

金属离子对青霉素菌渣吸附性能的影响及其机理探讨^{*}

王 璞¹ 刘惠玲¹ 段子恒¹ 王 冰¹ 王梦梦¹ 张 博¹ 李君敬^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090;

2. 天津工业大学 环境与化学工程学院 天津 300387)

摘要: 采用比表面积分析 (BET) 结合傅里叶红外光谱法 (FTIR) 以及 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 对青霉素菌渣吸附青霉素机理进行研究, 同时比较了金属离子存在下对其吸附性能的影响。结果表明, 青霉素菌渣中多糖类、氨基酸类以及纤维类均参与反应。金属离子的存在对青霉素菌渣的吸附特性有强化作用。青霉素菌渣的氨基、羧基和酰胺基均参与吸附, 形成青霉素菌渣-青霉素-金属离子三元共聚物, 菌渣官能团与青霉素存在 cation- π 作用, 构成青霉素吸附机制。

关键词: 青霉素; 青霉素菌渣; 金属离子; 吸附; 机理

STUDY ON ADSORPTIVE PROPERTY OF PENICILLIN MANUFACTURING BIOWASTE WITHIN METAL IONS EXISTENCE AND ITS ADSORPTION MECHANISM

Wang Pu¹ Liu Huiling¹ Duan Ziheng¹ Wang Bing¹ Wang Mengmeng¹ Zhang Bo¹ Li Junjing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment (SKLUWRE), School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The specific surface area measurement (BET) and infrared adsorption spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were supplied in this study, in order to investigate the adsorption mechanism between penicillin manufacturing biowaste and penicillin (PENG) molecule. Meanwhile, the effects of the existence of metal ions on its adsorption property were also discussed. The results showed that the polysaccharides, the amino acids and cellulose were relevant with the adsorption behavior of penicillin manufacturing biowaste. Especially, the tested metal ions showed positive effect on adsorption characteristics of penicillin manufacturing biowaste, and their mechanism were proposed. It was supposed that the intensive absorptions were attributed to the amino-group, carboxyl-group and amido of penicillin manufacturing biowaste, and the terpolymer was formed by penicillin manufacturing biowaste and penicillin and metal ions. In addition, cation- π reaction was another possible mechanism of adsorption behavior between penicillin manufacturing biowaste and penicillin.

Keywords: penicillin manufacturing biowaste; penicillin; adsorption; mechanism

0 引言

抗生素制药菌渣作为抗生素生产的主要剩余副产物, 由胞外聚合物包括蛋白质、糖类以及脂类物质组成, 含大量抗生素及其代谢物, 每吨原料药大约产

生 8~10 t 湿菌渣, 以中国 2009 年生产量计, 即产生 168~210 百万 t^[1]。大量的抗生素残留给环境带来了极大的潜在毒性, 尤其是耐药性。因而, 环境安全性近年来逐渐得到国家政府及相关部门的极大重视^[2-3]。2008 年, 抗生素菌渣正式被国家相关部门列入《国家危险废物名录》中, 明确规定化学原料药生产过程中的母液或培养基废物均为危险废弃物^[4]。目前, 唯一的处理处置途径为焚烧, 由于其含水率较高, 热值较低, 焚烧成本高, 且造成极大的资源浪费,

^{*} 环保部公益项目(微生物制药菌渣处理处置与利用过程风险控制技术)(201209024); 国家自然科学基金面上项目(典型抗生素菌渣中残留效价检测方法的建立及菌渣脱毒工艺与机理研究)(51378145); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放项目(QA201416)。

收稿日期: 2015-07-27

给企业造成较大经济负担^[5-6]。因此,抗生素菌渣中抗生素及其代谢物残留的有效去除及资源化处置成为当前研究的热点。据相关文献报道,活性污泥中的胞外聚合物包括蛋白质、糖类物质对抗生素有较明显吸附特性^[7-8],同理而言,抗生素菌渣中的胞外聚合物对抗生素及其代谢产物也具有吸附特性,影响其降解去除特性,因此,本论文拟考察菌渣中的胞外聚合物对于青霉素的吸附特性以及金属离子的存在对其影响,进而对青霉素的降解提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

