

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.18.020

EGSB - A²O 处理维生素原料药废水工艺的优化

高 枫, 李 孟

(武汉理工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 维生素原料药生产废水的水质波动大, 有机负荷高, 浓度高, 降解难度较大。以湖北某大型维生素制药企业的废水处理工艺系统改造为例, 介绍了厌氧膨胀颗粒污泥床(EGSB) - A²O 工艺的运行优化情况。改良后的 EGSB 反应器污泥平均粒径为 2 ~ 2.6 mm, 污泥流失率降到 10% 左右。系统最终出水水质达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008), 处理费用为 4.81 元/m³。

关键词: 维生素制药废水; 厌氧膨胀颗粒污泥床; A²O; 工艺优化; 脱氮

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 4602(2021)18 - 0107 - 04

Optimization of EGSB and A²O Process for Treating Vitamin Pharmaceutical Wastewater

GAO Feng, LI Meng

(School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The vitamin pharmaceutical wastewater is difficult to degrade, due to great fluctuations in water quality, high organic load, and high concentration. Taking the wastewater treatment process system reconstruction of a large vitamin pharmaceutical enterprise in Hubei Province as an example, the optimization of the EGSB and A²O process operation is introduced. The average sludge particle size in the improved EGSB reactor is 2 - 2.6 mm and the sludge loss rate of the reactor is reduced to about 10%. The final effluent quality of the system could meet the *Discharge Standard of Water Pollutants for Pharmaceutical Industry Chemical Synthesis Products Category* (GB 21904 - 2008), and the treatment cost was 4.81 yuan/m³.

Key words: vitamin pharmaceutical wastewater; EGSB; A²O; process optimization; denitrification

湖北某大型维生素原料药上市企业以生产、销售医药原料药及制剂、食品添加剂、饲料添加剂为主。生产过程中产生的废水成分复杂, 不宜直接排入自然环境, 且处理难度大^[1-2]。该企业废水处理站采用 EGSB - A²O 工艺。EGSB 反应器作为新型

高速厌氧反应器的代表, 具有明显的微生物学优势——高活性颗粒污泥的形成, 同时反应器的高回流、高液体上升流速又为毒性物质的稀释和泥水间的高效传质提供了保证。A²O 是应用较为广泛且具有较高脱氮及 COD 去除率的污水处理工艺, 但由于

该企业废水处理站实际运行时,未能根据原水的水质特点及成分变化,科学合理地选择工艺控制参数,导致其出水水质难以稳定达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。拟通过改进 EGSB 与 A²O 反应器的工艺运行条件,考察其脱氮及 COD 去除能力的变化,并对改造工程的综合技术和经济效益进行评估,以期为同类制药废水的

高效处理提供参考。

1 工程概况

1.1 进水水质及排放标准

该企业产品主要为化工合成类,废水量为 3 500 m³/d,包括结晶母液、滤液、残余生产物、吸附残液、生产设备冷却水、冲洗水和厂区职工的生活污水等。废水水质及排放标准见表 1。

表 1 废水水质及排放标准

Tab. 1 Wastewater quality and discharge standards

项目	COD/ (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	TN/ (mg · L ⁻¹)	pH 值
进水水质	6 500 ~ 7 000	3 000 ~ 4 000	600	200 ~ 280	350 ~ 420	7 ~ 8
排放标准	100	20	50	20	30	6 ~ 9

