

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.10.023

UASB+两级AO+MBR工艺处理高浓度原料药废水

刘 强¹, 张 磊²

(1. 大连市市政设计研究院有限责任公司, 辽宁 大连 116011; 2. 沈阳环境科学研究院,
辽宁 沈阳 110167)

摘 要: 某原料药废水处理项目设计处理规模为1 500 m³/d, 废水特点是高TDS、高COD、高TN、低pH, 水质水量波动较大。根据方案研究并经小试验证, 确定处理流程为pH调节+缓冲调节+UASB+两级AO+MBR。实际工程运行结果表明, 对COD、氨氮和总氮的平均去除率分别为96.77%、96.89%和91.00%, 系统处理出水水质可稳定达到并优于辽宁省《污水综合排放标准》(DB 21/1627—2008)中排入市政污水管线标准, 直接处理费用约7.42元/m³。

关键词: 原料药废水; 两级AO; MBR

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)10-0139-05

Engineering Design of UASB, Two-stage AO, and MBR Process for Treating High Concentration API Wastewater

LIU Qiang¹, ZHANG Lei²

(1. Dalian Municipal Design and Research Institute Co. Ltd., Dalian 116011, China; 2. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China)

Abstract: The treatment capacity of an API wastewater treatment project is 1 500 m³/d. The wastewater is characterized by high TDS, high COD, high TN, low pH, great fluctuation of water quality and quantity. According to the scheme study and small-scale test, the treatment scheme is determined as pH regulation, buffering regulation, UASB, two-stage AO, and MBR. The operation results of the project show that the average removal rates of COD, ammonia nitrogen and total nitrogen are 96.77%, 96.89% and 91.00% respectively. The treated effluent of the system can stably reach and surpass the discharge criteria for draining into municipal sewage pipeline specified in the *Integrated Wastewater Discharge Standard* (DB 21/1627-2008) of Liaoning Province, and the direct wastewater treatment cost is about 7.42 yuan/m³.

Key words: API wastewater; two-stage AO; MBR

辽宁某原料药企业主要生产左旋肉碱、抗坏血酸棕榈酸酯等十余种原料药和医药中间体, 生产废水成分复杂。建厂初期配套建设的废水处理站已废弃拆除, 需根据实际废水水质、水量重新设计并

建设以满足达标排放要求。通过4个月的现场调研及小试, 基本掌握了原水特点, 确认了以调节+厌氧+两级AO+MBR为核心的技术方案的可行性及主要工艺参数, 在此基础上开展工程设计。

基金项目: 辽宁省揭榜挂帅科技攻关计划项目(2021JH1/10400031); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目(RC210358)

1 设计处理规模、水质及排放标准

该厂生产线共排放 10 大类共 21 股废水,全厂满负荷生产状态下生产废水排放量约 1 200 m³/d,全厂生活污水量约 50 m³/d,取两者之和并考虑一定安全余量及未来发展等因素,最终确定设计规模为 1 500 m³/d。在方案研究阶段多次取样并分析了全部 21 种废水的主要污染物情况,见表 1。表 1 中第 6 种废水溶解性总固体(TDS)高达 231 000 mg/L,占每

日 TDS 总质量的 35%,而水量仅占 0.83%,与建设单位协商后决定将其单独外委处理以降低废水 TDS 总量,表 1 中计算理论混合值时已将其排除。由表 1 可知,21 种废水中有 4 种废水 pH≤1,呈强酸性;有 3 种废水 TDS≥10 000 mg/L,有 10 种废水 COD≥5 000 mg/L。理论混合值是基于 24 h 总水量的理想平均值,但某一时刻的实际进水水质取决于生产线的排水情况,与理论混合值相去甚远。

表 1 车间排放的 21 种废水水质、水量

Tab.1 Quality and quantity of 21 kinds of wastewater discharged from all workshops