硫酸钠 Na_2SO_4 、硫酸锌 ZnSO_4 、硫酸铜 CuSO_4 、硫酸亚铁 FeSO_4 以及硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等,均为分析纯。青霉素菌渣由哈尔滨制药总厂提供。

1.2 实验仪器

磁力搅拌器(85-2系列)、比表面积仪(ASAP2020)、傅里叶红外光谱仪(SPECTRUM ONE)、冷冻干燥机(BT2KXL)、X射线光电子能谱仪(PHI-5700)等。

1.3 实验方法

青霉素菌渣内含大量金属离子和有机物,在对其进行资源化利用过程中,金属离子的存在可能影响青霉素与青霉素菌渣的吸附解吸特性,因此,本实验拟考察金属离子存在下对于青霉素与青霉素菌渣吸附特性的影响。

1.3.1 实验设计

分别考察金属离子对青霉素菌渣与青霉素吸附效能的影响,取 10.0 g 菌渣于三角锥形瓶中,分别加入 50 mL,浓度为 0.1 mol/L 的 CuSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 以及 Na_2SO_4 的溶液,置于磁力搅拌器上搅拌 6.0 h 后,离心去除上清液,去除剩余残渣部分,冷冻干燥 72.0 h。设空白对照组,分别比较各实验组在比表面积、孔径、孔容以及表面元素特征及官能团的变化。

1.3.2 分析方法

1) 比表面积分析(BET):

选取一定量的青霉素新鲜菌渣,与各组金属离子发生吸附反应,反应前后的青霉素菌渣经冷冻干燥处理后,由 BET 分析其孔洞结构的变化情况。试验样品共有 6 种:①青霉素菌渣,②与青霉素发生吸附反应的青霉素菌渣,③一定浓度 Na^+ 存在条件下,与青霉素发生反应后的青霉素菌渣,④一定浓度 Cu^{2+} 存

在条件下,与青霉素发生吸附反应后的青霉素菌渣,⑤在一定浓度 Zn^{2+} 存在条件下,与青霉素发生吸附反应后的青霉素菌渣,⑥在一定浓度 Fe^{2+} 存在条件下,与青霉素发生吸附反应后的青霉素菌渣,⑦在一定浓度 Fe^{3+} 存在条件下,与青霉素发生吸附反应后的青霉素菌渣。吸附反应后离心去除上清液,对青霉素菌渣进行离心并冷冻干燥,以备 BET 分析。采用 ASAP2020 比表面积仪测定 N_2 在青霉素菌渣上的吸附-脱附等温线,来表征青霉素菌渣的比表面积、孔径分布以及孔容。

2) 傅里叶红外光谱分析(FTIR):

选取一定量的青霉素新鲜菌渣,与各组金属离子发生吸附反应,反应前后的青霉素菌渣经冷冻干燥处理后,由 FTIR 分析其表面官能团的变化情况。具体试验设置同 1.3.2 中 1) 所述,吸附反应后离心去除上清液,对青霉素菌渣进行离心并冷冻干燥,以备分析。

3) X 射线光电子能谱仪(XPS):

选取一定量的青霉素新鲜菌渣,与各组金属离子发生吸附反应,反应前后的青霉素菌渣经冷冻干燥处理后,由 XPS 分析其表面元素特征及官能团的变化情况。具体试验设置同 1.3.2 中 1) 所述,吸附反应后离心去除上清液,对青霉素菌渣进行离心并冷冻干燥,以备 XPS 分析。

