

医药产业园区废水提标处理中试工艺参数优化

张健君¹, 陈立春¹, 吴春雷¹, 杨淑芳¹, 林玉鹏¹, 邓莹², 黄重庆²

(1. 深圳市市政设计研究院有限公司, 广东 深圳 518029; 2. 深圳市坪山区政府投资项目前期工作
管理办公室, 广东 深圳 518118)

摘要: 在深圳国家生物医药产业基地园区内, 针对典型医药废水的提标处理, 以强化除磷脱氮生化系统为核心, 采用臭氧氧化+生物活性炭组合工艺处理该类废水可获得较好的效果。通过中试对工艺参数进行优化后, 可使出水水质稳定达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅳ类水标准($TN \leq 5 \text{ mg/L}$)。

关键词: 医药废水; 提标处理; 强化除磷脱氮; 工艺参数优化

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)05-0073-05

Optimization of Pilot Scale Process Parameters for Advanced Treatment of Wastewater in Pharmaceutical Industrial Park

ZHANG Jian-jun¹, CHEN Li-chun¹, WU Chun-lei¹, YANG Shu-fang¹,
LIN Yu-peng¹, DENG Ying², HUANG Chong-qing²

(1. Shenzhen Municipal Design & Research Institute Co. Ltd., Shenzhen 518029, China; 2. Shenzhen Management Office for Preliminary Work of Government-invested Projects, Shenzhen 518118, China)

Abstract: A combination process of ozone oxidation and biological activated carbon was used to treat typical pharmaceutical wastewater in Shenzhen National Bio-pharmaceutical Industry Base. Good wastewater treatment effect was achieved, which was mainly ascribed to enhanced phosphorus removal and denitrification biochemical system. The quality of effluent could stably meet the requirement of class IV standard ($TN \leq 5 \text{ mg/L}$) in *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838 - 2002) after the parameters of pilot scale process were optimized.

Key words: pharmaceutical wastewater; advanced treatment; enhanced phosphorus removal and denitrification; optimization of process parameter

深圳国家生物医药产业园区中, 医药企业排放的废水成分主要以化学合成类和混装制剂类为主, 辅以中药类、提取类、生物工程类、发酵类。由于该类废水成分复杂、浓度较高, 因此通过城市生活污水处理厂无法直接处理。生化法是目前制药废水广泛采用的处理技术, 主要包括好氧生物法^[1-4]、厌氧生物法^[5-7]、好氧/厌氧等组合工艺^[8-9]。为推进生物医

药园区招商引资、保护龙岗河和坪山河的生态环境, 采用中试装置处理园区内的废水, 该装置以传统活性污泥法(氧化沟工艺、改良 UNITANK 工艺)为主体工艺, 其出水水质满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级 A 要求。但现在要求出水水质达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅳ类水标准($TN \leq 5 \text{ mg/L}$),

其中除磷脱氮效率需进一步提高,因此笔者选用基于反硝化除磷的强化除磷脱氮工艺,并优化了工艺参数,旨在为医药废水的处理提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验水质

选取医药园区内两种典型医药企业废水作为试验用水。试验废水 I 以化学合成类废水为主, COD、BOD₅、TN、TP 和 SS 分别为 2 000 ~ 2 500、1 000 ~ 1 200、40 ~ 50、1 ~ 6、100 ~ 120 mg/L; 试验废水 II 以混装制剂类及少部分生活污水为主, COD、TN、TP、SS 分别为 10 ~ 100、5 ~ 10、0.2 ~ 1、50 ~ 70 mg/L。将试验废水 I 与试验废水 II 混合后的试验用水水质如下: COD 为 200 ~ 500 mg/L, BOD₅ 为 150 ~ 230 mg/L, TN 为 30 ~ 40 mg/L, TP 为 3 ~ 4 mg/L, SS 为 56 ~ 80 mg/L。

1.2 工艺流程

中试装置的处理水量为 100 m³/d, 工艺流程见图 1。试验条件: 调节池水力停留时间(HRT)为 10 h, 水解酸化池水力停留时间为 4.7 h, 预处理单元中臭氧投加量为 30 ~ 80 mg/L、停留时间为 50 min, 深度处理单元中臭氧接触柱的接触时间为 15 min、臭氧投加量为 10 ~ 20 mg/L。生物活性炭柱的填料为 3 ~ 5 mm 的 ZJ-15 型活性炭, 滤速为 10.5 m/h。当进水的可生化性较好时, 可以超越预处理单元。

