

IC 反应器处理制药废水的颗粒污泥驯化和快速启动

周莉莉,季 民* (天津大学环境科学与工程学院,天津 300072)

摘要: 试验研究了厌氧内循环(IC)反应器处理化工合成制药废水时,颗粒污泥的驯化培养启动过程.IC 反应器控制在中温条件运行,接种颗粒污泥取自处理味精废水的厌氧上升流式污泥床反应器,驯化开始采用葡萄糖基质与制药废水混合废水,然后很快转化为全部是生物难降解的合成制药废水.结果表明,采用高负荷、高进水浓度的启动控制条件,经历 23d 的启动运行,IC 反应器的容积负荷达到 5 kgCOD/(m³·d),COD 去除率达到 70%~80%.在容积负荷达到 7.4kgCOD/(m³·d)时,COD 的去除率仍可稳定在 70%左右.IC 反应器中的成熟颗粒污泥形状规则、密实、粒径大.扫描电镜观察发现,颗粒污泥中古细菌产甲烷鬃毛菌(*Methanosaetaceae*)占优势. IC 反应器处理难降解废水在高负荷、高进水浓度条件下可实现快速培养驯化和启动.

关键词: 制药废水; IC 反应器; 颗粒污泥驯化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2010)06-0758-05

Granular sludge acclimation and quick startup of pharmaceutical wastewater with an IC reactor. ZHOU Li-li, JI Min* (School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China). *China Environmental Science*, 2010,30(6): 758~762

Abstract: Granular sludge acclimation and quick startup of a lab-scale internal circulation anaerobic (IC) reactor, treating a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater were evaluated. The reactor was operated under mesophilic conditions. The seeding granular sludge originated from an up-flow anaerobic sludge blanket reactor treating monosodium glutamate (MSG) wastewater. The acclimation period lasted 23 d with high strength influent and high organic loading rates (OLR). In this period, glucose substrate was mixed with pharmaceutical wastewater and the mixture gradually changed into refractory full-pharmaceutical wastewater rapidly. Granular sludge acclimation was achieved with COD removal efficiency of 70%~80% and organic loading rates of 5 kgCOD/(m³·d). The COD removal efficiency was stabilized at about 70% when the OLR increased to 7.4 kgCOD/(m³·d). Mature granular sludge was dense, regular and with large size. The dominant archaea in the mature granular samples was *Methanosaetaceae* using scanning electron microscope. Quick acclimation and startup of the IC reactor which was used to treat refractory wastewater were achieved using high strength influent and high organic loading rates.

Key words: pharmaceutical wastewater; IC reactor; granular sludge acclimation

厌氧颗粒污泥以其较高的微生物浓度,较好的沉降性能和抗冲击负荷能力,被认为是高效厌氧反应器稳定运行的关键^[1-5].如何在短期内完成颗粒污泥驯化,实现反应器快速启动是高效厌氧工艺的关键.国内外学者对如何实现厌氧反应器快速启动做了大量的研究^[6-9].厌氧内循环反应器(IC)已在啤酒生产^[10-11]、食品加工^[12-13]、造纸废水^[13]、柠檬酸废水^[14]、大豆蛋白^[15]等高浓度工业废水处理中得到应用.合成制药废水中含有多种化学溶剂、助剂、药物中间体,合成药物母液等.有机物浓度高、难生物降解.将 IC 反应器

应用于高浓度难降解合成制药废水处理还鲜有报道.本试验以处理味精废水的 UASB 反应器中颗粒污泥作为 IC 反应器的接种污泥,处理高浓度合成制药废水,并以高负荷、高进水浓度方式培养驯化颗粒污泥,探讨 IC 反应器如何在短时间内完成启动过程,同时考察启动过程中颗粒污泥性质的变化情况.

