CLR 厌氧反应器在庆大霉素发酵废水处理中的运行效能

王学斌， 黄振兴， 肖小兰， 阮文权*
（江南大学 环境与土木工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：对 CLR 沼气提升式厌氧反应器处理硫酸庆大霉素发酵废水的工程运行效能进行了研究。结果表明，CLR 反应器对硫酸庆大霉素废水具有较好的处理能力，容积 COD 负荷可达到5 kg/(m^3·d)，出水 COD 稳定在 2 700~3 200 mg/L，COD 和 SS 去除率可分别维持在 70%和 62%左右。在 CLR 稳定运行过程中，系统 pH 为 7.8~8.3，且 VFA 质量浓度低于 900 mg/L，显示出较好的稳定性。虽然系统的氨氮质量浓度可以达到 600~900 mg/L，但是其并未对 CLR 的处理效能产生显著影响。CLR 出水 Ca^{2+}质量浓度可稳定在 200~300 mg/L，Ca^{2+}的平均截留率为 74%。但是较高的进水 Ca^{2+}质量浓度会导致污泥钙化，VSS/TSS 逐渐下降，且这种趋势在反应器底部表现得更为显著。

关键词：硫酸庆大霉素发酵废水；沼气提升式反应器；污泥钙化
中图分类号：X 703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673—1689(2016)03—0265—07

Operational Performance of CLR Anaerobic Reactor for Gentamicin Wastewater Treatment

WANG Xuebin， *HUANG Zhenxing*， *XIAO Xiaolan*， *RUAN Wenquan*
（School of Environment and Civil Engineering，Jiangnan University，Wuxi 214122，China）

Abstract：The operational performance of Circular Lift Reactor （CLR） anaerobic reactor for gentamicin wastewater treatment was investigated in this study. The CLR anaerobic reactor exhibited a good efficiency in treating gentamicin wastewater. The volume loading rate （VLR） could reach to 5 kg COD/（m^3·d） and the effluent with the level of chemical oxygen demand （COD） was within 2 500~3 200 mg/L. The removal efficiency for COD and SS reached as high as 70% and 62%，respectively. The solution pH was kept at 7.8~8.3 and the content of VFA was below 900 mg/L in the stable operation duration，which showed a better stability of CLR anaerobic reactor. However，there was no significant influence to the processing efficiency of CLR anaerobic reactor. The effluent concentration of Ca^{2+} was maintained at 200~300 mg/L with an average rejection rate of Ca^{2+} of 74%. In the other side，the high influent concentration of Ca^{2+} would lead to the calcification of granular

收稿日期：2014-12-23
基金项目：国家自然科学基金项目（NSFC 21276114）；中央高校基本科研业务资金专项（JUSRP11435）；国家科技支撑计划（2011BAC11B05）。
* **通信联系人**：阮文权(1966—)，男，上海人，工学博士，教授，主要从事厌氧处理技术和废水资源化研究。E-mail：wqruan@jiangnan.edu.cn

sludge and a gradual decline of VSS/TSS,which was more serious in the bottom of the reactor than that in the upper.

Keywords: gentamicin wastewater,CLR anaerobic reactor,granular sludge calcification

随着生物制药行业的不断发展和壮大,生物制药工业给环境带来的压力越来越突出[1]。其中抗生素废水历来是工业废水中难以处理的一类生物制药工业废水[2]。而硫酸庆大霉素发酵废水属于典型的抗生素废水,它具有成分复杂、污染物浓度高、色度大,钙离子含量高等特点。同时废水中残留的抗生素对厌氧处理中的微生物具有生物毒性,严重影响了其生物处理性能。目前国内外学者对抗生素废水的处理进行了大量的研究[3-6]。其中UASB[7-9]、EGSB[10-11]、IC[12-14]等技术逐渐在制药废水处理中开始使用,但均存在启动周期长、处理效率低、稳定性差以及水利条件差等问题,仍需在现有的基础上进一步深入研究与改进。

