



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102583880 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201210027326. 4

(22) 申请日 2012. 02. 08

(73) 专利权人 广州市环境保护工程设计院有限公司

地址 510115 广东省广州市越秀区迴龙路增沙街 20 号 2, 3 楼

(72) 发明人 肖晶 骆争荣

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务有限公司 44205

代理人 谭英强

(51) Int. Cl.

C12N 11/12 (2006. 01)

C02F 103/36 (2006. 01)

审查员 聂川

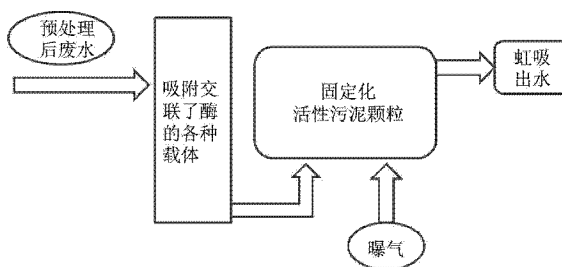
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种抗生素制药废水的处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种抗生素制药废水的处理工艺,包括抗生素制药废水的预处理、固定化生物酶处理、固定化活性污泥处理等步骤。本发明方法将固定化酶技术和固定化活性污泥技术联合应用于抗生素废水的处理,比单独使用固定化微生物技术或生物强化技术方法提高 2~3 倍效果;本方法不使用抗生素耐受的特效基因工程菌或经纯培养分离的自然菌,减少了“超级细菌”的形成和扩散的环境风险。



1. 一种抗生素制药废水的处理工艺,包括如下步骤:

1) 抗生素制药废水的预处理:制药废水通过吸附、沉淀处理,将 COD_{Cr} 控制在 10000mg/L 以下,用 Na₂CO₃ 调节 pH 至 6 ~ 6.5 ;

2) 固定化生物酶处理:将预处理后的制药废水导入装有固定化生物酶的反应器内,废水在反应器内停留 2 ~ 3h, pH 值控制在 6 ~ 6.5,温度为 50 ~ 60°C ;

3) 固定化活性污泥处理:出水引入装有固定化活性污泥的流化床,活性污泥与废水的体积比为 1:4 ~ 7,曝气 12 ~ 15h,温度为 15 ~ 35°C, pH 为 7 ~ 10 ;该固定化活性污泥是先取 A/O 工艺污水处理好氧段回流污泥,并与驯化废水混合,待活性污泥驯化完成后,再采用聚乙烯醇(PVA) - 硼酸包埋法来完成活性污泥的固定;

其中,所述活性污泥的固定的具体操作是:将 7 ~ 8 质量份 PVA 和 45 ~ 50 质量份的蒸馏水经 90°C 水浴加热至 PVA 基本溶解后,加入 0.1 ~ 0.15 质量份的海藻酸钠、2 ~ 2.5 质量份的二氧化硅和 0.2 ~ 0.4 质量份的碳酸钙,加热至完全溶解冷却至 30 ~ 40°C,加入 35 ~ 45 质量份的活性污泥,充分搅拌,加入饱和硼酸溶液至溶液 pH 值为 6 ~ 7,在 4°C 冰箱中交联 15 ~ 25h 后,在室温下解冻 3 ~ 5h,用生理盐水冲洗干净即可。

2. 根据权利要求 1 所述的抗生素制药废水的处理工艺,其特征在于,所述固定化生物酶的用量为 10 ~ 15g/L 制药废水。

3. 根据权利要求 1 所述的抗生素制药废水的处理工艺,其特征在于,所述固定化生物酶由以下方法制备所得:

1) 将载体浸没在复合酶液中,在 10 ~ 15°C 条件下,轻微震荡 3 ~ 5min,在 4°C 冰箱中冷藏 20 ~ 28h ;

2) 然后以载体与戊二醛溶液以 1:20 ~ 40 (g/ml) 的比例加入 2.5 ~ 5% 的戊二醛溶液,在 15°C ~ 25°C 条件下交联反应 1 ~ 2h,取出载体,用 pH5.0 ~ 5.5 的醋酸 - 醋酸钠溶液漂洗数次,得到固定化生物酶。

4. 根据权利要求 3 所述的抗生素制药废水的处理工艺,其特征在于,所述复合酶液是由抗生素的降解酶以及该抗生素生物合成后期涉及的酶系中的至少一种组成,总酶活力为 2000 ~ 3000 U/mg, pH6。

5. 根据权利要求 3 所述的抗生素制药废水的处理工艺,其特征在于,所述载体为细菌纤维素膜、壳聚糖、聚丙烯晴基活性碳纤维、生物碳纤维中的任一种。

6. 根据权利要求 1 所述的抗生素制药废水的处理工艺,其特征在于,所述固定化活性污泥由以下方法制得:

1) 驯化废水的配置:用生石灰将废水 pH 调节至 6 ~ 6.5,制药废水通过混凝沉淀处理后,每升废水中加入 3 ~ 10g 葡萄糖,1 ~ 2g 硫酸铵,1 ~ 2g 硫酸二氢钾作为外源营养物;

2) 活性污泥的驯化:取 A/O 工艺污水处理好氧段回流污泥,污泥与驯化废水按 1:4 ~ 5 的体积比混合,驯化开始时的驯化废水 COD_{Cr} 浓度为 5000 ~ 6000mg/L,每天按 10 ~ 15% 的增幅提高驯化废水的 COD_{Cr} 浓度;采用间歇曝气,每次曝气 5 ~ 6h 停 1 ~ 2h,待污泥中钟虫、累枝虫的生物量占总生物量的 40 ~ 45%,并出现轮虫和线虫时,驯化完成;

3) 活性污泥的固定:用聚乙烯醇(PVA) - 硼酸包埋法固定活性污泥。

一种抗生素制药废水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废水处理工艺,具体涉及一种抗生素制药废水的处理工艺。