2 实验结果与讨论

2.1 金属离子对青霉素菌渣 BET 的影响

具体实验结果见表 1 所示。

表 1 金属离子存在下对于青霉素菌渣比表面积、孔径以及孔容的影响

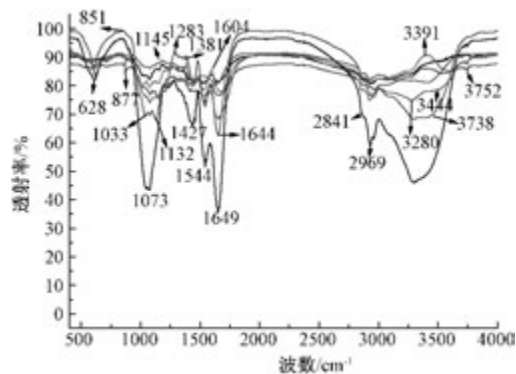
样本	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH 脱附平均 孔径/ \AA	BJH 脱附平均 孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Native	0.3764	32.788	0.000709
PENG	1.1773	56.096	0.001949
PENG + Na^+	1.7102	422.295	0.007971
PENG + Cu^{2+}	4.4738	130.399	0.014194
PENG + Zn^{2+}	0.6603	457.057	0.008907
PENG + Fe^{2+}	19.9012	164.706	0.095508
PENG + Fe^{3+}	9.5627	207.690	0.058856

由表 1 可知:青霉素菌渣本身比表面积较小,且孔径相对较小,BJH 脱附平均孔径为 32.788 \AA ,属于中孔结构。孔容也较小,吸附于胞外聚合物的青霉素及其代谢产物以及重金属较难去除,可能会被阻隔于孔径内部。与 PENG 发生吸附反应后,比表面积与孔径均增大,造成这一现象的可能原因是青霉素吸附于青霉素菌渣表面,形成一些微小凹凸面,增大了比表

面积。在金属离子 Na^+ 以及 Zn^{2+} 存在下,相比较而言,青霉素菌渣的比表面积变化均较小,分别为为 1.17 和 0.66 m^2/g ,但是其 BJH 的孔径大幅增长,这可能是由于 ZnSO_4 与 Na_2SO_4 较强的氧化还原性有关,发生的氧化还原反应腐蚀青霉素菌渣表面,形成较大孔径,但是比表面积并未增长,可能是由于孔洞塌陷,堵塞孔径,并未引起比表面积的增大^[9]。此外,在金属离子 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在下,比表面积显著增加,结合相关文献,青霉素在金属离子 Cu 以及 Fe 的存在下可快速降解^[10-11],因此,在本实验中可能是因为在金属离子活化条件下,青霉素菌渣中的部分有机物发生化学反应被去除,其占据的空间空出,从而在青霉素菌渣内部形成孔道,增大了其接触面积,同时引起孔径的增大。孔径的增大,有利于青霉素菌渣中的污染物从菌渣中的孔道中解吸并去除。

2.2 金属离子存在对青霉素菌渣 FTIR 的影响

在青霉素菌渣中,青霉素与金属离子共同存在,青霉素菌渣吸附青霉素后可能会导致其表面主要官能团的变化,这些变化能够反映在 FTIR 图谱上。此外,金属离子可能与青霉素菌渣表面的有机物发生离子置换作用,或者是强化青霉素的吸附,起到一定的桥梁作用,这些变化也能够反映在青霉素菌渣的 FTIR 图谱上找到。根据前人文献^[9,12],结合青霉素菌渣 FTIR 图谱图 1 所示,在 2 914、1 649、1 644、1 544、1 427、1 145、877 cm^{-1} 处的峰值是一些官能团的特征峰,分别代表着壳多糖、酸性多糖、脂类、氨基酸蛋白质和纤维素等。这些官能团物质可与青霉素发生吸附反应,同时也可以与金属离子发生吸附反应。



—Native; —PENG; —PENG + Na^+ ; —PENG + Zn^{2+} ;
—PENG + Cu^{2+} ; —PENG + Fe^{2+} ; —PENG + Fe^{3+} 。

