

ICB与臭氧催化氧化处理抗生素废水中试研究

李新凯, 杨磊

(天津诚信环球节能环保科技有限公司, 天津 300170)

摘要: 针对头孢菌素类抗生素废水,采用新一代固定床生物膜反应器(ICB)对其进行处理,并通过臭氧催化氧化技术深度处理生物反应器出水。结果表明,在高进水负荷下ICB+臭氧催化氧化组合工艺能够保证出水水质满足《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008)新建企业水污染物排放限值。ICB的极限进水COD容积负荷为 $2.28 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,且具有良好的反硝化脱氮能力,反硝化速率为 $0.42 \text{ kgNO}_3^- - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。臭氧催化氧化技术在臭氧投加浓度为 125 mg/L 、反应停留时间为 60 min 时,对COD的平均去除率为 50.23% 。

关键词: 固定床生物膜反应器; 臭氧催化氧化; 抗生素废水; 中试

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)09-0089-03

Advanced Treatment of Antibiotics Wastewater by ICB and Catalytic Ozonation

LI Xin-kai, YANG Lei

(Tianjin Chengxin Universal Energy Conservation and Environmental Protection Technology Co. Ltd.,
Tianjin 300170, China)

Abstract: To remove cephalosporin antibiotics in wastewater, a new generation of Immobilized Cell Bioreactor (ICB) was used in the biological treatment, and the catalytic ozonation technology was used in the advanced treatment. The results showed that the combined ICB/catalytic ozonation process was able to treat wastewater with high influent loads and the effluent quality could meet the *Discharge Standard of Water Pollutants for Pharmaceutical Industry Fermentation Products Category* (GB 21903—2008). The maximum influent load of COD was $2.28 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ for ICB. The ICB showed excellent denitrification capability, and the denitrification rate was $0.42 \text{ kgNO}_3^- - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. The catalytic ozonation technology managed to remove 50.23% of COD on average, when the ozone concentration was 125 mg/L and the reaction time was 60 min .

Key words: ICB; catalytic ozonation; antibiotics wastewater; pilot test

头孢菌素属于 β -内酰胺类抗生素,其废水具有高COD、高氨氮、高盐度、高pH值、高硫酸根等特点,且水质波动非常大,属于典型难处理废水^[1]。笔者采用固定床生物膜反应器(ICB)处理头孢菌素废水,使出水水质满足《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008)的要求。

1 试验材料与方法

1.1 进水水质

试验用水为国内某大型制药企业现有污水处理

厂水解酸化池出水,中试期间 BOD_5 、COD、氨氮、总氮、总磷、悬浮物分别为 $1\,200$ 、 $4\,000$ 、 230 、 290 、 20 、 200 mg/L 。

1.2 试验装置

ICB反应器最大处理水量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$,其尺寸为 $7 \text{ m} \times 1.5 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$,生化区有效容积为 9 m^3 ,采用碳钢防腐,内装 10 m^3 专用填料,底部安装曝气装置,见图1。单元1(2.25 m^3)为缺氧反硝化区,单元2~4(6.75 m^3)为好氧区。臭氧催化氧化设备最大

处理水量为 2 L/h, 其尺寸为 $\varnothing 65 \text{ mm} \times 1\,500 \text{ mm}$, 有机玻璃材质, 内装 3.3 L 催化氧化填料, 总反应柱有效容积为 4 L, 进水蠕动泵和回流蠕动泵各 1 台, 臭氧发生器 1 台, 空气转子流量计 1 个。

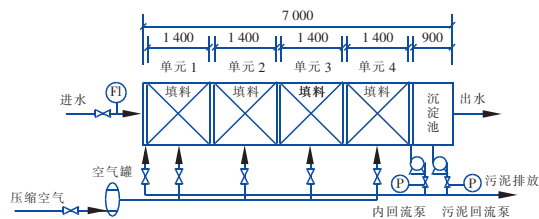


图1 ICB装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of ICB device

1.3 试验方法

主生物反应器及末端的深度处理是头孢菌素类抗生素降解的主要途径。试验分为污泥驯化阶段和连续运行阶段。

污泥驯化阶段: 试验开始时使抗生素废水的进水浓度较低, 可利用新鲜水稀释酸化池出水使 COD 降到 2 000 mg/L, 进水量为 40 L/h; 当出水 COD 稳定在 200 mg/L 左右、氨氮稳定在 10 mg/L 左右时增加进水量; 此后按此规律逐渐增大进水流量至 100 L/h, 并使出水 COD 稳定在 200 mg/L 左右、氨氮在 10 mg/L 左右, 则第一阶段污泥驯化过程完成。当 ICB 进水流量达到 150 L/h、出水 COD 稳定在 200 mg/L 左右、氨氮稳定在 10 mg/L 左右时, 逐渐减少新鲜水对原水的稀释比例, 进水每次增加 500 mg/L 的 COD, 直至直接进酸化池出水。