有鉴于此,介绍了一种以沼气提升式反应器(CLR)为核心的庆大霉素废水厌氧处理工艺,并详细描述了该工艺的设计参数。在此基础上,继续考察和探讨了其在实际处理过程中的运行效能和特性。工程调试的结果和分析可为庆大霉素发酵废水的高效处置提供一定的技术借鉴和实际经验。

1 工程概况

某生产硫酸庆大霉素制药公司,由于生产效率的提高导致废水排放量显著增加,致使原有400 m^3/d污水处理能力已不能满足生产要求。因此,另新建一套CLR厌氧反应器,设计规模为800 m^3/d,于2013年8月建成并投入运行。

2 材料与方法

2.1 硫酸庆大霉素废水水质

硫酸庆大霉素废水水质见表1,可以看出,硫酸庆大霉素废水的BOD/COD值(0.25~0.4)较低,属生物难降解废水,且发酵废水中残留少量的庆大霉素(0.005~0.01 mg/L),对厌氧微生物具有一定的毒性。由于硫酸庆大霉素生产过程中添加了碳酸钙,导致废水中钙含量较高,钙离子质量浓度为600~1 000 mg/L。TSS为3 000~8 000 mg/L,悬浮物含量较高,难以分离。

表1 硫酸庆大霉素废水水质

Table 1 Characteristics of the gentamicin sulfate wastewater mg/L

项目	量值
COD	8 000~13 000
BOD	2 000~4 000
NH_3-N	200~400
TN	1 300~1 700
TP	1.5~3
SO_4^{2-}	<500
庆大霉素	0.005~0.01
TSS	3 000~8 000
Cl^-	≈1500
Ca^{2+}	600~1 000
pH	6.5~7.8

2.2 接种污泥

接种颗粒污泥取自日照某柠檬酸厂中温厌氧反应器,污泥呈黑色,颗粒性较好。污泥粒径在1~3 mm,污泥的水分质量分数平均为90%,污泥有机质与污泥干质量比率为0.75。总共接种400 m^3污泥,约占反应区总容积的1/3。

2.3 CLR厌氧反应器

CLR厌氧反应器即为沼气提升式内循环反应器,是由两个UASB上下串联而成,反应器之间由回流管和沼气提升管相连,依靠各个反应室产生的沼气作为污水提升的动力,经各自沼气提升管提升至气液分离器中,详见图1。

如图1所示,CLR厌氧反应器第一反应室为高负荷反应室,总高12 m,其中底部0~1 m为布水器,布水器采用旋流布水方式;1~10 m为第一反应室污泥床;10~12 m为三相分离器,用于气液固的分离;第二反应室为低负荷反应室,总高11 m,其中12~21 m处为沉淀区,21~23 m处为第二层三相分离器。反应器顶部安装有气水分离器,用于第一、二反应室沼气提升管中的气液分离,沼气排出,液体则回流至反应器底部。反应器外部材料、内部三相分离器及其余配件均为不锈钢材料,反应器外壳为现

场制作,内部配件为成套设备,现场安装。所有的碳钢件内外均进行防腐处理。

CLR 反应器为圆柱体构造, 尺寸为 Φ 8 m× H 24 m,有效容积 1 120 m^3,HRT = 1~6 d,设计最大进水 COD负荷为 9 kg/(m^3·d),HRT=30 h。缓冲罐尺寸为Φ 3.5 m×H 9.1 m,有效容积 87 m^3。缓冲罐下设循环泵,一用一备,循环泵 Q=250 m^3/h,扬程 H=30 m。