图1 青霉素菌渣吸附青霉素前后 FTIR 图谱变化

由图 1 可知:对比青霉素菌渣原样与吸附青霉素后的 FTIR 图谱变化可以看出:在与青霉素发生吸附

反应后,代表蛋白氨基酸类的 1 544 cm^{-1} 处特征官能团峰均发生明显变化,这说明氨基酸蛋白质官能团在吸附过程中可能与青霉素分子发生了络合作用^[12]。此外,在与青霉素发生吸附反应后,在特征峰值 3 391 cm^{-1} 处,出现一个向下较宽的特征峰。在 FTIR 图谱分析中,在 3 500 ~ 3 200 cm^{-1} 的特征峰为分子间氢键的 N—H 伸缩振动吸收^[13],结合青霉素的分子结构,可能为与青霉素的酰胺结构的特征峰。另外,吸附青霉素以后的 FTIR 图谱中,有特征峰 1 544 cm^{-1} 的峰型变宽,这可能是发生了电子诱导效应,意味着青霉素菌渣上的官能团可能与青霉素分子之间存在着 cation- π 作用,是青霉素与青霉素菌渣发生吸附反应的一种机制^[9]。

在金属离子存在下,青霉素菌渣吸附青霉素后的 FTIR 图谱变化较大,尤其是在 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在下,表明不同金属离子对于青霉素菌渣对青霉素的吸附特性存在差异。代表酰胺结构官能团 N—H 的峰值从 3 391 cm^{-1} 滑至 3 280 cm^{-1} ,结合青霉素的特征 FTIR 图谱可知:代表青霉素分子特征官能团苯环的 1 604 cm^{-1} 以及 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 的 2 969 cm^{-1} 和 C—O—C 的 1 033 cm^{-1} 在各金属离子存在下的峰值显著增加,这些变化表明金属离子可以强化青霉素菌渣对于青霉素的吸附特性。同时,代表多糖类物质的官能团 2 914 cm^{-1} 在金属离子存在下有明显特征吸收峰,表面多糖类物质参与金属离子与青霉素的吸附。另外,代表 C—O 和酚羟基官能团的特征吸收峰从 1 145 cm^{-1} 滑至 1 132 cm^{-1} 处,同时增强了属于 C=O 和羟基盐的 1 381 cm^{-1} 特征吸收峰值。此外,在金属离子存在下,代表羧基官能团—COOH 的峰值明显增加,且代表氨基化合物—N—H 和 C—N 官能团在金属离子 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在下从 1 604 cm^{-1} 滑至 1 544 cm^{-1} ,说明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 与氨基化合物发生了一定程度的相互作用。综上所述,青霉素菌渣上的羧基、氨基化合物均参与金属离子的吸附作用,金属离子均可与青霉素分子酰胺基团以及酚羟基形成内层配合物,最终形成一种“青霉素菌渣—金属离子—青霉素”的三元配合物,吸附于青霉素菌渣表面,因而引起其比表面积变大。

另外,在金属离子 Fe^{2+} 存在下,此处峰型相对较尖,可能为自由羟基的—O—H 伸缩振动,结合 2.1 部分 BET 分析结果可知:在金属离子 Fe^{2+} 其比表面积大幅增加,可能是由于 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应产生

大量—O—H,催化青霉素降解,空出其占据的空间,进而使比表面积增大。此外,金属 Fe 具有较强的氧化还原能力,在于青霉素接触后,可迅速去除青霉素,并竞争其在青霉素菌渣上的吸附位点。

