

多级 A/O + 生物脱氮技术处理高浓度制药废水

沈浙萍¹, 余志龙², 茅宏¹, 易利芳³, 孔令为¹, 张敏东¹, 梅荣武¹

(1. 浙江省环境保护科学设计研究院, 浙江 杭州 310007; 2. 浙江金华康恩贝生物制药有限公司, 浙江 金华 321000; 3. 浙江宏澄环境工程有限公司, 浙江 杭州 310007)

摘要: 介绍了多级 A/O + 生物脱氮技术在高浓度制药废水处理工程中的应用。实际工程运行结果表明, 处理出水 pH 值为 6 ~ 9、COD ≤ 500 mg/L、SS ≤ 400 mg/L、氨氮 ≤ 35 mg/L、TN ≤ 70 mg/L、TP ≤ 8 mg/L, 符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的三级标准, 其中总氮、总磷达到《污水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010) 的 B 级标准, 氨氮达到《工业企业废水氮、磷污染物间接排放限值》(DB 33/887—2013) 要求。该工程采用的点对点水解布水、生物脱氮、磁悬浮风机等新型技术和设备, 具有较好的推广应用价值。

关键词: 制药废水; 点对点布水; 生物脱氮; 多级 A/O 工艺

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)04-0100-06

Treatment of High Concentration Pharmaceutical Wastewater by Multistage A/O and Biological Nitrogen Removal Technology

SHEN Zhe-ping¹, YU Zhi-long², MAO Hong¹, YI Li-fang³, KONG Ling-wei¹,
ZHANG Min-dong¹, MEI Rong-wu¹

(1. Environmental Science Research and Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China; 2. Zhejiang Jinhua CONBA Pharmaceutical Co. Ltd., Jinhua 321000, China; 3. Zhejiang Hongcheng Environmental Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310007, China)

Abstract: The application of multi-stage A/O and biological nitrogen removal technology in high concentration pharmaceutical wastewater treatment project was introduced. The practical operation results showed that the effluent pH was 6 - 9, and the effluent COD, SS, ammonia nitrogen, TN, TP concentrations were no more than 500 mg/L, 400 mg/L, 35 mg/L, 70 mg/L, 8 mg/L, respectively, which met the third-level standards of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996). Among them, TN and TP met level B criteria in *Wastewater Quality Standards for Discharge to Municipal Sewers* (CJ 343 - 2010) and ammonia nitrogen met the requirements of *Indirect Discharge for Emission Limitation of Nitrogen and Phosphorus for Industrial Wastewater* (DB 33/887 - 2013). The new technologies and equipment applied in this process, such as point-to-point hydrolysis water distribution, biological nitrogen removal and magnetic suspension fan, have great application value.

Key words: pharmaceutical wastewater; point-to-point water distribution; biological nitrogen removal; multistage A/O

某制药公司是主要生产冻干粉针剂、片剂、胶囊剂等多种制剂及抗生素、半合成抗生素、化学合成等原料药的综合性制药企业,主导产品有阿乐欣、金奥康、阿莫西林系列胶囊等五十余种制剂产品及硫酸阿米卡星、大观霉素、阿洛西林酸等原料药。2011 年建成一座废水处理站,处理规模为 2 600 m³/d,处理工艺为调节池→混凝气浮→中间水池→一级 A/O→二级 A/O→三级 A/O→终沉池→清水池→排放,出水水质执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准。长期运行以来存在以下问题:①废水 COD 浓度高,氨氮浓度高,存在抑制微生物增殖的有毒有害污染物,影响生化处理效率;②企业产品种类、产量不断更新、增加,水质水量波动较大,现有的废水处理站已不能满足企业发展的需求。针对该公司废水特点以及原处理工艺存在的问题,并

根据自主研发的点对点水解^[1]和高效生物脱氮工艺^[2],在现场中试获得成功的基础上(出水 pH 值为 6~9,COD≤500 mg/L,SS≤350 mg/L,NH₃-N≤35 mg/L,TP≤8 mg/L,TN≤70 mg/L),受业主委托于 2015 年初对废水处理设施重新进行了设计建设。

