



低浓度制药废水对 AAO 工艺污水厂的冲击影响及对策

严博文^{1,2}, 刘 凯¹, 刘振华¹, 兰彭华³, 甘致溪⁴, 曾 毅¹

(1. 石家庄兴蓉环境发展有限责任公司, 河北石家庄 050000; 2. 成都市兴蓉再生能源有限公司, 四川成都 610000; 3. 成都市兴蓉环境股份有限公司, 四川成都 610000; 4. 成都环境创新科技有限公司, 四川成都 610000)

[摘要] 针对某城市污水厂经常出现的低浓度制药废水冲击问题, 在分析其进水水质和有机物分子质量分布的基础上, 研究了低浓度制药废水冲击对于污水厂 AAO 工艺的污泥活性、出水水质和去除效果等方面的影响, 并评估了所采取的工艺调控措施的效果。结果表明: 低浓度制药废水含有芳香烃、长链烷烃和酰胺类大分子有机污染物, B/C 为 0.13, B/N 为 1.07, 可生化性差, 难降解且有生物毒性; 低浓度制药废水冲击导致活性污泥中毒老化、性能变差, 7 d 左右污泥性能及出水水质显著变差; COD 去除率从 79.10% 降至 46.66%, 氨氮、总氮去除率变化不大。常规工艺调控措施短期内对缓解 COD 去除效果不明显, 对稳定氨氮、总氮的去除效果较好; 采用应急投加活性炭、Fenton 工艺等措施对于稳定 COD 去除的效果较好。研究结果可为应对低浓度制药废水冲击, 制定相应工艺调控措施提供一定基础。

[关键词] 低浓度制药废水; 冲击; 工业园区; 工艺对策

[中图分类号] X703; TU992.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0149-05

The impact of low concentration pharmaceutical wastewater shock on AAO process WWTP and its countermeasures

YAN Bowen^{1,2}, LIU Kai¹, LIU Zhenhua¹, LAN Penghua³, GAN Zhixi⁴, ZENG Yi¹

(1. Shijiazhang Xingrong Environmental Development Co., Ltd., Shijiazhang 050000, China; 2. Chengdu Xingrong Renewable Energy Co., Ltd., Chengdu 061000, China; 3. Chengdu Xingrong Environment Co., Ltd., Chengdu 061000, China; 4. Chengdu Environmental Innovation Technology Co., Ltd., Chengdu 061000, China)

Abstract: The impact of low concentration pharmaceutical wastewater shock on the sludge activity, effluent quality and removal effect of the AAO process in a municipal wastewater plant was investigated, based on the analysis of influent quality and molecular weight distribution of organic matter, and the effect of control measures was evaluated. The results showed that the low concentration pharmaceutical wastewater contained aromatic hydrocarbons, long-chain alkanes and amide macromolecular organic pollutants, with B/C of 0.13 and B/N of 1.07, which were poorly biochemical, difficult to degrade and biotoxic. The impact of low concentration pharmaceutical wastewater led to the aging of activated sludge performance, and the sludge performance and effluent quality deteriorated significantly around 7 d. The COD removal rate decreased from 79.10% to 46.66%, while the ammonia nitrogen and total nitrogen removal rates did not change much. The general process control measures had poor effect on COD removal in the short term, but were more effective on ammonia nitrogen and total nitrogen removal. Emergency dosing of activated carbon and Fenton process were more effective for stabilising COD removal. The results of the study can provide some basis for the development of corresponding process regulation measures in response to the impact of low concentration pharmaceutical wastewater.