背景技术

[0002] 抗生素制药废水是一类成分复杂、色度高且含难降解物质与生物毒性物质的高浓度有机废水。废水中残留的抗生素和溶媒对微生物具有一定的抑制作用,同时废水中生物发酵代谢所产生的难生物降解物质致使其综合生物降解性能较差,因此,开发经济有效的抗生素废水处理技术具有重要的意义。

[0003] 抗生素生产技术以微生物发酵进行的生物合成为主,主要的废水来源为提取工艺的结晶废母液、酸碱废水和有机溶剂废水以及各种设备及车间地板等的洗涤水、冲洗水。抗生素制药废水一般成分复杂,污染物浓度高,含有大量有毒、有害物质、生物抑制物(包括一定浓度的抗生素)、难降解物质等,带有颜色和气味,悬浮物含量高,易产生泡沫等。

[0004] 目前,抗生素制药废水常用的处理方法大多为:物化法、生物法、物化法—生物法联用等处理工艺。物化法主要包括沉淀、混凝、气浮、吸附和过滤等物理方法以及芬顿、臭氧、光催化等高级化学氧化法。物化法大多需要投加某类或某几类药剂,除了运营成本较高外还会给环境造成二次污染。现在,物化法往往只被用于生物处理的前处理,起到调节、稳定水质水量、去除生物抑制物质和提高废水可生化性等作用。生化法处理抗生素制药废水是相对经济的方法,国内外大多采用厌氧法、好氧法以及厌氧—好氧组合法处理抗生素废水。然而这些方法在去除效率、稳定控制措施等方面依然存在着一定的问题。抗生素废水中含有难降解物质和有毒物质,当其浓度较高时,对传统处理方法中的微生物具有一定程度的抑制作用。传统生化处理方法经常通过加入稀释废水来降低抗生素浓度,因此大大增加了系统的运行成本。单独利用传统生化法处理高浓度废水时出水往往不能达标。近年来,针对传统生化处理存在的问题,有学者开展了生物强化技术和固定化微生物技术处理制药废水方面的探索研究,并取得了初步成果。

[0005] 目前,实施生物强化技术主要有三条途径:一是投加高效降解微生物菌种,菌种一般从自然界中寻找、提纯;二是投加基质类物质和营养物,通过提供降解过程所需的营养物质,促进目标降解菌的生长,提高生化处理的效果;三是投加通过基因工程构建的具有特殊功能的工程菌,专门降解某些难降解物质。

[0006] 上世纪70年代后,研究人员在固定化酶的基础上相继发展出了固定化细胞和固定化微生物技术。固定化微生物就是通过吸附包埋等手段将微生物固定在一定的载体上,使其保持高密度和生物活性。该技术可以筛选出优势菌种和微生物加以固定,从建立起较好的废水处理系统。

[0007] 实践表明,生物强化在处理抗生素制药废水时,第二种途径的效果并不理想。而另外两种途径实际上存在较大的环境风险,尤其是利用基因工程构建抗生素不敏感工程菌可加速“超级细菌”的形成,可能对环境和人身健康构成较大危害,应用时需要考虑细菌二次污染问题。虽然,生物强化技术和固定化微生物技术都一定程度上提高了生化处理的效率,

但是这两种技术都是通过投加高纯高效菌种来实现的。当废水浓度和成分变得复杂时其效率仍显不够,往往需要和其他处理方法连用。其原因在于,上述两种方法所用细菌纯度较高无法适应成分复杂的废水。同时这两种方法和传统生化处理方法一样,都是利用微生物来降解目标污染物。由于微生物存在细胞壁和 / 或细胞膜,反应底物(污染物)需要穿过细胞壁和 / 或细胞膜才能和微生物体内的活性酶发生作用大大降低了处理效率。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种联合利用固定化生物酶和固定化活性污泥处理抗生素制药废水的工艺。

[0009] 本发明所采用的技术方案是:

[0010] 一种抗生素制药废水的处理工艺,包括如下步骤:

[0011] 1) 抗生素制药废水的预处理:制药废水通过吸附、沉淀处理,将 COD_{Cr} 控制在 10000mg/L 以下,用 Na₂CO₃ 调节 pH 至 6 ~ 6.5 ;

[0012] 2) 固定化生物酶处理:将预处理后的制药废水导入装有固定化生物酶的反应器内,废水在反应器内停留 2 ~ 3h, pH 值控制在 6 ~ 6.5,温度为 50 ~ 60℃ ;

[0013] 3) 固定化活性污泥处理:出水引入装有固定化活性污泥的流化床,活性污泥与废水的体积比为 1:4 ~ 7,曝气 12 ~ 15h,温度为 15 ~ 35℃,pH 为 7 ~ 10 ;该固定化活性污泥是先取 A/O 工艺污水处理好氧段回流污泥,并与驯化废水混合,待活性污泥驯化完成后,再采用聚乙烯(PVA) - 硼酸包埋法来完成活性污泥的固定;

[0014] 其中,所述活性污泥的固定的具体操作是:将 7 ~ 8 质量份 PVA 和 45 ~ 50 质量份的蒸馏水经 90℃水浴加热至 PVA 基本溶解后,加入 0.1 ~ 0.15 质量份的海藻酸钠、2 ~ 2.5 质量份的二氧化硅和 0.2 ~ 0.4 质量份的碳酸钙,加热至完全溶解冷却至 30 ~ 40℃,加入 35 ~ 45 质量份的活性污泥,充分搅拌,加入饱和硼酸溶液至溶液 pH 值为 6 ~ 7,在 4℃冰箱中交联 15 ~ 25h 后,在室温下解冻 3 ~ 5h,用生理盐水冲洗干净即可。