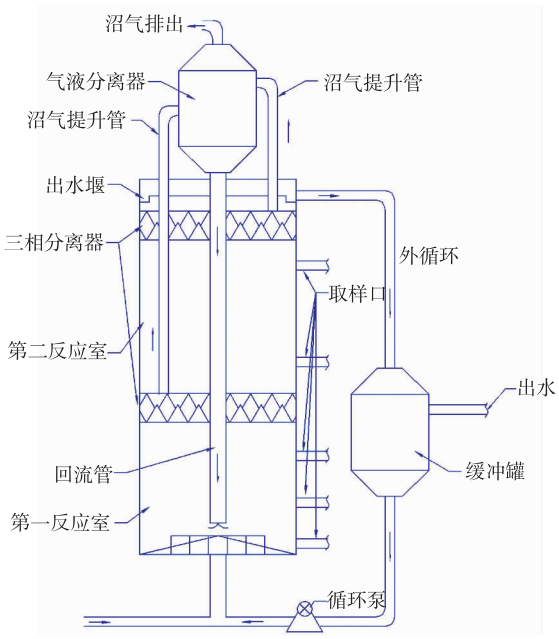


图 1 CLR 厌氧反应器系统

Fig. 1 CLR anaerobic reactor system

2.4 分析方法

COD、BOD_5、MLSS、TSS、VSS、NH_3-N 的测定方法见参考文献[15];pH 的测定采用 PHS-3c 酸度计;挥发性脂肪酸(VFA)的测定采用滴定法[15];碱度的测定采用溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法[16];流量的测定使用在线电磁流量计计量。

3 结果与讨论

3.1 反应器启动与运行过程中容积负荷控制与 COD 去除效果

CLR 反应器启动与运行过程中容积负荷变化与 COD 的去除效果如图 2、图 3 所示,整个运行过程分为以下 3 个阶段:

第一阶段为污泥适应阶段(0~7 d),由于接种的颗粒污泥取自柠檬酸厂废水处理的 IC 反应器,为使其适应新环境,在反应器运行初期,采用低流量、低负荷的进水方式。此阶段的反应器容积 COD 负荷控制在 1.0~2.0 kg/(m^3·d),HRT 保持在 95~110 h。由于负荷较低,反应器对 COD 去除效果比较理想,出水 COD 在 2 000~2 500 mg/L,COD 去除率可达 70%~85%。

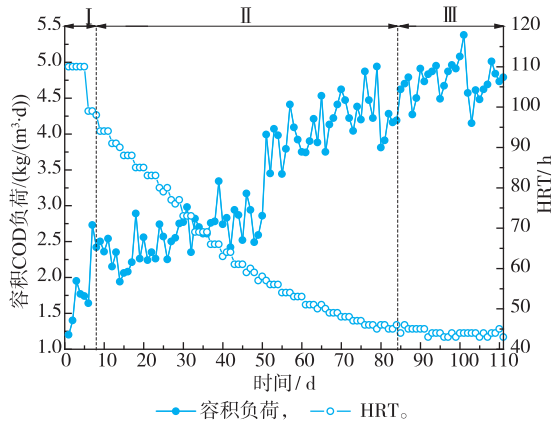


图 2 容积负荷与水力停留时间(HRT)的变化

Fig. 2 Variation of volume loading rate and hydraulic retention time (HRT) during the start-up and operation of the CLR

第二阶段为负荷提升阶段(8~84 d),在 COD 去除基本稳定的基础上逐渐提高进水流量。HRT 由 95 h 逐步降低至 45 h, 反应器的容积 COD 负荷最终提高至 5.1 kg/(m^3·d),可完全处理工厂正常运行时所产生的污水量,达到项目设计要求。

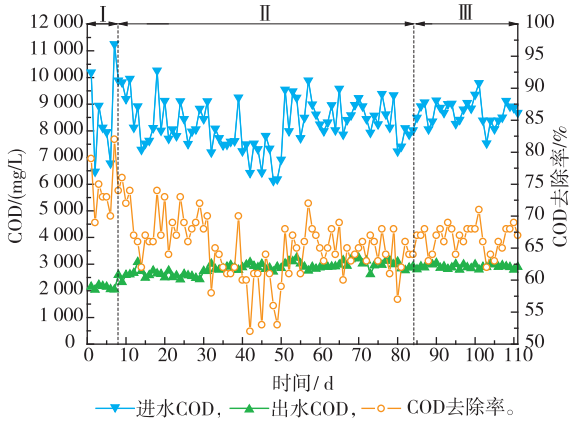


图 3 COD 去除率变化

Fig. 3 Variation of COD removal rate during the start-up and operation of the CLR