Key words: low concentration pharmaceutical wastewater; shock; industrial park; process countermeasures

污水厂的进水负荷变化对处理效果、运行控制有重要影响。许多学者通过小试研究了印染、化工、

重金属等行业废水的负荷冲击对污水厂处理效果的影响, 而对于制药废水研究较少, 尤其是低浓度制药

废水。低浓度制药废水是制药企业产生的、经处理后达到园区污水纳管标准后排放的污水,其污染物浓度不高,但可生化性较差,且含有难降解及有毒有害物质^[1]。

目前关于制药废水处理的研究主要集中在制药车间废水^[1-2]、高浓度废水^[2],且规模较小、处理量较低,多采用小试、中试形式进行,鲜有关于低浓度制药废水对污水厂处理效果影响的研究报道。基于此,笔者以某污水厂为研究对象,在分析低浓度制药废水的水质特点、有机物分子质量分布特征的基础上,探究负荷冲击对 AAO 工艺污水厂的污泥活性、出水水质及去除效率等的影响,以及采取的工艺调控措施的效果,以期为应对此类废水冲击的工艺对策提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究概况

该污水厂主要处理该地工业园区达到纳管标准的工业废水(占比约 80%)和生活污水,设计处理规模 $1.0 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$,实际处理规模约 $6.2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,主要采用 AAO+改良型 Fenton 工艺,设计总停留时间为 23.8 h,其中好氧池停留时间为 8.9 h。工艺流程如图 1 所示。

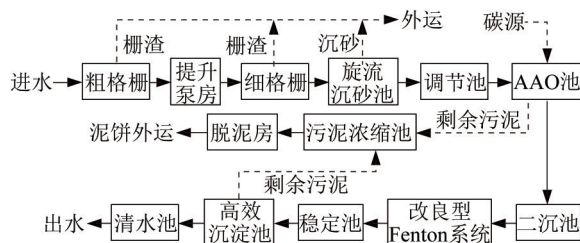


图 1 污水厂工艺流程

Fig. 1 Process of WWTP

污水厂出水执行地表准 V 类水质标准,设计进出水水质如表 1 所示。

表 1 污水厂设计进出水水质
Table 1 Design water quality of WWTP

项目	COD	BOD ₅	氨氮	TN	TP	SS
设计进水	400	180	40	50	5	200
设计生化段出水	85	10	2(3.5)	15	1.5	30
设计总出水	40	10	2(3.5)	15	0.4	10

注:氨氮排放限值括号外数值为水温 $>12^\circ\text{C}$ 时的控制指标,括号内数值为水温 $\leq 12^\circ\text{C}$ 时的控制指标。

近年来,受经济转型、产业调整及新冠病毒疫情的影响,工业园区内的企业数量、类型发生较大变化,导致污水厂出现多次且不定期的低浓度制药废

水冲击,在整理之前冲击情况的基础上,选择 2022 年较有代表性的一次低浓度制药废水冲击进行研究。

1.2 低浓度制药废水冲击过程

污水厂遭受低浓度制药废水冲击可分为 3 个阶段:第一阶段(0~7 d),正常进水,系统正常稳定运行;第二阶段(8~21 d),低浓度制药废水冲击,系统处理效果逐渐降低,运行不稳定;第三阶段(22~30 d),进水恢复正常,系统处理效果逐渐恢复。进水正常时污水厂按照 AAO+改良型 Fenton 工艺运行,主要工艺参数:进水水量 $6.2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,污泥回流比 100%,好氧池溶解氧保持 2~4 mg/L,污泥质量浓度为 6 500~7 200 mg/L,污泥龄约为 16.5 d,碳源投加量为 20 t/d(以 COD 计),排泥量约为 10~15 t/d。实际运行第 7 天时发现进水变化,水量下降至 $4.4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,第 13 天开始出水 COD 显著升高,当天对运行参数进行如下调整:(1)碳源投加量增至 30 t/d;(2)适当增加曝气强度,保证好氧池溶解氧在 2~4 mg/L;(3)调整污泥回流比为 120%;(4)开展污水厂进水溯源工作;(5)在稳定池末端适当增投活性炭,保证出水达标。第 15 天,出水 COD、TN 等进一步恶化,当天调整工艺措施:(1)碳源投加量增至 45 t/d;(2)排泥量增至 20~30 t/d;(3)增加活性炭投加量。第 22 天,进水水质水量逐渐恢复正常,根据出水情况,适当减少活性炭、碳源投加量,其余参数调整至受冲击之前。