[0015] 优选的,所述复合酶液是由抗生素的降解酶以及该抗生素生物合成后期涉及的酶系中的至少一种组成,总酶活力为 2000 ~ 3000 U/mg, pH6。

[0016] 优选的,所述载体为细菌纤维素膜、壳聚糖、聚丙烯晴基活性碳纤维、生物碳纤维中的任一种。

[0017] 优选的,所述固定化活性污泥由以下方法制得:

[0018] 1) 驯化废水的配置:用生石灰将废水 pH 调节至 6 ~ 6.5,制药废水通过混凝沉淀处理后,每升废水中加入 3 ~ 10g 葡萄糖,1 ~ 2g 硫酸铵,1 ~ 2g 硫酸二氢钾作为外源营养物质;

[0019] 2) 活性污泥的驯化:取污水处理(A/O 工艺)好氧段回流污泥,污泥与驯化废水按 1:4 ~ 5 的体积比混合,驯化开始时的驯化废水 COD_{Cr} 浓度为 5000 ~ 6000mg/L,每天按 10 ~ 15% 的增幅提高驯化废水的 COD_{Cr} 浓度;采用间歇曝气,每次曝气 5 ~ 6h 停 1 ~ 2h,待污泥中钟虫、累枝虫等固着型纤毛虫的生物量占总生物量的 40 ~ 45%,并出现轮虫和线虫等后生动物时,驯化完成;

[0020] 3) 活性污泥的固定:用聚乙烯(PVA) - 硼酸包埋法固定活性污泥。

[0021] 本发明的有益效果在于:

[0022] (1) 本发明方法将固定化酶技术和固定化活性污泥技术联合应用于抗生素废水的处理,比单独使用固定化微生物技术或生物强化技术方法提高 2~3 倍效果;

[0023] (2) 本方法中的固定化生物酶的半衰期达 60~120 天,固定化酶载体材料的有效作用时间达 180 天,其对废水中抗生素浓度有较高的耐受性,复配的固定化生物酶可以将废水中的抗生素浓度降低至 1/30,无需将废水稀释便可保护后续处理中非耐受微生物免受抗生素毒害;

[0024] (3) 本方法不使用抗生素耐受的特效基因工程菌或经纯培养分离的自然菌或其他微生物,减少了“超级细菌”的形成和扩散的环境风险。

附图说明

[0025] 图 1 是本发明废水处理工艺流程图;

[0026] 图 2 是本发明实施例 1 连续运行阶段 COD_{Cr} 去除效果图;

[0027] 图 3 是本发明实施例 1 连续运行阶段 BOD₅ 去除效果图;

[0028] 图 4 是本发明实施例 2 连续运行阶段 COD_{Cr} 去除效果图;

[0029] 图 5 是本发明实施例 2 连续运行阶段 BOD₅ 去除效果图;

[0030] 图 6 是本发明实施例 3 连续运行阶段 COD_{Cr} 去除效果图;

[0031] 图 7 是本发明实施例 3 连续运行阶段 BOD₅ 去除效果图。

具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但并不局限于此。

[0033] 实施例 1 针对富青霉素及其中间产物的抗生素制药废水的处理工艺

[0034] 1、固定化生物酶的制备

[0035] (1) 细菌纤维素膜载体

[0036] 细菌纤维素膜由木醋酸杆菌发酵制得。本实验所用细菌纤维素膜载体直接从陕西省微生物研究所购买。

[0037] (2) 生物酶的固定

[0038] 根据青霉素生产废水的特点,选用青霉素酶(2 质量份,酶活力为 1500 U/mg, pH6)、异青霉素 N 合成酶(0.5 质量份,酶活力为 800 U/mg, pH6)、酰基辅酶 A 异青霉素 N 酰基转移酶(0.5 质量份,酶活力为 1000 U/mg, pH6)作为复合酶系。所用酶系从苏州生纳生物科技有限公司购得,将复配后的酶液混合,通过超滤浓缩增稠达到酶液 2500 U/mg (pH6)。将细菌纤维素膜载体切割成 7mm×7mm 的膜块,浸没在增稠后的酶液中,在 15℃条件下,轻微震荡 5min,在 4℃冰箱中冷藏 24h。以细菌纤维素膜块与戊二醛溶液 1:40 (g/ml)的比例加入 2.5% 的戊二醛溶液,在 15℃条件下交联反应 1h。取出细菌纤维素膜块,用 pH5.2 的醋酸-醋酸钠溶液漂洗两次,得到固定化生物酶。

[0039] 2、固定化活性污泥的制备

[0040] (1) 驯化废水配置

[0041] 用生石灰将废水 pH 调节至 6.5,加入阳离子 PAM 对制药废水进行混凝沉淀,根据废水 COD_{Cr} 的浓度的不同,按 COD_{Cr} 与阳离子 PAM 质量比为 640:1 的比例,向废水投加阳离子 PAM,搅拌 15min 后静置 30min 后取上清液。每升上清液中加入 5g 葡萄糖,1g 硫酸铵,1g 硫

酸二氢钾作为外源营养物以提高驯化效率。

[0042] (2) 活性污泥的培养与驯化

[0043] 取污水处理厂(A/O 工艺)好氧段回流污泥,污泥与驯化废水按 1:4 的体积比混合,驯化开始时的驯化废水 COD_{Cr} 浓度为 5000mg/L,每天按 10% 的增幅提高驯化废水的 COD_{Cr} 浓度;采用砂头间歇曝气(每次曝气 6h 停 2h),每天换水一次,采用的换水方法为:停曝 2h 后从容器中排除 2/3 上清液,再向其中加入同样体积的驯化废水(每次废水的 COD_{Cr} 浓度增加 10%)。当污泥呈黄褐色絮体,并在静置后泥水分离迅速,污泥结合成团状后迅速沉降,污泥体积指数小于 50ml/g、污泥层密实、上清液清澈;污泥中钟虫、累枝虫等固着型纤毛虫的生物量约占总生物量的 40%,并出现轮虫和线虫等后生动物时驯化完成。