第三阶段为稳定运行阶段(85~110 d),反应器的 HRT 为 43~46 h,容积 COD 负荷基本保持在 4~5 kg/(m^3·d),最高可达到 5.4 kg/(m^3·d)。此阶段出

水 COD 可以稳定在 2 700~3 200 mg/L,COD 去除率为63%~75%,反应器显示出较好的抗冲击负荷能力。

3.2 反应器启动和运行过程进出水 NH_3-N 变化

氨氮质量浓度对厌氧污泥的产甲烷活性具有重要的影响。一方面,氨氮为厌氧微生物的生长提供营养元素,并且为厌氧反应体系提供部分碱度;另一方面高质量浓度的氨氮会对厌氧反应体系产生抑制作用。何世均[17]等研究发现,当氨氮质量浓度小于 400 mg/L 时,对体系表现为促进产甲烷作用;但是当氨氮质量浓度大于 800 mg/L 时,开始表现为抑制产甲烷作用。由于庆大霉素生产废水中含有一定浓度的二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等含氮有机物,为此对反应器进出水的氨氮质量浓度进行了跟踪测定。结果如图 4 所示,反应器的进水氨氮质量浓度较为稳定,平均质量浓度为 323 mg/L。但是在稳定运行情况下,出水氨氮质量浓度却保持在 600~900 mg/L。这说明含氮有机物在厌氧反应器内得到了有效降解,从而使得出水氨氮质量浓度高于进水。由此可见,虽然厌氧系统中的氨氮质量浓度已接近于文献报道的抑制水平,但是 CLR 反应器高负荷下的 COD 去除效能并未受到显著影响,对氨氮胁迫展现出较好的耐受能力。

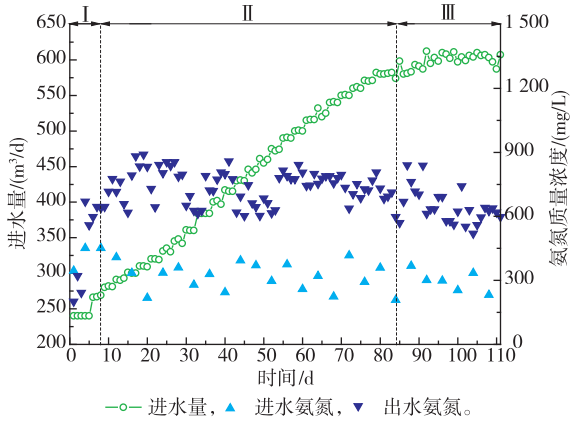


图 4 启动阶段进出水氨氮质量浓度及处理量的变化

Fig. 4 Variation of influent and effluent ammonia nitrogen concentration and treatment capacity during the start-up and operation of the CLR

3.3 反应器启动和运行过程进出水 pH 及 VFA 变化

一般认为,产甲烷菌的最适生长 pH 是 6.8~7.2,当厌氧体系 pH 值偏离最适范围时,产甲烷活性会显著降低,甚至会造成系统的崩溃,直接表现为 COD 去除率的降低和 VFA 的积累[18-19]。也正因如此,pH 和 VFA 质量浓度通常被用来表征厌氧系统的稳定性。因此对 CLR 运行过程中 pH 和 VFA 质量浓度的变化进行了测定。结果如图 5 所示。

