

微电解-EGSB用于高酸高盐制药废水处理系统改造

卢芳¹, 李孟¹, 谭斌², 孔晓磊³

(1. 武汉理工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070; 2. 基准方中建筑设计有限公司 武汉分公司, 湖北 武汉 430061; 3. 武汉云鑫天环境工程有限公司, 湖北 武汉 430070)

摘要: 针对某药业公司由于生产规模及工艺调整导致的废水水量增多、水质波动变大的问题,对该企业废水处理工程进行升级改造。在原有工艺基础上增加微电解+芬顿氧化工艺,将原有的絮凝池改造为碱解池,并对EGSB工艺进行调试重启运行,最终采用微电解+芬顿氧化+EGSB+二级A/O+二级接触氧化法对废水进行处理。运行结果表明,该处理工艺耐高酸高盐和冲击负荷,出水COD、TN、NH₃-N、SS分别低于100、35、15、60 mg/L,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。

关键词: 制药废水; 工艺改造; 微电解; 芬顿氧化; EGSB调试

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)20-0096-05

Application of Microelectrolysis and EGSB Process in Pharmaceutical Wastewater Treatment System Reformation

LU Fang¹, LI Meng¹, TAN Bin², KONG Xiao-lei³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Wuhan Branch, Jizhun Fangzhong Architectural Design Co. Ltd., Wuhan 430061, China; 3. Wuhan Yunxintian Environmental Engineering Co. Ltd., Wuhan 430070, China)

Abstract: Aiming at the problem of increased wastewater quantity and greatly fluctuated water quality caused by production scale and process adjustment of a pharmaceutical company, the enterprise's wastewater treatment project was upgraded and reformed. Based on the original water treatment process, microelectrolysis and Fenton oxidation were added, the original flocculation tank was transformed into alkali solution tank, and EGSB process was restarted and commissioned. Finally, the combined process of microelectrolysis, Fenton oxidation, EGSB, secondary A/O and secondary contact oxidation was applied to treat the pharmaceutical wastewater. The operation result showed that the process was resistant to high acid, high salt and impact load, and the effluent concentrations of COD, TN, NH₃-N and SS were less than 100 mg/L, 35 mg/L, 15 mg/L and 60 mg/L, respectively, which met the first level criteria of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978-1996).

Key words: pharmaceutical wastewater; process modification; microelectrolysis; Fenton oxidation; EGSB commissioning

由于制药工艺复杂,生产过程中不同阶段产生的次级产物种类繁多,导致其产生的废水成分复杂、水质变化大、有机物浓度高、有毒有害物质多且有较

强的生物抑制性,是最难处理的废水之一^[1-3]。采用单一的物化或生化处理手段出水水质难以达标,且运行成本较高,因此,大部分制药废水都需要借助

物理化学处理来改变有机物成分、降低有机物负荷、提高废水的可生化性之后,再通过生物法进行处理。

1 工程概况

湖北省宜昌市某药业公司主要生产羟苯磺酸钙、特丁基对苯二酚等原料药及食品添加剂,其生产环节产生了 COD 高达 20 000 mg/L 的高酸高盐废水,且其中含有大量苯环族原料物质,处理难度较大。由于自 2018 年 5 月企业生产工艺及生产规模等的调整,导致生产废水水量大幅增加,原处理工艺负荷进一步增大,出水水质较差,难以达标,故拟进行废水处理工艺的升级改造。经技术经济综合分析后,采用微电解+芬顿氧化+水解酸化+EGSB+二级 A/O+二级接触氧化工艺对废水进行处理,出水

水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准,并满足园区污水处理厂进水水质要求。

该药业公司废水主要包括生产废水及非生产废水。生产废水主要来源于生产原料药羟苯磺酸钙和食品添加剂特丁基对苯二酚过程中的工艺用水,其中含有高浓度的 SO_4^{2-} 、 Cl^- ,且混入大量羟苯磺酸钙、特丁基对苯二酚、邻乙氧基苯甲原料物质,呈红黑色,色度高,COD 高,难以直接生化降解,在企业生产规模及工艺调整后废水总量由 190 m^3/d 上升到约 250 m^3/d ;非生产废水主要包括生产区内的地面冲洗用水、设备清洗用水及生活污水等,总量约为 50 m^3/d 。混合后废水总量约 300 m^3/d ,废水水质及设计排放标准如表 1 所示。

表 1 废水水质及排放标准

Tab. 1 Wastewater quality and discharge standards

项 目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3 - \text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值	$\text{SO}_4^{2-}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Cl}^-/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
进水水质	10 000 ~ 20 000	1.2	150 ~ 200	1 ~ 2	3 000 ~ 4 000	7 000 ~ 8 000	200
排放标准	100	0.5	15	6 ~ 9	100	—	50