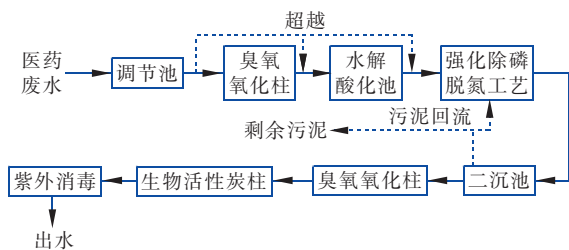


图1 中试工艺流程

Fig. 1 Process flow of pilot test

生物处理单元为 A₂N 的变形工艺, 工艺流程如图 2 所示。硝化池设置辫带式纤维填料, 总水力停留时间为 18.3 h (厌氧段为 2.0 h、缺氧段为 3.1 h、硝化段为 9.8 h、好氧段为 3.4 h), 混合液中悬浮固体的浓度 (MLSS) 为 4 000 ~ 6 000 mg/L, 曝气量为 23.5 m³/h, 回流比为 100%。

中试装置采用的 A₂N 变形工艺为双污泥系统, 硝化池设置的辫带式纤维填料可以进一步提升硝化效果; 在缺氧池培养富集的反硝化除磷菌可以同步进行反硝化和生物除磷, 做到一碳两用, 因此节省了

碳源; 厌氧池后的泥水混合液进入泥水分离池, 其中 20% ~ 40% 的富磷上清液进入除磷池进行化学除磷, 采用化学除磷和生物除磷相结合的方式, 不仅可以减少生物除磷的压力, 还可提升化学除磷的效果。

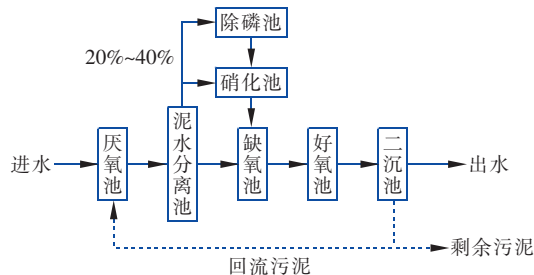


图2 强化除磷脱氮工艺流程

Fig. 2 Process flow of enhanced phosphorus removal and denitrification system

1.3 分析项目及方法

COD 采用重铬酸钾法测定, BOD₅ 采用五日培养法测定, TP 采用钼酸铵分光光度法测定, 氨氮采用纳氏试剂光度法测定, TN 采用碱性过硫酸钾消解/紫外分光光度法测定, MLSS 采用重量法测定, DO 浓度采用相应仪器测定。

2 结果与讨论

2.1 不同有机负荷下对污染物的去除效果

不同进水负荷下系统对 COD 的去除效果如图 3 所示。

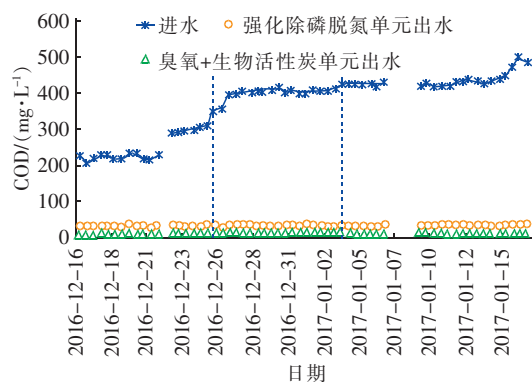


图3 不同进水负荷下系统对 COD 的去除效果

Fig. 3 Removal efficiency of COD under different organic loading

从图 3 可以看出, 经过强化除磷脱氮后, 当进水 COD 为 200 ~ 300 mg/L 时, 平均出水 COD 为 32.9 mg/L; 当进水 COD 为 300 ~ 400 mg/L 时, 平均出水 COD 为 35.0 mg/L; 当进水 COD 为 400 ~ 500 mg/L 时, 平均出水 COD 为 34.8 mg/L。可见, 随着进水

COD 负荷的提高,平均出水 COD 浓度波动较小,说明强化除磷脱氮工艺具有较强的抗冲击负荷能力。二级出水经过深度处理单元(臭氧+生物活性炭工艺)后,出水 COD 稳定在 8~15 mg/L,可使总出水水质满足地表水Ⅳ类标准。

