

分质预处理 - ABR - A/O 工艺处理抗生素制药废水

王 雄， 李辉军， 杨 尧， 顾艳梅

(南京大学环境规划设计研究院股份公司，江苏 南京 210093)

摘要：某制药企业根据抗生素制药废水成分复杂、浓度高、生物毒性强的特点，将废水分成高盐废水、高浓废水和生物发酵废水三类，分质收集并进行预处理。高盐废水采用MVR蒸发器进行脱盐预处理，高浓废水采用微电解 + Fenton + 混凝沉淀工艺进行预处理。分质预处理后的废水与生物发酵废水混合进入生化段，生化段采用ABR + MBBR(A) + MBBR(O)组合工艺，A/O池内均投加悬浮生物填料，增加污泥浓度，提高处理效率。运行结果表明，此工艺针对性强、处理效果稳定、耐冲击负荷能力强，经处理后出水水质可达到园区污水处理厂接管标准。

关键词：分质预处理；制药废水；MVR；ABR；MBBR

中图分类号：TU992.3 **文献标识码：**C **文章编号：**1000-4602(2018)24-0066-04

Treatment of Antibiotic Pharmaceutical Wastewater by the Separate Pretreatment Based on Water Quality - ABR - A/O Process

WANG Xiong, LI Hui-jun, YANG Yao, GU Yan-mei

(Academy of Environmental Planning & Design Co. Ltd., Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: According to the characteristics of complex pollutants composition, high concentration and strong biological toxicity of antibiotic pharmaceutical wastewater in a pharmaceutical factory, wastewater was divided into three kinds such as high salt wastewater, high concentration wastewater and biological fermentation wastewater. Then, each kind of wastewater was collected and separate pretreated according to quality. High salt wastewater was pretreated with MVR evaporator for salt removal, and the high concentration wastewater was pretreated with micro electrolysis + Fenton + coagulation sedimentation process. The mixture of pretreatment effluent and the biological fermentation wastewater entered the biological treatment section. The combined process of ABR + MBBR (A) + MBBR (O) was adopted in the biological treatment section. A/O tank was added with the suspension biological carriers to increase the sludge concentration and to improve the treatment performance. The operation results showed that the process had the advantages of strong pertinence, stable treatment effect and strong tolerance to impact load. After treatment, the effluent could meet the acceptance standards of the wastewater pipe network of the park.

Key words: separate pretreatment based on water quality; pharmaceutical wastewater; MVR; ABR; MBBR

1 工程概况

某制药企业采取化学合成及生物发酵方法生产

各类抗生素原料药，主要产品包括青霉素、头孢类、

阿莫西林、泰乐、大观霉素等，其相关产品已通过国

家 GMP 认证,是国内通过国际药品质量认证最多的企业之一。

该企业废水为典型的高 COD、难降解、高盐分有机废水,特别是化学合成废水,其 COD 平均浓度为 20 000 mg/L,污染物成分包括生产过程中使用的原辅材料、难生化降解的化学合成物质、残留药物成分以及药物降解中间产物,包括丙酮、三乙胺、氯仿、酯类等物质,并含有大量氯化物、硫酸盐及其他盐类物质。生物发酵废水含固率高,生物毒性较强,对生化细菌生存有明显抑制作用,处理难度大。

2 废水水量、水质及排放标准

该工程设计废水处理规模为 1 800 m³/d,其中化学合成废水 300 m³/d,生物发酵废水 1 500 m³/d,化学合成废水包括高浓废水 290 m³/d、高盐废水 10 m³/d。具体废水水质见表 1、2。

表 1 化学合成废水水质

Tab. 1 Chemical synthetic wastewater quality

项目	COD	SS	苯系物	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
化学合成废水	20 000	500	2 500	15 000	6 000

表 2 生物发酵废水水质

Tab. 2 Biological fermentation wastewater quality

项目	COD	NH ₃ -N	SS
生物发酵废水	6 000	300	8 000

要求处理出水达到园区污水处理厂接管标准,具体出水水质指标见表 3。

表 3 出水水质指标

Tab. 3 Effluent quality mg · L⁻¹

项目	COD	BOD ₅	SS	TN	TP
标准	500	200	300	60	5

3 废水处理工艺与流程

考虑到废水中高浓度有机物处理的有效性和运行成本的经济性,处理工艺以生化处理为核心^[1]。由于化学合成废水中含难生物降解和毒性物质多,盐分高,远超过微生物正常运行所能接受的浓度,为保证生化处理的正常运行,废水在进入生化处理之前,必须进行预处理,以消除毒性物质和盐分对微生物的毒害和抑制作用^[2]。

