

复式兼氧-好氧-缺氧-MBR 工艺处理合成制药废水

徐 锋,朱嘉伟,周 泉,张 朋

(浙江大学能源工程设计研究院有限公司,浙江杭州 310027)

[摘要] 针对合成制药废水具有的高有机物、高盐分、高氨氮以及较高生物毒性的特点,采用复式兼氧-好氧-缺氧-MBR 的生物处理工艺对小规模合成制药废水进行处理。该组合工艺省去了传统的铁碳微电解、Fenton 氧化、加药沉淀等物化环节,由此解决了物化环节能耗大、运行成本高、操作管理复杂、易产生大量危废污泥等问题。工程实践表明,最终处理出水满足浙江省《工业企业废水氮、磷污染物间接排放限值》(DB 33/887—2013)和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的三级标准。该工艺对于复杂多变且有毒性的合成制药废水的处理,具有运行成本低、管理简单、处理效果好等优点。

[关键词] 合成制药废水;复式兼氧;生物法

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2021)10-0137-04

Treatment of synthetic pharmaceutical wastewater by the compound facultative anaerobic-aerobic-anoxic-MBR process

XU Feng, ZHU Jiawei, ZHOU Quan, ZHANG Peng

(Energy Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In view of the characteristics of high organic matter, high salt, high ammonia nitrogen and high biological toxicity of synthetic pharmaceutical wastewater, the compound facultative anaerobic-aerobic-anoxic-MBR biological treatment process was used to treat small-scale synthetic pharmaceutical wastewater. The combined process eliminated the traditional physical and chemical processes such as iron-carbon micro-electrolysis, Fenton oxidation, dosing and precipitation, thus solving the problems such as high energy consumption, high operation cost, complex operation and management, and large amount of dangerous sludge. Engineering practice showed that the final treated effluent met Zhejiang Province's 'Indirect Discharge Limits for Nitrogen and Phosphorus Pollutants from Industrial Enterprises' (DB 33/887—2013) and the three-level standards in 'Integrated Wastewater Discharge Standards' (GB 8978—1996). This process had the advantages of low operating cost, simple management and good treatment effect for complex and toxic synthetic pharmaceutical wastewater treatment.

Key words: synthetic pharmaceutical wastewater; compound facultative anaerobic; biological method

化学合成类制药废水的成分非常复杂,其中含有大量的医药中间体残留、原料及药品残留,属于生物毒性较大的难降解废水^[1-2]。目前,对于合成制药废水的处理主要采用高级氧化法+生物法的组合工艺。高级氧化法一般采用铁碳微电解、Fenton 氧化、臭氧氧化、湿式氧化等^[3],但这些预处理工艺存在能耗大、危废污泥产量大、管理复杂、运行成本高等问题。当然也有采用纯生物法工艺处理合成制药废水,由此可有效解决上述问题。Y. KAYA 等^[4]利用AnMBR

工艺处理合成制药废水,该工艺可将废水COD 从 7 500 mg/L 降至 800 mg/L,但进一步降解受到硝酸盐和硫化物的抑制;B. A. COMOGLU 等^[5]采用UASB 工艺处理制药废水,COD 去除率可达 93%~97%。

台州某药业有限公司主要从事医药原料药及中间体的生产销售,其所产生的废水水量为 200 m³/d,规模较小,其中主要污染物为四氢呋喃、DMF、稠环芳烃、异丙醇、环己基异氰酸酯、丙酮、乙醇、氯化钠以及其他杂环有机物等。根据其水质特点,笔者从已

设计实施的近 30 个制药废水处理案例中探索经验,设计采用复式兼氧-好氧-缺氧-MBR 的纯生物法工艺对小规模合成制药废水进行处理。该项目已稳定达标运行 3 个多月,运行实践证明,该工艺可以成功运用到部分化学合成类制药废水的处理中。