本试验中,分析了不同 C/N 值下系统对 TN 的去除效果。结果表明,当进水 C/N 值为 6.5、8.5、11.0 时,经生物单元处理后,平均出水 TN 浓度分别为 3.9、3.6、4.2 mg/L,对 TN 的平均去除率分别为 87.8%、88.2% 和 89.8%。当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 30~40 mg/L,经强化除磷脱氮工艺处理后,平均出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度低于 0.1 mg/L,平均去除率在 99% 以上。经过深度处理单元后,出水 TN 浓度为 1.7~4.9 mg/L,平均值为 3.5 mg/L。可见,在较低 C/N 值条件下,系统的强化除磷脱氮工艺仍然可以保持较好的脱氮效果,其中反硝化除磷菌在除磷脱氮过程中达到了一碳两用的目的,既节省了碳源,又保证了脱氮效果,再经过深度处理单元后,出水水质稳定达到地表Ⅳ类水标准($\text{TN} \leq 5 \text{ mg/L}$)。

2.2 生物处理单元的工艺参数优化

2.2.1 强化除磷脱氮工艺的启动

① 硝化池纤维填料的挂膜

强化除磷脱氮工艺的硝化单元在挂膜期间采用小流量进水的方式,进水流量为 $2 \text{ m}^3/\text{h}$,并及时调节硝化池中的碱度,考察挂膜期间硝化池中氨氮的变化。结果表明,经过 10 d 的挂膜后,硝化池对氨氮的去除率达到 80%。16 d 以后,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率稳定在 85% 以上,硝化池的出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 0~3.8 mg/L,说明挂膜成功。因此,以辫带式纤维填料作为硝化池的填料时,系统的硝化效果优于活性污泥法。

② 对缺氧池反硝化除磷菌的驯化

将从某污水处理厂取回的污泥加入各反应池中,系统进满水后闷曝 24 h,并采用小流量进水的方式,进水流量为 $2 \text{ m}^3/\text{h}$,缺氧段 DO 浓度在 0.2~0.5 mg/L 之间,厌氧池 DO 维持在 0.1 mg/L 左右,好氧池 DO 浓度维持在 3~4 mg/L,以利于微生物的生长,各段 pH 值均在 7~8 之间,系统的污泥浓度逐步升高到 4 000~6 000 mg/L。中试启动过程中厌氧池和缺氧池的释磷、吸磷规律表明,强化除磷脱氮工艺在启动运行 15 d 后,厌氧池的释磷效果逐渐趋于稳定,上清液中磷的浓度稳定在 8~13 mg/L,缺

氧池的吸磷效果提升到 10~15 mg/L。系统对磷的去除率在启动初期效果不好,这可能是因为系统内接种的污泥中聚磷菌的含量较低,随着装置的运行,聚磷菌的含量增加,使得后期对磷的去除率明显增大,从启动初期的 50% 增加到 80%。

2.2.2 上清液侧流除磷工艺的优化

① pH 值

将 20 mg/L 的硫酸亚铁和硫酸铝分别投加到不同 pH 值的除磷系统中,图 4 为 pH 值对除磷效果的影响。可知,硫酸亚铁对总磷的去除率随着 pH 值的升高基本呈降低的趋势,在 pH 值=4 时对 TP 的去除率最高(82%),且在 pH 值 ≤ 9 时均保持较高的去除率,本试验过程中对 TP 的平均去除率为 66%。硫酸铝在 pH 值=6 时对 TP 的去除率最高(62%),在 pH 值为 5~9 时,对 TP 的平均去除率为 57%。可以看出,硫酸亚铁更适宜作为侧流除磷的药剂,且在装置正常运行的进水 pH 值条件下对 TP 的去除率较高。

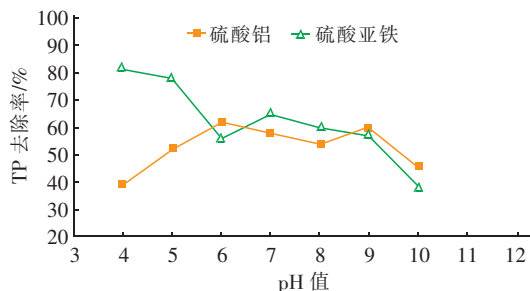


图4 pH 值对除磷效果的影响

Fig.4 Effect of pH value on phosphorus removal

② 水量

侧流除磷池设置在缺氧池旁,其进水为厌氧池末端泥水分离后的上清液。采用硫酸亚铁作为侧流除磷工艺的强化除磷药剂,投加量为 12 mg/L。本试验中,厌氧池经过生物释磷后,磷浓度可以达到原水 TP 浓度的 3~5 倍。侧流除磷池能够显著提升系统对磷的去除能力,厌氧池经过生物释磷后,通过对富磷上清液进行化学除磷,抽取原水水量的 20%~40% 上清液进入侧流除磷。投加除磷药剂后,可使磷浓度降至 1 mg/L 以下,从而降低了生物除磷单元的除磷压力,使出水 TP 稳定达标。经强化除磷脱氮工艺处理后,出水 TP 均在 0.3 mg/L 以下,平均出水 TP 为 0.18 mg/L,平均去除率为 95.4%。从系统总出水的 TP 浓度来看,当侧流除磷水量为 25% 和 40% 时,对 TP 的去除率分别为 93.8% 和 95.6%,两