3.1 工艺设计思路

废水分质分流^[3],即分类收集、采用不同处理工艺进行分质处理。本工程设计三段废水分质分

流,化学合成废水中的高盐废水与高浓废水分质分流,高盐废水经单独收集进行脱盐处理,高浓废水统一收集后进入物化处理工艺,经物化处理后的高浓废水、脱盐后的高盐废水与生物发酵废水混合,进入生化处理工艺。

3.2 工艺流程

废水处理工艺流程见图 1。

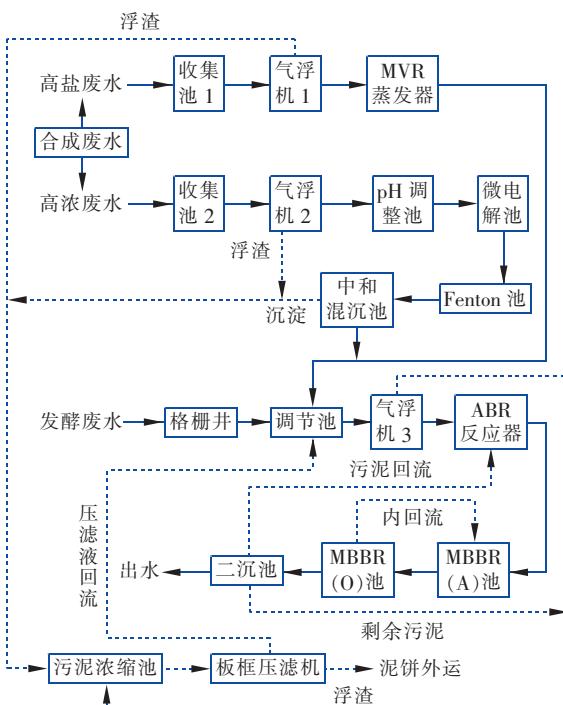


图 1 工艺流程

Fig. 1 Process flow chart

高盐废水经单独收集处理,由气浮机去除悬浮物后,进入 MVR 蒸发器,蒸发掉大部分废水后,冷却结晶并离心,离心得到的废盐与残液一并作为危险固废进一步处理,冷凝液由于含有部分有机物,则与其他废水混合后进入生化处理系统。

高浓废水统一收集并经由气浮机去除部分悬浮物后,进入 pH 调节池,投加酸溶液调节 pH 值为 3~4,随后进入微电解池、Fenton 反应池,在 Fe - C 组成的无数微电池作为还原体系及大量具有强氧化性能的活性基团作用下,将废水中的部分难降解有机物质分解成为小分子,破坏废水中显色或伴色基团^[4],降低生物毒性,大幅去除 COD,同时提高 B/C 比;出水自流入中和混沉池,于池内投加碱溶液,调节废水 pH 值至 7~8,同时投加 PAC、PAM,促使废水中大量的悬浮物与 PAC、PAM 发生电离和水解作

用,同时发生络合反应,从而进一步提高悬浮物质的沉降性能^[5],沉淀出水进入生化处理系统。

经脱盐后的高盐废水、物化处理后的高浓废水与生物发酵废水在调节池内混合均质,通过气浮机去除SS及部分不溶性COD,气浮出水进入厌氧折流板反应器(ABR),在逐级通过反应器各个格室的过程中,与厌氧污泥进行混合,在厌氧产甲烷菌的作用下,废水中的难降解有机物质得以降解,有利于后续好氧处理;ABR反应器出水自流进入缺氧/好氧系统,进一步去除废水中氨氮和COD,缺氧及好氧池内投加悬浮填料,形成MBBR反应池,从而增加池内污泥浓度,提高处理效率;MBBR池出水经二沉池进行泥水分离,部分污泥回流到ABR反应池,弥补污泥损耗。

气浮机浮渣、中和混沉池底部沉积物、二沉池剩余污泥进入污泥浓缩池浓缩,浓缩后进入板框压滤机,进一步降低污泥含水率,滤液回流至调节池。

4 主要构筑物与设备

4.1 高盐废水预处理

① 收集池1。尺寸为2.5 m×2.0 m×2.5 m,1座,钢混防腐,HRT为24 h,有效容积为10 m³,空气搅拌。配防腐提升泵1台, $Q=2 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=120 \text{ kPa}$, $N=1.5 \text{ kW}$;溶气气浮机1台,碳钢防腐,处理水量为2 m³/h,运行功率为2.2 kW,间歇运行。