2.3 金属离子存在对青霉素菌渣 XPS 的影响

2.3.1 青霉素菌渣元素 Cls 的 XPS 分析

表 2 阐述了青霉素菌渣吸附青霉素前后碳元素频谱数据 XPS 分析。可以看出,碳元素在青霉素菌渣中主要以 3 种形态存在^[14]: 283.3 eV 处的有机物—金属结合碳元素,284.6 eV 处的醛类以及 286.9 eV 处的醚类。青霉素菌渣与青霉素发生吸附前后以及金属离子存在条件下,283.3 eV 处的有机物—金属结合类碳的峰面积明显比醛类以及醚类的峰面积大,说明碳元素在青霉素菌渣中的存在形态主要以有机物—金属结合态为主。青霉素菌渣与青霉素结合后的数据显示,半峰全宽(FWHM)相对于吸附前有明显变化,这说明碳元素的化学存在形态发生明显变化。另外,有机物—金属结合态、醛类和醚类的比例在吸附前后也有明显的变化(有机物—金属结合类峰面积由 20 707 降至 13 038,醛类峰面积由 3 423 增至 8 831,醚类物质的峰面积也由 375 增至 1 836),说明这三种物质都参与了吸附反应。在金属离子存在条件下,除 Zn^{2+} 以外的其他金属离子存在下,283.6 eV 的有机物—金属结合态碳元素的峰面积明显减小,醚类及醛类峰面积均增加。此外,金属离子存在条件下青霉素菌渣与结合后的数据显示,半峰全宽(FWHM)相对于吸附前也有明显变化,且大部分醛类物质以及有机物—金属结合类的 FWHM 均增加,相比较而言,醚类物质的 FWHM 均减小,证明这三种物质也参与了金属—青霉素菌渣—青霉素三元配合物的形成。

2.3.2 青霉素菌渣元素 Nls 的 XPS 分析

表 3 为青霉素菌渣吸附青霉素前后氮元素频谱数据 XPS 分析。可以看出,氮元素在青霉素菌渣中主要以三种形态存在: 398.2 eV 处的—NH—,399.1 eV 处的 $R-C \equiv NH/C-NH-C$ 以及 399.9 eV 处的 NH_3^+ ^[14],其 FWHM 分别为 1.198 eV、1.392 eV 以及 1.498 eV。并以 NH_3^+ 为主要存在形态,峰面积也比—NH—和 $R-C \equiv NH/C-NH-C$ 形态的 N 元素要大。青霉素菌渣与青霉素吸附后,一个新的化学官能团在 398.6 eV 处出现,对照官能团列表发现这种化合物为聚酰亚胺类中间的传输氮,可能是与青霉素

表 2 金属离子存在下 XPS 图谱中有关 Cls 的分析数据

Sample	Number	Pos.	FWHM	Area
Native	1	283.209	1.197	20 707.230
	2	284.645	1.006	3 423.542
	3	286.631	0.308	375.466
PENG	1	283.299	1.128	13 038.240
	2	284.714	1.409	8 831.552
	3	286.821	1.275	1 836.157
PENG + Na^+	1	283.385	1.231	9 632.299
	2	284.845	1.402	5 036.515
	3	286.659	0.923	943.138
PENG + Cu^{2+}	1	283.401	1.250	12 182.280
	2	284.946	1.265	6 774.517
	3	286.548	0.918	1 119.136
PENG + Zn^{2+}	1	283.383	1.085	22 043.950
	2	284.344	2.331	13 670.540
	3	287.128	1.093	1 354.109
PENG + Fe^{2+}	1	283.384	1.258	14 381.220
	2	284.921	1.339	9 080.897
	3	286.711	1.122	2 690.510
PENG + Fe^{3+}	1	283.340	1.249	9 063.796
	2	284.544	1.871	7 779.919
	3	286.669	0.867	702.649

表 3 金属离子存在下 XPS 图谱中有关 Nls 的分析数据

Sample	Number	Pos.	FEHM	Area
Native	1	398.195	1.198	1 285.814
	2	399.143	1.392	1 417.261
	3	399.975	1.498	1 818.773
PENG	1	398.278	1.644	836.807
	2	398.575	1.341	1 780.452
	3	399.979	1.471	879.646
PENG + Na^+	1	398.449	1 155.022	1.231
	2	399.324	986.341	1.389
	3	400.195	928.116	1.302
PENG + Cu^{2+}	1	398.356	1.074	731.951
	2	398.721	1.195	1 121.129
	3	399.827	1.093	142.047
PENG + Zn^{2+}	1	398.327	1.179	1 524.623
	2	398.821	1.222	1 723.833
	3	398.502	1.160	1 908.728
PENG + Fe^{2+}	1	398.502	1.160	1 908.728
	2	398.865	2.178	1 885.584
	3	461.867	1.000	2 061.653
PENG + Fe^{3+}	1	397.896	1.127	519.431
	2	398.550	1.060	1 265.197
	3	399.479	1.490	966.124
	4	400.591	1.053	583.026

