



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110550736 A

(43)申请公布日 2019.12.10

(21)申请号 201910986003.X

(22)申请日 2019.10.17

(71)申请人 中国科学院城市环境研究所

地址 361021 福建省厦门市集美区集美大道1799号

申请人 中国科学院大学

(72)发明人 朱葛夫 周铭典 李春星

(51)Int.Cl.

C02F 3/28(2006.01)

C02F 101/36(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

C02F 103/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法

(57)摘要

本发明耦合铁碳微电解与厌氧产酸发酵工艺,将两种技术置于同一个反应体系内,相互促进共同发挥作用可有效减短处理流程,节约空间和时间,且能有效处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水。其中,铁碳微电解利用微原电池反应,产生[H]、H₂和Fe²⁺等具有还原作用的物质,可降解水中大分子有机污染物质、降低废水生物毒性和改善废水可生化性,以及二价铁和氢氧化铁的共沉淀作用也可去除部分抗生素。厌氧产酸发酵工艺则利用厌氧生物处理过程可分为三个连续的阶段,即水解、酸化和产甲烷阶段,通过人为调控将反应控制在前两个阶段,不但可以利用水解酸化作用使废物中化学结构和性质产生变化,为微生物处理提供稳定基础,还可以代替酸性试剂为铁碳微电解反应提供适宜的酸性环境。

1. 一种铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,包括以下步骤:

(1)、性能指标正常,pH在7.0~8.0的厌氧活性污泥,厌氧活性污泥与富碳营养基质按比例混合进行驯化;

(2)、通入高纯氮气,确保反应体系为厌氧状态;

(3)、待自然沉淀后排掉上清液,保留下层污泥,即为所需的pH在4.0~5.5的厌氧产酸阶段污泥;

(4)、取步骤3的厌氧产酸阶段污泥与高浓度氟喹诺酮类抗生素废水混合;

(5)、向步骤4的混合物中投加零价纳米铁和颗粒活性碳,即铁碳混合物;

(6)、向步骤5的混合物中通入高纯氮气,确保反应体系为厌氧状态。

2. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其特征是步骤1中富碳营养基质COD浓度为5000~8000mg/L。

3. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其特征是步骤1中富碳营养基质与污泥体积比为10:1~15:1。

4. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其特征是步骤2中反应温度为 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$,反应时间为10~12小时。

5. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其特征是步骤4中废水与厌氧产酸阶段污泥体积比为15:1~20:1。

6. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其特征是步骤5中零价纳米铁和颗粒活性碳质量比为1:1。

7. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其特征是步骤5中铁碳混合物与厌氧产酸阶段污泥的挥发性固体质量比为1:1~1.5:1。

8. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其特征是步骤6的反应温度为 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$,反应时间为6~8小时。

9. 如权利要求1中所述的铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法,其中的氟喹诺酮类抗生素尤其指的是环丙沙星。

一种铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺用于预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及污水处理领域,具体涉及一种铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺在预处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水上的运用。

[0003]

背景技术

[0004] 氟喹诺酮类抗生素是一类人工合成的抗菌药物,尤其是其中的环丙沙星,因其广谱抗菌能力强且疗效好等特点,被广泛用于人类疾病防治、畜禽和水产养殖业中。随着抗生素需求量不断增加,氟喹诺酮类抗生素被大量生产合成,该类药物在生产过程中会产生大量中间产物,且废水中含有高浓度抗生素残余,具有可生化性差、成分复杂和毒性大等特点,被视为一类高浓度难处理有机废水。而目前常规处理技术难以直接对高浓度氟喹诺酮类抗生素废水进行有效处理,不但容易对生物处理单元造成严重冲击,甚至可能导致后续生化工艺崩溃,难以稳定运行。因此,研究出一种针对高浓度氟喹诺酮类抗生素废水的预处理工艺具有重要的现实意义。

