

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.01.013

生物预处理工艺去除废水中四环素类抗生素

王云飞, 金锡标, 朱国强, 王文琳
(华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 针对四环素类抗生素(TCs)生产废水在生物处理过程中普遍存在的泡沫剧烈、污泥沉降困难、处理效率低等问题,提出了生物曝气—铁盐混凝预处理工艺。结果显示,生物预处理工艺既可以提高TCs去除率,又能够降低铁盐投加量,当铁盐投加量(以Fe计)为100 mg/L时,TCs去除率由27.5%提高到84.5%;对于未经生物预处理的废水,若要达到相同的TCs去除效果,铁盐投加量为600 mg/L。这可能是由于废水中77.8%的挥发性脂肪酸在生物预处理过程中被有效去除,从而降低了其对铁盐混凝去除TCs的干扰。经过生物预处理后,后续生物处理系统出水COD由531 mg/L降至199 mg/L,处理效果提升明显。

关键词: 四环素类抗生素; 预处理; 生物曝气; 混凝; 铁盐; 挥发性脂肪酸

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)01-0086-05

Biological Pretreatment Process for Removal of Tetracyclines Antibiotic from Wastewater

WANG Yun-fei, JIN Xi-biao, ZHU Guo-qiang, WANG Wen-lin
(School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The biological treatment of tetracyclines (TCs) antibiotic production wastewater has the common problems such as large amount of foam, difficulty in sludge settlement and low treatment efficiency. To solve these problems, a pretreatment process consisting of biological aeration and iron salt coagulation was proposed. The biological pretreatment not only increased the TCs removal rate, but also reduced the dosage of iron salt. When the dosage of iron salt (calculated by Fe) was 100 mg/L, the TCs removal rate increased from 27.5% to 84.5%. To achieve the same TCs removal performance for wastewater without biological pretreatment, the dosage of iron salt was 600 mg/L. The reason might be due to the fact that 77.8% of volatile fatty acids in wastewater were effectively removed during the biological pretreatment process, thus reducing their interference to the removal of TCs by ferric coagulation. After the biological pretreatment, the COD in the effluent from the subsequent biological treatment system decreased from 531 mg/L to 199 mg/L, and the treatment performance was significantly improved.

Key words: tetracyclines antibiotic; pretreatment; biological aeration; coagulation; iron salt; volatile fatty acid

四环素类抗生素(TCs),包括四环素(TC)、土霉素(OTC)和金霉素(CTC)等^[1],在医疗卫生、畜牧养殖等行业应用广泛^[2]。四环素类抗生素生产废水中往往残留一定浓度的抗生素,由于TCs的强烈杀菌能力^[3],低浓度TCs即会对生物处理系统产生严重影响,导致系统普遍出现处理效果不佳、污泥沉降困难等问题。左陆坤等^[4]报道的某四环素类抗生素生产废水处理项目中,进水CTC浓度为20 mg/L、COD为15 333 mg/L,生化出水COD为640 mg/L。楼成珂等^[5]采用序批式装置处理含OTC的葡萄糖废水(COD为900 mg/L),当进水OTC浓度为5 mg/L时,与空白组相比,出水COD由90 mg/L升至529 mg/L, COD去除率由90.0%下降至41.2%。张明旺等^[6]采用序批式装置处理TC模拟废水(COD为600 mg/L),当进水TC浓度由20 mg/L升至50 mg/L时,COD去除率由92.4%降至66.0%;当进水TC浓度超过30 mg/L时,污泥变得松散、不易沉降。此外,曝气池内泡沫剧烈也是TCs废水生物处理系统中的一个普遍现象。除与废水中残留的生产原料(如淀粉、油脂、蛋白胨、黄豆饼粉等)有一定关系外,也与TCs导致的污泥中毒息息相关。大量的泡沫不仅有碍观瞻,还严重影响曝气池内氧的传质效率,进而影响处理效果。