1.2 工艺流程及主要构筑物

废水处理工艺流程见图 1。

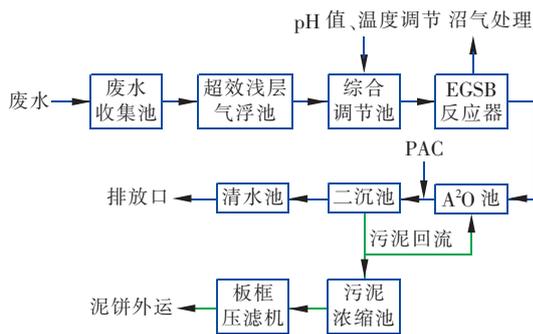


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

主要构筑物及工艺参数见表 2。

表 2 主要构筑物及工艺参数

Tab. 2 Major structures and design parameters

项目	规格尺寸	有效容积/ m ³	数量/ 座	材质
废水收集池	8 m × 9 m × 5.3 m	280	1	钢混
综合调节池	20 m × 15 m × 4 m	1 200	1	钢混
超效浅层气浮池	11.5 m × 4.5 m × 1 m	40.5	1	钢混
EGSB 反应器	∅10 m × 25 m	2 000	2	碳钢
A ² O 池	33.5 m × 18 m × 5.3 m	2 500	2	钢混
二沉池	∅14 m × 4.0 m	615	1	钢混
清水池	8.5 m × 4.5 m × 4.5 m	160	1	钢混
污泥浓缩池	∅10 m × 5.8 m	350	1	钢混

废水经过废水收集池汇总以后,通过超效浅层气浮池来分离杂质,随后流入综合调节池,在综合调节池中需要对废水进行 pH 值与温度的调节,以保证中温 EGSB 反应器处理时处于最佳条件。产生的沼气从 EGSB 反应器顶部排出,经处理后排入大气。

废水经由 A²O 反应池进行脱氮除磷的深度处理,为保证除磷效果稳定,在进入二沉池前投加 PAC 强化沉淀效果,进一步除磷。二沉池出水进入清水池后,经由过氧化氢消毒后可直接排放,污泥一部分回流至 A²O 池,另一部分进入污泥浓缩池浓缩,经由板框压滤机压滤脱水,泥饼外运,滤液回流至调节池。

2 工艺优化设计

2.1 原有工艺分析

对该污水厂进、出水水质进行为期 8 个月的跟踪监测,结果显示其总出水的 COD 去除率只能达到 70% 左右,同时总氮指标一直居高不下,达标率只有约 56.2%,分析原因主要有:

① EGSB 反应器内部存在较高含量的硫化氢等有害气体成分,影响了厌氧微生物的正常新陈代谢,导致其沉降性能降低,污泥粒径不断减小甚至解体,出水中出现持续的污泥流失现象。

② EGSB 作为第三代厌氧颗粒污泥反应器,采用了出水回流的循环方式,但在现场运行控制中,未能根据原水水质的变化来灵活调整回流比,使得出水水质波动较大。

③ EGSB 三相分离器带出的混合气体内含有大量对反应器内厌氧污泥有强毒害性的气体成分(如硫化氢等),会极大降低反应器内的厌氧微生物对高浓度有机物的降解效率,必须及时排除,并且还要在池顶设置一套快速高级氧化气体处理装置,将硫化氢等还原物质转化成毒性较低的形态,避免大气污染。

④ 由于 A²O 反应池硝化液内回流条件控制不当,导致缺氧段溶解氧浓度过高,实测为 2 ~ 3

mg/L,使得反硝化菌活性减弱,加之原设计的A²O反应池中厌氧、缺氧、好氧的池体比例不合理,厌氧/缺氧/好氧的实际反应时间分别为4/6/22 h,尤其是缺氧池的水力停留时间明显不足,这些因素都极大影响了总氮的处理效率。

⑤ 好氧池的池容过大,过度消耗碱度,现场运行时未及时调整碱度,影响了氨氮的去除率。

⑥ 实际运行中对A²O内循环回流比没有明确规定,导致缺氧段反硝化反应速率不稳定,影响脱氮效率。

2.2 工艺改进方案

基于现场条件,在原有工艺的基础上对工艺流程与处理设备进行局部的调整,具体方案如下:

① 活细胞中适当的能量代谢所必需的酶的作用受金属辅因子的影响,污泥造粒过程可分为4个步骤:转运、吸附、黏附、增殖。有研究表明,钙浓度低可加速制粒的后三个步骤。原因如下:a.钙是细胞外多糖和/或蛋白质的组成部分,能够在与细菌表面相关的负电性羧基和磷酸基之间架桥,因此促进了吸附过程;b.钙的存在增强了微生物富集和聚合物对细胞的黏附;c.钙可以间接地促进聚集体的生长,随着微生物的聚集,交叉进食,共同代谢以及种间氢和质子转移的机会增加,进一步刺激微菌落的生长,促进了颗粒污泥的形成。因此,在反应器启动前加入CaCl₂,投加浓度为400 mg/L,对污泥进行预处理,达到改善造粒并缩短启动时间的目的。