1 设计水质水量及排放标准

现有废水站在保留原有 2 600 m³/d 设施的基础上,新增中间水池作为 900 m³/d 高浓度氨氮废水的预处理设施,另外新建一座 3 200 m³/d 的综合废水处理站,新增占地面积 3 000 m²。设计进、出水水质见表 1,出水水质需达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准,其中总氮、总磷执行《污水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010)的 B 级标准,氨氮执行《工业企业废水氮、磷污染物间接排放限值》(DB 33/887—2013)要求。

表 1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项目	pH 值	COD/ (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	TP/ (mg · L ⁻¹)	TN/ (mg · L ⁻¹)
预处理进水	6~9	8 000	—	—	1 500	—	2 000
综合废水	6~9	2 000	1 000	400	200	50	400
设计出水	6~9	500	300	350	35	8	70

2 工艺流程

废水处理工艺流程见图 1。一期工程污泥处理

方法不变,二期工程新增一座污泥浓缩池,污泥经浓缩后进入板框压滤机压滤后焚烧处置。

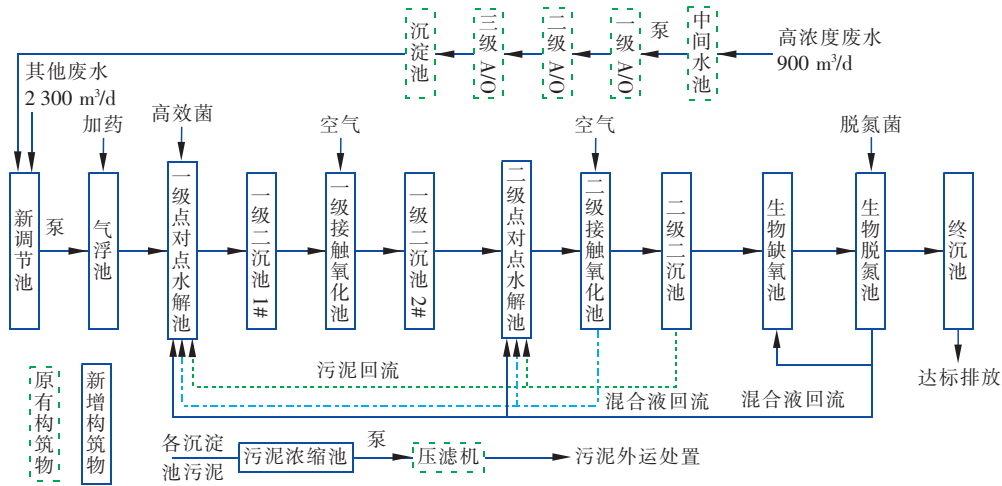


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

高浓度氨氮废水(900 m³/d)先进入中间水池,进行均质均量后泵入现有废水站进行多级 A/O 处理。预处理出水再与其余废水一起进入新建的调节池,调节池分成两格,一格调节,另一格收集,均质均

量后泵入原有气浮装置(移位至新建废水站池顶),去除部分悬浮污染物后进入新建的一级水解酸化池,通过点对点的布水方式进水,同时水解酸化池中投加高效降解菌,进一步降低废水的抗生素毒性和

提高废水的可生化性。废水经过一级水解池处理后进入一级二沉池 1#,进行泥水分离后进入一级生物接触氧化池进行生化处理,之后进入一级二沉池 2#进行泥水分离。废水在二级水解酸化池和二级生物接触氧化池进一步进行污染物的降解,之后进入二级二沉池进行泥水分离。为能更好地去除 TN,二级生物接触氧化池的混合液一部分回流至一级水解酸化池,经过二级水解+好氧后去除大部分有机污染物,然后进入二级二沉池进行固液分离。废水经过二级二沉池后,进入缺氧池和生物脱氮池,在该池中加入脱氮填料和脱氮菌种进一步进行脱氮,其中生物脱氮池的一部分混合液回流至缺氧池和一级、二级水解池,其余进入终沉池达标排放。为防止处理出水超标,设置一套备用加药装置。