[0044] (3) 活性污泥的固化

[0045] 采用聚乙烯(PVA)-硼酸包埋法固定活性污泥,以 PVA 做为主要载体,添加少量海藻酸钠、二氧化硅和碳酸钙,包埋驯化后的活性污泥制备成球状颗粒。具体步骤为:取 7.5 质量份 PVA 和 50 质量份的蒸馏水经 90℃ 水浴加热至 PVA 基本溶解后,加入 0.1 质量份的海藻酸钠、2.3 质量份的二氧化硅和 0.3 质量份的碳酸钙,加热至完全溶解冷却至 30℃,加入 40 质量份的活性污泥,充分搅拌,滴入饱和硼酸溶液至溶液 pH 值为 7,在 4℃ 冰箱中交联 20h 后,在室温下解冻 4h,用生理盐水冲洗两次即可。

[0046] 3、废水的联合处理(工艺流程见图 1)

[0047] (1) 废水预处理:

[0048] 用生石灰将废水 pH 调节至 6,加入阳离子 PAM 对制药废水进行混凝沉淀,按废水 COD_{Cr} 与阳离子 PAM 质量比为 640:1 的比例,向废水投加阳离子 PAM,搅拌 15min 后静置 30min。

[0049] 混凝沉淀后的上清液进入二级吸附池。第一级吸附池以 0.8~4cm 粒径的炉渣作为填料;第二级吸附池以粉碎木炭和粒径小于 6cm 的炉渣按 1:5 混合作为填料。在每一级吸附池中,废水由上部进入下部出水,水池顶部和底部交替设置挡板。

[0050] 经上述预处理后,将 COD_{Cr} 控制在 10000mg/L 以下,用 Na₂CO₃ 或 HCl 调节 pH 至 6。

[0051] (2) 固定化生物酶处理:将预处理后的制药废水导入装有固定化生物酶的反应器,固定化酶的用量为 10g/L 废水,控制进水流量,保证废水在反应器内的停留时间在 2h,废水 pH 值控制在 6~6.5,温度为 50~55℃。

[0052] (3) 固定化活性污泥处理:将步骤(2)处理后的出水用 Na₂CO₃ 调节 pH 值后引入装有固定化活性污泥的流化床。活性污泥颗粒与废水的体积比为 1:4,曝气 12h,温度控制在 15~35℃,pH 控制在 7~10。

[0053] 废水处理效果见图 2 和图 3。

[0054] 实施例 2 针对富头孢菌素 C 及其中间产物的制药废水的处理工艺 1

[0055] 1、固定化生物酶的制备

[0056] (1) 生物碳纤维载体

[0057] 本实验所用生物碳纤维为 T300 级碳纤维,从日本东丽有限公司购买。

[0058] (2) 生物酶的固定

[0059] 根据青霉素生产废水的特点,选用头孢菌素酶(2 质量份,酶活力为 1800 U/mg, pH6)、异青霉素 N 合成酶(0.5 质量份,酶活力为 800 U/mg, pH6)、脱乙酰氧头孢菌素 C 合成

酶(0.5 质量份,酶活力为 1000 U/mg, pH6)、脱乙酰氧头孢菌素 C 加氧酶(0.5 质量份,酶活力为 1000 U/mg, pH6)和乙酰转移酶(0.5 质量份,酶活力为 1000 U/mg, pH6)作为复合酶系。酶系直接从苏州生纳生物科技有限公司购得,将复配后的酶液混合,通过超滤浓缩增稠达到酶液 3000 U/mg(pH6)。将生物碳纤维用丙酮进行抽提脱胶,控制抽提速度为 30min/次,抽提时间 24h,抽提结束后将生物碳纤维放入 100℃真空烘箱中干燥 30min。将抽提干燥后的生物碳纤维用无水乙醇浸泡洗涤 10min,干净后在 70℃真空烘箱中干燥 10min。将洗涤干燥后的生物碳纤维浸没在 pH5.2 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中平衡 12h。将经过脱胶、平衡后的生物碳纤维浸没在增稠后的酶液中,在室温条件下,轻微震荡 5min,在 4℃冰箱中冷藏 28h。以碳纤维与戊二醛溶液 1:30 (g/ml)的比例加入 5%的戊二醛溶液,在室温条件下交联反应 1h。取出碳纤维素,用 pH5.2 的醋酸-醋酸钠溶液漂洗两次。

[0060] 2、固定化活性污泥的制备

[0061] (1) 驯化废水配置

[0062] 用生石灰将废水 pH 调节至 6,加入阳离子 PAM 对制药废水进行混凝沉淀,按 COD_{Cr} 与阳离子 PAM 质量比为 640 :1 的比例,向废水投加阳离子 PAM,搅拌 15min 后静置 30min 后取上清液。每升上清液中加入 10g 葡萄糖,2g 硫酸铵,2g 硫酸二氢钾作为外源营养物以提高驯化效率。

[0063] (2) 活性污泥的培养与驯化

[0064] 取污水处理厂(A/O 工艺)好氧段回流污泥,污泥与驯化废水按 1:5 的体积比混合,驯化开始时的驯化废水 COD_{Cr} 浓度为 5000mg/L,每天按 15%的增幅提高驯化废水的 COD_{Cr} 浓度,采用砂头间歇曝气(每次曝气 5h 停 1h),每天换水一次。采用的换水方法为:停曝 2h 后从容器中排除 2/3 上清液,再向其中加入同样体积的驯化废水(每次驯化废水 COD_{Cr} 浓度增加 15%)。当污泥呈黄褐色絮体,并在静置后泥水分离迅速,污泥结合成团状后迅速沉降,污泥体积指数小于 50ml/g、污泥层密实、上清液清澈;污泥中钟虫、累枝虫等固着型纤毛虫的生物量约占总生物量 45%,并出现轮虫和线虫等后生动物时驯化完成。