1.3 分析方法

进出水流量、COD、氨氮、TN、TP、SS 等由污水厂在线监测仪器检测,取每日混合样检测生化段出水的 COD、氨氮、TN,均按国家标准方法进行测定。每日取好氧池末端污泥样测定 MLSS、MLVSS。

分别取正常进水、冲击负荷进水,用超滤膜法测定有机物分子质量:将水样调至中性,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的微滤膜过滤后,使用截留相对分子质量为 0.5、1、5、10、15 ku 的超滤膜进行过滤(Millipore 新型再生纤维素膜, $D 76 \text{ mm}$)。超滤膜使用前先用质量分数为 5% 的 NaCl 溶液浸泡 30 min,再用超纯水浸泡漂洗 3 次,每次浸泡至少 1 h,使用前用超纯水反复冲洗。超滤操作采用并联方式进行。所用超滤器为 8400 型超滤杯(美国 Millipore),对超滤分级后的各组水样采用 TOC-VCPH 测定仪(日本岛津公司)进行

测定。

2 结果与讨论

2.1 进水水质特征

2.1.1 水质特征

实验期间该污水厂进水水质特征见表2。

由表2可知,不同时间段进水的水质、水量变化较大,第一到第二阶段,进水量下降29.03%,COD下降35.67%,SS下降24.24%,BOD₅下降尤其明显,达到72.25%;与此相反,总氮上涨89.09%,氨氮上涨

50.44%,总磷变化不明显。根据水质、水量的变化情况,污水厂对上游工业园区污水进行溯源,发现受节假日、新冠病毒疫情等影响,园区内大多数小型企业(化工、食品、玻璃、机械等)已停产,仅剩少数大型制药类企业正常排放污水。由此推测,第二阶段进水以低浓度制药废水为主。由表2计算第二阶段进水B/C为0.13,B/N为1.07,说明低浓度制药废水的碳氮比失衡,可生化性极差,且含有较多难降解物质,这与王秀^[3]的研究类似。

表2 污水厂进水组成和特征

Table 2 Composition and characteristics of influent in wastewater plant							
项目	流量/(×10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)	TP/(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)
第一阶段	6.2±0.3	392.5±37.7	120.0	11.3±1.4	16.5±5.4	1.4±0.3	85.8
第二阶段	4.4±0.6	252.5±70.5	33.3	17.0±6.0	31.2±10.5	1.6±0.3	65.0
第三阶段	6.3±0.6	390.3±60.3	103.0	16.1±3.5	24.1±7.0	1.7±0.2	99.5

2.1.2 有机物特征

分别取污水厂第一、二阶段的进水进行有机物分子质量检测,结果如图2所示。

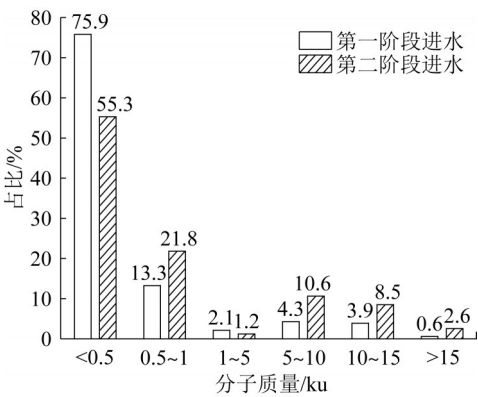


图2 污水厂第一、二阶段进水有机物分子质量分布

Fig. 2 Molecular weight distribution of influent organic matter from wastewater plants, stages I and II

