

厌氧消化预处理抗生素废物技术研究进展

程晓东¹, 索玉祥², 赵胜楠¹, 赵叶明¹, 崔彦如¹, 高海¹, 庞凤仙¹

(1. 吉林省农业科学院, 吉林 长春 130033; 2. 吉林农业大学, 吉林 长春 130118)

摘要:厌氧生物消化是处理抗生素制药废物的有效途径之一,但由于抗生素对厌氧发酵微生物的抑制反应,严重阻碍了厌氧微生物的正常生理活动,进而影响厌氧消化的效率。为了解决这一问题,相关学者做了大量研究,发现从厌氧微生物和抗生素制药废物两个方面对其进行预处理可大幅提高厌氧消化效率。对当下可行的预处理方法进行总结归纳,分析不同预处理方法的适用情况,为以后改进预处理方法和提高抗生素废物厌氧生物处理能力提供参考。

关键词:抗生素废物;预处理;厌氧消化

中图分类号:S685.12 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2017)11-0113-03 **DOI:**10.11942/j.issn1002-2767.2017.11.0113

当下环境污染愈发恶劣,水资源作为不可再生资源,其污染严重危害着人们的正常生活。制药废物中含有大量抗生素,污染更为严重,危害着人类的健康^[1-2]。目前厌氧生物消化处理是解决制药废物的有效途径之一。但由于抗生素的存在,严重抑制了厌氧微生物的正常生理活动。研究发现对抗生素废物进行预处理可提高其可生化性,对厌氧微生物进行预处理可提高其对抗生素的反抑制作用,这两种处理都可以为厌氧发酵的后续进展提供良好基础,从而提高厌氧生物消化去除抗生素废物的能力^[3-4]。本文针对目前可行的预处理方法进行归纳总结,分析不同预处理方法的利弊,以期今后厌氧生物消化去除抗生素废物提供参考。

1 抗生素定义

抗生素^[5](antibiotics)又名抗菌素,是一类能干扰其它细胞发育的由微生物或高等动植物产生的具有抗病原体或其它活性的次级代谢产物。目前临床常用的抗生素主要是微生物培养液提取物和一些化学方法合成半合成的化合物。临床常见的抗生素种类有青霉素及其二、三代衍生药品。

2 目前我国抗生素使用现状

在我国,抗生素生产历史可以追溯到 70 年

前。1949 年新中国成立后,首个 5 年计划里,抗生素的工厂建设就被明确列为重点优先发展的项目^[6],随后抗生素制药工业发展迅猛,生产方法逐步工业化,抗生素产业稳步发展。20 世纪 70 年代后,我国逐步成为世上最主要的抗生素生产国^[7]。

目前抗生素的滥用和污染问题使得一些微生物产生了抗药性,并且越来越普遍。我国抗生素消费废物浓度高,结构复杂,处置难度大,净化困难,已给环境构成严重伤害^[7-8]。改革开放至今,我国的抗生素产业发展迅猛,逐步成为世界上最主要生产国之一,迄今为止我国抗生素企业达 1 000 家之多^[9],产品种类及产量逐年增长,废物排放总量也逐年增加,环境遭到严重破坏。抗生素废物污染问题已经成为当下严重的环境污染问题。

3 厌氧生物消化处理过程中出现的问题

厌氧生物消化处理(anaerobic digestion),指无氧条件下,有机物在厌氧微生物作用下降解并稳定产生 CH_4 和 CO_2 的过程。抗生素消费废物浓度高、结构复杂、处置难度大,性能稳定,净化困难,很难被生物降解,残留物对其它菌种又有极强的抑制作用,造成厌氧生物处理优势难以发挥,处理效率低,成本高。所以需要先对废物进行预处理,打破并降解残留抗生素及其它活性分子,提高废物的可生化处理性能,以便于废物的后续厌氧生物消化进程。

4 预处理方法

4.1 超声、微波组合预处理

在 Juan Tong 等的研究中^[10],通过对污泥的

收稿日期:2017-09-13

基金项目:2017 年吉林省农业科学院院级创新资助项目(c72083203)

第一作者简介:程晓东(1968-),男,吉林省长春市人,学士,研究实习员,从事沼气工艺研究。E-mail: 474286077@qq.com。

通讯作者:庞凤仙(1978-),女,吉林省长春市人,学士,研究员,从事沼气技术研究。E-mail: pfx.23@163.com。

梯度加温辐照加热,以污泥中抗生素抗性细菌和抗生素基因的变化来显示微波组合预处理对于抗生素废物的处理效果。其中组合 MW-H 预处理效果明显,总 ARB 减少 35.5%,ARG 的绝对浓度降低了 15.0%,而后进行的厌氧生物处理显示出良好的抗生素去除效果。