1 水质与水量

该项目废水含高浓废水和低浓废水 2 部分,水量分别为 50、150 m³/d。其中,高浓废水是经过车间精馏回收或蒸发脱盐等预处理后排入处理站的废水。综合废水为高浓废水与低浓废水直接混合后的废水。最终处理出水需达到浙江省《工业企业废水氮、磷污染物间接排放限值》(DB 33/887—2013)和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的三级标准。废水水质见表 1。

表 1 废水水质与执行标准

项目	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	TDS/ (mg·L ⁻¹)
高浓度废水	4~10	50 000	12 000	600	30 000
低浓度废水	6~9	2 200	600	50	5 000
综合废水	5~10	15 000	3 500	190	11 250
排放标准	6~9	≤500	≤300	≤35	—

2 工艺选择

(1)通过对企业产污环节的源强分析,建议由企业含高浓度四氢呋喃的几股废水进行收集,然后通过常压蒸馏或减压蒸馏回收其中的四氢呋喃;对含高浓度异丙醇废水进行收集,然后通过精馏设施分离回收其中的异丙醇;对高盐废水或高酸高碱废水混合成盐后通过蒸发浓缩将盐分去除,由此减轻废水中生物毒性或抑制性物质的比重。

(2)对老厂类似综合废水取样后进行简单的生物耐受性试验。首先将综合废水用清水稀释至 COD 为 1 000~1 500 mg/L,此时废水呈淡茶色,然后接种老厂制药废水站好氧池的活性污泥,观测对比连续曝气 72 h 前后原生动物的变化、污泥沉降性能变化、上清液浊度变化等,结果见表 2。

活性污泥在接种后出现漂泥、发黑等现象,且上清液很浑浊;经 72 h 曝气后,污泥颜色变浅,转为茶褐色,污泥沉降性能明显改善,上清液浊度明显降低,镜检仍能发现鞭毛虫和钟虫,说明接种后的污泥经一段时间的培养对此类废水具备一定的适应性。

表 2 生物耐受性试验

Table 2 Bio-tolerance experiments

项目	COD/ (mg·L ⁻¹)	微生物镜检	污泥颜色	污泥沉降性	上清液 浊度/NTU
试验前	1 446	运动状态的鞭毛虫、呆滞的钟虫,未发现轮虫	接种后,污泥颜色由淡茶色逐渐变为黑褐色	SV ₃₀ 为 79%,污泥沉降性能较差	361
试验后	1 391	活跃的鞭毛虫、不活跃的钟虫,未发现轮虫	茶褐色	SV ₃₀ 为 58%,污泥沉降性能较好	122

(3)根据生物耐受性试验结果并结合实际工程经验,确定采用生物法工艺可行。根据废水水质特征,确定采用复式兼氧-活性污泥-缺氧-MBR 的生物处理工艺。复式兼氧池通过不同分层设计,兼有厌氧和缺氧 2 种环境,在实现厌氧降解功能的同时,利用缺氧环境中的吹脱工艺,可避免废水酸败对处理效果的影响^[6];池内设有内循环系统,通过大比例回流末端出水至第 1 格,稀释进水浓度,从而减轻高浓度废水的冲击负荷。活性污泥池则采用多廊道式结构,不设置填料,防止其积盐失效。缺氧池主要用于提高废水 B/C,及通过后续混合液回流实现废水脱氮和提升碱度等目的。MBR 池中的高浓度污泥对提高废水有机物及氨氮的去除具有明显的优势,并能够有效实现泥水分离,在制药废水处理的稳定运行周期中并不会出现因高盐度引起的污泥膨胀及膜污染现象^[7]。

(4)由于采用生物法工艺,废水处理站产生的污泥均为生化剩余污泥,能够作为一般固废进行处置,节省了传统物化过程产生的大量危废污泥的处理费用。

3 处理工艺流程

结合上述思路,采用如图 1 所示的处理工艺流程。

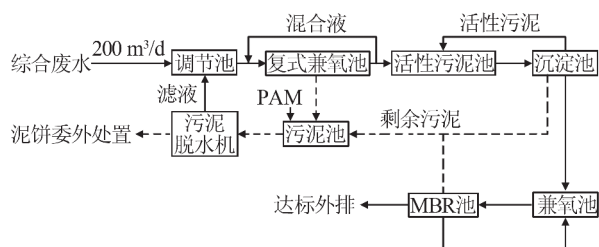


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Wastewater treatment process