项 目	pH	TDS/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	亚硝氮/ (mg·L ⁻¹)	硝氮/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	水量/ (m ³ ·d ⁻¹)
1	5.9	3 820	316.8	0	16.2	436.2	1 296.0	974.0	700
2	5.9	3 760	342.0	0	17.0	447.0	1 569.0	988.0	25
3	0.6	1 085	259.8	0	529.0	661.0	136 448.0	94 570.0	12
4	0.7	50 000	127.0	0	3.1	618.0	4 571.0	2 666.0	5.4
5	1.0	1 075	0	0	12.5	529.0	6 140.0		140
6	6.6	231 000	0	0	93.7	118.0	23 878.0		10
7	2.5	4 175	76.0	0	20.3	20.3	14 668.0	11 674.0	2.7
8	6.7	650	0	0	147.0	56 187.0	334 297.0	48 600.0	2
9	6.3	3 960	318.0	0	15.6	420.0	1 569.0	958.0	2
10	7.5	552	9.8	0.1	9.8	9.8	10 916.0	2 012.0	50
11	4.6	2 335	322.0	0	74.7	74.7	26 607.0		1.5
12	4.9	202	36.5	0	30.5	30.5	31 383.0	19 780.0	0.5
13	1.3	4 225	1 304.0	0	3.5	185.0	220.0		120
14	11.4	390	4 829.0	0	0	0	20.5		24
15	9.3	85	55.0	0	0	0	120.0	65.0	1.2
16	10.9	154	574.0	0	9.6	9.6	109.0	12.8	4
17	6.8	505	0.4	7.1	6.8	14.0	68.0	10.0	30
18	6.8	501	3.2	0.1	10.7	11.0	6.8		55
19	4.1	34.3	1.1	0	0.6	0.6	3 411.0	2 939.0	1.2
20	0.9	99 600	0	0	2 587.7	2 588.0	457 101.0	236 000.0	4
21	1.9	4 335	118.0	0	240.8	241.0	156 915.0	97 660.0	0.6
理论混合值	5.0	4 214	432.6	0.2	27.6	465.2	5 704.3	851.9	1 181.1

由表 1 可知,原水主要污染物指标为 COD、氨氮、总氮和 pH 四项,设计进水水质及排放标准如表 2 所示。

表 2 设计进水水质及排放标准

Tab.2 Design influent quality and discharge standard

项 目	COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	pH	TDS/ (mg·L ⁻¹)
进水限值	6 000	450	500	≥3	5 000
排放标准	300	30	50	6~9	
注:对 COD、氨氮和总氮的去除率分别为 95.0%、93.3% 和 90.0%。					

出水水质执行辽宁省《污水综合排放标准》(DB 21/1627—2008)中排入污水处理厂的水污染物最高允许排放浓度。

2 方案研究及小试成果

① 通过厌氧工艺可将原水 COD 浓度降低 15%~20%,同时将 B/C 值从 0.25~0.30 提高至 0.35~0.40;厌氧过程有沼气产生,厌氧段最优 HRT 为 18 h。厌氧对 COD 去除率较低的原因是:a. 为控制运行费用,并出于兼顾 COD 去除及后续反硝化碳源等两方面考虑,未将水温提升到中温厌氧消化范围

(30~40℃),而在20~25℃的常温厌氧消化范围内运行,厌氧系统的COD处理负荷是中温条件的16.6%~26.6%^[1];b. 原水TDS较高,因pH调节而投加NaOH进一步提高了TDS,对厌氧微生物有一定的抑制作用。根据小试数据,TDS超过4 000 mg/L以后,COD去除率开始较快下降,TDS达到5 000 mg/L后的COD去除率相对于4 000 mg/L时下降了约80%。由B/C值升高可知,废水生化性有所提高,推测由于水解酸化在常温下反应较好^[2],而产甲烷菌因水温及TDS等受到一定程度抑制,加之本工程原料药废水所含多种复杂物质的特点而未能较充分完成甲烷化过程,因此从整体上看COD去除率不高(但有沼气产生),而B/C值有所提高。

② 通过AO工艺可将除总氮之外的污染物指标降至排放标准,剩余总氮需外加碳源进行后置反硝化处理。设计两级AO工艺,在第二级A池投加碳源以提高碳源利用率;利用本厂制药副产物——约20%甲醇稀溶液作碳源;两级AO工艺最优HRT

为88 h,其中第一级77 h,第二级11 h。硝化过程需补充碱度。

③ 小试第一阶段污泥沉降性始终不好,SVI值为180~200 mL/g,沉淀后出水常夹带碎泥,因此小试第二阶段改为MBR工艺,加之现场用地紧张,因此确定采用MBR工艺。小试MBR采用中空纤维帘式膜,膜孔径0.1 μm,设计膜通量12 L/(m²·h),平均15~20 d出现一次跨膜压差(TMP)快速升高现象,升至25 kPa后进行化学清洗,清洗后恢复至5 kPa。改为MBR工艺后解决了沉淀槽漂泥、跑泥、出水浑浊等问题,而且延长了泥龄,有利于硝化菌培养和富集。小试MBR出水水质稳定达标,COD、氨氮和总氮分别为178、15和48 mg/L。