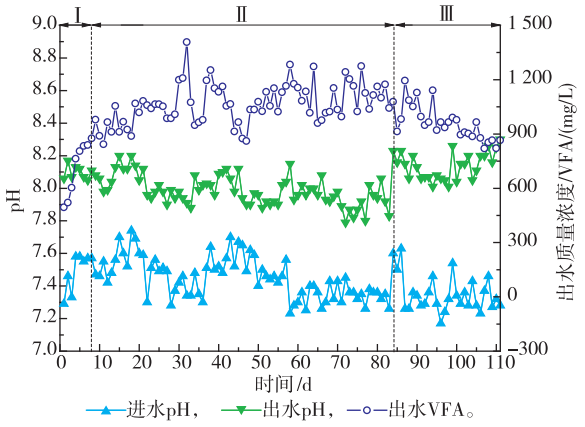


图 5 启动阶段进出水 pH 及出水 VFA

Fig. 5 Variation of influent and effluent pH and VFA in the effluent during the start-up and operation of the CLR

进水 pH 在 7.2~7.7 之间,而稳定运行时的出水 pH 在 7.8~8.3 之间。此外,反应器启动初期的 VFA 质量浓度逐渐增加,在负荷提升阶段达到 1 000~1 300 mg/L,但是在稳定运行阶段最终维持在 800~900 mg/L。以上结果表明,CLR 在处理庆大霉素废水的过程中具有很好的稳定性。

3.4 反应器启动和运行过程出水 MLSS 的变化

反应器进出水 MLSS 的变化如图 6 所示,进水 MLSS 质量浓度在 4 000~7 000 mg/L 之间。在反应器启动运行初期,由于进水量较少,反应器内上升流速较低,出水 MLSS 在 1 000 mg/L 左右。随着进水容积负荷的不断提升,部分沉降性能较差污泥的洗出以及原水中未被充分降解的悬浮性有机物,使得出水 MLSS 质量浓度在第 7 天时急剧上升至 5 142 mg/L。此后随着微生物的逐渐适应和富集,出水 MLSS 质量浓度逐渐降低,并最终稳定在 1 500~2 500 mg/L,MLSS 平均去除率达到 62%。结果说明,CLR 对庆大霉素废水中的悬浮性有机物有着较好的降解能力。

3.5 反应器启动和运行过程中钙离子质量浓度和污泥性质的变化

庆大霉素生产废水中较高的 Ca^{2+}质量浓度是该废水难以处理的原因之一。Yu[20]等人认为,一定质量浓度的 Ca^{2+}有助于厌氧污泥的颗粒化。但是当

Ca^{2+}质量浓度较高时,将会有 $CaCO_3$ 产生。$CaCO_3$ 沉积在颗粒污泥空隙中将会导致传质阻力增大和污泥钙化,从而显著抑制其代谢活性。有鉴于此,对反应器进出水的 Ca^{2+}质量浓度及污泥性质进行了分析,结果如图 7、图 8 所示。

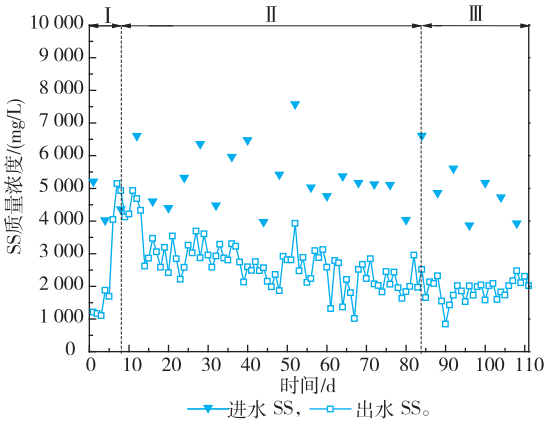


图 6　启动阶段进出水 MLSS 质量浓度变化

Fig. 6　Variation of influent and effluent MLSS during the start–up and operation of the CLR