4 主要参数

本项目的主要建筑物及设备参数见表 3。

表3 主要建筑物及设备参数

Table 3 Parameters for major buildings and equipment

序号	名称	主要参数	设备配置
1	调节池	设计水量 8.5 m ³ /h, HRT=2 d, 尺寸为 11.4 m×6.7 m×6.0 m, 有效水深 5.5 m, 采用曝气搅拌, 内设捞渣隔油区, 池内防腐, 地下钢砼结构	耐腐蚀泵(8.5 m ³ /h, 100 kPa, 0.55 kW)2 台(1 用 1 备); 电磁流量计 DN 32, 1 台; 微孔曝气管 DN 40, 100 m
2	复式兼氧池	设计水量 8.5 m ³ /h, HRT=12.8 d, 尺寸为 18.0 m×15.0 m×10.0 m, 有效水深 9.5 m, COD 容积负荷 1.17 kg/(m ³ ·d), 半地下钢砼结构, 池顶封闭	振动曝气器(D 105)224 套; 组合填料(D 150×80, H=3 m) 871 m ³ ; 内循环泵(145 m ³ /h, 90 kPa, 7.5 kW)2 台(1 用 1 备)
3	活性污泥池	设计水量 8.5 m ³ /h, HRT=3.7 d, 尺寸为 11.7 m×11.4 m×6.0 m, 有效水深 5.5 m, COD 容积负荷 0.57 kg/(m ³ ·d), 曝气强度 0.1 m ³ /(m ² ·min), 半地下钢砼结构	盘式曝气器(D 215)460 套
4	沉淀池	设计水量 8.5 m ³ /h, 表面负荷 0.34 m ³ /(m ² ·h), 尺寸为 5.0 m×5.0 m×6.0 m, 有效水深 1.5 m, 半地下钢砼结构	气提回流装置 4 套, 中心筒(D 500)1 只
5	兼氧池	设计水量 8.5 m ³ /h, HRT=2.7 d, 尺寸为 17.4 m×5.7 m×6.0 m, 有效水深 5.4 m, COD 容积负荷 0.1 kg/(m ³ ·d), 半地下钢砼结构	振动曝气器(ZDB-105)108 套; 组合填料(D 150×80, H=3.5 m)347 m ³
6	MBR 池	设计产水量 12 m ³ /h, HRT=1.9 d, 尺寸为 11.4 m×8.4 m×4.5 m, 有效水深 4.0 m, COD 容积负荷 0.16 kg/(m ³ ·d), 曝气强度 0.07 m ³ /(m ² ·min), 膜最大设计通量 8 L/(m ² ·h), 半地下钢砼结构	盘式曝气器(D 215)200 套; 膜组件 1 套; 自吸泵(Q=12 m ³ /h, h=200 kPa, P=2.2 kW)2 台(1 用 1 备); 反洗泵(Q=4 m ³ /h, h=100 kPa, P=0.75 kW)2 台(1 用 1 备); 药剂罐(V=2 m ³)1 只; 转子流量计(DN 32)4 只
7	污泥贮池	池体尺寸 4.2 m×4.2 m×3.0 m, 有效水深 2.5 m, 地下钢砼结构。废水处理过程无加药系统, 因此无物化危废污泥, 沉淀池排出的剩余污泥(含水率 99.2%)按废水量的 2%设计, 即 4 m ³ /d, 通过压滤后, 泥饼的含水率为 70%, 产生泥饼约 0.11 m ³ /d	
8	设备房	尺寸为 18.0 m×8.0 m×5.0 m, 按功能设置脱水间、加药间、药剂间、化验间, 框架结构	回转式风机(1.5 m ³ /min, 60 kPa, 3.0 kW, 用于调节池)2 台(1 用 1 备); 空气悬浮风机(33.1 m ³ /min, 60 kPa, 55 kW, 用于复式兼氧池、活性污泥池、兼氧池、MBR 池)2 台(1 用 1 备); 板框脱水机(50 m ² , 1.5 kW)1 台; 空气压缩机(0.47 m ³ /min, 0.8 MPa, 3 kW)1 台; 气动污泥泵(15 m ³ /h)2 台(1 用 1 备); 计量泵(100 L/h, 800 kPa, 0.25 kW)2 台(1 用 1 备); 加药槽(2.0 m×1.0 m×1.2 m, 分 2 格)1 套; 溶药搅拌机(45 r/min, 1.5 kW)2 台(1 用 1 备)