3 工程设计

3.1 工艺流程

根据本工程特点和水质情况,通过方案研究及小试确定工艺流程:pH调节+缓冲调节+UASB+两级AO+MBR(见图1)。

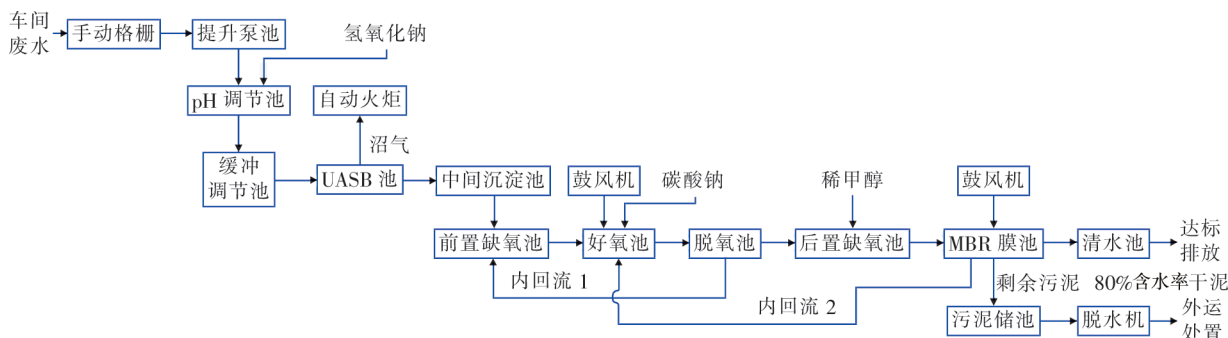


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

3.2 处理单元设计

受现场可用地限制,废水处理站设计构筑物与建筑物合建,为反L型半地下结构,地下最深6 m,地上高9 m,平面尺寸为41.3 m×14.8 m+14.4 m×44.1 m,占地面积1 345 m²,建筑面积773 m²。废水处理站下部为构筑物,即各单元池体,钢筋混凝土结构,池内壁均为玻璃钢防腐。池体上方大部分区域为建筑物,并划分为配电间、控制室、加药间、风机房、设备间等,上方无建筑物的池体均为有盖池体或以玻璃钢拱形盖板覆盖。

① 预处理

预处理单元将原水依次进行粗格栅拦污、提升、细格栅拦污、pH调节及缓冲调节。废水首先进

入粗格栅渠,粗格栅由PE板材制成,之后进入提升泵池。设废水提升泵2台,并联运行,采用耐腐蚀离心泵,内衬HDPE,参数:80 m³/h-110 kPa-11 kW。提升泵将废水提升入位于pH池顶板上方特制的细格栅槽进行精过滤,滤液流入pH调节池。pH调节池共2座,并联运行,单组尺寸(B×L×H)=5.7 m×5.7 m×6.7 m,HRT=6.4 h,每池设桨式搅拌机1台,参数:60 r/min-5.5 kW。pH调节池出水溢流入缓冲调节池,其功能是均化水量及水质,2座并联运行,单组尺寸(B×L×H)=8.1 m×7.0 m×10.0 m,安全超高0.5 m,HRT=17.2 h,每池设潜水搅拌机1台,参数:740 r/min-3.7 kW;每池设调节水泵(潜污泵)2台,1用1备,参数:38 m³/h-190 kPa-5.5 kW。

预处理单元池体上方的储药间及加药间用于储存、溶解及投加氢氧化钠和碳酸钠。氢氧化钠第一投加点是pH调节池,用于将原水pH由酸性调至7.0~7.5;第二投加点是好氧池,氢氧化钠配合碳酸钠用于补充高浓度氨氮硝化反应而快速消耗的碱度^[3-4]。氢氧化钠及碳酸钠加药泵参数:500 L/h-0.5 MPa-0.55 kW,分别为4用1备和2用1备,采用机械隔膜计量泵,由PLC依据pH在线仪表反馈值控制加药泵启停,由于pH调节池HRT较长,缓冲能力较强,因此计量泵加药量较稳定,氢氧化钠和碳酸钠溶液浓度均为10%,pH调节加药量设定值为150 L/h,补充碱度加药量设定值为300 L/h。从厂区引蒸汽管接入缓冲调节池为废水升温,冬季可将废水水温由约15℃提高至20~25℃。