收稿日期: 2009-11-12

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07314-001)

* 责任作者, 教授, jimin@tju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验装置

IC 反应器(图 1)由塑料圆管制成,有效体积 52.75 L,直径 200mm,高度为 1681mm.2 个三相分离器分别在反应器的中部和上部,把反应器分为粗处理区和精处理区.顶部气水分离区:直径 300mm,高度 269mm,断面面积 0.07m^2 ,有效容积 10.5 L.IC 反应器由蠕动泵进水,出水经过一个水封后重力流出.反应器外部包裹保温材料,由可编程控制器控制反应器维持在中温条件运行.

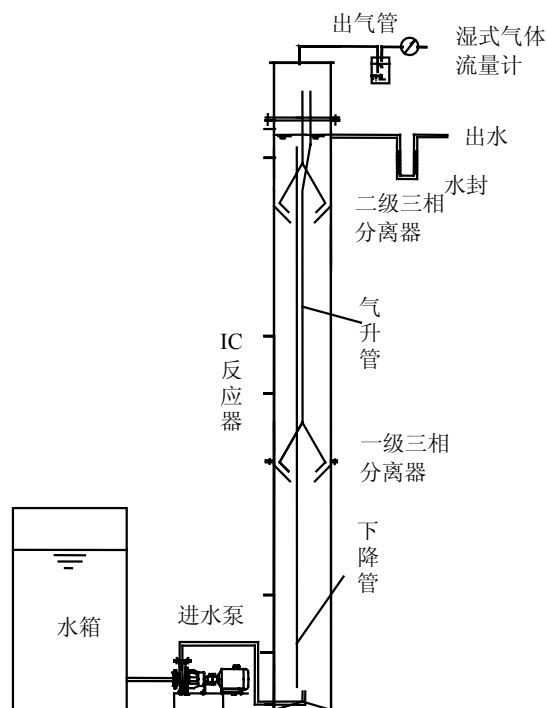


图 1 试验装置示意

Fig.1 Experimental apparatus

1.2 进水水质及接种污泥

试验启动初期采用人工配水和实际制药废水混合进水,其体积比为 1:1.人工配水以葡萄糖作为有机碳源, $\text{C:N:P} = 200:5:1$,同时投加 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等微生物生长所必须的微量元素.用 NaHCO_3 调 pH 值,使反应器内的 pH 值维持在中性范围.

制药废水为天津市某制药厂化工合成制药废水,该厂主要产品为头孢类药物中间体 GCLE,同时含有大量二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯、二甲

苯等有机溶剂,废水中同时含有大量药物中间体,如柠檬烯、苯钨氟、苯并噻唑等,这些有机物对微生物有较强的毒性和抑制作用.试验用制药废水的主要水质指标如下: COD 3000~22000mg/L, pH5.0~8.0,SS 200~600mg/L,氨氮 20~110mg/L,总氮 316~1360mg/L,色度 100~600 倍.

接种污泥取自某味精厂 UASB 反应器中厌氧颗粒污泥,污泥沉降性能良好,SVI 为 20~40mL/g.污泥浓度为 35000mg/L 左右,污泥的 VSS/SS 为 0.77.颗粒污泥呈黑褐色细砂状,粒径为 0.4~1.5mm.显微镜下观察污泥呈球形或椭球形,结构密实且轮廓清晰.接种污泥共 9L,占反应器总体积的 1/6.

1.3 分析项目与方法

COD、SS、 BOD_5 、MLSS 和 SVI 的测定采用标准方法^[16];色度采用稀释倍数法;pH 值的测定采用 PHS-3c 酸度计;挥发性脂肪酸(VFA)的测定采用滴定法;碱度的测定采用溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法^[17];颗粒污泥粒径分布采用激光粒度仪(Malvern Mastersizer S Long Bed)测定;颗粒污泥表面结构观察采用 HITACHI S-4700 扫描电镜.