[0065] (3) 活性污泥的固化

[0066] 采用聚乙烯(PVA)-硼酸包埋法固定活性污泥,以 PVA 做为主要载体,添加少量海藻酸钠、二氧化硅和碳酸钙,包埋驯化后的活性污泥制备成球状颗粒。具体步骤为:取 8 质量份 PVA 和 45 质量份的蒸馏水经 90℃水浴加热至 PVA 基本溶解后,加入 0.15 质量份的海藻酸钠、2.5 质量份的二氧化硅和 0.25 质量份的碳酸钙,加热至完全溶解冷却至 30℃,加入 45 质量份的活性污泥,充分搅拌,滴入饱和硼酸溶液至溶液 pH 值为 7,在 4℃冰箱中交联 20h 后,在室温下解冻 4h,用生理盐水冲洗两次即可。

[0067] 3、废水的联合处理

[0068] (1) 废水预处理:用生石灰将废水 pH 调节至 6.5,加入阳离子 PAM 对制药废水进行混凝沉淀,按 COD_{Cr} 与阳离子 PAM 质量比为 640 :1 的比例,向废水投加阳离子 PAM,搅拌 15min 后静置 30min。

[0069] 混凝沉淀后的上清液进入二级吸附池。第一级吸附池以 0.8 ~ 4cm 粒径的炉渣作为填料;第二级吸附池以粉碎木炭和粒径小于 6cm 的炉渣按 1:5 混合作为填料。在每一级吸附池中,废水由上部进入下部出水,水池顶部和底部交替设置挡板。

[0070] 经上述预处理后,将 COD_{Cr} 控制在 10000mg/L 以下,用 Na₂CO₃ 或 HCl 将调节 pH 至

6。

[0071] (2)固定化生物酶处理:将预处理后的制药废水导入装有固定化生物酶的反应器,固定化生物酶的用量为 13g/L 废水,控制进水流量,保证废水在反应器内的停留时间在 2.5h,废水 pH 值控制在 6 ~ 6.5,温度为 55 ~ 60℃。

[0072] (3)固定化活性污泥处理:将步骤(2)处理后的出水用 Na_2CO_3 调节 pH 值后引入装有固定化活性污泥的流化床。活性污泥颗粒与废水的体积比为 1:7,曝气 12h,温度控制在 15 ~ 35℃,pH 控制在 7 ~ 10。

[0073] 废水处理效果见图 4 和图 5。

[0074] 实施例 3 针对富头孢菌素 C 及其中间产物的制药废水的处理工艺 2

[0075] 1、固定化生物酶的制备

[0076] (1)生物碳纤维载体

[0077] 本实验所用碳纤维为壳聚糖,脱乙酰度 95%,从青岛云宙生物科技有限公司购买。

[0078] (2)生物酶的固定

[0079] 根据青霉素生产废水的特点,选用头孢菌素酶(2 质量份,酶活力为 1800 U/mg, pH6)、异青霉素 N 合成酶(0.5 质量份,酶活力为 800 U/mg, pH6)、脱乙酰氧头孢菌素 C 合成酶(0.5 质量份,酶活力为 1000 U/mg, pH6)、脱乙酰氧头孢菌素 C 加氧酶(0.5 质量份,酶活力为 1000 U/mg, pH6)和乙酰转移酶(0.5 质量份,酶活力为 1000 U/mg, pH6)作为复合酶系。酶系直接从苏州生纳生物科技有限公司购得,将复配后的酶液混合,通过超滤浓缩增稠达到酶液 3000 U/mg (pH6)。将壳聚糖浸没在增稠后的酶液中,在室温条件下,轻微震荡 5min,在 4℃冰箱中冷藏 28h。以壳聚糖与戊二醛溶液 1:20 (g/ml)的比例加入 5% 的戊二醛溶液,在室温条件下交联反应 2h。离心分离壳聚糖颗粒,用 pH5.2 的醋酸-醋酸钠溶液漂洗两次,得固定化生物酶。

[0080] 2、固定化活性污泥的制备

[0081] (1)驯化废水配置

[0082] 同实施例 1。

[0083] (2)活性污泥的培养与驯化

[0084] 同实施例 1。

[0085] (3)活性污泥的固化

[0086] 采用聚乙烯(PVA)-硼酸包埋法固定活性污泥,以 PVA 做为主要载体,添加少量海藻酸钠、二氧化硅和碳酸钙,包埋驯化后的活性污泥制备成球状颗粒。具体步骤为:取 7 质量份 PVA 和 50 质量份的蒸馏水经 90℃水浴加热至 PVA 基本溶解后,加入 0.1 质量份的海藻酸钠、2.5 质量份的二氧化硅和 0.4 质量份的碳酸钙,加热至完全溶解冷却至 30℃,加入 40 质量份的活性污泥,充分搅拌,滴入饱和硼酸溶液至溶液 pH 值为 7,在 4℃冰箱中交联 20h 后,在室温下解冻 4h,用生理盐水冲洗两次即可。

[0087] 3、废水的联合处理(工艺流程见图 1)

[0088] (1)废水预处理:同实施例 1。

[0089] (2)固定化生物酶处理:同实施例 2。

[0090] (3)固定化活性污泥处理:同实施例 2。

[0091] 废水处理效果见图 6 和图 7。

[0092] 本发明方法将固定化酶技术和固定化活性污泥技术联合应用于抗生素废水的处理,比单独使用固定化微生物技术或生物强化技术方法提高3~5倍效果;本方法不使用抗生素耐受的特效基因工程菌或经纯培养分离的自然菌,减少了“超级细菌”的形成和扩散的环境风险。