2 工程设计

2.1 原工艺分析

对改造前工艺出水水质进行分析,发现近 5 个月以来出水 COD 达标率仅为 40.3%,且色度较高,水质不稳定,对后续园区污水处理厂造成严重冲击。改造设计过程中发现其主要存在以下几个问题:①原工艺设计未充分考虑企业后续发展时生产规模和工艺调整的要求,难以应对水质水量变化对整个工艺流程的冲击。②该制药废水为高酸废水,原工艺为满足混凝沉淀及后续生化处理对水质的要求,投加大量 NaOH 对废水 pH 值进行调节,导致运行成本过高。③废水中含有大量苯环族原料物质,难生化降解,且由于生产特性,废水水质不稳定,原工艺在进行混凝沉淀后直接对废水进行生化降解,容易对微生物产生较大的毒性和抑制作用。④原工艺未严格控制 EGSB 进水的 SO_4^{2-} 含量,导致在厌氧反应过程中世代周期短且对环境和抑制物质的耐受性强的硫酸盐还原菌占据主导地位,产甲烷菌成为弱势菌种,从而导致 EGSB 反应器的 COD 降解能力下降,未能完全发挥厌氧反应的降解能力。⑤原工艺未针对废水中高 SO_4^{2-} 导致产泥量较大的特性而设置多级沉淀措施,导致排泥设施易堵塞或淤积,且污泥浓缩池容积过小。

2.2 改造措施

针对上述问题,在原有工艺基础上,通过新增一系列物化处理工艺,提高对废水的处理效果。具体改造措施:①增设铁碳微电解池及芬顿氧化池,并向微电解池内过量曝气。微电解反应过程中产生的新生态 $[\text{H}]$ 、 Fe^{2+} 、 $[\text{O}]$ 、 $[\text{OH}]$ 能破坏废水中有色物质的发色基团或助色基团,达到降解脱色的作用,并破坏废水中的对偶氮、碳双键、硝基等基团,降低废水中的有机物含量,提高废水可生化性。生成的 Fe^{2+} 流入芬顿氧化池参与芬顿反应,进一步对废水中的污染物进行降解。向微电解池内过量曝气,可使废水中的氧气参与氧化还原反应,生成 OH^- ,提高废水的 pH 值,减少后续工艺中的碱投加量,还能将部分 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,提高后续混凝沉淀效果,亦能防止池内铁碳填料板结。②改造原有的絮凝池,增设气浮池,并增设一座污泥浓缩池。将原絮凝池改造为碱解池,在碱解池内加碱、PAM、石灰,调节 pH 值,去除微电解及芬顿氧化产生的固体/胶体物质,利用石灰与废水中 SO_4^{2-} 形成沉淀,从而将 SO_4^{2-} 由 3 000 ~ 4 000 mg/L 降至 500 mg/L 左右。

改造后废水在进入调节池进行均质均量调节后,被提升入微电解池,流入芬顿氧化池,去除废水中部分有机物,提升废水可生化性。芬顿池出水进

入物化沉淀池,去除微电解和芬顿氧化过程中形成的胶体物质。由于废水浓度较高,对物化沉淀池出水进行二级微电解,再自流入碱解池,加碱调节 pH 值至中性后投加石灰及助凝剂(PAM),再经物化沉淀池去除废水中高浓度的 SO_4^{2-} 。沉淀池出水

进入水解酸化池后,再被提升至 EGSB 反应器进行厌氧反应,高效去除废水中大量有机物。厌氧反应出水流入二级 A/O 系统,并经二级接触氧化后沉淀出水,排入该药业公司所在片区的污水处理厂进行处理。改造后的工艺流程如图 1 所示。

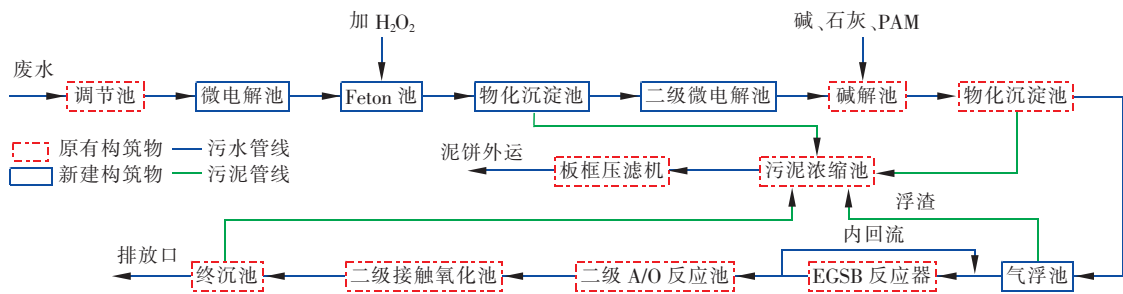


图 1 改造后的废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process after reconstruction