2 结果与讨论

2.1 启动过程容积负荷的控制与 COD 去除

反应器启动第 I 阶段,由于接种的颗粒污泥是在冰箱中存放 1 年的厌氧颗粒污泥,在实验运行的初期,反应器的进水采用为人工配水和制药废水比例 1:1 的混合废水,以恢复厌氧颗粒污泥的活性.传统的厌氧反应器的启动方式为低进水量、低进水浓度,容积负荷一般都小于 $2\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ^[18].为缩短 IC 反应器的启动时间,采用高进水浓度,高有机负荷的方式.COD 为 5000mg/L,负荷为 $3.2\sim4.9\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 对污泥进行培养驯化.这一阶段运行的 10d,IC 反应器的 COD 去除率在 15%~32%,去除率较低(图 1).

第 II 阶段,把 IC 反应器的进水流量由 1.5L/h 提高到 2.5L/h,相应的上升流速由 0.05m/h 提高到 0.08m/h,此时 IC 反应器的容积负荷达到 $5\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 左右.这一阶段 COD 去除率逐渐升高,第 13d 去除率达到 52%.13d 后进水全部为

100%的合成制药废水,第 15d 反应器的去除率达到 65%.之后虽然反应器的 COD 去除率稍有波动,但是都高于 60%.第 23d 反应器的去除率高达 82%.此阶段较高的上升流速对反应器内比重较大的颗粒污泥和分散的絮状污泥进行选择,大多数絮状污泥被洗出,而留在反应器内的颗粒状污泥保持稳定.这时污泥对废水驯化培养阶段基本完成.反应器历时 23d 完成启动过程.

第 III 阶段,反应器的负荷稳定在 $5\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 左右,COD 去除率也稳定在 70%~80%.为启动完成后稳定期.

第 IV 阶段,控制反应器的负荷大于 $7\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,第 40d 随着容积负荷的升高,反应器的去除率下降,第 44d 的去除率降为 63%.

在试验过程中,随着运行时间的延长,反应器内絮状污泥逐渐减少,颗粒污泥形成,直到反应器内没有絮状污泥.

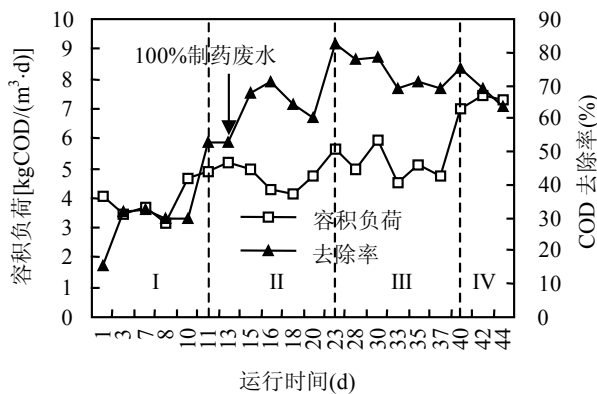


图2 启动阶段 COD 容积负荷控制与去除率变化

Fig.2 COD volumetric loading control and removal rate variation in startup

2.2 启动过程中进出水 SS 的变化

由图 3 可见,启动驯化阶段进水 SS 浓度为 500mg/L 左右,出水 SS 浓度变化较大,由最初的 2000mg/L 下降到 348mg/L .反应器运行最初阶段,接种污泥中的非常细小的分散污泥被洗出,出水 SS 浓度较高.随着启动驯化进行,初期水力条件对反应器内的污泥进行选择,大多数的絮状污泥被洗出,出水 SS 浓度都高于进水.随着反应器的有机物去除率的升高,第 23d 驯化基本完成,厌氧反应器开

始产生的大量沼气,进一步洗出反应器内的分散的絮状污泥和解体的颗粒污泥.使得出水 SS 浓度高达 2200mg/L .随着反应器的稳定运行,细小的絮状污泥完全被洗出,出水 SS 逐渐下降到 348mg/L .反应器内部污泥浓度趋于稳定.进出水 SS 的变化也表征了系统启动驯化过程的完成.