5 运行分析

5.1 调试运行效果

本项目在 2020 年 4 月初进入调试试运行阶段, 初期水质水量波动很大, 废水含盐质量浓度维持在 9 000~15 000 mg/L。通过采用老厂废水处理站内污泥接种驯化近 4 个月, 复式兼氧池出水明显好转, 废水处理量约 170 m³/d。连续运行几个月, 出水各指标均优于设计标准, 并于 9 月下旬通过第三方验收。8~12 月各单元的处理效果如表 4 所示。

5.2 成本分析

该项目占地 1 188 m², 实际投资 594.4 万元, 设备总装机 191.2 kW, 实际运行 67.7 kW, 直接成本为 9.30 元/m³, 其中药剂费 0.35 元/m³, 电费 6.50 元/m³, 污泥费 0.40 元/m³, 人工费 2.05 元/m³。

6 结论

(1)实践证明, 采用复式兼氧-活性污泥-缺氧-MBR 生物法处理小规模合成制药废水, 最终出水水质能达到浙江省《工业企业废水氮、磷污染物间接排放限值》(DB 33/887—2013)和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中三级标准的要求。

(2)生物法工艺相比传统的高级氧化+生物组合

工艺, 在运行成本、二次污染产生、运行管理上具有显著的优势。

(3)该项目的复式兼氧工艺起着决定性作用, COD 去除率达到 90%左右。其相比传统厌氧工艺, 多了一道对酸性气体吹脱的工序, 有效防止了废水因过度酸败进而影响处理效果; 同时其具有较长的停留时间, 并通过大比例回流及混合搅拌防止波动性水质水量带来的冲击, 保证出水水质稳定。

(4)从各处理单元监测数据中发现, 经过复式兼氧池后废水氨氮经常会不降反升, 这说明废水中时常含有的大量的有机氮被氨化, 这在合成制药废水中较为常见。因此, 要特别重视后端好氧池的参数设计, 不应该仅参考原水的氨氮, 对总氮转成氨氮的量要有预测, 防止后端好氧池设计不合理, 导致出水氨氮超标。

参考文献

- [1] 朱湊花, 王晓璐, 刘苏苏, 等. 芬顿氧化+A/O+接触氧化处理化学合成类制药废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(18): 99-102.
- [2] 黄燕萍, 陈威. 铁炭微电解/水解酸化/MBR 组合工艺处理制药废水[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 46-49.
- [3] 张岩. 制药废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 5-9.
- [4] KAYA Y, BACAŞIZ A M, BAYRAK H. Treatment of chemical syn-