者仅相差1.8%。可见,抽取25%的原水水量进行侧流化学除磷同时结合生物除磷,即可保证系统出水TP稳定达标,具有除磷效率高、药剂用量小、系统排泥量少等优点。

2.2.3 各反应单元最适污泥浓度的确定

待系统运行稳定且出水水质达标以后,连续测定了接近2个月的各反应单元的污泥浓度,结果表明各反应单元最适污泥浓度如下:厌氧池为5 000~6 100 mg/L,缺氧池为3 600~4 400 mg/L,后曝气池(好氧池)为3 400~4 900 mg/L。

2.2.4 各反应单元最适溶解氧的确定

图5为各反应单元溶解氧的变化。可以看出,在系统运行稳定时各反应单元的最适平均DO浓度如下:厌氧池为0.22 mg/L,缺氧池为0.25 mg/L,硝化池为2.86 mg/L,好氧池为4.41 mg/L。

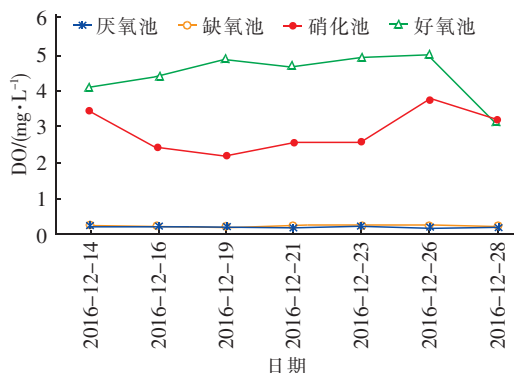


图5 各反应单元溶解氧的变化

Fig. 5 Change of DO in each reaction unit

2.2.5 排泥量的优化

控制排泥量可以有效调整系统的污泥龄,更有利于世代时间较长的功能菌的生长。由于本试验采用双污泥系统,其中部分磷通过侧流去除,而不是通过传统的排泥方式去除,因此较长的污泥龄有利于系统脱氮,可使出水TN稳定小于5 mg/L。本试验中,不同排泥量下对污染物的去除效果表明,系统未排泥阶段,对TP的平均去除率为77.3% (见图6),出水TP未能达到限值要求,其中大部分磷聚集在污泥内留存在系统中,影响了对磷的去除效果。在系统排泥阶段,每天排放50 L二沉池污泥(MLSS浓度为15 000 mg/L),待系统运行稳定后,对TP的去除效果较好,TP平均去除率可提高至95.4%,出水TP浓度均低于0.2 mg/L。另外,相较于未排泥系统,对TN和COD的去除效果也有所提高,分别提升了6.6%和3.3%。可以看出,该强化除磷脱氮工

艺具有剩余污泥量少的特点,可以大幅度降低处置污泥的费用。

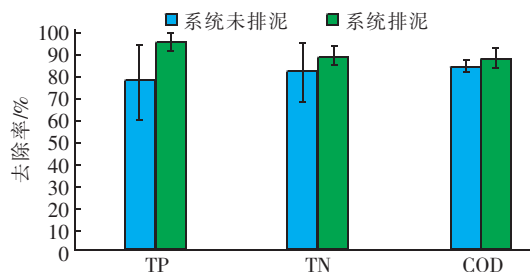


图6 排泥量对污染物去除效果的影响

Fig. 6 Effect of sludge discharge on pollutants removal

2.3 深度处理单元工艺参数的优化

在深度处理单元运行时,由于制备臭氧所需能耗较大,综合考虑运行成本和污染物的去除效果,分析了“臭氧+生物活性炭”与“单独活性炭吸附”两种工艺,其中臭氧投加量为20 mg/L,图7为不同方式对COD的去除效果。可以看出,臭氧+生物活性炭工艺对COD的平均去除率为78.5%,比单独活性炭吸附工艺初期未形成生物膜和已形成生物膜分别高27.5%和10.3%。