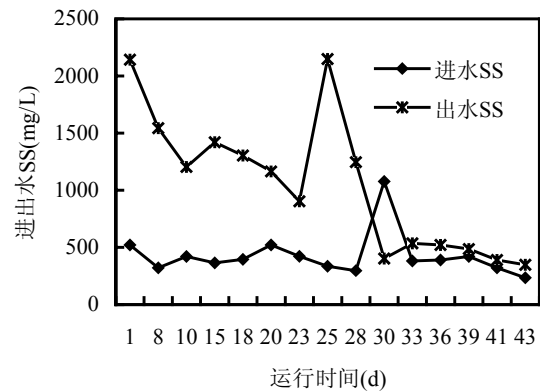


图3 启动阶段进出水 SS 变化

Fig.3 SS variation of effluent and influent during startup stage

2.3 颗粒污泥粒径分布变化

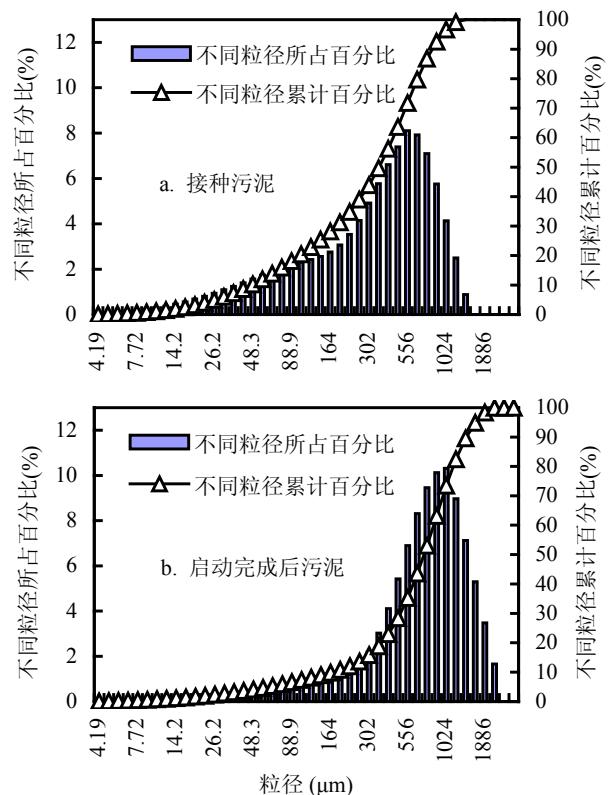


图4 颗粒污泥粒径分布

Fig.4 Variation of particle size distribution

由图 4 可见,在接种的颗粒污泥中,颗粒污泥的平均粒径较小,为 0.6mm,小颗粒所占的比例很大,粒径<0.4mm 的颗粒占 49%,在反应器培养驯化过程中,随着液体上升流速逐步提高和产气量的增大,一方面粒径较小的颗粒随出水流出反应器;另一方面颗粒污泥实现自身增殖,颗粒更加规则、密实、稳定,粒径更大.成熟颗粒污泥的粒径主要集中在中间粒径范围,平均粒径为 0.9mm,粒径<0.2mm 的颗粒仅为 10%,粒径分布均匀,中间粒径 0.6~1.4mm 内的质量分数达 54.3%,较接种前的 28.21%有显著的提高.

2.4 反应器完成启动后颗粒污泥的外观形态

图 5 是运行第 40d 时颗粒污泥样品照片,通

过对颗粒污泥的表面进行扫描电镜观察发现,其表面存在孔隙,这些空隙是底物和营养物质进出颗粒污泥,供给微生物利用和代谢废弃物排出的通道,同时也是颗粒内部微生物代谢产气的释放渠道.研究发现,72%的甲烷是通过乙酸转化的,颗粒污泥已发现的产甲烷菌中^[19],甲烷鬃毛菌和甲烷八叠球菌是仅有的 2 种能代谢乙酸的产甲烷菌.通常情况下观察到的甲烷鬃毛菌有 2 种形态:一种是多个杆状细菌组成的丝状细菌,另一种是 4、5 个细胞组成的杆状菌^[20].从图 5C 和 5D 观察到颗粒污泥生物相为多个杆状细菌组成的网状结构.初步判断 IC 反应器颗粒污泥中产甲烷鬃毛菌(*Methanosaetaceae*)占优势.

