

难降解制药废水渗坑治理的工艺设计及运行效果

段云霞^{1,2}, 张涛¹, 石岩², 刘京伟¹, 吕晶华², 高玮²

(1. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191; 2. 天津市联合环保工程设计有限公司, 天津 300191)

摘要: 针对天津某制药厂渗坑的废水成分复杂、有毒有害、可生化性差等特点,通过曝气充氧+微生物强化+膜化学反应器(MCR)+连续活性炭吸附再生+景观浮床+投放水生动物等组合措施,对渗坑进行了综合治理和生态修复。运行结果表明,采用微生物强化技术,对苯胺、甲苯、硝基苯和挥发酚的降解率分别达到98.3%、93.2%、98.1%和95.3%。该组合措施可有效去除废水中的有机物、氨氮、总磷等污染物,增加河道中的生物多样性,强化水体的自净能力。渗坑废水处理水质达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中V类标准。

关键词: 制药废水渗坑; 微生物制剂; 膜化学反应器; 活性炭吸附再生; 生态修复

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)10-0096-05

Process Design and Operation Effect for Treatment of a Pharmaceutical Wastewater Seepage Pit

DUAN Yun-xia^{1,2}, ZHANG Tao¹, SHI Yan², LIU Jing-wei¹, LYU Jing-hua², GAO Wei²

(1. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin United Environmental Protection Engineering Design Co. Ltd., Tianjin 300191, China)

Abstract: The wastewater from seepage pits in a pharmaceutical factory is characterized by complicated composition, toxic and hazardous compounds, low biodegradability and so on. The combined process including aeration, enhanced microbial technology, membrane chemical reactor, continuous activated carbon adsorption and regeneration, landscape floating island, launching aquatic animals was used for the comprehensive treatment and ecological restoration of the pharmaceutical wastewater in pits. It was showed that the bioaugmentation degradation rates of aniline, toluene, nitrobenzene and volatile phenol were 98.3%, 93.2%, 98.1% and 95.3%, respectively. The combined measures could effectively remove the organic pollutants, ammonia nitrogen, total phosphorus and other pollutants in the wastewater, increase the biological diversity in the river channel, and strengthen the self-purification ability of the water body. After treatment, water quality could stably meet level V criteria in *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838-2002).

Key words: pharmaceutical wastewater seepage pit; microbial preparation; membrane chemical reactor (MCR); continuous activated carbon adsorption and regeneration; ecological restoration

天津市某制药厂于1997年成立,主要生产西药原料药降糖、降压、抗肝炎类产品,合成该类药物的主要原料为四氢呋喃、三乙胺、喹啉类、哌啶羧酸类、苯胺、甲苯和硝基苯等。该制药厂的生产废水不断排入渗坑中储存,导致渗坑中含有大量成分复杂、高浓度、难降解的有机污染物,渗坑使用年限长,坑底积聚大量污泥,渗坑中有机污染物浓度较高,溶解氧较低,水体出现季节性黑臭,污染周边空气。

针对渗坑周围无污水处理厂和管网的现状,制

定了原位修复、旁路治理和生态恢复三个阶段的治理和修复路线,通过三个阶段的集成技术改善渗坑废水水质,使渗坑水体达到地表水Ⅴ类标准。

1 渗坑处理系统

1.1 渗坑废水来源及设计水质

渗坑总面积约12 hm²,由相互连通的东西两个渗坑组成。制药废水总储量约550 000 m³,预计治理和生态修复时间各为一年。渗坑废水治理设计水质见表1。

表1 渗坑废水治理设计水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality before and after treatment in the seepage pit

项目	COD/ (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	TP/ (mg · L ⁻¹)	溶解氧/ (mg · L ⁻¹)	pH 值	苯胺类/ (mg · L ⁻¹)	甲苯/ (mg · L ⁻¹)	硝基苯类/ (mg · L ⁻¹)	挥发酚/ (mg · L ⁻¹)
治理前	2 000	586	100	2.35	0.5	6~9	3.6	2.1	1.1	1.5
治理后	≤40	≤10	≤2	≤0.4	≥2	6~9	≤0.1	≤0.2	≤0.017	≤0.1

该项目周边无污水处理厂和完善的市政排水管网系统,渗坑废水处理后达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅴ类水标准,由于渗坑废水中含有制药有机污染物,因此废水治理要对苯胺类、甲苯、硝基苯类、挥发酚等有机污染物进行限制。