由图2可见,第一、二阶段进水有机物分子质量

主要分布在<1 ku、5~15 ku部分,其中1 ku以下占比最高,表明污水厂进水以小分子溶解性有机物为主。具体来看,相比于第一阶段,第二阶段进水中分子质量>0.5 ku的溶解性有机物增加,尤其是5~15 ku增加10.9%,说明第二阶段进水相对于第一阶段含有较多的大分子污染物^[4]。

通过污水厂溯源发现上游制药类企业以生物制药为主,主要产品有头孢唑林钠、阿莫西林、头孢曲松钠、氨苄西林钠、丁苯酞等药品以及抗生素中间体、注射类制剂、片剂等。头孢、阿莫西林等抗生素制药废水经过制药企业处理后排放的废水(低浓度制药废水)污染物特性如表3所示^[3]。

从表3可知,低浓度制药类废水中主要含有单环二环杂环类芳香烃、长链烷烃和酰胺类物质,这些物质大多来源于制药废水中未能降解的医药中间体、有机溶剂及副产物,属于难生化降解类物质,对微生物有一定毒性^[3]。第二阶段进水(低浓度制药

表3 低浓度制药废水的污染物特性

Table 3 Pollutant characteristics of low concentration pharmaceutical wastewater				
序号	物质	来源	毒性	可降解程度
1	环己烯	有机溶剂	无毒	易降解
2	N,N-二甲基乙酰胺	阿莫西林合成原料	有毒	难降解
3	(5-巯基-1,3,4-噻二唑-2-基硫代)乙酸	医药中间体,头孢侧链	有毒	难降解
4	N,N-二乙基苯胺	阿莫西林中间体	有毒	难降解
5	2,6-二(1,1-二甲基乙基)-2,5-环己烯-1,4二酮	阿莫西林合成原料中对甲氧基苯甲醛	有毒	难降解
6	十四烷烃	原废水未降解	无毒	难降解
7	4,5-二甲基-2-巯基噻唑	阿莫西林合成原料	有毒	难降解
8	酞酸二乙酯	副产物	无毒	难降解
9	二十二烷烃	副产物	无毒	难降解

废水)中分子质量在 0.5 ku 以上的溶解性有机污染物以环类芳香烃、长链烷烃和酰胺类污染物为主,碳氮比失衡、可生化性极差。

2.2 对污泥活性的影响

进水负荷冲击会直接影响污泥活性和微生物生长状况,从而影响污水的处理效果。检测污泥 MLSS、MLVSS、MLVSS/MLSS 配合污泥镜检观察,可间接反映污泥活性状况。

污泥受冲击期间 MLSS、MLVSS、MLVSS/MLSS 的变化情况如图 3 所示。

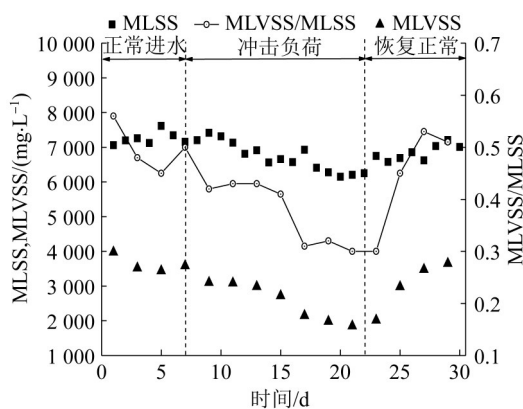


图 3 低浓度制药废水冲击过程中污泥浓度变化

Fig. 3 Changes in sludge concentration during impact of low concentration pharmaceutical wastewater

从图 3 看出,受低浓度制药废水冲击后,污泥 MLSS、MLVSS 及其比值变化较大,总体呈现先降低后恢复的趋势。具体来看,从第 8 天受冲击开始,MLVSS 首先缓慢降低,第 15 天后显著降低,到第 21 天降至最低后逐渐恢复;而 MLSS 受冲击后保持稳定,第 10 天后开始缓慢降低,第 22 天后逐渐恢复。这是因为低浓度制药废水具有一定生物毒性^[3],受其冲击后活性污泥中的有机部分首先解体、死亡,之后整个污泥受到影响,污泥镜检及二沉池出水情况也得到相似结论。实际运行至第 15 天,发现二沉池出水由澄清变浑浊,部分地方有污泥上浮,严重影响后续深度处理工艺。当天取好氧池污泥进行镜检,发现污泥整体细碎松散,含较多杂质,间隙水浑浊,微生物数量较少,未发现附着类、纤毛类微生物,一个镜面下仅发现少量轮虫、线虫等后生动物。