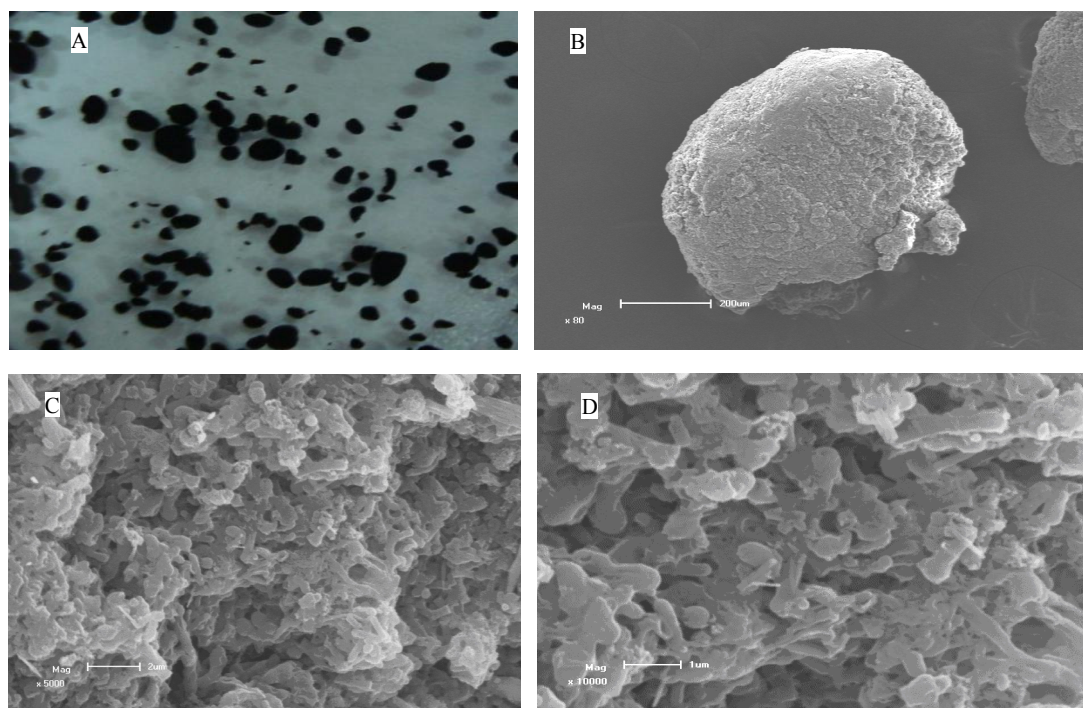


图 5 IC 反应器内部颗粒污泥形态以及扫描电镜照片

Fig.5 Morphology and observation by SEM of granular sludge in IC reactor

A.颗粒污泥数码照片; B.颗粒污泥外部轮廓; C.颗粒污泥表层($\times 5000$); D.颗粒污泥表层($\times 10000$)

3 结论

3.1 以较高负荷、高进水浓度的启动控制方式,能够快速启动 IC 反应器.经过 23d 的启动运行,处理难降解合成制药废水的 IC 反应器容积负荷达到 $5\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, COD 去除率达到 70%~80%.在容积负荷增加到 $7.4\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,

COD 的去除率仍可稳定在 70%左右.

3.2 试验 IC 反应器中的成熟颗粒污泥形状规则、密实、粒径大,接种污泥的平均粒径为 0.6mm,启动结束后反应器中颗粒污泥平均粒径增大到 0.9mm.扫描电镜观察发现,颗粒污泥中古细菌产甲烷鬃毛菌(*Methanosaetaceae*)占优势.