1.2 渗坑治理工艺流程

渗坑治理前期以“曝气充氧+底泥消解+生物强化”原位修复工艺为主,约3个月;中期以“膜化学反应器(MCR)+连续活性炭吸附再生”旁路治理工艺为主,约9个月;后期以“曝气充氧技术+景观浮床+投放水生动物”生态恢复工艺为主,约1年,总计治理和修复时间为2年。具体工艺流程如图1所示。

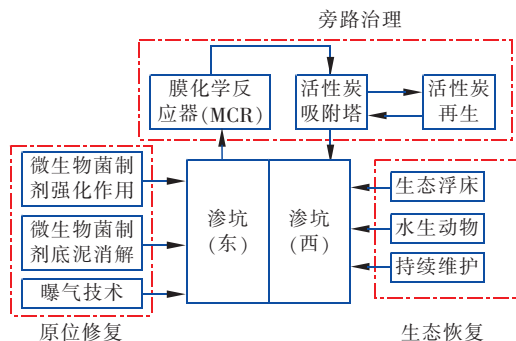


图1 废水治理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

该工艺中原位修复利用潜水曝气,将污泥、水和空气充分混合,同时,投加微生物复合制剂,促进底泥和水体中的土著微生物生长,强化废水和底泥中有机污染物的生物降解和污泥减量化作用,随后

投加微生物菌制剂进行微生物强化,促进难降解有机污染物的降解;中期的旁路治理通过在反应器中投加过氧化氢和折点加氯,氧化去除COD和氨氮,通过膜去除悬浮物质,再经过连续活性炭吸附再生进一步去除COD。治理后期利用曝气充氧结合生态浮床、投放水生动物等组合措施促进水体的生态恢复,恢复水体的自净能力。

1.3 主要构筑物及设备

① 潜水曝气机。40台,额定功率为7.5 kW,额定电压为380 V,增氧能力为8 kg/h。材质为不锈钢,耐腐蚀。

② 浮筒。内部中空与潜水曝气机配套,40套,采用高强度玻璃钢,抗老化、耐腐蚀。根据渗坑水位固定潜水曝气机。

③ 微生物复合制剂^[1,2]。渗坑底泥深为0.5 m,底泥量为60 000 m³。底泥消解微生物菌制剂按照10 g/m³污泥投加,投加量为600 kg;微生物促生剂按照0.5 g/m³污泥投加,投加量为30 kg;辅助药剂按照50 mg/m³污泥投加,投加量为3 kg。

④ 高效微生物菌制剂^[3~5]。对难降解有机污染物进行降解,逐步改善污染环境。微生物菌制剂投加量为5 g/m³废水,共投加2.75 t菌制剂。

⑤ 膜化学反应器(MCR)。设计流量为85 m³/h,碳钢结构,内部防腐,反应池有效容积为91 m³,停留时间为1 h。膜池有效容积为91 m³,内含6组、总计288片BT-20膜,每片膜面积为20 m²。池外设置自吸泵3台(2备1用,Q=50 m³/h,

$H=200\text{ kPa}$, $N=5.5\text{ kW}$), 设置5套加药装置, 分别投加过氧化氢、硫酸亚铁、酸、碱以及次氯酸钠。

⑥ 活性炭吸附塔。材质为碳钢, 内部防腐, 尺寸为 $\varnothing 3.4\text{ m} \times 15\text{ m}$, 装炭体积约 45 m^3 (废水进口至出口炭层体积约为 35 m^3), 活性炭装柱质量约 22.5 t , 接触时间约 1.5 h , 废水流速为 $20\sim 30\text{ m}^3/\text{h}$ 。吹送槽体积为 1.2 m^3 , 水槽2个, 离心泵2台(1用1备)。

⑦ 活性炭再生设备^[6]。材质为碳钢, 内部防腐, 处理能力为 3 t/d ; 1套, $\varnothing 2.0\text{ m}$, 6层结构, 连续运行的活性炭再生多段炉进行活性炭再生。

⑧ 景观植物浮床^[7]。浮床种植挺水植物, 以黄花鸢尾、美人蕉为主。总计面积为 $2\,400\text{ m}^2$, 占整个治理段水面面积的 2.0% 。

⑨ 建立水生动物生态系统^[8]。根据河道水质、水量等实际情况, 在经过治理的水体中投放鱼类, 2016年3月—8月期间分2批共投放 $1\,500\text{ kg}$ (10尾/kg) 滤食性鱼类, 2100尾杂食和肉食性鱼类, 形成水体食物链系统, 防止蓝藻水华发生。