3 工艺特点

① 分质收集。由于制药废水水质水量波动性都比较大,因此,新建废水站的调节池分成了 3 组,其中中间水池和新调节池一分为二,便于调节水质。另外,还设置了清水池,也能更好地调节水质,使废水能相对稳定地进入后续处理设施。

② 新建废水站采用点对点布水水解酸化池。因制药废水的有毒有害物质较多,可生化性差,故设置带有点对点布水装置的高效水解池以提高废水的可生化性;水解池的处理效果好坏在很大程度上取决于进、出水的均匀程度。由于水解池要求进、出水布水都要均匀,不能有死角,否则水解池的反应区域不能完全利用,处理效果会大打折扣。

高效水解池采用点对点布水器进行布水,其主要的优势如下:可将总水量均匀地分配到各个出水软管上;由于进水配水的均匀性,在水解池中无布水死区、死角,可提高池容利用率;当某一个布水点发

生阻塞时,可在布水器上直接观察并及时清理;过水孔前设置截污网,能有效地拦截废水中的杂质,使出水管不易堵塞。该布水装置进水管设置喇叭口,能减缓进水的水流冲击。该布水装置出水软管可根据水解池的大小等实际因素调整配置数量及布水点,方便灵活。

③ 高效脱氮预处理工艺。由于生产废水中有一部分具有高氨氮、高 COD 的特点,处理处置难度大、费用高,因此利用现有多级 A/O 工艺+优势菌种处理高浓度废水能大大降低处理成本。

④ 高效降解菌。由于该企业产品以抗生素类药为主,因此在一级水解酸化池中添加了高效降解菌,能在生化初段对抗生素进行降解,保证后续生化段的正常运行。

⑤ 高效生物脱氮专用填料。由于制药废水氨氮浓度比较高,即使经过预处理、生化段的脱氮工艺处理,仍不能保证氨氮达标排放。因此在生化段后增加了生物脱氮工艺,并在该池中设置了脱氮专用填料(ABS 材质)和投加高效去除氨氮菌种(根瘤菌属),进一步降解废水中的氨氮,使废水能稳定达标排放。

⑥ 磁悬浮风机的应用。由于场地的限制,可用于新建废水处理设施的土地面积仅 3 000 m²,为保证废水的停留时间,需加大水池的深度,最深达 11 m 以上,普通的鼓风机不能满足水压要求,而磁悬浮风机最大的优势是采用变频设计,可根据实际水深调节水压参数,最高可调节至 130 kPa,因此该工程采用磁悬浮风机不仅能降低能耗,还能间接提高土地利用率,经济效益明显。

4 主要构筑物及设备参数

主要构筑物及配套设备参数如表 2 所示。

表 2 主要构筑物及设备参数

Tab.2 Design parameters of main structures and equipment

项目	主要设计参数	主要配套设备
中间水池	1 座,尺寸为 28.0 m × 8.0 m × 7.5 m, HRT 为 41.8 h	①污水自吸泵, $Q=50\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=4.0\text{ kW}$, 4 台, 2 用 2 备; ②潜水搅拌机, 4 套, 叶轮直径为 360 mm, $n=730\text{ r/min}$, $N=4.0\text{ kW}$, 不锈钢材质
清水池	1 座,尺寸为 16.0 m × 10.0 m × 7.5 m, 有效容积为 1 120 m ³	①污水自吸泵, $Q=50\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$, $N=3.0\text{ kW}$, 2 台, 1 用 1 备; ②潜水搅拌机, 2 套, 叶轮直径为 520 mm, $n=735\text{ r/min}$, $N=5.5\text{ kW}$, 不锈钢材质
新调节池	1 座,尺寸为 13.0 m × 18.0 m × 7.5 m, HRT = 12.3 h	①污水离心泵, $Q=50\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$, $N=3\text{ kW}$, 4 台, 2 用 2 备; ②潜水搅拌机, 4 套, 叶轮直径为 520 mm, $n=735\text{ r/min}$, $N=5.5\text{ kW}$, 不锈钢材质