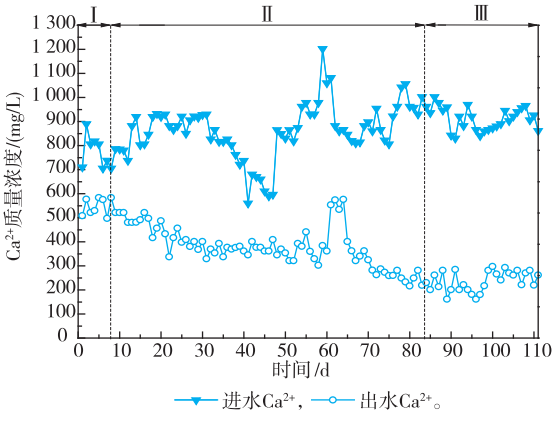
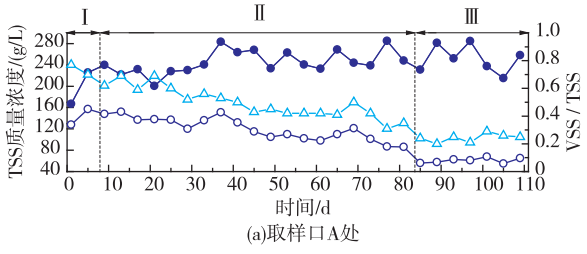


图 7　启动和运行阶段进出水 Ca^{2+}质量浓度变化

Fig. 7　Variation of influent and effluent Ca^{2+} concentration during the start–up and operation of the CLR



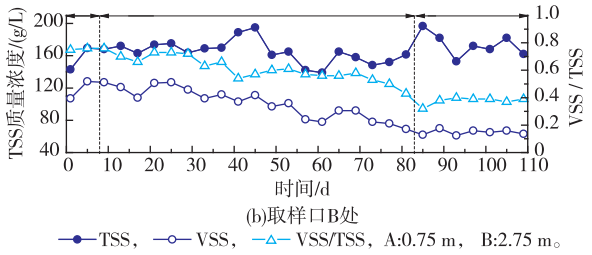


图 8　不同取样口污泥分析

Fig. 8　Sludge analysis of CLR

由图 7 可知，进水 Ca^{2+}质量浓度基本保持在 700~1 000 mg/L,平均进水质量浓度为 868 mg/L。随着 CLR 的运行,出水中 Ca^{2+}逐步减少,最终稳定在 200~300 mg/L,Ca^{2+}的平均截留率为 74%。另外,在反应器内壁上能够观察到明显的钙结垢,为此继续对 CLR 中的污泥性质进行了分析。由图 8 可知,随着反应器的运行,其内部不同高度污泥的 VSS / TSS 都呈现逐渐下降的趋势,取样口 A(0.75 m)的 VSS / TSS 最终维持在 0.2~0.3 左右,取样口 B(2.75 m)的 VSS / TSS 最终维持在 0.4 左右。由此可见,CLR 不同高度的污泥特性呈现出不同的变化规律。污泥钙化速率可以用整个运行阶段灰分含量的平均增长速率来间接表征($C_{hf}=C_{TSS}-C_{VSS}$,g/L)。结果表明,第一取样口的污泥钙化速率为 1.39 g/(L·d)，而第二取样口的钙化速率为 0.57g/(L·d)。以上说明,庆大霉素废水中较高质量浓度的 Ca^{2+}更容易导致反应器底部污泥的钙化;并且随着反应器的持续运行,最终会造成污泥床的整体钙化。杨树成[21]等人认为,钙结垢在厌氧污泥表面的积累更容易导致产甲烷活性的降低,而其在污泥中心的积累则对产甲烷活性影响较小。总之,在运行过程中,厌氧污泥的钙结垢并未对反应器处理效能产生显著影响,这说明 CLR 中的高生物量能够保证有机质在不利因素下的有效降解。

4　结　语

对 CLR 沼气提升厌氧反应器处理庆大霉素发酵废水的工程运行效能进行了研究,结论如下:

1)CLR 反应器对硫酸庆大霉素废水具有较好的处理能力,处理容积 COD 负荷可达 5 kg/(m^3·d),出水 COD 稳定在 2 700~3 200 mg/L,COD 和 SS 去除率可以分别维持在 70%和 62%左右。