综上分析可知低浓度制药废水冲击首先导致活性污泥中微生物数量、种类显著减少,污泥的整体活性变差、老化,二沉池出水浑浊、污泥上浮,从而导致

出水水质超标。污水厂从受冲击到污泥活性显著变化约有 7 d,因此在实际运行中,受到冲击后应在 7 d 内实施有效的调控措施,否则污泥活性会进一步降低,影响出水水质。

2.3 对出水水质及去除率的影响

从表 1 可知,低浓度制药废水冲击主要影响 COD、氨氮、总氮,对总磷、SS 等影响较低,因此,主要对进水、生化段出水、总出水的 COD、氨氮、总氮进行分析。

2.3.1 对 COD 去除率的影响

低浓度制药废水冲击过程中 COD 去除率变化情况见图 4。

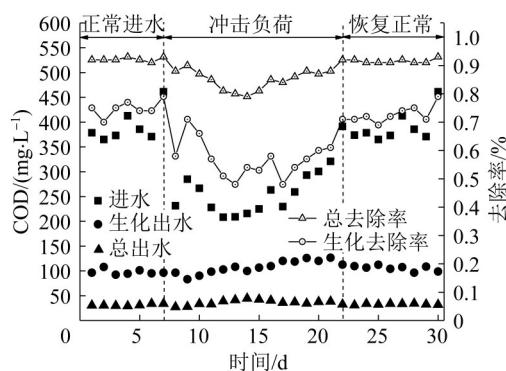


图 4 低浓度制药废水冲击过程中 COD 去除率的变化

Fig. 4 Changes in COD removal during impact of low concentration pharmaceutical wastewater

从图 4 可知,受到低浓度制药废水冲击后,对生化段 COD 的去除效果影响较大,由 79.10% 下降到 46.66%。具体来看,冲击后生化段出水、总出水 COD 均逐渐升高,于第 13 天达到峰值,其中生化段达到 108.80 mg/L,总出水达到 41.30 mg/L (超过地表准 V 类标准);此后,生化段出水 COD 持续增加,而总出水 COD 得到控制。这期间污水厂进行工艺调控,增大了碳源投加量、曝气强度、污泥回流比及脱泥量,并在稳定池末端增投加活性炭。工艺调控后生化出水 COD 并未好转,而总出水 COD 却得到控制,这是由于低浓度制药废水的 COD 主要由难降解及有毒物质构成,对活性污泥有一定的毒害性,仅通过常规生化工艺调控措施难以在短时间内恢复去除效果;在出水端增投活性炭等物理措施可作为应急使用,快速恢复去除效果^[5]。从 COD 去除率来看,低浓度制药废水冲击对于生化段影响较大,对整个系统影响较小,说明深度处理段的改良

型Fenton工艺、增投活性炭等措施对低浓度制药类废水有较好的处理效果,这与祁佩时等^[5]的研究结论相似。

2.3.2 对氨氮、总氮去除率的影响

从图5(a)可以看出,低浓度制药废水的氨氮冲击对于系统的影响较小,氨氮去除率保持稳定,这是由于氨氮的冲击负荷远小于污水厂的设计进水标准,且通过工艺调控增加曝气量,从而保证了氨氮的稳定去除。系统中氨氮的有效去除,说明低浓度制药废水对于硝化菌的影响较小。从图5(b)中可以看出,低浓度制药废水对于总氮去除影响较大,系统总氮去除率整体波动较大。从受冲击负荷到第15天开始,出水总氮由8.82 mg/L增加至峰值12.27 mg/L,之后开始逐渐降低。这是由于污水厂第13天和第15天增投碳源,碳源的及时补充提高了脱氮效率。由此可知,增投碳源、加强曝气等常规工艺调控对于低浓度废水冲击的氨氮、总氮控制具有一定效果,对于COD控制效果不显著。