续表 2 (Continued)

项目	主要设计参数	主要配套设备
气浮装置	处理水量为 $60 \text{ m}^3/\text{h}$, $\text{HRT} = 2 \text{ h}$, 2 套	利旧
一级水解酸化池	1 座, 尺寸为 $(14.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} + 6.7 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}) \times 11.3 \text{ m} \times 2$ 格, $\text{HRT} = 23.5 \text{ h}$	①组合填料, $\varnothing 180 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 170 m^3 ; ②填料支架: 1 套; ③布水器: $\varnothing 2500 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$, 不锈钢材质, 6 套; ④高效降解菌; ⑤培菌系统 1 套
一级二沉池 1#	尺寸为 $7.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 11.3 \text{ m}$, 2 座, 表面负荷为 $0.85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 半地下式钢筋混凝土结构	污泥回流管道泵, $Q = 100 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 5.5 \text{ kW}$, 2 台, 1 用 1 备
一级生物接触氧化池	1 座, 尺寸为 $28.0 \text{ m} \times 8.0 \text{ m} \times 11.3 \text{ m}$, 容积负荷为 $0.661 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, $\text{HRT} = 18.14 \text{ h}$	①组合填料, $\varnothing 180 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 1120 m^3 ; ②填料支架: 1 套; ③混合液回流管道泵, $Q = 100 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 5.5 \text{ kW}$, 2 台, 1 用 1 备; ④可抽换式曝气管, $\varnothing 65 \text{ mm}$, 2220 m
一级二沉池 2#	尺寸为 $7.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 11.3 \text{ m}$, 2 座, 表面负荷为 $0.85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	污泥回流管道泵, $Q = 100 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 5.5 \text{ kW}$, 2 台, 1 用 1 备
二级水解酸化池	1 座, 尺寸为 $(5.2 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 2 + 25.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}) \times 10.5 \text{ m}$, $\text{HRT} = 11.1 \text{ h}$	①组合填料, $\varnothing 180 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 140 m^3 ; ②填料支架: 1 套; ③污泥回流管道泵, $Q = 100 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 5.5 \text{ kW}$, 2 台, 1 用 1 备
二级生物接触氧化池	1 座, 分 3 格, 尺寸为 $25.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 10.5 \text{ m} + 5.2 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 10.5 \text{ m} \times 2$, 容积负荷为 $0.646 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, $\text{HRT} = 18.6 \text{ h}$	①组合填料, $\varnothing 180 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 1130 m^3 ; ②可抽换式曝气管, $\varnothing 65 \text{ mm}$, 2540 m
二级二沉池	尺寸为 $7.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 10.5 \text{ m}$, 2 座, 表面负荷为 $0.85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	污泥回流管道泵, $Q = 100 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 5.5 \text{ kW}$, 2 台, 1 用 1 备
生物缺氧池	尺寸为 $14.0 \text{ m} \times 12.5 \text{ m} \times 10.0 \text{ m}$, 1 座, $\text{HRT} = 12.5 \text{ h}$	组合填料, $\varnothing 180 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 860 m^3
生物脱氮池	1 座, 尺寸为 $26.85 \text{ m} \times 10.95 \text{ m} \times 10.0 \text{ m}$, $\text{HRT} = 20.9 \text{ h}$	①生物脱氮专用填料, 球体直径为 10 cm , 球体内填料充满度 $> 60\%$, 1680 m^3 ; ②脱氮菌种; ③可抽换式曝气管, $\varnothing 65 \text{ mm}$, 2350 m
终沉池	尺寸为 $14.0 \text{ m} \times 14.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$, 1 座	①刮泥机, 水下部分不锈钢, $\varnothing 14.0 \text{ m}$, $N = 0.75 \text{ kW}$; ②污泥回流管道泵, $Q = 100 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 80 \text{ kPa}$, $N = 5.5 \text{ kW}$, 2 台, 1 用 1 备
污泥浓缩池	尺寸为 $\varnothing 8 \text{ m} \times 5 \text{ m}$, 1 座	污泥螺杆泵, $Q = 24.5 \text{ m}^3/\text{h}$, 吸程为 65 kPa , 工作压力为 0.6 MPa , $N = 7.5 \text{ kW}$, 转速为 $720 \text{ r}/\text{min}$, 2 台, 1 用 1 备
配套用房	尺寸为 $10 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$, 层高为 4.8 m , 1 座	悬浮风机, $Q = 60 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 130 \text{ kPa}$, $N = 110 \text{ kW}$, 3 台, 2 用 1 备
排放口	1 座	利旧
污泥处理系统		现有板框压滤机 1 台, 新增板框压滤机 1 台