[0093] 以上实施例仅为介绍本发明的优选案例,对于本领域技术人员来说,在不背离本发明精神的范围内所进行的任何显而易见的变化和改进,都应被视为本发明的一部分。

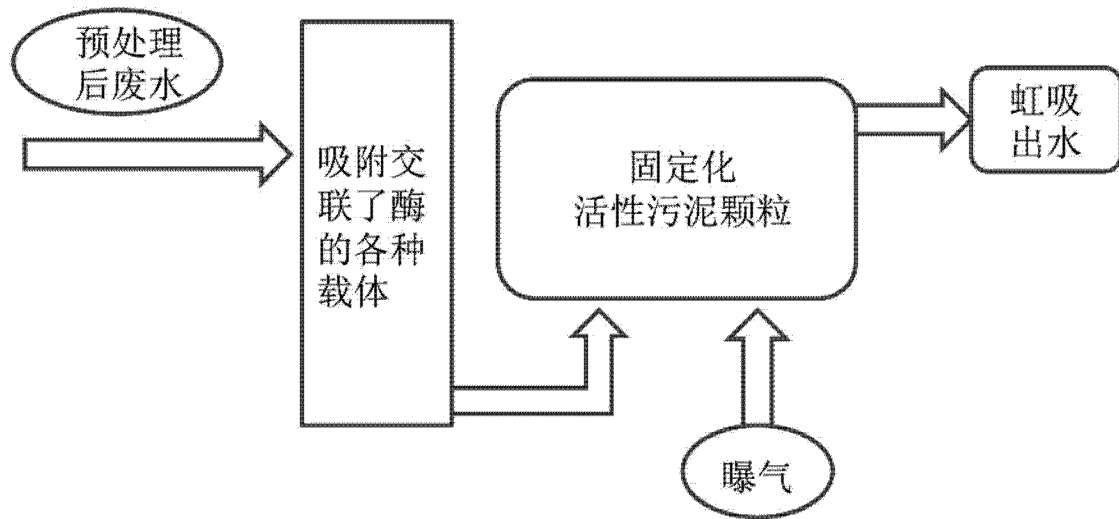


图 1