连续运行阶段: ICB 为前置反硝化过程, 试验按 300% 进水流量回流, 运行稳定期的出水进入臭氧催化氧化装置。采用序批式, 通过调节流量来控制臭氧投加量, 利用臭氧投加时间来控制 HRT, 为了提高臭氧利用率, 使用蠕动泵进行反应柱内循环。

2 结果与讨论

2.1 ICB 反应器的反硝化脱氮效果

ICB 反应器通过微生物作用将硝态氮转化为氮气。臭氧催化氧化技术则利用臭氧在催化剂作用下产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解水中有机污染物^[2]。试验在夏季进行, 污泥驯化完成后反应器内温度为 36~37℃。按一定进水量进水, 测定缺氧反硝化池出水 TN, 并逐步增加进水量, 结果如图 2 所示。可知, 当 ICB 反应器进水量在 3 200 L/d 以下时, 总氮去除率基本稳定在 73%~79% 之间; 当进水量超过 3 200

L/d 后, 出水总氮逐渐上升, 说明 ICB 缺氧区反硝化速率不足以将全部进水硝态氮转化为氮气。根据进水总氮量和去除的总氮量计算, 反硝化速率为 $0.42 \text{ kgNO}_3^- - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

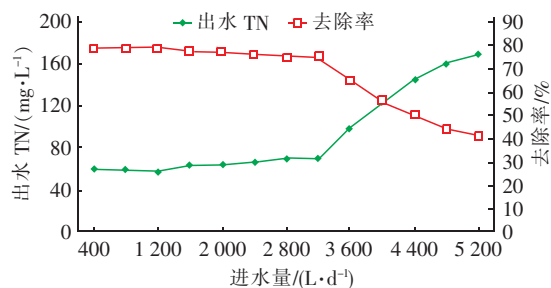


图2 ICB对TN的去除效果

Fig. 2 Removal effect of TN by ICB

2.2 生化装置极限进水负荷

生物反应器在达到设计出水指标的前提下, 进水负荷直接决定了反应器的体积, 即进水负荷直接决定了工程成本, 是污水处理能力的重要指标。在 ICB 反应器完成污泥驯化过程后, 且进水 COD 容积负荷稳定在 $1 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时 ($\text{HRT} = 2.5 \text{ d}$) 开始逐渐提高进水流量, 同时保证出水 COD 在 200 mg/L 左右、氨氮在 10 mg/L 左右。为了直观反映进水负荷, 采用水力停留时间表示其大小。由于硝化菌属于自养菌, 当进水负荷超过生物反应器的处理能力时, 硝化菌受到抑制, 出水氨氮会明显升高, 因此使用出水氨氮来反映生化反应器的承受能力。图 3 为 ICB 反应器的 HRT 与出水氨氮的变化情况。

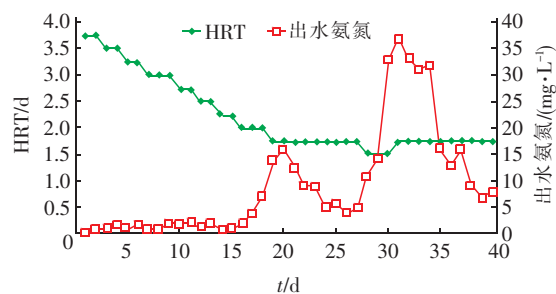


图3 ICB的HRT与出水氨氮的变化

Fig. 3 Variation of HRT and ammonia nitrogen in ICB

试验过程中 HRT 从 3.75 d 降至 2.25 d 时, 出水氨氮在 5 mg/L 以下; 当 HRT 降至 1.75 d 时, 出水氨氮突然升高, 但持续一段时间后出水氨氮开始回落, 说明当 $\text{HRT} = 1.75 \text{ d}$ 时 ICB 反应器有一个明显的适应高负荷期; 当 HRT 降至 1.5 d 时, 出水氨氮开始不断升高, 且无下降趋势, 说明此时硝化菌的