5 系统调试及运行情况

5.1 水解池的调试

水解池的启动过程分为三个阶段: 污泥驯化阶段、负荷提高阶段和满负荷运行阶段^[3]。

① 污泥驯化阶段。采用连续进水, 进水量约为设计水量的 $1/3$; 厌氧水解池的接种污泥为企业脱水后的生化污泥, 接种量为 $5 \text{ kgSS}/\text{m}^3$ 。水解池的启动容积负荷为 $0.5 \sim 1.0 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,

进水 COD 浓度为 $800 \sim 1000 \text{ mg}/\text{L}$ 。全程控制 pH 值为 $6.5 \sim 8.0$ 。

② 负荷提高阶段。在污泥驯化过程中, 同时监测出水 COD 浓度, 当运行 2 周以上、COD 去除率达到 20% 时, 开始提高进水负荷。水解池进水流量依次为设计水量的 $1/2$ 、 $3/4$ 。定期监测出水 COD、VFA 等指标, 当系统稳定运行后方可提高进水负荷。

③ 满负荷运行阶段。当进水量达到3/4设计流量后,大约需要2~3周将进水负荷提高到设计能力。最终水解池有机负荷稳定在1.2~1.5 kgCOD/(m³·d)左右,废水COD为1 000~2 000 mg/L,COD去除率达到30%左右。

约6个月后,水解池调试完成。水解池正常运行时,厌氧出水COD为1 000~1 500 mg/L。

5.2 接触氧化池的调试

接触氧化池调试时也是接种该企业脱水后的生化污泥,污泥接种量为3~5 kgSS/m³。

当接触氧化池中MLSS>2 000 mg/L时,开始回流污泥,停止闷曝,连续进水,连续曝气。最初回流

比不能太大,随着MLSS值升高,逐渐提高回流比至设计值。接触氧化工艺调试关键在于控制池中的溶解氧,通过调节风机风量来调节DO为2~4 mg/L。随着回流量的不断增加,MLSS值升高,约3个月 after 好氧污泥基本满足要求,SV₃₀为20%~50%,MLSS为2~5 g/L。

5.3 处理效果

该扩建工程于2015年2月建成,经过6个月的调试运行,处理效果稳定。2018年6月—11月平均进、出水水质变化见表3。出水COD稳定在300 mg/L以下,出水氨氮稳定在10 mg/L以下,优于设计出水水质。

表3 扩建废水站运行月平均数据

Tab.3 Monthly average data of extended wastewater treatment station

项 目		pH 值	COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)
2018年6月	进水	9.0	5 650	225	347	22
	出水	7.7	198	2.6	66.7	3.3
2018年7月	进水	9.2	5 836	216	336	32
	出水	8.3	221	4.4	65.3	4.1
2018年8月	进水	9.0	5 368	230	342	18
	出水	7.6	204	0.3	62.2	3.2
2018年9月	进水	8.8	5 380	265	412	42
	出水	7.8	292	0.6	59.8	6.1
2018年10月	进水	9.3	5 450	257	390	40
	出水	7.7	291	5.6	67.4	2.1
2018年11月	进水	9.1	5 550	208	350	15
	出水	7.4	91	0.5	57.9	1.3
设计出水		6~9	500	35	70	8