② 微生物会附着并生长在载体基质上,随着时间的推移而形成颗粒。其中活性炭颗粒内的惰性粒子可以作为细菌附着载体并长成一个颗粒物。这些物质作为载体或原核为微生物提供生长的场所,通过胞外聚合物的作用将松散黏附在一起的微生物聚集起来,提供微生物所需要的生活环境,从而形成成熟的颗粒污泥。因此在EGSB启动初期间歇投加(4次/d)平均粒径为100目的椰壳制粉末活性炭,其比表面积为1100 m²/g,平均微孔孔径为20 Å(1 Å=0.1 nm),颗粒表观密度为0.4~0.5 g/cm³,加速污泥的颗粒化过程,投加总浓度为20 g/L。

③ EGSB设计具有较高的高径比,并以较高的上流速度运行,通过采用高再循环率来获得增加的流速,该再循环率定义为EGSB流出物的回流流速与EGSB流入物入口流速之比。过高的再循环比可能导致厌氧颗粒污泥(AGS)碎裂和生物量损失,

而再循环比过低时,无机悬浮固体在AGS中的聚集会导致VSS/TSS和传质效率的降低,因此需要针对EGSB的回流比进行调试,保持HRT不变的情况下,分别在3:1、4:1、5:1三种回流比下进行调试,获得最佳回流比为4:1,具体对比效果见图2。

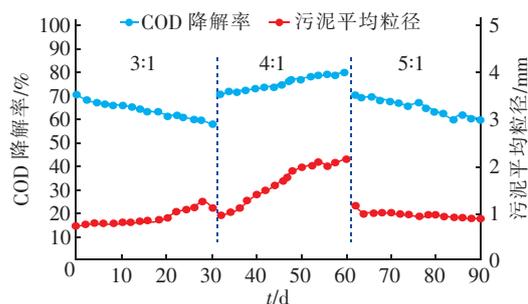


图2 回流比调试效果对比

Fig. 2 Comparison of reflow ratio commissioning effect

由图2可知,在3:1的回流比下,COD降解率明显下降,从70%降至约54%,而污泥平均粒径有所增加,推测是由于启动初期投加了适量的CaCl₂与活性炭,从而促进了颗粒污泥的形成,但污泥粒径在增长到约1 mm时便不再继续增长,而在5:1回流比条件下,COD降解率从70%降至约56%,并且由于回流比过大,导致EGSB反应器内上升流速过大,对颗粒污泥的冲刷作用加剧,使得污泥粒径又再次缩小。而在4:1回流比条件下,可以发现COD降解率显著增高至约80%,同时污泥粒径也在逐渐增大,很快便达到约2.1 mm。于是在4:1回流比下,再通过调节HRT来达到最佳反应条件,具体调试效果见图3。

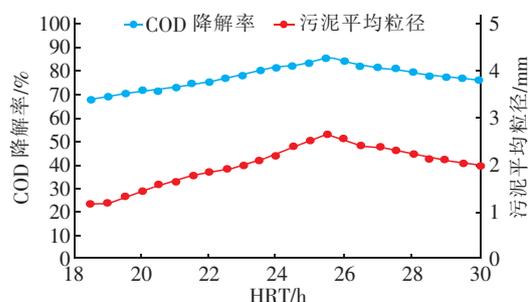


图3 HRT调试效果

Fig. 3 HRT commissioning effect

由图3可知,在最佳回流比4:1时,通过调节HRT来达到最佳污泥成粒条件,EGSB的最初HRT为30 h,调试过程中通过逐渐减小HRT来观察COD降解率和污泥粒径的变化,通过对比发现,HRT为25.4 h时,COD降解率与污泥平均粒径达

到最大,因此最佳HRT为25.4 h。

④ 沼气中含有 $30 \sim 40 \text{ mg/m}^3$ 的 H_2S ,对EGSB反应器的活性污泥具有毒害作用,且会加剧颗粒污泥的解体、流失。污泥的流失直接导致COD的降解效率下降,所以反应产生的混合气体必须及时排出,并且还要在池顶设置一套紫外光催化氧化处理有毒气体的装置,将硫化氢等还原物质转化成毒性较低的硫形态物质,避免大气污染。