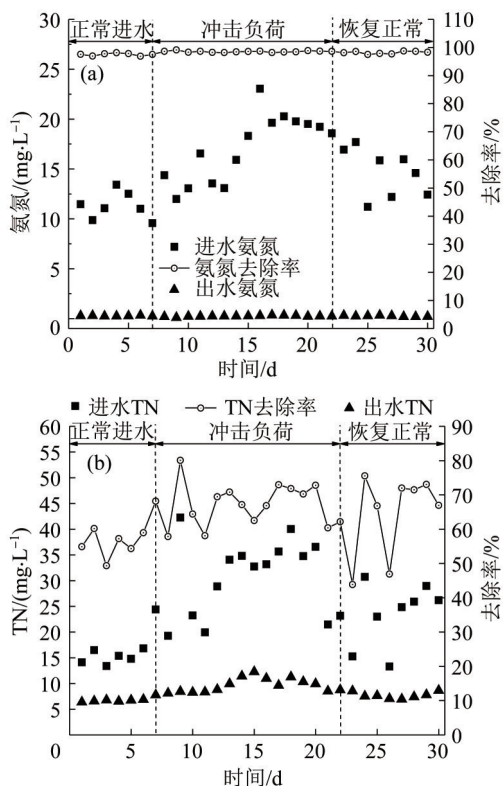


图5 低浓度制药废水冲击过程中氨氮(a)、总氮(b)去除率变化

Fig. 5 Changes in ammonia nitrogen (a) and total nitrogen (b) removal rates during impact of low concentration pharmaceutical wastewater

3 结论及建议

(1)低浓度制药废水碳氮比失衡,可生化性极差,B/C为0.13,B/N为1.07,大分子难生物降解有机污染物含量较多,具有一定的微生物毒性。

(2)低浓度制药废水冲击会导致活性污泥性能变差、中毒、老化,影响在7 d左右显现,污泥性能及出水水质显著变化,COD去除率降低,污水厂需及时进行调整。

(3)低浓度制药废水冲击下,常规工艺调控措施短时间内对提升COD去除效果的作用不大,对于稳定氨氮、总氮去除率具有较好的效果;采用投加活性炭、Fenton工艺等物化措施对缓解低浓度制药废水的冲击效果明显,能有效保障出水水质稳定。

参考文献

- [1] ZHANG Jingwen, PENG Yongzhen, LI Xiangchen, et al. Feasibility of partial-denitrification/anammox for pharmaceutical wastewater treatment in a hybrid biofilm reactor[J]. Water Research, 2022, 208: 117856.
- [2] KHAN N A, KHAN A H, TIWARI P, et al. New insights into the integrated application of Fenton-based oxidation processes for the treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 44: 102440.
- [3] 王秀. H制药厂二沉池出水与城市污水混合处理的可行性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014.
- [4] 张立卿, 王磊, 王旭东, 等. 城市污水二级出水有机物分子量分布和亲疏水特性对纳滤膜污染的影响[J]. 环境科学学报, 2009, 29(1): 75-80.
- [5] 祁佩时, 王娜, 刘云芝, 等. Fenton氧化-活性炭吸附协同深度处理抗生素制药废水研究[J]. 净水技术, 2008, 27(6): 38-41.

[作者简介] 严博文(1995—), 硕士。E-mail: ybw95@qq.com。通讯作者: 刘凯, 硕士, 高级工程师。E-mail: l.kai1986@foxmail.com。

[收稿日期] 2023-03-06(修改稿)