的抗生素及有机溶剂且有机物浓度过高, 停留时间长, 投资成本高, 且通常不能达到排放标准, 难以取得理想效果^[2-7]。已有研究表明, Fenton 试剂在酸性条件下的氧化电位很高, 用于处理难降解有机废水, 有比较好的效果, 但用这种方法一般用于处理浓度并不很高的难降解有机废水, 而处理高 COD_{Cr} 的抗生素废水所耗用双氧水量高, 因成本过高而难以实现工业化^[8-13]。

本试验就是针对以上问题, 以珠海联邦制药厂为例, 结合该厂抗生素生产废水的特点, 开展抗生素废水预处理小试研究, 为该厂废水处理工程设计提供依据。该厂外排废水 COD_{Cr} 浓度高达 50 000 ~ 55 000 mg/L, 属超高浓度有机废水。工艺思路是将 Fenton 试剂氧化法和絮凝法以及缺氧水解生化法结合起来处理抗生素废水。原水先进行絮凝处理, 然后用已驯化好的芽孢杆菌在中性条件下进行生物降解, 出水经过再次絮凝除去悬浮物后, 经调节在最佳的处理条件下进行 Fenton 氧化处理。

1 实验

1.1 废水来源

废水取自联邦制药珠海生物制药厂的抗生素生

产废水, 初始 COD_{Cr} 浓度 50 000 ~ 55 000 mg/L, pH 值 5.5 ~ 6, TN 浓度 900 ~ 1 100 mg/L, TP 浓度 40 ~ 60 mg/L, 有刺激性气味, 棕黄色, 可见悬浮物较少。

1.2 实验方法

在对该废水研究的过程中发现, 经过絮凝→芽孢杆菌生物降解(缺氧水解)→再絮凝后, 其生物毒性仍然很大, 所以在其后用 Fenton 试剂氧化法对其进行处理, 一方面可以去除相当一部分 COD_{Cr}, 另一方面, 也可以进一步去除其生物毒性, 以利于下一步常规生化处理。因此采取絮凝→芽孢杆菌生物降解(缺氧水解)→再絮凝→Fenton 试剂氧化→调节 pH→出水(进入下一处理阶段)的流程。

1.2.1 絮凝试验

原水絮凝实验 参考已有研究^[7], 选用 3 种无机絮凝剂, 在原水 pH 值的条件下进行絮凝实验, 所用的絮凝剂的摩尔浓度相同。比较絮凝效果, 选择去除 COD_{Cr} 最有效的一种。

水解后出水絮凝实验 水解完成后, 停止搅拌, 出水做絮凝效果实验。加入 3 种无机絮凝剂在相同摩尔浓度下进行絮凝。比较絮凝效果, 选择去除 COD_{Cr} 最有效的一种。

1.2.2 芽孢杆菌的驯化及水解处理最佳时间研究

芽孢杆菌的驯化 将原水稀释至 COD_{Cr} 为 3 000 mg/L 左右, 盛于 1 000 mL 大烧杯中, 控制总体积为 800 mL, 调节 pH 7.0 ~ 7.5 之间, 投入固定在木屑上的芽孢杆菌 5 g, 搅拌, 转速为 250 ~ 400 r/min。48 h 后, 停止搅拌, 静置 2 h 后, 倒去上层清液, 杯底留有污泥。换入稀释后废水, 调节 pH 后开始搅拌, 控制

每次入水 COD_{Cr} 值增加 1 500 mg/L 左右。约 40 d 后, 驯化完成。可以承受进水 COD_{Cr} 高达 23 000 ~ 28 000 mg/L 的废水, 并且降解率达到 25.3% ~ 27.5%。但水解后出水略为混浊, 需经过絮凝处理才能进入 Fenton 试剂氧化操作阶段。

芽孢杆菌处理最佳时间研究 取已驯化好的芽孢杆菌污泥盛于 1 000 mL 烧杯中, 体积约 200 mL, 加入经过絮凝并调整 pH 7.0 ~ 7.5 的废水至 800 mL 刻度线处, 搅拌, 转速为 250 ~ 400 r/min。每 6 h 测 1 次出水 COD_{Cr} 值, 以找出此条件下的最佳处理时间。

1.2.3 Fenton 试剂氧化最佳条件研究

Fenton 试剂由 Fe^{2+} 和 H_2O_2 溶液按一定比例组成。它具有很强的氧化能力, 是因为 H_2O_2 被亚铁离子催化分解生成活性很强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 并引发更多的其他自由基, 羟基自由基具有很高的氧化电位, 是强氧化剂, 它进攻有机大分子 C - C 键使之断裂, 进攻 C - H 键可以发生脱 H 反应, 直至有机大分子完全氧化为 CO_2 和 H_2O , 从而使废水 COD_{Cr} 降低。