⑤ 现有工艺中厌氧池、缺氧池、好氧池的池容之比为 $1:2:7$,好氧池溶解氧浓度为 $6 \sim 8 \text{ mg/L}$ (严重超标),长此以往会导致污泥老化、解体,出水变浑浊。同时,现有缺氧池的溶解氧浓度为 $2 \sim 3 \text{ mg/L}$,严重偏高,影响了反硝化反应的脱氮效率。

为此在工艺改造中,根据现有池体数量对各池的曝气运行方式进行调整,将厌氧、缺氧、好氧的池容之比改为 $2:4:4$,以提高脱氮效率,分别在好氧池与缺氧池各设置1台在线溶解氧仪,对好氧池曝气强度进行调试,将好氧池和缺氧池的溶解氧分别稳定控制在 $2.5 \sim 4 \text{ mg/L}$ 以及 $0.3 \sim 0.6 \text{ mg/L}$ 。内回流循环比调整为 180% ,通过在好氧池后半段投加 NaOH 来改善池内碱度不足的情况,并增设1台在线pH检测仪,将好氧池内的pH值控制在 $7.0 \sim 7.4$ 。改造后的 A^2O 池运行效果见表3。

表3 A^2O 工艺优化后运行效果

Tab.3 Performance of A^2O process after optimization

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3 - \text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH值
进水	1 300	500	600	200 ~ 260	270 ~ 350	7 ~ 8
出水	80	18	60	15	25	7 ~ 7.4

3 技术经济分析

工艺改造主要涉及药剂费、水电费、蒸汽费、人工费、污泥处置费、设备采购费等。化学药剂费 1.15 元/m^3 ,蒸汽费 0.36 元/m^3 ,水电费 1.85 元/m^3 ,人工费 0.3 元/m^3 ,污泥处置费 0.85 元/m^3 ,沼气脱硫罐费 0.3 元/m^3 ,合计 4.81 元/m^3 。在工艺改造之前,该厂的月平均废水处理成本为 $6.4 \sim 6.8 \text{ 元/m}^3$,改造后节省了 $25\% \sim 30\%$ 的运行成本。

4 结论

① EGSB的工艺改造调试及运行共历时120 d,通过投加 CaCl_2 对污泥进行预处理,并间歇投加

椰壳类粉末活性炭等手段来强化反应器内颗粒污泥的快速形成和生长,通过试验确定了污泥循环回流比为 $4:1$ 、HRT为25.4 h的最佳工艺条件,并且增设了罐内有害气体排除及处置的高级氧化装置。通过这些工艺改造措施,EGSB内颗粒污泥平均粒径增长到 $2 \sim 2.6 \text{ mm}$,反应器污泥流失率降到 10% 左右,COD去除率显著提高,出水COD为 $1\ 000 \sim 1\ 300 \text{ mg/L}$,pH值稳定在7.4左右,为最终出水COD稳定达标打下了坚实的基础。

② 针对现存问题,在 A^2O 池的改造中调整了各池的容积比例,特别是增大了缺氧池的水力停留时间,准确控制缺氧池内溶解氧的浓度范围,合理调整硝化液的内回流比。同时,通过在好氧池补充碱度,使出水pH值稳定在7.3左右,确保其硝化反应效率的稳定性,这些措施有效地提高了脱氮效率,出水总氮可稳定在 $25 \sim 30 \text{ mg/L}$ 。

③ 工艺改进后的EGSB- A^2O 工艺运行稳定,出水水质达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008),处理费用为 4.81 元/m^3 ,比改造前节省了 $25\% \sim 30\%$ 。

参考文献:

- [1] 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).
- [2] 宋田翼. AAO+MBR组合工艺用于造纸、制药类工业废水的处理[J]. 中国给水排水, 2019, 35(18): 42-45.
SONG Tianyi. "AAO + MBR" combination process for the treatment of industrial wastewater from papermaking and pharmaceutical industry [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(18): 42-45 (in Chinese).

作者简介:高枫(1995-),男,山东临沂人,硕士研究生,研究方向为水污染控制技术。

E-mail:15806579280@163.com

收稿日期:2020-03-18

修回日期:2020-04-05

(编辑:衣春敏)