2）反应器稳定运行过程中，出水 pH 维持在

7.8~8.3,VFA 质量浓度<900 mg/L,表明 CLR 具有较好的稳定性。

3）反应器中的氨氮虽然达到了文献所报道的抑制质量浓度，但是并未对处理效能产生显著影响,这说明 CLR 对氨氮抑制有着一定的耐受能力。

4)庆大霉素废水中高质量浓度的 Ca^{2+}会引起颗粒污泥的钙化，且越靠近底部其钙化速率越快、钙化越严重。

参考文献:

[1] 李宇庆,马楫,钱国恩. 制药废水处理技术进展[J]. 工业水处理,2009,29(12):5-7.
LI Yuqing,MA Ji,QIAN Guoen. Progress in the treatment technology of pharmaceutical wastewater [J]. **Industrial Water Treatment**,2009,29(12):5-7.(in Chinese)

[2] 史瑞明,王峰,杨玉萍. 抗生素废水处理现状与研究进展[J]. 山东化工,2007,36(11):10-14.
SHI Ruiming,WANG Feng,YANG Yuping. The present situation and research progress in the treatment of antibiotic wastewater [J]. **Shandong Chemical Industry**,2007,36(11):10-14.(in Chinese)

[3] Chelliapan S,Wilby T,Yuzir A,et al. Influence of organic loading on the performance and microbial community structure of an anaerobic stage reactor treating pharmaceutical wastewater[J]. **Desalination**,2011,271(1-3):257-264.

[4] Chen Z,Wang Y,Li K,et al. Effects of increasing organic loading rate on performance and microbial community shift of an up-flow anaerobic sludge blanket reactor treating diluted pharmaceutical wastewater [J]. **Journal of Bioscience and Bioengineering**,2014,118(3):284-288.

[5] Oktem Y A,Ince O,Donnelly T,et al. Determination of optimum operating conditions of an acidification reactor treating a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater[J]. **Process Biochemistry**,2006,41(7):2258-2263.

[6] Tay J H,Liu Q S,Liu Y. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor [J]. **Journal of Applied Microbiology**,2001,96:168-175.

[7] 周宇昭,蒋文化,张晔,等. UASB 反应器处理制药废水的实验研究[J]. 安徽化工,2011,37(2):65-67.
ZHOU Yuzhao,JIANG Wenhua,ZHANG Ye,et al. Experimental study on the treatment of pharmaceutical wastewater by using an UASB reactor[J]. **Anhui Chemical Industry**,2011,37(2):65-67.(in Chinese)

[8] 刘锋,姜友蕾,熊芳芳,等. UASB 处理头孢类抗生素制药废水的试验研究[J]. 工业用水与废水,2012,43(5):28-31.
LIU Feng,JIANG Youlei,XIONG Fangfang,et al. Experimental study on treatment of cephalosporin antibiotic pharmaceutical wastewater by UASB reactor[J]. **Industrial Water & Wastewater**,2012,43(5):28-31.(in Chinese)

[9] 李宇庆,马楫,冯标,等. UASB 厌氧反应器处理制药废水实验研究[J]. 环境科学与管理,2011,36(9):79-81.
LI Yuqing,MA Ji,FENG Biao,et al. Experimental study on pharmaceutical wastewater treated by UASB anaerobic reactor[J]. **Environmental Science and Management**,2011,36(9):79-81.(in Chinese)

[10] 方勇,杨友强. EGSB-CASS 工艺处理制药废水[J]. 给水排水,2009,35(12):55-57.
FANG Yong,YANG Youqiang. Pharmacy wastewater treatment by combined process of EGSB-CASS [J]. **China Water & Wastewater**,2009,35(12):55-57.(in Chinese)

[11] 王伟,阮文权,邹华,等. EGSB 反应器处理高浓硫酸盐废水[J]. 食品与生物技术学报,2006,25(6):23-28.
WANG Wei,RUAN Wenquan,ZOU Hua,et al. Treatment of sulfate-rich wastewater with EGSB reactor [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2006,25(6):23-28.(in Chinese)