② UASB

调节水泵出水进入UASB池,主要功能是通过水解、酸化、乙酸化、甲烷化等复杂的反应分解有机物,提高废水可生化性,并将一部分有机物分解为甲烷、氢气等可燃气体。UASB池2座,并联运行,单座净尺寸为11.4 m×7.0 m×9.2 m,有效水深7.7 m,总有效容积1 229 m³,HRT=19.67 h,上升流速0.39 m/h,容积负荷1.1 kgCOD/(m³·d)。池底设有环状布水器,上部为三相分离器及出水堰等,顶部设有水封罐,产生的沼气送至内燃式自动火炬进行燃烧。

UASB出水进入中沉池,其功能是拦截UASB池流失的污泥,在UASB系统启动及运行异常时防止厌氧污泥流失尤为重要。中沉池2座,并联运行,单座净尺寸为4.5 m×7.0 m×5.2 m,采用斜管沉淀形式,表面负荷1.0 m³/(m²·h),池底设锥形泥斗,配污泥回流泵,设计回流比为100%,可根据实际运行情况进行调节。

③ 两级AO+MBR

两级AO+MBR单元处理构筑物依次为前置缺氧池、好氧池、后置缺氧池、MBR膜池(兼作后置好氧池),共计4部分,HRT分别为17.2、60.3、6.4和4.8 h,总HRT为88.7 h。设计MLSS为8 000 mg/L,泥龄25 d,内回流比300%,外回流比100%,内、外回流均采用变频调节。第一级AO对COD、氨氮和总氮的去除率分别为95%、93.3%和66%,即通过第一级AO处理,COD和氨氮已经达标,而受碳源及回流比限制,总氮未能降至50 mg/L,需要在第二级AO再处理。第一级AO设计硝化速率和反硝化速率分

别为0.022 kgNH₃-N/(kgMLSS·d)和0.065 kgTN/(kgMLSS·d)。前置反硝化设计参数综合考虑了AO工艺内回流比300%的理论脱氮率为75%及小试数据,控制第一级AO出水总氮约125 mg/L。在第二级AO的A段投加约20%甲醇稀溶液作为反硝化碳源,按前一级AO出水总氮220 mg/L设计(即在前一级TN理论出水125 mg/L基础上增加约75%安全余量),设计反硝化速率0.080 kgTN/(kgMLSS·d)。MBR膜采用PVDF中空纤维帘式膜,膜孔径0.1 μm,1 000 m²/组,共6组,设计膜通量12 L/(m²·h),由PLC控制按产水7 min+停止1 min自动变频恒流量运行。好氧池DO通过在线溶氧仪数据反馈至PLC后对风机进行变频控制,好氧池DO控制在1.5~2.0 mg/L,缺氧池进水处DO控制在0.5 mg/L以内。两组膜池之间设计为储泥池、离线洗膜池和清水池。

池体顶部为MBR设备间,主要有MBR抽吸泵、CIP(原位清洗)泵、次氯酸钠和柠檬酸加药系统等,其中MBR抽吸泵参数:12 m³/h-120 kPa-2.2 kW,6用1备;CIP泵参数:10 m³/h-105 kPa-0.75 kW,1用1备。MBR反洗系统包括在线化学清洗和离线化学清洗两种模式,前者受TMP和运行时间控制,由PLC控制自动进行清洗,后者通常在每周自动在线清洗超2次或连续运行超12个月后将膜组件吊入清洗池进行清洗。

④ 鼓风机房系统

受用地限制,好氧池设计池深10.1 m,有效水深9.3 m,采用1台空气悬浮鼓风机,参数:35 m³/min-100 kPa-75 kW,同时配备2台高压罗茨风机备用,参数:15.7 m³/min-100 kPa-55 kW。

⑤ 污泥脱水系统

采用全封闭带式污泥浓缩脱水一体机,参数:B=1.0 m,Q=15 m³/h。由于MBR系统本身泥龄较长,系统对泥龄变化不敏感,可认为污泥脱水系统短时间因故障停机不会对生化系统造成较大冲击,因此为节省设备购置费,脱水机暂按1台配备,并预留1台机位。