分子的酰胺结构相结合形成的聚合物,且吸附前后,以—NH—和 NH_3^+ 形态存在的氮元素的峰面积均呈现减小趋势,说明这两种形态的氮元素也参与了青霉素菌渣与青霉素的吸附反应。

在金属离子存在下,青霉素菌渣中氮元素的存在形态发生较明显变化,在金属离子 Na^+ 存在下,青霉素菌渣吸附青霉素后在 398.4,399.4,400.2 eV 处均

出现了新物质峰,这可能是金属离子与氨基的结合物,这也与金属离子存在下青霉素菌渣与青霉素吸附后 FTIR 的分析结果一致,形成了三元聚合物。同理,在其他金属离子存在下均出现其他新物质峰,诸如 397.9、400.6、461.8 eV 等。

2.3.3 青霉素菌渣元素 Ols 的 XPS 分析

表 4 阐述了青霉素菌渣吸附青霉素前后氧元素频谱数据 XPS 分析。可以看出:氧元素在青霉素菌渣中主要以三种形态存在,529.5 eV 处的 FeO/Fe₂O₃ 结合态,530.1 eV 处的 C=O 和 531.0 eV C—O^[14],说明青霉素菌渣中的氧元素本身就与青霉素菌渣内含的金属 Fe 以及有机物结合,且与有机物结合含量大于与金属结合的氧元素量。青霉素菌渣吸附青霉素后,FeO/Fe₂O₃ 结合态以及 C=O 形态存在的氧元素的 FWHM 明显增加,C—O 形态微小增加,同时峰面积相较于吸附前均呈现增加趋势。因此可知,青霉素菌渣与青霉素发生吸附反应后,氧元素的形态发生变化。

表 4 金属离子存在下 XPS 图谱中有关 Ols 的分析数据

Sample	Number	Pos.	FEHM	Area
Native	1	529.435	1.221	4 131.059
	2	529.991	1.322	6 133.642
	3	530.949	1.567	7 852.089
PENG	1	529.684	1.374	5 197.461
	2	530.516	1.550	6 752.539
	3	531.376	1.591	8 723.111
PENG + Na ⁺	1	529.645	1.255	4 547.981
	2	530.461	1.286	6 892.210
	3	531.435	1.421	8 545.867
PENG + Cu ²⁺	1	529.979	1.357	5 048.500
	2	530.886	1.220	9 617.578
	3	531.664	1.116	8 028.828
PENG + Zn ²⁺	1	530.114	1.325	7 542.250
	2	530.965	1.239	11 149.150
	3	531.838	1.565	14 277.540
PENG + Fe ²⁺	1	529.627	1.711	10 009.090
	2	530.295	1.385	13 594.530
	3	531.482	1.394	14 930.340
PENG + Fe ³⁺	1	529.554	1.412	3 218.794
	2	530.299	1.363	6 509.073
	3	531.370	1.240	6 295.493

此外,在金属离子存在条件下,青霉素菌渣吸附青霉素后在 529.6 eV 以及 531.4 eV 和 531.8 eV 处出现了新的化合物,这也与前述结果一致,青霉素—金属离子—青霉素菌渣形成三元配合物,FTIR 分析结果相一致。