表 4 废水站运行数据

Table 4 Wastewater station operation data

日期	监测点	出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	出水氨氮/ (mg·L ⁻¹)	出水 pH	日期	监测点	出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	出水氨氮/ (mg·L ⁻¹)	出水 pH	日期	监测点	出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	出水氨氮/ (mg·L ⁻¹)	出水 pH
2020-08-07	调节池	11 770	152.5	5.8	2020-09-25	调节池	10 670	88.1	7.3	2020-11-13	调节池	10 390	135.1	8.2
	复式兼氧池	1 453	201.3	7.1		复式兼氧池	1 289	147.4	8.5		复式兼氧池	1 198	169.8	8.7
	活性污泥池	667	22.3	7.0		活性污泥池	544	4.8	8.1		活性污泥池	611	9.5	8.2
	兼氧池	501	19.8	6.6		兼氧池	435	4.1	7.8		兼氧池	550	9.6	7.8
	MBR 池	165	3.8	6.8		MBR 池	110	0.5	8.0		MBR 池	157	1.2	7.8
2020-08-14	调节池	11 290	113.3	7.8	2020-10-09	调节池	9 810	73.3	7.1	2020-11-27	调节池	9 910	90.0	7.8
	复式兼氧池	1 213	198.9	8.9		复式兼氧池	1 077	90.5	7.8		复式兼氧池	1 060	115.2	8.2
	活性污泥池	629	10.1	8.8		活性污泥池	456	4.2	7.5		活性污泥池	507	4.5	7.7
	兼氧池	518	6.1	8.1		兼氧池	370	4.4	7.3		兼氧池	444	3.9	7.8
	MBR 池	139	0.7	8.2		MBR 池	101	0.3	7.5		MBR 池	112	0.9	7.7
2020-08-28	调节池	12 090	298.8	9.2	2020-10-16	调节池	11 140	125.8	8.2	2020-12-04	调节池	9 830	95.7	7.7
	复式兼氧池	1 313	227.9	8.6		复式兼氧池	1 190	178.3	8.9		复式兼氧池	1 005	133.3	8.4
	活性污泥池	730	18.4	8.0		活性污泥池	533	7.7	8.1		活性污泥池	535	4.2	8.2
	兼氧池	513	12.5	8.0		兼氧池	450	6.9	7.9		兼氧池	487	4.3	8.0
	MBR 池	166	2.7	8.1		MBR 池	121	0.7	7.8		MBR 池	109	0.5	8.0
2020-09-04	调节池	10 230	140.5	8.8	2020-10-30	调节池	11 700	117.7	8.2	2020-12-09	调节池	10 660	89.9	7.4
	复式兼氧池	1 222	109.9	8.3		复式兼氧池	1 239	139.5	8.9		复式兼氧池	1 097	105.0	8.0
	活性污泥池	763	5.5	8.2		活性污泥池	607	5.5	8.2		活性污泥池	505	3.2	7.8
	兼氧池	670	2.3	7.7		兼氧池	498	5.3	8.0		兼氧池	462	3.5	7.7
	MBR 池	155	0.5	7.7		MBR 池	132	0.8	7.7		MBR 池	103	0.6	7.6
2020-09-11	调节池	10 790	195.8	9.0	2020-11-06	调节池	12 840	152.2	8.2		调节池			
	复式兼氧池	1 304	163.4	8.9		复式兼氧池	1 339	202.9	9.0		复式兼氧池			
	活性污泥池	667	5.9	8.3		活性污泥池	621	11.2	8.5		活性污泥池			
	兼氧池	492	4.7	7.4		兼氧池	511	10.7	8.5		兼氧池			
	MBR 池	161	0.7	7.5		MBR 池	159	1.7	8.2		MBR 池			

thesis-based pharmaceutical wastewater in an ozonation-anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) system [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322: 293-301.

- [5] COMOGLU B A, ISCEN C F, ILHAN S. The anaerobic treatment of pharmaceutical industry wastewater in an anaerobic batch and upflow packed-bed reactor [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57 (14): 6278-6289.

- [6] 徐锋. Fenton-微电解-复式 A/O 工艺对合成制药废水的处理 [J].

工业水处理, 2019, 39(1): 105-108.

- [7] 陈威, 黄燕萍, 袁书保. 两级预处理/MBR 工艺处理制药废水 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 260-266.

[作者简介] 徐锋 (1984—), 高级工程师。E-mail: 13732230961@126.com。

[收稿日期] 2021-07-27 (修改稿)