为了降低TCs对生物系统的影响,在处理之前,常采用混凝去除水中的TCs。陈华等^[7]对纯水配制的TC溶液进行混凝试验发现,当氢氧化铁投加量(以Fe计)约为500 mg/L时,TC可由100 mg/L降至7.7 mg/L,去除率为92.3%。Saitoh等^[8]也发现,当三氯化铝投加量(以Al计)为5 mg/L时,纯水中的TC、OTC和CTC可由100 μ g/L分别降至1、12和12 μ g/L,但将其应用于某医院综合废水处理时,去除率仅分别为39.0%、3.0%和4.0%。张剑桥等^[9]用聚合硫酸铁去除养殖场废水中的TCs,当铁投加量为2.5 mg/L时,CTC、OTC去除率仅分别为61.2%和33.7%。可见,对于纯水配制的TCs溶液,混凝可以取得不错的去除效果,但在处理实际生产废水时,由于废水中残留的生产原料(如淀粉、油脂等)在厌、缺氧环境中易产生挥发性脂肪酸(VFA)等有机物,简单的混凝工艺对TCs的去除效果并不理想。因此,开发一种简单且有效的预处理方法去除废水中的TCs,具有实际应用价值。

某TCs生产废水生物处理工程中同样存在处理

效果不佳、污泥沉降困难、曝气池内泡沫剧烈等问题。笔者以此实际废水为研究对象,提出了生物曝气—铁盐混凝生物预处理工艺,以提高TCs的去除率。通过对比采用该预处理工艺前后废水中TCs的变化情况,分析后续生物处理系统的运行状况,论证该生物预处理工艺的有效性,并从生物预处理中VFA浓度变化的角度,研究提高混凝去除TCs效果的原理。

1 材料与方法

1.1 试验用水

试验用水为TCs发酵、精制过程中产生的废水,取自内蒙古某四环素类抗生素生产企业废水处理系统的调节池。该系统的主要工艺为三段A/O+氧化耦合沉淀,设计处理水量为6 000 m³/d,COD处理量为48.0 t/d、凯氏氮(TKN)处理量为3.7 t/d。

1.2 生物曝气试验方法

生物曝气试验装置采用间歇式反应器,尺寸为 $\varnothing 70$ mm \times 400 mm,有效容积为1.0 L。接种污泥取自上述企业废水处理系统的好氧池,接种后混合液的悬浮固体浓度(MLSS)为9.2 g/L、污泥沉降比(SV₃₀)为75%、污泥指数(SVI)为82 mL/g。反应器运行周期为12 h,其中曝气10 h、沉淀1.5 h、换水0.5 h,每个周期换水比为50%。

1.3 混凝试验方法

采用铁盐混凝法对废水进行处理,处理对象包括:采用超纯水配制的浓度为75 mg/L的OTC溶液;生物预处理后水样(BPW),即上述生物曝气装置稳定运行期间(第5~16天)的出水;未经生物预处理的废水,即原水水样(RW)。混凝剂为硫酸铁,具体试验步骤:①向烧杯中加入一定量的水样,置于磁力搅拌器上进行搅拌;②投加混凝剂,铁盐投加量(以Fe计)为100~600 mg/L,并搅拌30 min;③添加聚丙烯酰胺(PAM,投加量为5 mg/L),继续搅拌15 min;④静置沉淀,取上清液分析相关水质指标。

1.4 生物处理方法

生物处理装置采用间歇式反应器,尺寸为 $\varnothing 100$ mm \times 300 mm,有效容积为2.0 L。接种污泥取自上述企业废水处理系统的好氧池,接种后MLSS为7.8 g/L、SV₃₀为70%、SVI为90 mL/g。试验分为两个阶段:第一阶段进水采用铁盐投加量为100 mg/L的BPW混凝出水,运行至出水水质稳定;第二阶段

进水采用铁盐投加量为400 mg/L的BPW混凝出水,同样运行至出水水质稳定。反应器运行过程中保持COD负荷为0.8 kg/(m³·d)。

1.5 分析项目与方法

向水样中加入等体积的柠檬酸缓冲液(1 mol/L, pH=4.7),用涡旋混匀器处理1 min,混匀液经0.22 μm有机系尼龙材质针头式过滤器过滤后,将滤液收集于棕色玻璃样品瓶中,并在4℃下保存待测,采用高效液相色谱-二级串联质谱仪(HPLC-MS/MS)测定四环素类抗生素的浓度。参照Q/YZJ 10—03—02—2000测定VFA浓度。COD、NH₃-N、TKN及MLSS参见《水和废水监测分析方法》(第4版)进行测定。