3 结 论

青霉素菌渣与青霉素发生吸附反应后,其比表面

积增加,且孔径变化较小,说明青霉素分析吸附于青霉素菌渣表面,结合 FTIR 以及 XPS 分析可知,青霉素菌渣中的多糖类、氨基酸蛋白类以及纤维素类物质均参与吸附反应。在金属离子存在下,青霉素菌渣的比表面积以及孔径等结构均发生较大变化,这可能是由于一部分金属离子存在条件下,与青霉素菌渣中的有机物反应,实现了有机物的去除,使其位置空余,形成孔道结构,因而比表面积以及孔径增大,还有一部分金属离子具有较强的氧化还原能力,在青霉素菌渣中的有机物发生反应,引起青霉素菌渣结构的塌陷,也是其比表面积增大的原因,在这一过程中,金属离子与青霉素菌渣以及青霉素分子形成三元配合物,金属离子起到一定的架桥作用,强化青霉素菌渣对于青霉素分子的吸附性。由此可推断,在青霉素菌渣内部存在的青霉素与金属离子本身也大部分以配合物的形式存在,因而相对于水溶液中的青霉素分子其稳定性较好,去除较复杂。未达到青霉素菌渣中青霉素及其代谢产物的快速去除,进而实现其资源化利用,破坏金属离子与青霉素分子与青霉素菌渣的配合作用是必要的手段。综述所述,本研究可为青霉素菌渣的处理处置提供一定的理论指导。

参考文献

- [1] 李再兴,田宝阔,左剑恶,等. 抗生素菌渣处理处置技术进展[J]. 环境工程,2012,2:72-75.
- [2] 陈立文,方森海,王明兹. 抗生素发酵废菌渣的无害化及资源再利用研究进展[J]. 生物技术通报,2015,31(2):13-19.
- [3] 王一岭,张立文,米敬. 内蒙古自治区发酵制药类项目发展现状与污染防治问题探讨[J]. 内蒙古师范大学学报,2014,43(3):370-373.
- [4] 王冰. 青霉素菌渣制取饲料酵母与酵母膏的工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [5] Duo Wu, Fan Lu, Han Gao, et al. Mesophilic bio-liquefaction of lincomycin manufacturing biowaste: The influence of total solid content and inoculum to substrate ratio [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 5855-5862.
- [6] Weizhang Zhong, Zaixing Li, Jingliang Yang, et al. Effect of thermal-alkaline pretreatment on the anaerobic digestion of streptomycin bacterial residues for methane production [J]. Bioresource Technology, 2014, 151: 436-440.
- [7] 于洁. 四环素对好氧活性污泥的抑制及对活性污泥四环素抗性的影响研究[D]. 天津:南开大学,2014.
- [8] 张薇. 四环素与胞外聚合物的相互作用及其对污泥耐药性的影响[D]. 上海:东华大学,2014.
- [9] 宋现财. 四环素类抗生素在活性污泥上的吸附规律及其机理研究[D]. 天津:南开大学,2014.

(下转第 1029 页)

2.2.6 方案对比

表3从改造工作量、阻力增加、运行电耗、改造工期及费用等角度对传统改造脱硫、除尘方案与SPC-3D方案作对比。与传统改造方案相比,SPC-3D方案具有改造工作量小,改造工期短,改造及运行费用省等优势。

表3 传统改造方案与SPC-3D方案对比

	传统改造方案	SPC-3D方案
工作量	1) 吸收塔加装喷淋层等; 2) 干式除尘器提效改造等; 3) 塔后增设湿电除尘器。	仅塔内改造: 1) 管束式除尘器; 2) 旋汇耦合装置; 3) 高效喷淋层。
阻力增加(每炉)	约1 300 Pa	1 150 Pa
运行电耗	基准+湿电电耗等	基准
改造工期(停机后)	约90天	约40天
改造费用	(1.5~2)*基准	基准

3 引风机核算

根据引风机技术协议,引风机部分性能参数见表4。

表4 引风机技术参数

项目名称	TB	BMCR	THA
风机入口流量/($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	752	668	637
风机全压/Pa	8 760	7 300	6 773
入口静压/Pa	-4 500	-3 900	-3 418
入口烟气温度/℃	145	135	132