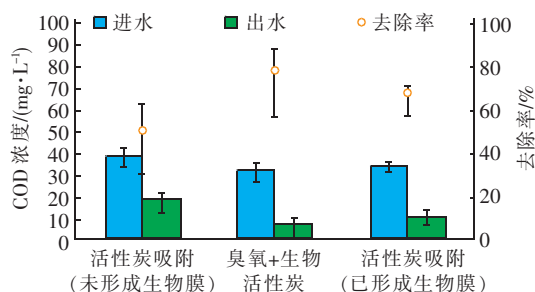


图7 不同方式对COD的去除效果

Fig. 7 Removal effect of COD by different methods

从有机物的去除效果来看,在活性炭前投加臭氧是必要的,经过臭氧氧化后残留的氧气有利于活性炭表面生物膜的形成,在整个深度处理过程中将臭氧氧化、活性炭吸附和生物氧化降解合为一体来进一步去除水中有机污染物,且形成生物膜后的活性炭处理效果较优。从经济性方面考虑,臭氧间歇使用,通过生物单元中出水有机物的浓度来调控臭氧投加量,可以降低运行成本,并能够保证出水水质的稳定性。

3 结论

① 采用强化除磷脱氮工艺为生物处理单元的

方案较优,深度处理单元采用臭氧+生物活性炭工艺,可保证出水水质满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅳ类水标准($TN \leq 5 \text{ mg/L}$)。

② 强化除磷脱氮工艺具有较强的抗有机负荷能力,且随着C/N值的增加,系统对TN的去除率增大,并在较低C/N值条件下,仍可以保持较好的脱氮效果。

③ 优化系统运行参数后,确定侧流除磷水量为25%,并且采用硫酸亚铁作为强化除磷药剂,厌氧池、缺氧池、好氧池的MLSS分别为5 000~6 100、3 600~4 400、3 400~4 900 mg/L,厌氧池、缺氧池、硝化池和好氧池的DO浓度分别为0.22、0.25、2.86和4.41 mg/L。

参考文献:

- [1] 戴启洲,蔡少卿,王家德,等. 臭氧/生物法处理制药废水[J]. 中国给水排水,2010,26(10):122-125.
Dai Qizhou, Cai Shaoqing, Wang Jiade, *et al.* Ozone/biological technology for pharmaceutical wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(10):122-125 (in Chinese).
- [2] Chang C Y, Chang J S, Vigneswaran S, *et al.* Pharmaceutical wastewater treatment by membrane bioreactor process - a case study in southern Taiwan [J]. Desalination, 2008, 234:393-401.
- [3] Zhang Y, Xie J P, Liu M M, *et al.* Microbial community functional structure in response to antibiotics in pharmaceutical wastewater treatment systems [J]. Water Res, 2013, 47(16):6298-6308.
- [4] 李亚峰,高颖. 制药废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术,2014,40(5):1-4.
Li Yafeng, Gao Ying. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(5):1-4 (in Chinese).
- [5] 庞艳,冀强,勾怀亮,等. 二级UASB厌氧工艺在制药废水中的应用[J]. 环境工程,2005,23(4):25-27.
Pang Yan, Ji Qiang, Gou Huailiang, *et al.* Application of anaerobic process of two-stage upflow anaerobic sludge bed in pharmaceutical wastewater [J]. Environmental Engineering, 2005, 23(4):25-27 (in Chinese).
- [6] 郭永福,郭维华. DIC厌氧反应器在医药废水处理中

的应用[J]. 环境工程学报,2008,2(10):1373-1377.
Guo Yongfu, Guo Weihua. Application of DIC anaerobic reactor in treatment of pharmacy wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(10):1373-1377 (in Chinese).

- [7] 李亚峰,王欣,谢新立. 预处理—UASB—A/O工艺处理高浓度制药废水[J]. 给水排水,2012,38(5):56-57.
Li Yafeng, Wang Xin, Xie Xinli. Pretreatment - UASB - A/O process to treat high concentration pharmacy wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(5):56-57 (in Chinese).
- [8] 许彦春,许璐,佟晶杰,等. 预曝气/厌氧/缺氧/好氧工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水,2015,31(2):94-97.
Xu Yanchun, Xu Lu, Tong Jingjie, *et al.* Pre-aeration/anaerobic/anoxic/aerobic process for pharmaceutical wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(2):94-97 (in Chinese).
- [9] 冯津津,李晓红,曾萍,等. 采用水解酸化-复合好氧处理制药工业废水的工艺评价[J]. 环境工程学报,2015,9(3):1043-1048.
Feng Jinjin, Li Xiaohong, Zeng Ping, *et al.* Evaluation of pharmaceutical industrial wastewater treatment by composite hydrolyze acidification - composite aerobic process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3):1043-1048 (in Chinese).



作者简介:张健君(1970—),男,湖南张家界人,博士,教授级高级工程师,主要从事给排水专业的设计、咨询和科研工作。

E-mail: zhangjj@szmedi.com.cn

收稿日期:2018-07-15