为研究处理此种废水的最佳处理条件, 在参考文献^[8-13]的基础上结合实际情况设计实验方案。选取了以反应体系 pH、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 、反应时间这 4 个影响因素为变量, 并选择了 3 个位级, 列出了 4 因素 3 位级的正交实验表格进行实验研究。分析各因素对反应影响的敏感度, 并选出最佳操作条件。

2 实验结果与讨论

2.1 絮凝实验结果

原水絮凝实验结果见表 1。

表 1 原水絮凝实验结果

| 絮凝剂 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
|--|---|---|---|
| 絮凝剂浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 1.10 | 0.27 | 0.28 |
| 进水 COD_{Cr} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 51 164.44 | 51 164.44 | 51 164.44 |
| 出水 COD_{Cr} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 40 296.48 | 35 656.90 | 37 792.35 |
| COD_{Cr} 降低值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 10 867.96 | 15 507.54 | 13 372.09 |
| 去除率/% | 21.29 | 30.31 | 26.14 |
| 比去除率/($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$) | 9.90 | 57.37 | 48.10 |

注: 每升废水比去除率 = COD_{Cr} 降低值/絮凝剂浓度。

同样使用 1 mmol/L 浓度的絮凝剂, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的去除率为 21.29%, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的去除率为 30.31%, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的去除率为 26.14%, 差别不大。若从所用絮凝剂的质量比较, 由废水比去除率可看出, 在相同用量下, 每 1 mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以去除

57.37 mg/L COD_{Cr} , 对原水的絮凝去除效果最佳。

芽孢杆菌水解处理后出水絮凝实验结果见表 2。

用 1 mmol/L 浓度的絮凝剂, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的去除率为 32.88%, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的去除率为 31.07%, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的去除率为 27.47%。而由表 2 废水比去除率可看出, 每 1 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 只可去除 6.56 mg/L COD_{Cr} , 而每 1 mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可去除 25.20 mg/L COD_{Cr} , 对水解后出水的絮凝效果最好。

表 2 芽孢杆菌水解处理后出水絮凝实验结果

| 絮凝试剂 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
|--|---|---|---|
| 絮凝剂浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 1.10 | 0.27 | 0.28 |
| 进水 COD_{Cr} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 21 924.27 | 21 924.27 | 21 924.27 |
| 出水 COD_{Cr} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 14 715.57 | 15 112.40 | 15 901.67 |
| COD_{Cr} 降低值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 7 208.70 | 6 811.87 | 6 022.60 |
| 去除率/% | 32.88 | 31.07 | 27.47 |
| 比去除率/($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$) | 6.56 | 25.20 | 21.66 |

2.2 芽孢杆菌水解处理实验结果

芽孢杆菌水解处理实验结果见图 1。因为驯化后的芽孢杆菌水解段能承受的最大的 COD_{Cr} 值大约在 28 000 mg/L 左右, 而原水絮凝后的 COD_{Cr} 约为 35 000 ~ 37 000 mg/L, 因此, 对絮凝后出水进行一定的稀释后进行水解实验。

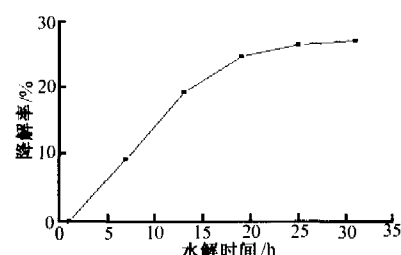


图 1 芽孢杆菌水解降解率随时间变化图

由图 1, 随着停留时间的延长, COD_{Cr} 也相应降低, 但下降速率趋势也越来越慢, 由于其中的可被芽孢杆菌利用的大分子有机物逐渐减少, 当停留时间为 20 h, COD_{Cr} 去除趋于平缓。因此对 COD_{Cr} 的去除主要集中在前 20 h 完成。

由于经过絮凝处理后, 去除了部分有机物, 降低了有机物的浓度, 具有一定的解毒作用, 有利于芽孢杆菌的增殖以及其对大分子有机物的代谢。本研究中将两方法结合起来的效果是比较好的, 分别能够达到了 30.31%、27.0% 的去除率。这可能是由于废水组成以及所选用微生物的不同, 以致于絮凝剂和微生

物的作用对象及其含量各异造成的。

2.3 Fenton 试剂氧化实验结果

根据陈传好^[8]、王春平^[9]、瞿建国^[10]、闵怀^[11]、王罗春^[12]、余宗学^[13]等人的研究,Fenton 反应的最佳 pH 为 3 左右,反应时间 60 min 左右,基于以上经验,选取 (Fe^{2+}) (以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计) 为 304、608、911 mg/L (分别为 2、4、6 mmol/L) 3 个位级; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 340、680、1 020 mg/L (分别为 10、20、30 mmol/L) 3 个位级;选取 pH 为 2、3、4 三个位级,而不考虑偏酸性及中性条件^[8-12];选取反应时间为 60、90、120 min 3 个位级。