2 结果与讨论

2.1 生物曝气试验

图1为生物曝气装置运行效果。

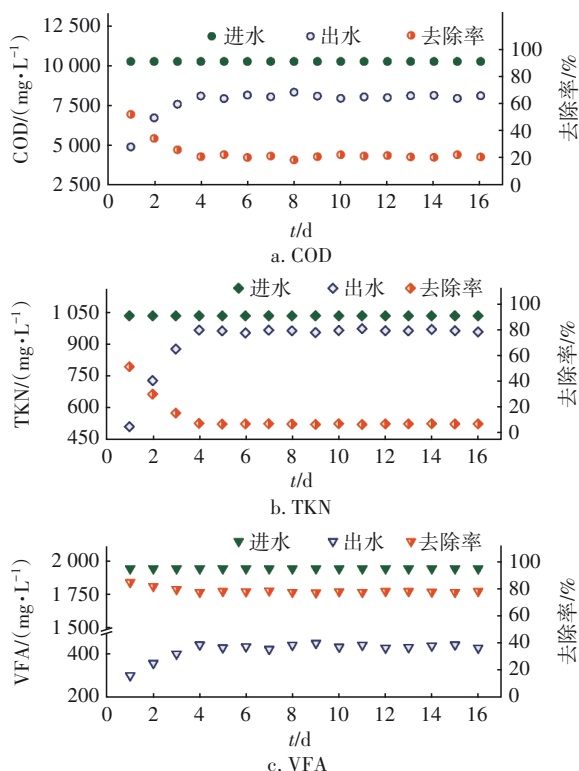


图1 生物曝气装置运行效果

Fig.1 Operational efficiency of biological aeration reactor

由图1可知,生物曝气装置进水COD、TKN和VFA浓度分别为10207、1038和1947 mg/L, pH为5.67。第1~4天,装置出水COD、TKN和VFA浓度分别由4900、510和300 mg/L逐渐上升至8060、970和440 mg/L,出水pH在7.35~7.65之间;随后,第5~

16天,出水COD、TKN和VFA浓度分别稳定在8038、966和432 mg/L,去除率分别为21.2%、6.9%和77.8%,出水pH稳定在7.45左右。

对装置第16天进、出水TCs浓度进行分析,结果显示,进水TCs浓度为95.81 mg/L,其中OTC、TC和CTC浓度分别为78.15、4.62和13.04 mg/L;经生物曝气处理后,出水TCs浓度为72.66 mg/L,其中OTC、TC和CTC浓度分别为58.89、3.42和10.35 mg/L,去除率分别为24.6%、26.0%和20.6%。可见,生物曝气过程对TCs的去除率较低,且对三种TCs的去除效果相似。

2.2 混凝试验

不同铁盐投加量下,BPW与RW中TCs的混凝结果见表1。

表1 混凝试验处理效果

Tab.1 Treatment efficiency of coagulation test

铁盐投加量	OTC	BPW				RW			
		OTC	TC	CTC	TCs	OTC	TC	CTC	TCs
0	75.00	57.66	3.48	10.09	71.23	78.15	4.62	13.04	95.81
100	1.53	9.77	0.53	0.74	11.04	57.55	2.64	9.27	69.46
200	ND	5.64	0.26	0.41	6.31	47.84	2.02	7.40	57.26
300	—	4.84	0.16	0.21	5.21	43.40	1.44	4.76	49.60
400	—	2.61	0.12	0.15	2.88	32.35	1.07	2.43	35.85
500	—	—	—	—	—	21.61	0.87	1.20	23.68
600	—	—	—	—	—	14.16	0.69	0.78	15.63

注: ND表示未检出;“—”表示未进行试验。

由表1可知,BPW与RW两组混凝试验出水TCs浓度均随铁盐投加量的增加而降低。当铁盐投加量为100 mg/L时,BPW出水TCs浓度为11.04 mg/L,去除率为84.5%;RW出水TCs浓度为69.46 mg/L,去除率为27.5%;纯水配制的OTC水样混凝出水中OTC浓度为1.53 mg/L,去除率为98.0%。当铁盐投加量提高至400 mg/L时,BPW出水TCs浓度为2.88 mg/L,去除率为96.0%;RW出水中TCs浓度为35.85 mg/L,去除率为62.6%。可见,当铁盐投加量相同时,BPW的TCs去除率均高于RW的,生物预处理能够提高混凝对TCs的去除效果。BPW与RW的TCs去除率均达到85%左右时,BPW的铁盐投加量为100 mg/L,而RW的铁盐投加量高达600 mg/L。可见,生物预处理能够节省混凝过程中的铁盐用量。