② MVR蒸发器。处理能力为10 m³/d,蒸发器为定型成套设备,设备占地为8.0 m×4.5 m×6.0 m,1套,设备外壳采用304不锈钢材质,蒸发器的水平换热管为钛材。

4.2 高浓废水预处理

① 收集池2。尺寸为5.0 m×5.0 m×4.5 m,1座,钢混防腐,HRT为8.3 h,有效容积为100 m³,空气搅拌。配液位控制系统一套,防腐提升泵2台(1用1备), $Q=15 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=120 \text{ kPa}$, $N=1.5 \text{ kW}$;溶气气浮机1台,碳钢防腐,处理水量为15 m³/h,运行功率为5 kW。

② pH调整池。尺寸为2.0 m×2.0 m×4.5 m,钢混防腐,HRT为1.3 h,有效容积为16 m³,空气搅拌。配pH在线仪1台,酸投加装置1套。

③ 微电解池。尺寸为3.5 m×2.0 m×4.5 m,1座,钢混防腐,HRT为2.3 h,有效容积为28 m³,空气搅拌。池内铁碳填充率为70%~80%,Fe/C填充比为1:1。

④ Fenton池。尺寸为3.5 m×2.0 m×4.5 m,1座,钢混防腐,HRT为2.3 h,有效容积为28 m³,空气搅拌。配H₂O₂和FeSO₄投加装置各一套。

⑤ 中和混沉池。池体为双环结构,内环沉淀、外环中和混凝,尺寸为Ø(5.0+2.0) m×4.5 m,1座,钢混防腐,HRT为12.7 h,有效容积为153.86 m³。外环配pH在线仪1台,推流搅拌器2台($N=1.5 \text{ kW}$),碱投加装置1套,PAC及PAM投加装置各一套,内环设计表面负荷为0.6 m³/(m²·h),配备中心传动刮泥机1套。

4.3 废水综合处理

① 格栅井。尺寸为4.2 m×1.3 m×1.4 m,1座,钢混防腐。配机械格栅1台,格栅间隙为2 mm, $N=2.2 \text{ kW}$,304不锈钢材质。

② 调节池。尺寸为15.0 m×8.0 m×5.5 m,1座,钢混防腐,HRT为8 h,有效容积为600 m³,空气搅拌。配液位控制系统一套,防腐提升泵3台(2用1备), $Q=40 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=120 \text{ kPa}$, $N=5.0 \text{ kW}$;溶气气浮机2台,碳钢防腐,处理水量为40 m³/h,运行功率为7.5 kW。

③ ABR反应器。尺寸为50.0 m×3.0 m×8.0 m,2座,每座分成5格,钢混结构,HRT为30 h,有效容积为2 250 m³,设计容积负荷为5 kgCOD/(m³·d),每座反应器内设组合填料675 m³,填料填充比为30%。配ORP在线仪2台,pH在线仪2台。

④ MBBR(A)池。尺寸为15.0 m×5.0 m×5.5 m,2座,钢混结构,HRT为10 h,有效容积为750 m³,池内投加PE填料225 m³,填充比例为30%。配备DO在线仪2台,控制DO<0.3 mg/L,推流搅拌器4台($N=1.5 \text{ kW}$)。

⑤ MBBR(O)池。尺寸为15.0 m×13.0 m×5.5 m,2座,钢混结构,HRT为26 h,有效容积为1 950 m³,池内投加PE填料780 m³,填充比例为40%,设计容积负荷为2 kgCOD/(m³·d)。配备DO在线仪2台,控制溶解氧为2 mg/L。池底布设微孔曝气头835个,设鼓风机3台(2用1备), $Q=46.2 \text{ m}^3/\text{min}$, $P=0.06 \text{ MPa}$, $N=60 \text{ kW}$ 。混合液回流比为200%,配备回流泵4台(每池1用1备), $Q=75 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=120 \text{ kPa}$, $N=4.0 \text{ kW}$ 。

⑥ 二沉池。尺寸为Ø9.0 m×4.5 m,2座,钢混结构,有效容积为508.68 m³,设计表面负荷为0.6 m³/(m²·h),配备中心传动刮泥机2套,污泥

回流泵2台,污泥回流至ABR反应器。

⑦ 污泥浓缩池。尺寸为 $\varnothing 8.0\text{ m} \times 4.5\text{ m}$,1座,钢混结构,有效容积为 200.96 m^3 ,设计污泥固体负荷为 $28\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,配备半桥式周边传动刮泥机1套。设置板框压滤机1套,每套滤面积为 220 m^2 , $N=5\text{ kW}$,配套污泥螺杆泵2台(1用1备), $Q=20\text{ m}^3/\text{h}$, $N=1.5\text{ kW}$ 。