硝化作用明显减弱,ICB 超出了运行极限负荷。综上所述,ICB 反应器的极限 HRT 为 1.75 d,换算成进水 COD 容积负荷为 $2.28 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,对氨氮的去除率在 94%~97%之间。

2.3 臭氧投加量与 HRT 对出水 COD 的影响

试验进水 pH 值为 8.3,可进行臭氧催化氧化反应,鉴于工程应用中最好不对进水 pH 值进行调整,因此本试验仅考察臭氧投加量和水力停留时间对出水 COD 的影响,结果见表 1。

表 1 臭氧投加量和 HRT 对出水 COD 的影响

Tab. 1 Effect of ozone dosages and HRT on effluent COD

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	A	B	C	D	E
a	195	173	164	133	132
b	181	158	121	105	96
c	171	147	108	82	69
d	163	139	97	79	66
e	161	136	96	77	65

注: A、B、C、D、E 表示臭氧投加量分别为 42、83、125、167、208 mg/L ; a、b、c、d、e 表示 HRT 分别为 15、30、60、90、120 min。

由表 1 可知,臭氧投加量对 COD 去除率的影响大于 HRT。对于工程建设而言,臭氧投加量直接决定运行成本,同时也决定工程设备成本;HRT 直接决定反应器的体积,但由于臭氧催化氧化的 HRT 相对于整个处理工艺而言非常小,对工程成本影响有限,因此臭氧投加量对于工程应用更加重要。

2.4 臭氧投加量与出水 COD 的关系

综上所述,随着 HRT 的延长,COD 去除率逐渐降低,且 $\text{HRT} = 60 \text{ min}$ 是比较经济的工程设计值。下一步的修正试验即固定臭氧催化氧化的 HRT 为 60 min,图 4 为臭氧投量与出水 COD 的变化情况。

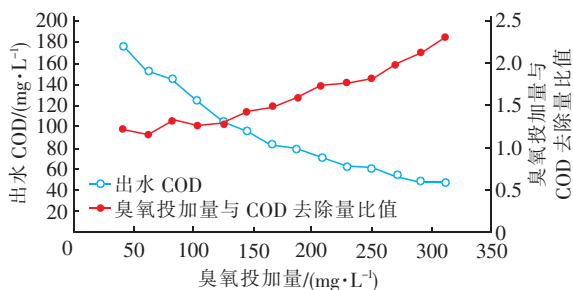


图 4 臭氧投加量与出水 COD 的变化

Fig. 4 Variation of ozone dosages and effluent COD

由图 4 可以看出,当臭氧投加量为 125 mg/L 时,出水 COD 为 105 mg/L ,对 COD 的平均去除率为

50.23%,低于 GB 21903—2008 中新建企业水污染物排放限值(120 mg/L)。若继续增加臭氧投加量,则出水 COD 进一步降低,当臭氧投加量 $< 400 \text{ mg/L}$ 时,臭氧投加量与 COD 去除值基本成正比;当臭氧投加量超过 550 mg/L 后,出水 COD 浓度下降不明显。

3 结论

① 在高进水负荷下 ICB + 臭氧催化氧化组合工艺出水水质能够达到 GB 21903—2008 中新建企业水污染物排放要求。

② ICB 反应器的极限进水 COD 容积负荷为 $2.28 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,对氨氮的去除率为 94%~97%;ICB 具有良好的反硝化脱氮能力,在 $36 \sim 37^\circ\text{C}$ 时,其反硝化速率为 $0.42 \text{ kgNO}_3^- - \text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

③ 通过臭氧催化氧化技术能够将经过生化处理后的头孢菌素废水处理至 $\text{COD} < 120 \text{ mg/L}$ 。最经济的臭氧投加浓度为 125 mg/L ,反应停留时间为 60 min,在此条件下氧化后出水 COD 为 105 mg/L ,对 COD 的平均去除率为 50.23%。

参考文献:

- [1] 郑炜,陈吕军,李荧. 头孢类抗生素生产废水污染与处理现状[J]. 化工环保,2009,29(4):317-321.
- [2] 王亚卿,王路光,王靖飞,等. 抗生素生产废水生化前预处理技术进展[J]. 工业水处理,2007,27(10):17-20.



作者简介:李新凯(1965—),男,天津人,硕士,工程师,主要从事污水处理技术的研发与应用。

E-mail: cp9560@163.com

收稿日期:2016-11-20