2 运行情况

该工程建设完成后, 通过6个月的运行, 对渗坑水体进行检测, 处理后水质稳定达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中V类水质标准。表2为各单元多次取水检测的平均值。

表2 各单元处理效果

Tab. 2 Treatment effect of each unit $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	COD	BOD ₅	NH ₃ -N	TP	DO
原水	2 000	560	125.8	5.35	0.34
原位修复	743	187	34.7	1.85	2.2
微生物强化	226	39	5.4	1.08	2.5
膜化学反应器	103.2	16.3	1.62	0.25	—
活性炭吸附	36.5	6	1.32	0.12	—
生态恢复	31.4	5	0.91	0.092	≥ 2

2.1 原位修复

潜水曝气可以使渗坑底部污泥、投加的复合制剂和水充分混合, 同时补给水体大量的氧气, 复合制剂在使污染环境中的土著微生物大量繁殖的同时, 促进底泥和水体中的土著微生物生长, 对水体底泥进行好氧微生物氧化作用, 分解底泥中的有机污染物, 对水体底泥进行消解, 减少水体底泥向水体释放污染物, 同时促进废水中有机污染物和底泥中有机污染物的生物降解, 达到水质改善和污泥减量化的目的。经原位修复后, 渗坑 COD 由初始的 2 000

mg/L 下降到 743 mg/L , 氨氮由初始的 125.8 mg/L 下降到 34.7 mg/L ; TP 由初始的 5.35 mg/L 降到 1.85 mg/L ; 原位修复 COD、NH₃-N 和 TP 降解率分别为 62.9% 、 72.4% 和 65.4% 。渗坑初始的 DO 值为 0.34 mg/L , 通过曝气 DO 值增至 2.2 mg/L 。

2.2 微生物强化作用

投加微生物菌制剂于渗坑中, 菌制剂中含有苯胺、甲苯和硝基苯等有机污染物降解优势菌, 可促进废水中有机污染物降解。生物强化单元对有机污染物的降解效果见图2。处理后出水 COD 维持在 226 mg/L , BOD₅ 维持在 39 mg/L , 废水可生化性很低, B/C 维持在 0.17 。通过生物强化对苯胺、甲苯、硝基苯和挥发酚的降解率分别达到 98.3% 、 93.2% 、 98.1% 和 95.3% 。

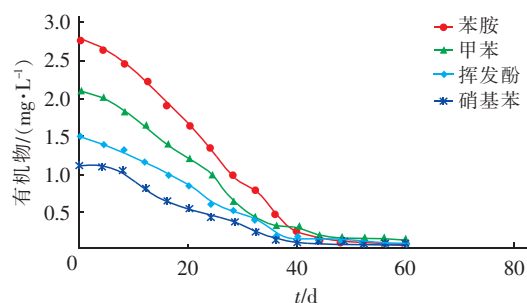


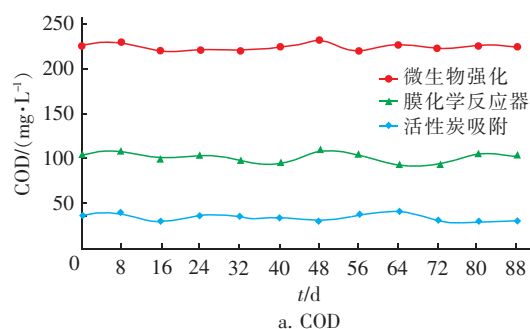
图2 微生物强化对有机污染物的去除效果

Fig. 2 Removal of organic pollutants by microbial enhanced action

2.3 膜化学反应器(MCR)^[9,10]

膜化学反应器(MCR)是将化学处理工艺与膜分离工艺加以结合, 使得传统化学反应效率得以提高。反应器中首先加入 H_2O_2 和硫酸亚铁, 对废水进行 Fenton 氧化, 去除 COD 和少量的氨氮, 随后通过膜进行固液分离, 随后投加次氯酸钠, 对氨氮进行去除。膜出水水质良好, 悬浮物和浊度接近于零。通过膜化学反应器, 对 COD、NH₃-N 和 TP 的去除率分别为 54.3% 、 70% 和 64.8% 。