5 运行效果分析

该系统经过一段时间的调试运行后,整个系统达到稳定运行的状态,出水水质优于工业园区污水厂接管标准。运行期间进、出水水质见表4。

表4 主要工艺单元处理效果

Tab. 4 Treatment effect of main process units

项 目		COD	SS $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
微电解 + Fenton	进水	19 000.00	—
	出水	9 063.00	
气浮机	进水	9 063.00	8 000.00
	出水	7 640.11	1 412.80
ABR	出水	2 467.76	783.82
MBBR(A/O) + 二沉池	出水	436.79	223.16

6 结语

① 分质预处理-ABR-A/O工艺对抗生素制药废水处理效果好,运行稳定,具有很强的适应性,出水水质达到园区接管标准。

② 充分考虑该化学合成及生物发酵制药废水的特点,将化学合成废水中的高盐废水与高浓废水分质分流,高盐废水单独收集进行脱盐处理,高浓废水统一收集后进入物化处理工艺,预处理后的化学合成废水与生物发酵废水混合进入生化处理单元。

③ 整套工艺由物化法与生化法联合而成,系统启动较快,可同时满足连续运行和间歇运行要求,能够适应该公司废水连续及间歇排放、水量变化大的特点。

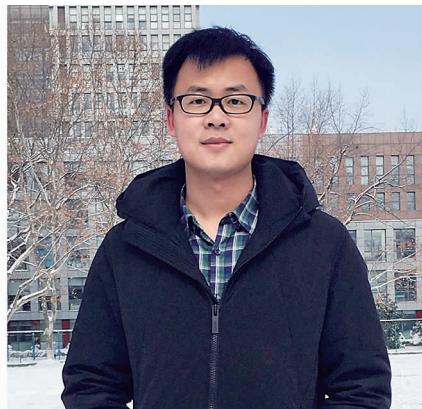
④ 生化处理单元中A/O池设置PE填料,形成MBBR反应器,增加了系统容积负荷,抗冲击负荷能力强,占地面积小。

参考文献:

- [1] 岳强,白永刚,涂勇,等. 化学合成类制药废水处理工程的工艺设计[J]. 中国环保产业,2012,(8):37-41.
Yue Qiang,Bai Yonggang,Tu Yong,*et al.* Technology design on wastewater treatment project of chemosynthesis

pharmacy[J]. China Environmental Protection Industry, 2012,(8):37-41(in Chinese).

- [2] 梅荣武,许明海. 水解酸化/A-O/NSBR工艺处理高浓度制药废水[J]. 中国给水排水,2010,26(8):41-44,49.
Mei Rongwu,Xu Minghai. Hydrolysis acidification - A/O - NSBR process for treatment of high-concentration pharmaceutical wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2010,26(8):41-44,49(in Chinese).
- [3] 赵艳,赵英武,李风亭. 中成药制药废水处理工程设计[J]. 给水排水,2004,30(11):47-49.
Zhao Yan,Zhao Yingwu,Li Fengting. Design of wastewater treatment for Chinese traditional medicine pharmacy [J]. Water & Wastewater Engineering,2004,30(11):47-49 (in Chinese).
- [4] 赵庆良,蔡萌萌,刘志刚,等. 气浮-活性污泥工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水,2006,22(1):77-79.
Zhao Qingliang,Cai Mengmeng,Liu Zhigang,*et al.* Pharmaceutical wastewater treatment with DAF - activated sludge processes[J]. China Water & Wastewater,2006, 22(1):77-79 (in Chinese).
- [5] 胡大锵,李波. 水解酸化-A/O-催化氧化-接触氧化处理高浓度制药废水[J]. 给水排水,2004,30(3):47-49.
Hu Daqiang,Li Bo. Treatment of high concentrated pharmaceutical wastewater by composite processes of hydrolytic acidification - A/O - catalytic oxidation and contact oxidation[J]. Water & Wastewater Engineering, 2004, 30 (3):47-49 (in Chinese).



作者简介:王雄(1986-),男,湖北鄂州人,本科,注册环保工程师,从事废水处理、黑臭河道治理、废气治理工程工艺设计和研究。

E-mail:astro8023@qq.com

收稿日期:2018-05-25