根据引风机最新的性能试验报告,在1 000 MW时,引风机全压升约5 500 Pa,按推荐方案改造后,系统阻力增加约1 350 Pa,引风机出力可满足改造要求,引风机此次无需改造。

4 结论

1) 目前燃煤机组的烟气污染物治理进入关键时期,达到燃机排放标准成为一种趋势,传统的超低排放改造工艺技术成熟,已有大量应用业绩,但易受场

地空间或改造工期等因素制约。

2) 该电厂最终确定脱硝系统采用备用层加装催化剂,脱硫、除尘系统采用SPC-3D改造方案。与传统的脱硫及除尘系统改造方案比较,SPC-3D脱硫除尘一体化技术具有改造工期短、投资及运行费用低等特点,该技术是燃煤机组超低排放改造方案的有益补充。

参考文献

- [1] 翟德双. 燃煤电厂锅炉超净排放技术改造探讨[J]. 华东电力, 2014, 42(10): 2218-2221.
- [2] 王凡, 刘宇, 卢长柱, 等. 层燃锅炉低氮燃烧技术研究[J]. 环境工程, 2014, 32(1): 140-143.
- [3] 叶道正. 单塔双区高效脱硫技术在火力发电厂中的应用[J]. 中国电力, 2014, 8: 57-59.
- [4] 王国强. 单塔双循环脱硫技术在300 MW燃煤锅炉中的应用[J]. 重庆电力高等专科学校学报, 2013, 18(5): 51-54.
- [5] 靳亚琼. 湿法烟气脱硫技术研究现状及进展[J]. 科技与企业, 2015(1): 221.
- [6] 张涛, 胡伟, 张雄图. 转动极板技术用于600 MW机组电除尘器提效改造[J]. 机械工程师, 2014, 11: 246-248.
- [7] 郦建国. 低低温电除尘技术的研究及应用[J]. 中国环保产业, 2014(3): 28-34.
- [8] 莫华, 朱法华, 王圣, 等. 湿式电除尘器在燃煤电厂的应用及其对PM_{2.5}的减排作用[J]. 中国电力, 2013, 46(11): 62-65.
- [9] 陈招妹, 高志丰, 吕明玉. WESP在燃煤电厂“超洁净排放”工程中的应用[J]. 电站系统工程, 2014, 30(6): 18-20.
- [10] 陈冬林, 吴康, 曾稀. 燃煤锅炉烟气除尘技术的现状及进展[J]. 环境工程, 2014, 32(9): 70-73.
- [11] 高银杰, 安德军, 张季宏. 大唐国际托克托电厂脱硫装置技改提效[J]. 电站信息, 2013(1): 36-40.
- [12] 张杰. 百万等级燃煤机组实现超低排放[N]. 中国环境报, 2015-03-10(11).

第一作者: 陈阳(1989-), 男, 咨询工程师, 主要从事火力发电厂节能减排研究工作. chenyang@jspdi.com.cn

(上接第1025页)

- [10] 李在威, 杨频. 青霉素-金属络合物的合成、结构及其抗耐药金黄色葡萄菌的活性研究[J]. 科学通报, 1987, 15: 1160-1163.
- [11] 陈辉, 沈秉正, 周亚丽, 等. 金属-内酰胺酶催化机制的研究进展[J]. 国外医药抗生素分册, 2011, 32(6): 245-251.
- [12] Guangyi Zhang, Dachao Ma, Cuina Peng, et al. Process characteristics of hydrothermal treatment of antibiotic residue for solid biofuel[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 252: 230-238.
- [13] 刘凤萍, 吴湘江, 吴婷. 青霉素类药物的红外光谱鉴别[J].

光谱实验室, 2004, 21(1): 131-134.

- [14] Database for XPS, AES, UPS and ESCA [G]. <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>.

第一作者: 王璞(1988-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置及综合利用. wangpu1237@126.com

通信作者: 刘惠玲(1964-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为臭味处理和固废处理. hlliu2003@126.com