具体数据见图3。



a. COD

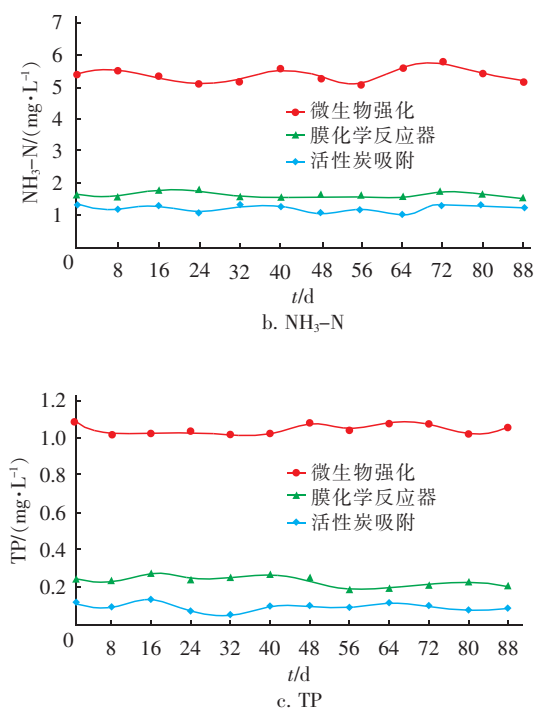


图3 不同单元对污染物的去除效果

Fig. 3 Treatment effect of different units

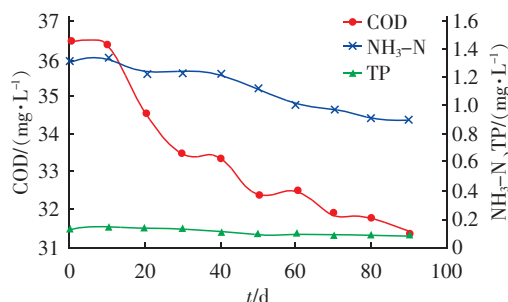
2.4 活性炭吸附再生

膜化学反应器出水通过吸附塔的4个进料管进入活性炭吸附柱装置中连续运行,利用流量计及阀门控制进水速度。废水从上向下连续流过活性炭床层,定时取样测COD及色度等相关数据。通过活性炭吸附塔处理后的废水进入到空置的渗坑,活性炭饱和后将顶层活性炭移送到再生塔,通过多段炉中干燥、焙干和活化3个工艺阶段进行再生,再生后活性炭孔结构的内、外表面被清扫干净,恢复到与新炭接近的程度,再生后的活性炭从底层进入活性炭吸附塔。再生产生的热解废气通入废水,随废水一同处理。通过活性炭吸附,对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TP的去除率分别为64.6%、18.5%和15.6%。

2.5 生态恢复

根据渗坑现状,结合景观效果,在渗坑水体上种植挺水植物,植物根系自然延伸到水体中,可吸附、吸收水中的氨氮、磷等有机污染物,对水中污染物进行转移转化及降解,同时植物根系为水体中的微生物、投加的杂食和肉食性鱼类提供生存和附着条件,释放抑制藻类生长的化合物,建立水生植物生态系统,从而使水体得到净化。生态恢复阶段对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TP的去除率分别为13.9%、31.1%和

23.3%。具体数据见图4。

图4 生态恢复阶段COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TP变化Fig. 4 COD, $\text{NH}_3\text{-N}$ and TP concentration changes during ecological restoration stage

由以上数据可以看出:通过原位修复、旁路治理和生态恢复三个阶段的治理和修复,对渗坑有机物、氨氮和TP等均具有非常理想的去除效果。水体透明度由开始的5 cm增至30 cm以上,明显改善,系统出水COD基本稳定在40 mg/L 以下,主要水质指标达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中V类标准。工程治理前、后对照见图5。



a. 治理前

b. 治理后

图5 工程治理前、后水体对照

Fig. 5 Comparison of water body before and after improvement

3 经济分析

该工程治理和修复时间共计两年。其中,间歇曝气时间按照一年曝气8个月计算,整个工艺运行电费为1.68 $\text{元}/\text{m}^3$,过氧化氢和次氯酸钠等试剂费为2.1 $\text{元}/\text{m}^3$,微生物复合制剂费为1.37 $\text{元}/\text{m}^3$,活性炭吸附再生费为0.6 $\text{元}/\text{m}^3$,人工费约0.48 $\text{元}/\text{m}^3$ 。不计设备折旧费,直接运行费用为6.23 $\text{元}/\text{m}^3$ 。