[0005] 目前,高浓度氟喹诺酮类抗生素尤其是环丙沙星抗废水的处理方法主要有物理吸附法、化学氧化法和生物处理法。其中,物理吸附法如使用硅藻土对环丙沙星废水进行处理,仅能实现环丙沙星的转移并不能去除环丙沙星,若对吸附质处理不当还易形成二次污染。化学氧化法如光芬顿技术,该类工艺虽然能破坏氟喹诺酮类抗生素的化学结构,降低废水毒性,但存在工艺较难控制、运行费用不菲且维护费用高等缺点。生物处理法作为一种成熟且经济的抗生素处理方法而被广泛使用,但由于氟喹诺酮类抗生素对微生物具有极强抑制作用,单独使用生物处理难以发挥其优势,并不能达到理想的处理效果。

[0006]

发明内容

[0007] 本发明所要解决的问题是针对氟喹诺酮类抗生素制药废水领域出现的“常规处理技术难以直接对高浓度氟喹诺酮类抗生素废水进行有效处理”的问题,提供一种操作简便、经济高效的去除含高浓度氟喹诺酮类抗生素尤其是环丙沙星抗生素废水和部分COD,能达到较好的预处理效果的方法。

[0008] 为了解决该问题,本发明提供了一种铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺,对高浓度氟喹诺酮类抗生素废水进行预处理的方法,包括以下步骤:

1、取厌氧活性污泥(pH在7.0~8.0),富碳营养基质(COD含量为5000~8000mg/L)对其进行驯化,富碳营养基质与污泥体积比为10:1~15:1;

2、通入高纯氮气,确保反应体系为厌氧状态。反应温度为 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$,反应时间为10~12小

时;

3、待自然沉淀后排掉上清液,保留下层污泥,即为所需的厌氧产酸阶段污泥(pH在4.0~5.5);

4、取厌氧产酸阶段污泥与高浓度氟喹诺酮类抗生素废水混合进行厌氧发酵,废水与污泥体积之比为15:1~20:1;

5、加入零价纳米铁和颗粒活性碳(即铁碳混合物),零价纳米铁与颗粒活性碳的质量比为1:1;铁碳混合物与厌氧产酸阶段污泥挥发性固体质量比为1:1~1.5:1;

6、通入高纯氮气,确保反应体系为厌氧状态。反应温度为 $37 \pm 1^\circ\text{C}$,反应时间为6~8小时。

[0009] 7、反应结束后,静沉,上清液即为高浓度氟喹诺酮类抗生素废水经预处理后的出水。

[0010] 本发明的主要特点在于:

1、通过将铁碳微电解(零价纳米铁和颗粒活性碳)与厌氧产酸发酵工艺相耦合,利用铁碳接触产生微电流及其氧化还原作用,厌氧活性污泥吸附作用以及厌氧微生物降解作用等,对高浓度氟喹诺酮类抗生素废水进行预处理,出水中氟喹诺酮类抗生素浓度大幅度降低,可为预处理后出水进行后续处理奠定基础。

[0011] 2、铁碳微电解反应最适pH为酸性,本发明利用产酸发酵工艺阶段特征,用处于水解酸化阶段污泥(pH在4.0~5.5)代替酸化试剂提供酸性环境。

[0012] 本发明耦合铁碳微电解与厌氧产酸发酵工艺,将两种技术置于同一个反应体系内,相互促进共同发挥作用可有效减短处理流程,节约空间和时间,且能有效处理高浓度氟喹诺酮类抗生素废水。其中,铁碳微电解利用微原电池反应,产生 $[\text{H}]$ 、 H_2 和 Fe^{2+} 等具有还原作用的物质,可降解水中大分子有机污染物质、降低废水生物毒性和改善废水可生化性,以及二价铁和氢氧化铁的共沉淀作用也可去除部分抗生素。厌氧产酸发酵工艺则利用厌氧生物处理过程可分为三个连续的阶段,即水解、酸化和产甲烷阶段,通过人为调控将反应控制在前两个阶段,不但可以利用水解酸化作用使废物中化学结构和性质产生变化,为微生物处理提供稳定基础,还可以代替酸性试剂为铁碳微电解反应提供适宜的酸性环境。

[0013]