[12] 夏怡. IC 反应器在抗生素废水处理中的调试运行研究[J]. 中国给水排水,2011,27(11):88-90.
XIA Yi. Commissioning and operation of IC reactor for treatment of antibiotic Wastewater [J]. **China Water & Wastewater**,2011,27(11):88-90.(in Chinese)

[13] 王爱芹,买文宁,余杰. IC+SBR 处理抗生素废水脱氮效果研究[J]. 河南科学,2007,25(6):1052-1054.
WANG Aiqin,MAI Wenning,YU Jie. Study of removing ammonia-nitrogen using IC+SBR in treating antibiotic wastewater[J]. **Henan Science**,2007,25(6):1052-1054.(in Chinese)

[14] 周莉莉,季民. IC 反应器处理制药废水的颗粒污泥驯化和快速启动[J]. 中国环境科学,2010,30(6):758-762.
ZHOU Lili,JI Min. Granular sludge acclimation and quick startup of pharmaceutical wastewater with an IC reactor [J]. **China Environmental Science**,2010,30(6):758-762.(in Chinese)

[15] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社,2003.
[16] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
[17] 何仕均,王建龙,赵璇. 氨氮对厌氧颗粒污泥产甲烷活性的影响[J]. 清华大学学报:自然科学版,2005,45(9):1294-1296.
HE Shijun,WANG Jianlong,ZHAO Xuan. Effect of ammonium concentration on the methanogenic activity of anaerobic granular sludge[J]. **Journal of Tsinghua University:Science and Technology**,2005,45(9):1294-1296.(in Chinese)
[18] 张仁瑞. VFA 作为厌氧生物学指标的可行性研究[J]. 青岛建筑工程学院学报,1997,18(2):51-60.
ZHANG Renrui. Study on the feasibility of the VFA as anaerobic biological index [J]. **Journal of Qingdao Institute of Architecture and Engineering**,1997,18(2):51-60.(in Chinese)
[19] 张胜华,郭一飞,赵宝山,等. UASB 及 VFA 在啤酒废水厌氧处理中的应用[J]. 四川环境,2005,24(1):71-73.
ZHANG Shenghua,GUO Yifei,ZHAO Baoshan,et al. Application of UASB and VFA in anaerobic treatment of brewery wastewater[J]. **Sichuan Environment**,2005,24(1):71-73. (in Chinese)
[20] 徐宏英. 厌氧颗粒污泥的吸附特性及工程运用[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
[21] 杨树成,贺延龄,张鹏翔,等. 不同底物条件下 UASB 反应器中碳酸钙的沉淀[J]. 环境科学,2009,30(3):822-826.
YANG Shucheng,HE Yanling,ZHANG Pengxiang,et al. Calcium carbonate precipitation in UASB reactors with different substrates[J]. **Environment Science**,2009,30(3):822-826.(in Chinese)

会　议　信　息

会议名称(中文): 第四届全国生物物理化学会议

所属学科: 物理化学,化学生物学,生物物理学、生物化学及分子生物学
开始日期: 2016-06-15　　结束日期: 2016-06-17
所在城市: 安徽省　合肥市　　主办单位: 中国化学会
承办单位: 中国科学技术大学
主题:物理化学促进生命科学,生命现象的物理化学机制
会议主席: 罗毅　　联系人: 田长麟、叶树集、刘扬中
联系电话: 1305308516(田长麟)15255118915 (叶树集)13514995643 (刘扬中)
E-MAIL: cltian@ustc.edu.cn;shujiye@ustc.edu.cn;liuyz@ustc.edu.cn
通讯地址: 安徽省合肥市金寨路 96 号
邮政编码: 230026
会议网站: http://www.chemsoc.org.cn/Meeting/Home/info.asp?id=148
会议背景介绍:应用物理化学方法研究生命科学问题;生命现象的物理化学机制;生物物理化学新技术和新方法