VFA对混凝过程有干扰作用。Tso等^[10]发现,VFA中的羧基能与Fe配合形成稳定的可溶性配合物。Pereira等^[11]认为,低分子有机酸与OTC对Fe的配合存在竞争关系,当水中仅含0.036 mmol/L的Fe³⁺和0.043 mmol/L的OTC时,Fe-OTC配合物的物质的量分数为0.8,而以 $n(\text{Fe}):n(\text{草酸})=1:3$ 的比例加入草酸后,Fe-OTC配合物的物质的量分数降至0.42。可见,当水中含有高浓度VFA时,Fe与VFA会产生强烈的配合作用,致使混凝过程中Fe的有效浓度降低,从而导致TCs去除率下降。而进行生物曝气后,废水中的VFA可被微生物有效降解,VFA浓度由1 947 mg/L降至432 mg/L,减弱了对混凝过程的影响,这可能是TCs去除效果提高的原因。

2.3 生物处理装置运行状况

为了进一步验证该生物预处理方法的有效性,采用间歇式反应器对预处理后的出水进行生物处理,装置运行情况如图2所示。第1~31天,装置进水采用铁盐投加量为100 mg/L时的BPW混凝出水。第1~5天为生化装置启动阶段,向进水中补充与废水等体积的自来水,进水COD和NH₃-N分别为2 820和480 mg/L,TCs为5.52 mg/L,出水COD和NH₃-N分别由210和58.5 mg/L逐渐降至115和1.2 mg/L。第6天起,不再向进水中补充自来水,进水COD为5 640 mg/L、NH₃-N为960 mg/L、TCs为11.04 mg/L,出水COD和NH₃-N开始逐渐升高,直至第19~31天,系统进入稳定运行阶段,出水COD和NH₃-N分别为295和6.2 mg/L,去除率分别为94.8%和99.3%。

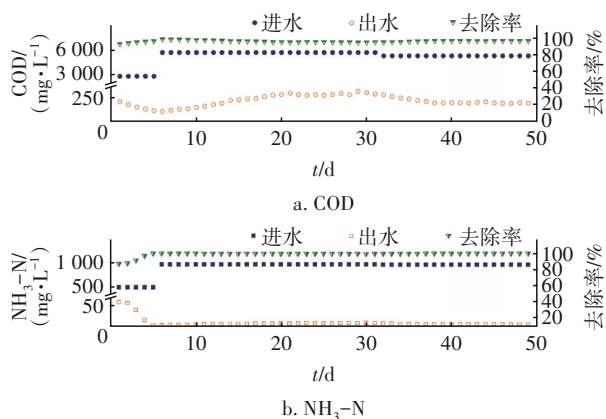


图2 生物处理装置运行数据

Fig.2 Operational data of biological treatment reactor

第32天起,进水更换为铁盐投加量为400 mg/L时的BPW混凝出水,进水COD为5 240 mg/L、NH₃-N

为958 mg/L、TCs为2.88 mg/L,出水COD和NH₃-N逐渐下降,直至第38~49天,系统再次进入稳定运行阶段,稳定运行期间出水COD和NH₃-N分别为199和3.7 mg/L,去除率分别为96.2%和99.6%。污泥沉降性能良好,无明显泡沫。

在现有工程应用中,四环素类抗生素生产废水处理项目未采用预处理工艺,生物系统进水COD、NH₃-N与TCs浓度分别为7 555~11 180、354~637与30~95 mg/L,出水COD、NH₃-N的平均浓度分别为531、8.0 mg/L。尽管该系统能保持稳定运行,但实际运行中存在着泡沫充满曝气池表面、污泥沉降性能较差等“污泥中毒”现象,如图3所示。



图3 某TCs生产废水生物处理系统出现泡沫剧烈现象
Fig.3 Foaming phenomenon in biological treatment system for TCs production wastewater

对比实际工程装置与实验室装置的运行结果可知,生物预处理工艺能明显提高后续生化系统的处理效果。当进水TCs浓度由30~95 mg/L降至11.04 mg/L时,生化出水COD浓度由531 mg/L降至295 mg/L;当进水TCs降至2.88 mg/L时,生化出水COD进一步降至199 mg/L。运行过程中均无明显泡沫产生。可见,废水中的TCs会显著影响生物处理系统的运行效果。要改善TCs生产废水的生物处理效果,采用预处理工艺高效去除废水中的TCs是十分必要的。