参考文献:

- [1] Hulshoff Pol L W, Castro Lopes S I, Lettinga G, et al. Anaerobic sludge granulation [J]. *Water Research*, 2004,38:1376-1389.
- [2] Costa J C, Alves M M, Ferreira E C. Principal component analysis and quantitative image analysis to predict effects of toxics in anaerobic granular sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2009,100:1180-1185.
- [3] Costa J C, Moita I, Ferreira E C, et al. Morphology and physiology of anaerobic granular sludge exposed to an organic solvent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,167:393-398.
- [4] Jens E S, Birgitte K A. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1996,49:229-246.
- [5] Lanthier M, Tartakovsky B, Villemur R, et al. Microstructure of anaerobic granules bioaugmented with desulfitobacterium frappieri PCP-1 [J]. *American Society for Microbiology*, 2002, 68(8):4035-4043.
- [6] 丁丽丽,任洪强,华兆哲.内循环式厌氧反应器启动过程中颗粒污泥的特性 [J]. *环境科学*, 2001,22(3):30-34.
- [7] 刘永峰,周兴求,伍健东.EGSB 反应器快速培养厌氧颗粒污泥 [J]. *环境工程*, 2008,26(3):32-34.
- [8] 尹 军,赵纯广,张立国.混合污泥中温两相厌氧消化中试的启动试验 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(12):1100-1104.
- [9] 蒋建国,黄云峰,杨国栋.中试规模厌氧型生物反应器填埋场的启动 [J]. *中国环境科学*, 2007,27(2):145-149.
- [10] 何晓娟.IC-CIRCOCX 工艺及其在啤酒废水处理中的应用 [J]. *给水排水*, 1997,23(5):26-28.
- [11] 吴 允.啤酒生产废水处理新技术—内循环反应器 [J]. *环境保护*, 1997,9:18-19.
- [12] 刘 琼,徐伏秋,孙雪萍.IC 反应器处理乳酸废水的启动特性 [J]. *水处理技术*, 2008,34(1):66-68.
- [13] 李 平,徐文英.厌氧(IC 反应器)/好氧联用处理淀粉生产废水 [J]. *中国给水排水*, 2009,25(2):52-54.
- [14] 刘顺明,陈嘉川,臧立华,等.IC 反应器在造纸废水中的应用前景 [J]. *江苏造纸*, 2009,1:45-48.
- [15] 侯玉洁,曾 科,蔡发起.不同种泥对 IC 反应器处理大豆蛋白废水启动的影响 [J]. *工业用水与废水*, 2007,38(6):41-45.
- [16] 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.
- [17] 贺延龄.废水的厌氧生物处理 [M]. 1 版.北京:中国轻工业出版社, 1998.
- [18] 孙振世,陈英旭,杨 晔.UASB 的启动及其影响因素 [J]. *中国沼气*, 2000,18(2):17-19.
- [19] 任南琪,王爱杰.厌氧生物技术原理与应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [20] 张兰英,刘 娜,孙立波,等.现代环境微生物技术 [M]. 北京:清华大学出版社, 2005.

作者简介: 周莉莉(1981-),女,河南平顶山人,天津大学环境科学与工程学院博士研究生,主要研究方向为污水生物处理原理及应用.发表论文 7 篇.

化学物质毒性清单可在线免费浏览

EPA 于 2010 年 3 月 15 日起提供在线免费浏览《有毒物质控制法——化学物质清单》的服务,该清单中囊括了数千种工业化学品的信息.在此之前,此类信息一直是通过付费方式提供浏览的.EPA 推出该项服务主要是为了使公众更多地了解化学品的相关信息,同时,也是对其在 2010 年 1 月作出的“减少化学品信息的保密级别”承诺的回应.对此感兴趣的读者,可登陆 <http://www.epa.gov/oppt/newchems/pubs/inventory.htm> 查询和浏览.

蔡文洁 译自《Environmental Health Perspectives》, April:158(2010)