6 经济技术指标分析

扩建废水站处理规模为3 200 m³/d,总投资约3 000万元,直接处理成本为4.34元/m³,见表4。

表4 工程运行费用估算

Tab.4 Estimation of operation cost

项目	数量	单价	运行成本/ (元·m ⁻³)
电	2.31 kW·h/m ³	0.8元/(kW·h)	1.85
人工	新增4人	5万元/(人·a)	0.19
液碱	0.35 kg/m ³	1.4元/kg	0.5
PAC	0.2 kg/m ³	3元/kg	0.6
PAM	0.01 kg/m ³	20元/kg	0.2
菌剂	0.02 kg/m ³	50元/kg	1.0
注: 未包括污泥处理处置费及污水外排费。			

7 结论

针对高浓度制药废水COD浓度高、氨氮浓度

高、有抑制微生物增长的有毒有害污染物等问题,按照分质收集、分质处置的思路,采用多级A/O+生物脱氮工艺,应用点对点水解、高效脱氮菌剂及填料、磁悬浮风机等新技术、新设备,改扩建后废水处理设施COD处理负荷提高了一倍,氨氮处理负荷提高了50%,出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准,其中总氮、总磷达到《污水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010)的B级标准,氨氮达到《工业企业废水氮、磷污染物间接排放限值》(DB 33/887—2013)要求,在降低运行成本的同时,还能提高系统处理能力,有较大的推广应用价值。

参考文献:

[1] 张磊,姜莉英,沈浙萍,等. 双膜法应用于纺织染整废

水回用工程实例[J]. 给水排水, 2013, 39(8): 68 - 70.
Zhang Lei, Jiang Liying, Shen Zheping, *et al.* Practical application of double-membrane method in treating dyeing and finishing wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2013, 39(8): 68 - 70 (in Chinese).

- [2] 李明智, 王晓敏, 王震, 等. 皮革废水原位强化生物脱氮工程示范研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(12): 105 - 108.

Li Mingzhi, Wang Xiaomin, Wang Zhen, *et al.* Research on tannery wastewater treatment demonstration by in situ enhanced bio-denitrification technology [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(12): 105 - 108 (in Chinese).

- [3] 虞杰, 遇光禄, 黄新文, 等. 预处理—水解酸化—厌氧—A/O 工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2018, 34(10): 101 - 104.

Yu Jie, Yu Guanglu, Huang Xinwen, *et al.* Treatment of pharmaceutical wastewater using pretreatment, hydrolytic acidification, anaerobic digestion and A/O process[J].

China Water & Wastewater, 2018, 34(10): 101 - 104 (in Chinese).



作者简介: 沈浙萍(1980 -), 女, 浙江绍兴人, 硕士, 高级工程师, 研究方向为水环境污染防治。

E-mail: szpyjh@163.com

收稿日期: 2019 - 03 - 16

(上接第 99 页)

- [4] 沙志贵, 肖华, 罗保平, 等. 淤泥脱水固结技术在环保清淤工程中的应用[J]. 人民长江, 2013, 44(11): 64 - 66.

Sha Zhigui, Xiao Hua, Luo Baoping, *et al.* Application of sludge dewatering and solidification technology in environmental dredging [J]. Yangtze River, 2013, 44(11): 64 - 66 (in Chinese).

- [5] 林莉, 李青云, 吴敏. 河湖疏浚底泥无害化处理和资源化利用研究进展[J]. 长江科学院院报, 2014, 31(10): 80 - 88.

Lin Li, Li Qingyun, Wu Min. Advance in research on harmless treatment and resource utilization of dredged sediment of rivers and lakes[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2014, 31(10): 80 - 88 (in Chinese).



作者简介: 邱震寰(1992 -), 男, 湖北天门人, 本科, 助理工程师, 主要从事污泥处理处置工程工艺设计及技术研究工作。

E-mail: 270094088@qq.com

收稿日期: 2019 - 10 - 30