具体实施方式

[0014] 下面依据具体实施方式对本发明做详细说明。下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0015] 实施例中的厌氧活性污泥取自某柠檬酸厂上流式厌氧污泥床反应器。富碳营养基质以葡萄糖为碳源(COD为5000~8000 mg/L),氯化铵和磷酸二氢钾为氮源和磷源,投加比例为C:N:P=200:5:1,并添加1mL/L的微量元素溶液和维生素溶液。微量元素溶液(g/L): H_3BO_3 ,0.05; ZnCl_2 ,0.05; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,0.038; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,0.05; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,0.05; AlCl_3 ,0.05; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.05; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.092; $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,0.1。维生素溶液(mg/L):生物素,2;叶酸,2;B1,5;B2,5;B6,10;B12,0.1;烟酸,5;对氨基苯甲酸,5;硫辛酸,5;泛酸,5。

[0016] 实施例1

本实施例中富碳营养基质COD为5000 mg/L, 抗生素废水取自实验室自配水, 环丙沙星浓度为100 mg/L。采用铁碳微电解耦合厌氧污泥处理的方法, 具体步骤如下:

(1) 取厌氧活性污泥于厌氧瓶中, 加入富碳营养基质与污泥混合进行驯化, 厌氧活性污泥与富碳营养基质体积比为1:10, 向厌氧瓶中通入氮气15分钟以去除氧气, 密封后置于在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下驯化12小时。

[0017] (2) 移除上清液, 取下层污泥与上述环丙沙星抗生素废水以1:20的体积比混合, 加入与下层污泥挥发性固体质量比为1:1的零价纳米铁和颗粒活性炭(铁碳比1:1)。向厌氧瓶中通入氮气15分钟以去除氧气, 密封后置于 $37 \pm 1^\circ\text{C}$, 120r/min的条件下厌氧产酸发酵8小时。

[0018] 测定进水出水, 环丙沙星去除率达到96%, COD去除率达28%, 具有高效的预处理能力。

[0019] 实施例2

本实施例中富碳营养基质COD浓度为8000mg/L, 抗生素废水取自某抗生素制药厂的综合废水, 环丙沙星浓度为42 mg/L, 具体实施步骤如下:

(1) 取厌氧活性污泥于厌氧瓶中, 加入富碳营养基质与污泥混合进行驯化, 污泥与富碳营养基质体积之比为1:10, 向厌氧瓶中通入氮气15分钟以去除氧气, 密封后置于 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下驯化10小时。

[0020] (2) 移除上清液, 取下层污泥与上述抗生素废水以1:15的体积比混合, 加入与污泥挥发性固体质量比为1:1的零价纳米铁和颗粒活性炭(铁碳比1:1)。向厌氧反应器中通入氮气15分钟以去除氧气, 密封后置于 $37 \pm 1^\circ\text{C}$, 120r/min的条件下厌氧产酸发酵8小时。

[0021] 测定进水出水, 环丙沙星去除率达到93%, COD去除率达20%, 因此本发明对高浓度环丙沙星抗生素废水有良好的去除效能, 同时能去除部分COD。

[0022] 实施例3

本实施例中富碳营养基质COD为5000 mg/L, 抗生素废水取自实验室配水, 恩诺沙星浓度为30 mg/L。采用铁碳微电解耦合厌氧产酸发酵工艺处理的方法, 具体步骤如下:

(1) 取厌氧活性污泥于厌氧瓶中, 加入富碳营养基质与污泥混合进行驯化, 厌氧活性污泥与富碳源营养基质体积之比为1:15, 向厌氧瓶中通入氮气15分钟以去除氧气, 密封后置于 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下驯化12小时。

[0023] (2) 移除上清液, 取下层污泥与上述恩诺沙星抗生素废水以1:15的体积比混合, 加入与污泥挥发性固体质量比为1:1的零价纳米铁和颗粒活性炭(铁碳比1:1)。向厌氧反应器中通入氮气15分钟以去除氧气, 密封后置于 $37 \pm 1^\circ\text{C}$, 120r/min的条件下厌氧产酸发酵7小时。

[0024] 测定进水出水, 恩诺沙星去除率达到90%, COD去除率达22%。