结果表明,MW-H 预处理可以有效降低抗生素抗性细菌浓度,并且在预处理期间大多数抗生素抗性基因浓度趋于减弱。随后的厌氧消化处理显示出明显的抗生素浓度去除性能。

4.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化的预处理方法

根据黄萌萌的研究^[11],对克林霉素磷酸酯生产废水进行研究,调节 pH 到相应范围,添加一定量的 FeSO_4 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,搅拌反应一段时间,调整 pH 后,加入聚丙烯酰胺(PAM)溶液,而后进行厌氧产气试验。

结果显示,氧化前累计产气量仅为 11 mL,氧化后累计产气量提升至 151 mL。另外,氧化前水样 COD 去除率仅为 27.6%,;7 d 的厌氧产气试验后,COD 去除率达到 75.4%,提升了近 50%。由此可见,废水可生化性经过 $\text{Fe}^{2+}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化预处理后有明显的提高, $\text{Fe}^{2+}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可大幅提高生物处理效率。

4.3 电催化氧化法预处理

电催化氧化法指向电催化氧化装置内加入待处理样品,调节电压后控制压缩空气流量,反应完成后取样分析^[12]。

未经预处理的废水在水解酸化过程中,在初始的 14 d 内,随着污泥龄的增长,COD 去除率逐渐增加,20 d 后当进水 COD 增加到一定程度时,COD 去除率显著下降,即使进水 COD 降至初值,COD 去除率仍无法恢复,说明未经预处理的半合成抗生素废水对水解酸化过程有严重的抑制。经电催化氧化预处理后的样品,初始 COD 浓度较小时,COD 去除率可达到 20%~40%,随着进水 COD 浓度增加,COD 去除率明显下降,但适当降低进水 COD 浓度后,COD 去除率很快提高并恢复稳定,说明电催化氧化预处理能大幅提高抗生素废水可生化性。

4.3.1 水解酸化预处理 厌氧生化进程可概括为 3 个阶段,分别是水解、酸化和产甲烷,其中水解酸化法是指经过人为调控,将厌氧生化过程控制在前 2 个阶段的预处理措施^[13]。研究中对高浓度洁霉素生产废物进行试验,先对厌氧颗粒污

泥放置于 pH 为 5.8~6.2 的反应器中进行半连续方式培养直至反应器进出水 COD 浓度稳定后,再逐步梯度增加废水比例进行驯化,直至全部进废水,去除率稳定后表示驯化结束。结果显示,在稳定运行阶段,最佳 pH 条件下,COD 的平均去除率最高可达 11.65%;出水挥发酸控制在 148.3~152.8 mmol·L⁻¹;酸化率稳定为 10.74%~12.60%;ORP 稳定值 -200 mV;B/C 比例从 0.34 升至 0.60。水解酸化预处理使废物中化学结构和性质上产生较大变化。

4.3.2 水热、碱性热预处理 王勇军等在试验过程中通过热水解的方式对青霉素菌渣进行处理^[14],得出最佳工艺条件,菌渣与水量比为 1:3 时,水解温度为 60℃,反应 30 min 后,青霉素残留量小于 0.5 mg·kg⁻¹,凯氏氮消减率可达 45%以上,为以后厌氧消化反应提供稳定基础。

Chunxing Li 等的研究结果显示^[15],在 120℃ 的最佳温度下,与简单热处理(TPT)相比(290 mL·g⁻¹/VS),甲烷产量(<200 mL·g⁻¹/VS)明显降低,而预处理温度降低在 80℃ 下,使用适量的碱(将 AMR 的 pH 调节至 12),TPT 在 80℃ 下反弹至 231 mL·g⁻¹/VS。

田宝阔的研究^[16]中表明碱热联合预处理为最佳预处理工艺,当反应温度控制在 75℃、填加碱量为 0.08 g NaOH·g⁻¹/TS,处理时间为 2 h,菌渣的 SCOD 由 6 066 mg·L⁻¹减至 42 674 mg·L⁻¹,VSS 由 37.56 g·L⁻¹降至 16.55 g·L⁻¹,溶解率均达 40%以上;预处理后甲烷产率提高了 14%。

李再兴等人^[17]进行了碱热对提高链霉素菌渣厌氧消化能力的研究。碱热条件,0.10 g NaOH·g⁻¹/TS,70℃,2 h 提高了约 23%的产气量。Alexandre 的研究^[18]表明碱热条件,170℃,碱性处理明显提高了 COD 的溶解性,提高了 45%的产气量。

4.3.3 其它预处理方法 在李再兴、高妍、钟为章的研究中发现^[17],青霉素菌渣经过超声/碱联合预处理试验,在最佳预处理条件下,COD 溶出率提升至原来的 2.08 倍。而超声/碱联合预处理后的菌渣,经过 BMP 试验则证实,最佳预处理条件下,菌渣甲烷产率可提升至原来的 2.2 倍。