通过正交实验,对反应结果影响的次序是:反应时间 > pH > $[\text{Fe}^{2+}]$ > $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 。而根据各位级降解率加合的结果比较可以看出,最适宜的反应条件为 $[\text{Fe}^{2+}] = 608 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 680 \text{ mg/L}$, pH = 2, 反应时间为 90 min。

经过此步骤处理后,废水中大分子链被打断转变为小分子有机物,另外本研究所选的催化剂和氧化剂的浓度相对较低,但也能够达到 17.32% ~ 34.82% 的 COD_{Cr} 去除率,说明氧化剂 H_2O_2 利用率很高,能减少氧化剂的用量,也是很有意义的。

3 结论

本试验采取絮凝→芽孢杆菌生物降解(缺氧水解)→再絮凝→Fenton 试剂氧化的流程对 COD_{Cr} 50 000 mg/L 以上超高浓度难降解抗生素废水进行了预处理实验研究。实验结果表明:絮凝阶段 COD_{Cr} 去除率达 30.31%;芽孢杆菌生物降解(缺氧水解) COD_{Cr} 去除率达 27%,再絮凝阶段 COD_{Cr} 去除率达 32.88%;Fenton 试剂氧化法阶段 COD_{Cr} 去除率达 33.82%。

此高浓度难降解的制药废水在经过水解酸化及 Fenton 试剂氧化后, COD_{Cr} 从 50 000 mg/L 以上下降到 10 000 mg/L 以下,从原水到最后出水总的 COD_{Cr} 去除率可达到 80% 左右,并使原有的抗生素残留转变为小分子有机物,降低了其生物毒性,有利于下一步的

常规生化处理,取得了较好的预处理效果。另外,由于 Fenton 试剂氧化时 H_2O_2 用量大,且价格较贵,故将其结合絮凝、芽孢杆菌水解等处理工艺后,使 H_2O_2 用量大大减少,降低了成本。本试验为超高浓度抗生素废水的处理提供了实验依据。

参考文献

- [1] 丁忠浩. 有机废水处理技术及应用. 北京: 化学工业出版社, 2004: 371-375.
- [2] 杨俊仕, 李旭东, 李毅军, 陈忠全等. 水解酸化-AB 生物法处理抗生素废水的试验研究. 重庆环境科学, 2000, 22(6): 50-53.
- [3] 陈亚钢, 祁佩时. 水解酸化-厌氧工艺处理高浓度抗生素废水研究. 上海环境科学, 2002, 21(9): 463-510.
- [4] 江安玺, 李德强等. 水解酸化-生物接触氧化工艺在抗生素废水处理中的应用. 安全与环境学报, 2002, 2(2): 3-6.
- [5] 范永哲, 戚鹏, 赵任兴. 水解酸化法预处理青霉素、土霉素废水实验研究. 环境保护科学, 2002, 28(6): 19-21.
- [6] 王小军. 生物制药废水处理技术的试验研究. 环境保护科学, 2003, 29(1): 24-26.
- [7] 邓良伟, 彭子碧. 絮凝-厌氧-好氧处理抗菌素废水的试验研究. 环境科学, 1998, 19(6): 66-69.
- [8] 陈传好, 谢波等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- [9] 王春平, 马子川. Fenton 试剂处理青霉素废水实验研究. 重庆环境科学, 2003, 25(12): 25-27.
- [10] 瞿建国, 周书静, 杨晶. Fe^{2+} - H_2O_2 催化氧化加混凝处理苯酚磺酸废水. 上海环境科学, 2002, 21(10): 625-628.
- [11] 闵怀, 傅亮, 陈泽军. Fenton 法及其在废水处理中的应用研究. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 28-30.
- [12] 王罗春, 闻人琴, 丁桓如. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用. 环境保护科学, 2001, 27(1): 11-14.
- [13] 余宗学. 利用 Fenton 试剂预处理间二硝基苯生产废水. 环境污染与防治, 2002, 24(5): 282-284.

作者通讯处 秦向春 510640 广州市五山 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室

电话 (020)85291250

E-mail xch_qin@hotmail.com

2005-06-27 收稿

二〇〇五年国内十大环境新闻

2005 年国内十大环境新闻评选日前揭晓。由中国环境报社举办。位列国内十大环境新闻是: (1) 中央提出建设资源节约型和环境友好型社会; (2) 胡锦涛在中央人口资源环境工作座谈会上强调要进一步落实科学发展观; (3) 《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》原则通过; (4) 松花江发生严重污染; (5) 周生贤任国家环保总局局长; (6) 国家环保总局叫停 30 个违法项目; (7) 圆明园防渗膜事件引发争议, 国家环保总局举行听证会; (8) 全国 10 个省(市)开展“绿色 GDP”试点; (9) 新修订的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》2005 年 4 月 1 日开始实施; (10) 鼓励公众参与环评。

摘自《光明日报》