2.3 改造后的主要构筑物及参数

① 调节池

1 座,对废水进行均质调控,采用半地下式钢混结构,并对内壁进行防腐处理。设计进水量为 $15 \text{ m}^3/\text{h}$,设计停留时间为 8 h,设计有效容积为 120 m^3 ,设计尺寸为 $8 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$ 。设 2 台潜水搅拌机。

② 微电解池

由于废水浓度过高,分级设 2 座微电解池,其结构及大小相同,采用地上式钢混结构,对内壁进行防腐处理。池内填充铁碳组合填料 27.6 m^3 ,并设 PVC 曝气装置 1 套。设计停留时间为 2.3 h,设计有效容积为 34.5 m^3 。

③ 芬顿氧化池

1 座,设空气混合装置 1 套,地上式钢混结构,内壁防腐防渗。设计停留时间为 1 h,设计有效容积为 15 m^3 。向池内投加 H_2O_2 ,与微电解池出水中的 Fe^{2+} 发生芬顿氧化作用,进一步降低废水的 COD,提高其可生化性。

④ 碱解池

1 座,设空气搅拌装置 1 套,pH 在线监测仪 1 套,地上式钢混结构,内壁防腐防渗。设计停留时间为 1 h,设计有效容积为 15 m^3 ,设计尺寸为 $4.0 \text{ m} \times 1.9 \text{ m} \times 2.4 \text{ m}$ 。反应中先向池内加碱调节 pH 值至 8~10,再投加石灰将 SO_4^{2-} 调节至 500 mg/L 以下,防止其抑制产甲烷菌降解废水中的有机物,影响厌氧生物处理的效果。

⑤ 气浮池

1 座,考虑到废水中 SO_4^{2-} 浓度过高,应去除在物化沉淀池中未完全沉降的絮体物质,避免沉淀池中泥量过大而产生设备及管道堵塞现象。配 1 套气浮装置,地上式钢混结构,内壁防腐防渗。设计停留时间为 1.5 h,有效容积为 24 m^3 ,溶气水量为 $3 \sim 5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

⑥ 水解酸化池

2 座,半地上式钢混结构,内壁防腐防渗。设计停留时间为 14 h,设计有效容积为 105 m^3 ,设污泥泵 2 台。该池利用产甲烷菌与水解产酸菌生长速度不同,将厌氧处理控制在反应时间较短的厌氧处理第一和第二阶段,即在大量水解细菌、酸化菌作用下将不溶性有机物水解为溶解性有机物,将难生物降解的大分子物质转化为易生物降解的小分子物质的过程,从而改善废水的可生化性。

⑦ EGSB 反应器

1 座,地上式钢混结构。设计水力停留时间为 41 h,实际运行中内循环回流比采用 270%,设计内循环回流比为 300%,以防止水质突然变化对厌氧反应器产生冲击。设计尺寸为 $\phi 6 \text{ m} \times 16.5 \text{ m}$ 。控制进水 $\text{SO}_4^{2-} \leq 500 \text{ mg/L}$, $\text{Cl}^- \leq 3500 \text{ mg/L}$ 。配回流泵 2 台,pH 在线监测仪 1 台。

⑧ A/O 反应池

设二级 A/O 反应池,每级配回流泵 2 台,每级 A/O 反应池包括一级缺氧池和一级厌氧池,采用地上式钢混结构。其中 A 段设计尺寸为 $5.5 \text{ m} \times 5.2$

$m \times 5.5 m$,有效水深为 $5 m$,设计有效容积为 $143 m^3$ 。O段设计尺寸为 $16.5 m \times 5.2 m \times 5.5 m$,有效水深为 $5 m$,设计有效容积为 $430 m^3$,A/O总水力停留时间为 $40 h$,回流比为 200% 。

⑨ 接触氧化池

设二级接触氧化池,配微孔曝气装置及回流泵,内部填充高比表面积弹性填料,设计停留时间为 $6.7 h$,有效容积为 $100 m^3$,气水比为 $15:1$ 。

3 调试运行

3.1 EGSB 调试运行

原工艺由于长期以来 EGSB 进水水质没有得到有效控制,且没有针对水质高盐的特性对污泥进行驯化,导致 EGSB 运行效果不理想。改造后对 EGSB 工艺进行调试重新启动。