4 结论

采用前期原位修复、中期旁路治理和后期生态恢复等组合措施对废水渗坑进行治理和修复,运行结果显示:工程处理效果稳定,处理后水质达到了《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中V类水标准,实现了工业渗坑的达标治理,可为化工渗坑及其他同类型渗坑治理提供参考。

参考文献:

- [1] 段云霞,曾猛,乔楠,等. 一种用于黑臭水体及富营养化水体的治理系统[P]. 中国专利: CN201621219223.8,2017-05-24.
Duan Yunxia, Zeng Meng, Qiao Nan, *et al.* A control System for Black and Smelly Water Bodies and Eutrophic Water Bodies[P]. China: CN201621219223.8, 2017-05-24 (in Chinese).
- [2] 段云霞,郑先强,吕晶华,等. 一种采用在线投菌装置处理废水的方法[P]. 中国专利: CN102491534A, 2012-06-13.
Duan Yunxia, Zheng Xianqiang, Lü Jinghua, *et al.* A Method of Treating Wastewater by On-line Bacteria Throwing Device[P]. China: CN102491534A, 2012-06-13 (in Chinese).
- [3] 段云霞,乔楠,吕晶华,等. 一种黏胶废水在内陆地区趋于零液排放的处理装置[P]. 中国专利: CN205088068U, 2015-09-28.
Duan Yunxia, Qiao Nan, Lü Jinghua, *et al.* The Invention Relates to a Treatment Device for Adhesive Wastewater Tending to Zero Liquid Discharge in Inland Areas[P]. China: CN205088068U, 2015-09-28 (in Chinese).
- [4] 吕晶华,段云霞,许丹宇,等. 高效苯胺降解菌的分离鉴定及其降解特性[J]. 城市环境与城市生态, 2016, 29(1): 32-34.
Lü Jinghua, Duan Yunxia, Xu Danyu, *et al.* Isolation and identification of bacteria degrading aniline[J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2016, 29(1): 32-34 (in Chinese).
- [5] 段云霞,唐运平,吕晶华,等. 甲苯降解菌的降解特性及生物强化作用的研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(7): 50-53.
Duan Yunxia, Tang yunping, Lü Jinghua, *et al.* Screening of toluene degrading strains and its application in bioaugmentation toluene degradation[J]. Environment Pollution & Control, 2011, 33(7): 50-53 (in Chinese).
- [6] 段云霞,石岩,曾猛,等. 高含盐难降解染料废水渗坑治理工艺设计及运行[J]. 水处理技术, 2017, 43(16): 48-52.
Duan Yunxia, Shi Yan, Zeng Meng, *et al.* Process design and operation of high salt containing and refractory dye wastewater treatment in soakaway[J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(16): 48-52 (in Chinese).
- [7] 罗虹. 沉水植物、挺水植物、滤食性动物对富营养化淡水生态系统的修复效果研究[D]. 上海:华东师范大学, 2009.
Luo Hong. The Study on the Restoration Effectiveness by Submerged Plants Emerged Plants & Plankton Feeders in Eutrophicated Fresh Water Ecosystems[D]. Shanghai: East China Normal University, 2009 (in Chinese).
- [8] 段云霞,石岩. 城市黑臭水体治理实用技术及案例分析[M]. 天津:天津大学出版社, 2017.
Duan Yunxia, Shi Yan. Practical Technology and Case Analysis of Urban Black and Smelly Water Treatment[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2017 (in Chinese).
- [9] 费明明,沈亮,陆丹红,等. 折点加氯对微污染原水中氨氮去除效果的研究[J]. 给水排水, 2016, 42(9): 13-17.
Fei Mingming, Shen Liang, Lu Danhong, *et al.* Effects of break-point chlorination on ammonia nitrogen removal in micro-polluted raw water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(9): 13-17 (in Chinese).
- [10] 聂超,刘树模,马伟芳,等. Fenton氧化-混凝法预处理噻烷/噻唑制药废水的研究[J]. 环境工程, 2015, 33: 39-42.
Nie Chao, Liu Shumo, Ma Weifang, *et al.* Fenton oxidation-coagulation pretreatment of thiane/thiazole pharmaceutical wastewater[J]. Environmental Engineering, 2015, 33: 39-42 (in Chinese).



作者简介:段云霞(1965-),女,内蒙古乌兰察布人,博士,高级工程师,主要从事工业废水微生物处理技术研究。

E-mail: duanyx@126.com

收稿日期:2017-11-01