3 结论

采用生物预处理工艺对某TCs生产废水进行预处理,高效去除了废水中具有强烈微生物毒性的TCs,提高了后续生物处理效果。当铁盐投加量为100 mg/L时,TCs去除率由27.5%提高到84.5%,且经过生物预处理后,后续生物处理系统出水COD由531 mg/L降至199 mg/L。该工艺简单、高效,可为含高浓度TCs废水的处理提供理论依据和技术参考。

参考文献:

- [1] 李川,刘元慧,王让,等. 改性石英砂吸附水中四环素的机制研究[J]. 中国给水排水,2019,35(3):71-77.

- LI Chuan, LIU Yuanhui, WANG Rang, *et al.* Adsorption mechanism of tetracycline by modified quartz sand [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(3): 71-77(in Chinese).
- [2] 秦松岩,张芹,解永磊,等. 接种好氧污泥启动UASB及处理四环素类抗生素废水[J]. *中国给水排水*, 2016,32(3):27-30,34.
- QIN Songyan, ZHANG Qin, XIE Yonglei, *et al.* Study on tetracycline wastewater treatment using UASB reactor with aerobic sludge inoculation [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(3): 27-30, 34(in Chinese).
- [3] YI Q Z, ZHANG Y, GAO Y X, *et al.* Anaerobic treatment of antibiotic production wastewater pretreated with enhanced hydrolysis: simultaneous reduction of COD and ARGs [J]. *Water Research*, 2017, 110: 211-217.
- [4] 左陆坤,姚宏,李华宇,等. 发酵类抗生素废水处理工艺及运行效果[J]. *环境工程学报*, 2014,8(9):3591-3595.
- ZUO Lushen, YAO Hong, LI Huayu, *et al.* Process design and operation efficiency of an antibiotic wastewater treatment plant [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9): 3591-3595 (in Chinese).
- [5] 楼成珂,孙培德,王如意,等. 土霉素对SBR系统细菌的抑制效应与机制研究[J]. *环境科学学报*, 2017,37(7):2552-2560.
- LOU Chengke, SUN Peide, WANG Ruyi, *et al.* Inhibition effect of oxytetracycline on microorganism of SBRs [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(7): 2552-2560(in Chinese).
- [6] 张明旺,兴虹,孙淑梅. 四环素对活性污泥性能影响实验研究[J]. *辽宁科技学院学报*, 2018, 20(6): 18-20.
- ZHANG Mingwang, XING Hong, SUN Shumei. Experimental study on the effect of tetracycline on activated sludge performance [J]. *Journal of Liaoning Institute of Science and Technology*, 2018, 20(6): 18-20(in Chinese).
- [7] 陈华,潘倩,罗汉金. 水合氢氧化铁的制备及其去除水中四环素的研究[J]. *安徽农业科学*, 2015,43(8): 223-225.
- CHEN Hua, PAN Qian, LUO Hanjin. Preparation of iron hydrous oxides(HFO) and its application in removal of tetracycline from wastewater [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 43(8): 223-225 (in Chinese).
- [8] SAITOH T, SHIBATA K, HIRAIDE M. Rapid removal and photodegradation of tetracycline in water by surfactant-assisted coagulation-sedimentation method [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(3): 1852-1858.
- [9] 张剑桥,楼耀尹,叶志隆,等. 混凝前处理对猪场沼液MAP回收时抗生素残留的影响[J]. *中国环境科学*, 2018,38(7):2483-2489.
- ZHANG Jianqiao, LOU Yaoyin, YE Zhilong, *et al.* Influence of coagulation pretreatment on the residue of veterinary antibiotics in the process of struvite recovery from swine wastewater [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(7): 2483-2489(in Chinese).
- [10] TSO C P, SHIH Y H. Effect of carboxylic acids on the properties of zerovalent iron toward adsorption and degradation of trichloroethylene [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 817-825.
- [11] PEREIRA J H O S, QUEIRÓS D B, REIS A C, *et al.* Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferricarboxylate complexes: application to oxytetracycline degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 217-228.

作者简介:王云飞(1996-),女,山东青州人,硕士研究生,主要研究方向为废水处理与资源化。

E-mail:wangyunfei103@foxmail.com

收稿日期:2020-11-13

修回日期:2021-01-10

(编辑:任莹莹)