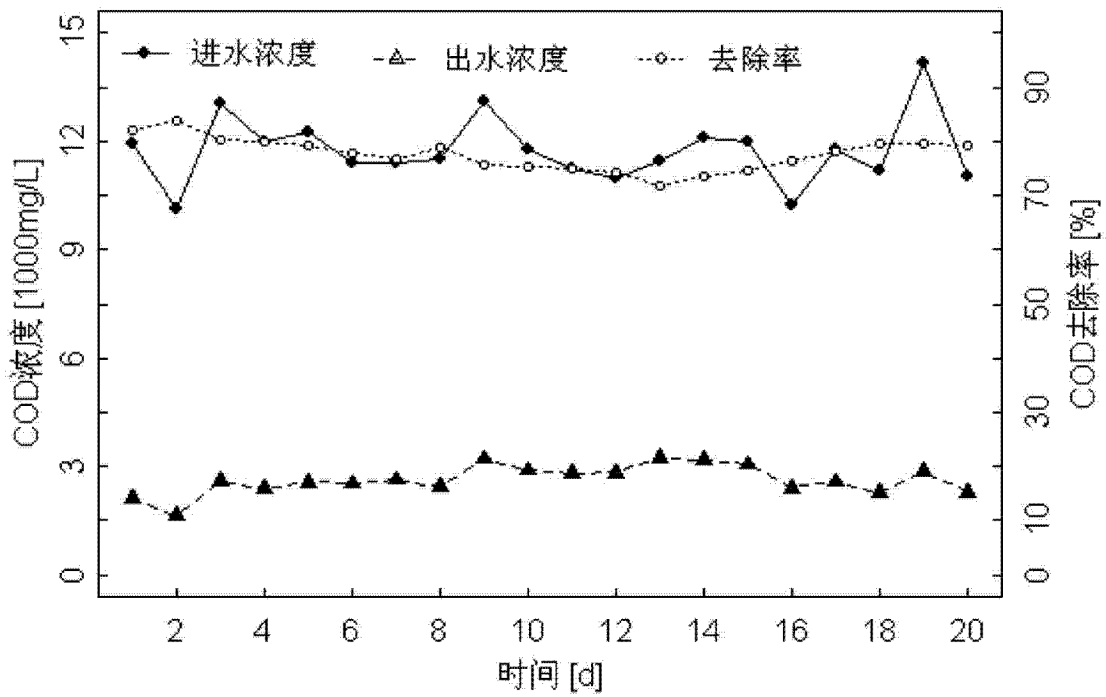


图 2

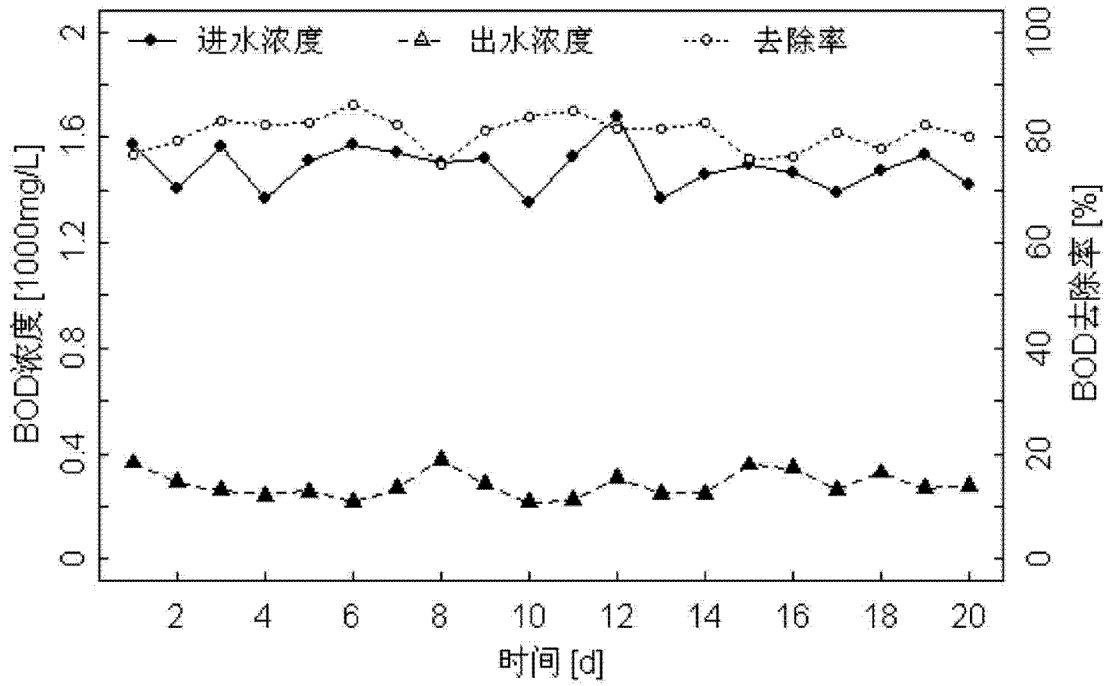


图 3

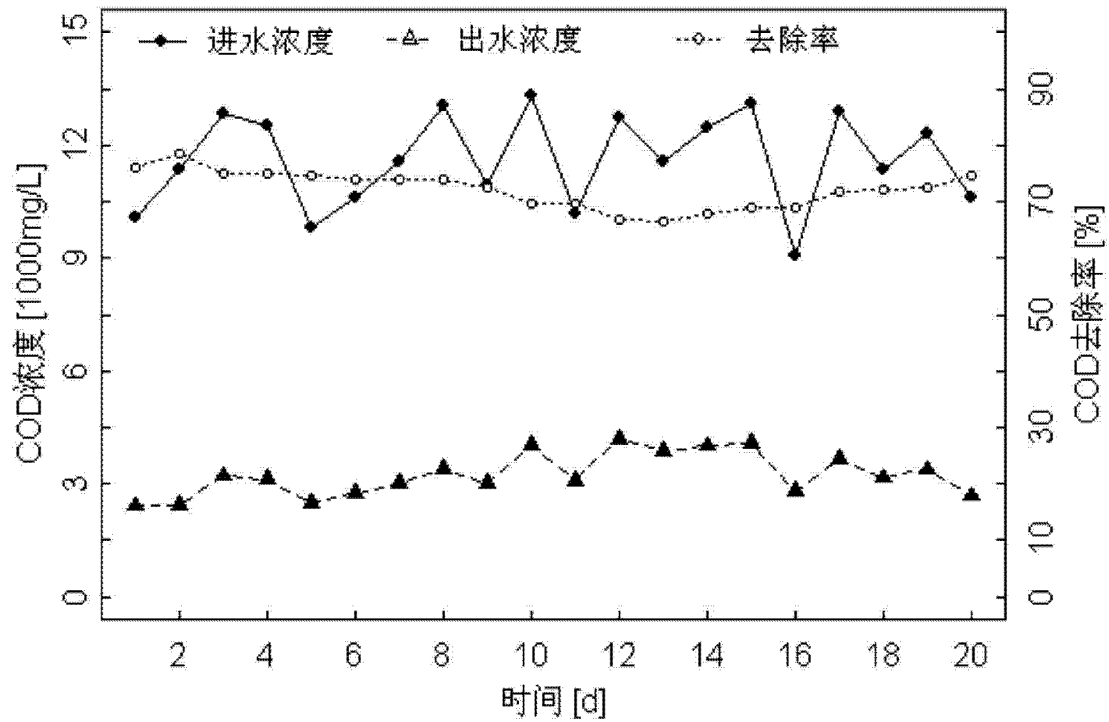


图 4