4 运行情况及经济分析

4.1 运行情况

本工程施工完毕后进行设备调试和工艺调试,厌氧系统和两级AO系统分别调试约42和21 d后进

入稳定状态。经当地环保部门检测,出水水质达到设计排放标准。实际运行平均水质见表3。

表3 实际运行进、出水水质

Tab.3 Actual influent and effluent quality

项 目	COD	氨氮	总氮
平均进水水质/(mg·L ⁻¹)	3 874	386	422
UASB平均出水/(mg·L ⁻¹)	2 680	374	398
一级AO出水/(mg·L ⁻¹)	138	15	82
二级AO(MBR)出水/(mg·L ⁻¹)	125	12	38
总去除率/%	96.77	96.89	91.00

4.2 经济分析

本工程总投资1 700万元,折合单位投资为1.13万元/m³。药品总消耗及直接运行成本见表4。吨水运行成本约为7.42元/m³(按实际运行水量约1 000 m³/d计),其中电费占比最大,占34.05%,其次是碳酸钠和氢氧化钠,各占26.67%和20.88%,三者合计占总成本的81.60%。蒸汽费用因季节性波动较大且难以准确计算,暂不计入成本。

表4 废水处理直接成本

Tab.4 Direct cost of wastewater treatment

项目	数量	单价	总费用/(元·d ⁻¹)	备注
氢氧化钠	620 kg/d	2.50 元/kg	1 550.00	固体
碳酸钠	1 200 kg/d	1.65 元/kg	1 980.00	固体
PAM	12 kg/d	30 元/kg	360.00	固体
次氯酸钠	0.4 L/d	0.90 元/L	0.36	10%液体
柠檬酸	3.8 kg/d	4.2 元/kg	15.96	固体
电	4 633 kW·h/d	0.545 6 元/(kW·h)	2 527.76	大工业
人工	4 人	180 元/(人·d)	720.00	
污泥外运	2.25 t/d	120 元/t	270.00	
总计			7 424.08	

5 结论

① 采用pH调节+缓冲调节+UASB+两级AO+MBR工艺处理高浓度原料药废水,系统运行稳定达标,投资和运行费用较低。

② 原水盐度、pH、游离氨等的波动对处理系统冲击较大,加之受生产任务调整等影响导致生产线排水很不规律,随时可能出现某种冲击,因此将pH调节池和缓冲调节池HRT分别设为6.4、17.2 h,以保证后续生化处理系统稳定运行。

③ UASB未设计在中温厌氧消化范围(30~40℃)运行,而在20~25℃的常温厌氧消化范

围内运行,目的是在水质达标前提下合理控制运行成本。若采用电加热将水温再升高10℃则增加费用6.38元/m³,增加值将接近目前吨水处理总成本。

④ 第一级AO承担了95%左右的COD和NH₃-N处理负荷,但其脱氮率受制于内回流比及原水碳源,总氮需在第二级A段通过投加甲醇而去除。采用MBR工艺省去传统沉淀池,提高污泥浓度,节省占地,且规避了污泥膨胀及沉降性差等问题,适用于小规模、高盐度、高浓度废水处理。

参考文献:

- [1] 王凯军,左剑恶,甘海南,等. UASB工艺的理论工程实践[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2000.
WANG Kaijun, ZUO Jian'e, GAN Hainan, et al. Theory and Engineering Practice of UASB Process[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2000 (in Chinese).
- [2] 韩洪军,李慧强,杜茂安,等. 厌氧/好氧/生物脱氮工艺处理煤化工废水[J]. 中国给水排水, 2010, 26(6): 75-77.
HAN Hongjun, LI Huiqiang, DU Mao'an, et al. Anaerobic/aerobic/biological ammonia removal/coagulation sedimentation process for treatment of wastewater from coal chemical industry[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(6): 75-77(in Chinese).
- [3] 董磊,张欣,陈银广,等. 高氮废水生物脱氮的碱度平衡计算案例[J]. 净水技术, 2020, 39(6): 129-131.
DONG Lei, ZHANG Xin, CHEN Yinguang, et al. Calculation of alkalinity balance in biological denitrification of high nitrogen wastewater [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(6): 129-131 (in Chinese).
- [4] 陈珺. 基于动态负荷的碱度对硝化性能的影响研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(7): 67-68.
CHEN Jun. Effect of alkalinity on nitrification based on dynamic loading [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(7): 67-68(in Chinese).

作者简介:刘强(1979-),男,山西长治人,硕士,正高级工程师,从事水污染控制设计和项目管理
工作。

E-mail:13942693420@163.com

收稿日期:2021-01-26

修回日期:2021-02-08

(编辑:衣春敏)