排空 EGSB 内原有污泥,并从该市某产高盐制药废水处理厂运回厌氧工艺污泥 $40 t$ (含水率为 90% , $VSS > 60 g/L$) 进行重新接种。调试期间每天对进水的 VFA、ALK、氨氮浓度及 SO_4^{2-} 进行监控,其中 VFA 值为 $100 \sim 260 mg/L$,ALK 值为 $1\ 500 \sim 4\ 000 mg/L$, $COD/SO_4^{2-} > 10$ 。启动初期进水约 $75 m^3/d$,控制回流比为 300% ,进水 Cl^- 浓度约为 $1\ 200 mg/L$,COD 约为 $3\ 000 mg/L$, $SO_4^{2-} < 300 mg/L$, $C:N:P = (300 \sim 500):5:1$ 左右,初期容积负荷约为 $1 kgCOD/(kgMLSS \cdot d)$ 。采用间歇进水方式:每 $1 h$ 进水一次,进水时间为 $15 min/次$,共进水 $24 h$ 。进水完毕浸泡 $24 h$ 后开启循环泵开始调试,调试时间约 $15 d$,通过回流罐内声音变化判断沼气是否产生。待初期 COD 去除率达到 $60\% \sim 70\%$,且稳定一周左右后逐步提升容积负荷至 $2 kgCOD/(kgMLSS \cdot d)$,进水量逐步提高到 $200 m^3/d$,回流比逐渐降低至 270% ,并将 Cl^- 逐步提升至 $2\ 000 mg/L$, $1 h$ 进水一次,持续 $30 min$,共 $24 h$,继续开启循环泵,待 COD 去除率达到 70% ,监测指标稳定后重复前述调试步骤,逐步提升负荷,最后使进水达到设计负荷,并保持稳定运行 2 周说明调试完成。

稳定运行时进水 COD 控制为 $10\ 000 mg/L$ 左右, SO_4^{2-} 约为 $500 mg/L$, Cl^- 为 $3\ 000 mg/L$,上升流速为 $0.28 m/h$,控制回流比为 270% ,水质突变或进入毒性物质时可调大回流比以防止对反应器造成冲击。运行时关注反应器内产气量的大小,确保反应器正常运行。

3.2 运行效果

该改造工程于 2018 年 9 月 5 日调试重启完成,进入试运行阶段。试运行期间对该废水处理工艺进行为期 2 个月的 $24 h$ 监测。数据显示,该工艺处理效果稳定,出水水质可稳定达到片区污水处理厂进水要求。该工程于 2019 年 3 月 12 日顺利通过验收,出水稳定达标,pH 值为 $7 \sim 9$,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的一级标准,符合企业所在园区污水处理厂进水水质要求。部分监测数据如表 2 所示。

表 2 各主要工艺单元的处理效果

Tab. 2 Treatment effect of major structures

项 目		COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3 - \text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
微电解 + 芬顿 氧化 + 水解酸化	进水	20 000	800	200	200	1 ~ 2
	出水	13 000	750	140	60	6 ~ 8
EGSB 厌氧 反应器	进水	13 000	700	140	60	6 ~ 8
	出水	2 000	650	140	60	6 ~ 8
二级 A/O + 二级 接触氧化 + 沉淀	进水	2 000	650	140	60	6 ~ 8
	出水	100	35	15	39	7 ~ 9
排放标准		100	—	≤ 15	≤ 50	6 ~ 9

4 技术经济分析

该改造工程实际投资为 180.63 万元,其中土建投资为 74.39 万元,设备费用为 86.51 万元,技术费用为 19.73 万元。改造前后费用对比如表 3 所示。

表 3 改造前后运行费用对比

Tab. 3 Comparison of operating cost before and after

modification 元 $\cdot m^{-3}$

项 目	电费	药剂费	人工费	总费用
改造前	0.92	7.09	1.03	9.04
改造后	0.75	5.39	1.03	7.17

改造后运行费用减少 1.87 元/ m^3 ,这是由于原工艺 EGSB 出水水质较差,导致 A/O 工艺停留时间长,且需要大量曝气,导致耗电量较高。由此可见,改造工程不仅提高了出水水质,工程经济性也大大提高。

5 结论

采用微电解 + 芬顿氧化 + 水解酸化 + EGSB + 二级 A/O + 二级接触氧化组合工艺对高酸高盐制药废水处理工程进行改造,其中物化处理使废水的可生化性得到明显提高,对微生物的毒性及抑制作用显著降低,为后续生化系统提供有利条件;通过对

(下转第 103 页)