5 结论

各预处理办法中微波预处理作为一种新型氧化技术,现在尚处于探索研究阶段,可控性差,技

术不成熟,工业应用难度大。而 $\text{Fe}^{2+}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化预处理方法,因需添加药剂和控制苛刻的运行条件导致运行成本较高,现仍处于试验阶段。电催化氧化技术比较成熟,相对于其它的高级氧化技术,有着明显的优势,发展前景良好。水解酸化这一预处理工艺,水解酸化过程中的优势菌对于抗生素废物适应力强,代谢能力强,而且操作简单,可显著提高废物的可生化处理性能,以便于废物的后续厌氧生物消化进程。碱性热预处理相对于化学氧化方法,是一种较好的提高废物可生化能力的办法,因其运行成本较低,操作可行性强,便于控制,适合中小型抗生素废物处理工厂和对废物处理要求不高的企业。

参考文献:

- [1] 邵一如. 污水处理厂中抗生素分布及影响效应研究[D]. 保定:河北农业大学,2013.
- [2] 公丕成,蔡辰,张博,等. 我国抗生素菌渣资源化研究新进展[J]. 环境工程,2017,35(5):107-111.
- [3] 杨永超. 厌氧颗粒污泥法处理高浓度抗生素废水的研究及应用[D]. 青岛:青岛理工大学,2010.
- [4] 秦向春,陈繁忠,叶恒朋,等. 超高浓度抗生素废水预处理试验[J]. 环境工程,2006,24(2):20-22.
- [5] 肖永红. 临床抗生素学[M]. 重庆:重庆出版社,2004.
- [6] 钟振华. 中国抗生素产业起源及典型企业发展进程[J]. 中国处方药,2009(2):36-37.
- [7] 姚彦红,林波. 抗生素制药废水的污染特点及处理研究进展[J]. 江西化工,2008(4):33-35.
- [8] 段雅卿. 浅析国内抗生素中间体市场发展动态[J]. 制药原料及中间体,2008(7):18-19.
- [9] 张立. 国内外抗生素主要品种市场综述[J]. 中国制药信息,2009(2):32-34.
- [10] Tong J, Liu J, Zheng X, et al. Fate of antibiotic resistance bacteria and genes during enhanced anaerobic digestion of sewage sludge by microwave pretreatment. [J]. Biore-source Technology,2016,217:37-43.
- [11] 黄萌萌. 化学除磷—— $\text{Fe}^{2+}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化法预处理半合成抗生素废水的试验研究[D]. 郑州:郑州大学,2014.
- [12] 张建磊. 电催化氧化法预处理半合成抗生素废水的技术研究与应用[D]. 北京:中国地质大学,2009.
- [13] 程婷. 水解酸化预处理洁霉素生产废水试验研究[D]. 郑州:郑州大学,2015.
- [14] 王勇军,陈平,韦惠民,等. 青霉素菌渣厌氧消化技术研究[J]. 中国沼气,2015,33(5):28-31.
- [15] Li C, Zhang G, Zhang Z, et al. Alkaline thermal pretreatment at mild temperatures for biogas production from anaerobic digestion of antibiotic mycelial residue[J]. Biore-source Technology,2016,208:49-57.
- [16] 田宝阔. 链霉素菌渣厌氧消化处理技术研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2012.
- [17] 李再兴,高妍,钟为章,等. 超声/碱预处理对青霉素菌渣厌氧消化的影响研究[J]. 河北科技大学学报,2016,37(3):302-308.
- [18] Valo A, Carrère H, Delgenès J P. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology,2004,79(11):1197-1203.

Research Progress of Anaerobic Digestion Pretreatment of Antibiotic Waste

CHENG Xiao-dong¹, SUO Yu-xiang², ZHAO Sheng-nan¹, ZHAO Ye-ming¹, CUI Yan-ru¹, GAO Hai¹, PANG Feng-xian¹

(1. Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun, Jilin 130033; 2. Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118)

Abstract: Anaerobic digestion is one of the effective ways to treat antibiotic pharmaceutical waste, however, because of the inhibition of antibiotics on anaerobic fermentation microorganisms, it seriously hinders the normal physiological activities of anaerobic microorganisms, and then affects the efficiency of anaerobic digestion. In order to solve this problem, a lot of research has been done by related scholars, it was found that pretreatment of anaerobic microorganism and antibiotic pharmaceutical waste could greatly improve the efficiency of anaerobic digestion in two aspects. The current feasible pretreatment methods were summarized, the application of different pretreatment methods was analyzed to provide reference for improving pretreatment methods and improving anaerobic biological treatment ability of antibiotic waste.

Keywords: antibiotic waste; pretreatment; anaerobic digestion

(该文作者还有解娇、王鑫,单位同第一作者)