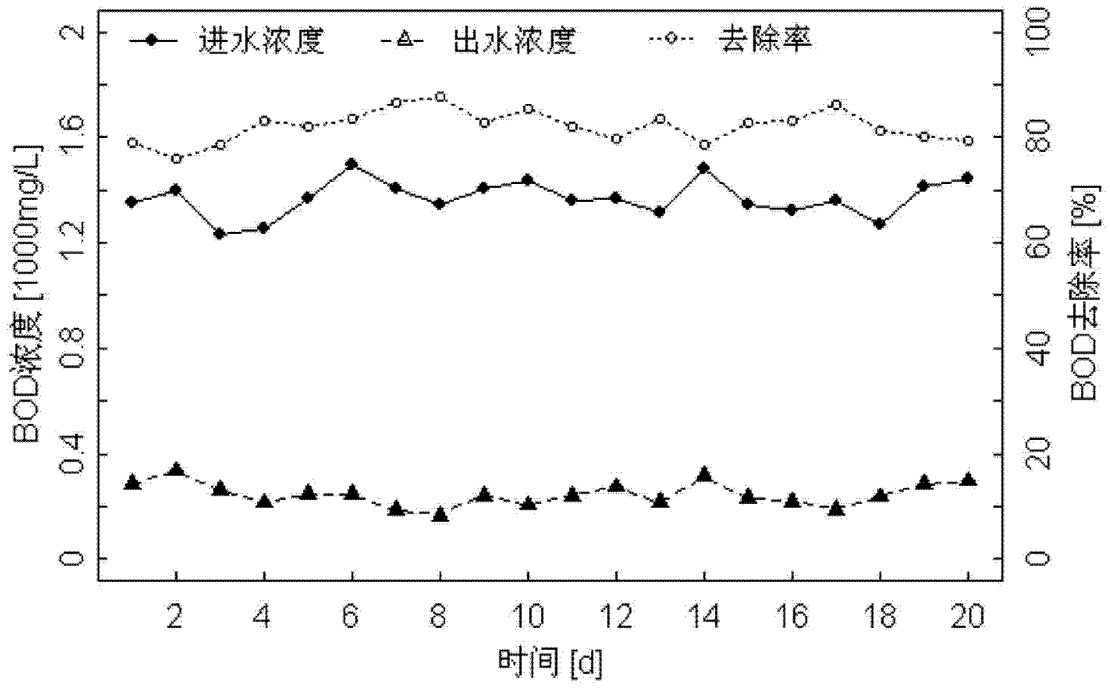


图 5

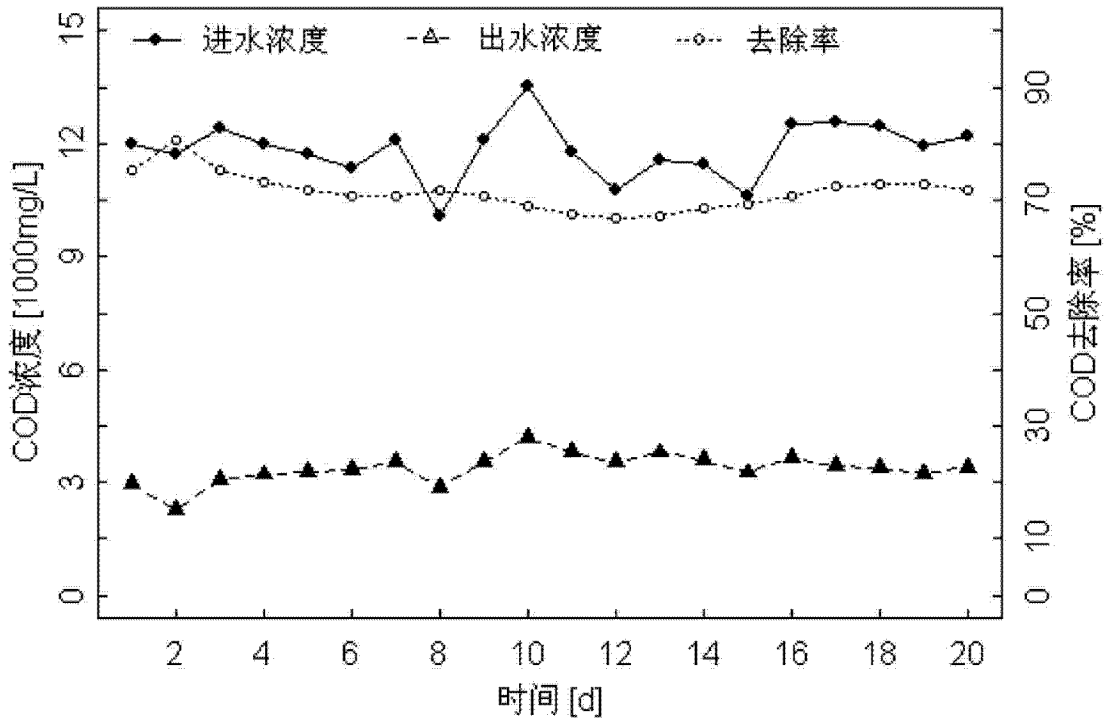


图 6

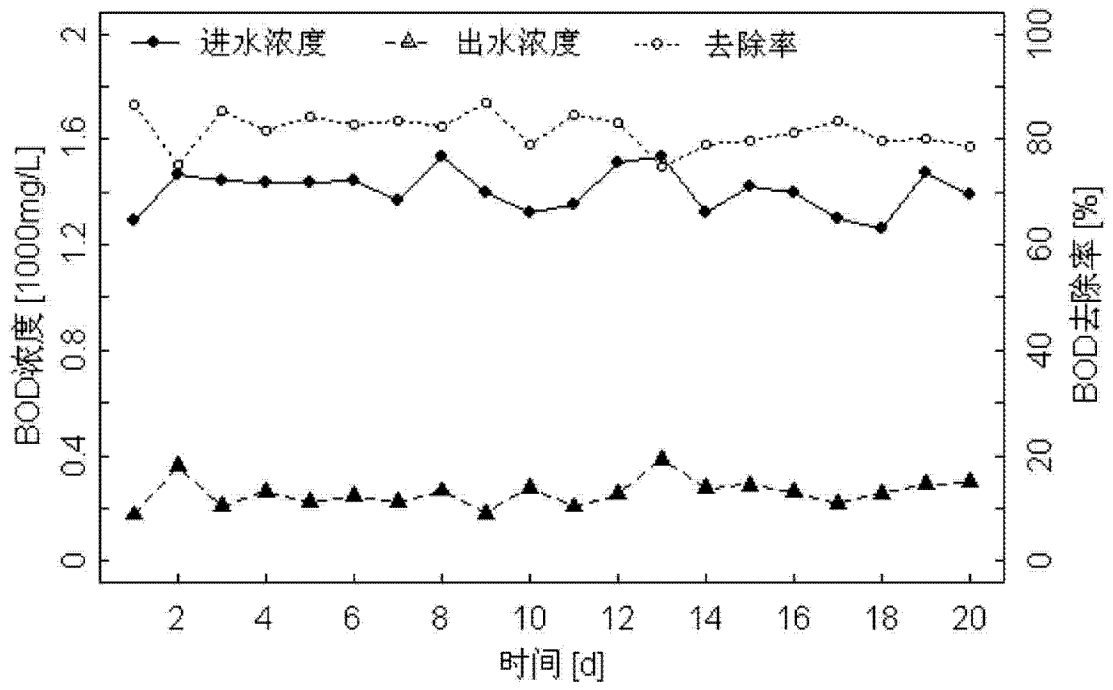


图 7