

工程菌 MSBR 法处理制药废水研究

王国华 任鹤云

(上海市政工程设计研究院)

一、前言

浙江医药股份有限公司新昌制药厂现有员工 2100 余人, 占地面积 23 万平方米, 建筑面积 11 万平方米, 主要生产氟喹诺酮类、维生素类、抗生素类三大原料药及制剂, 同时兼产饲料添加剂、兽药、营养食品、化工中间体, 年产值达到 10 亿。

新昌制药厂于 1999 年 9 月在全国范围进行污水处理二期工程的设计招投标工作, 2000 年 3 月新昌制药厂派员考察各单位的工程业绩后确定上海市政工程设计研究院为二期工程的设计单位, 2000 年 5 月完成设计, 8 月底完成施工, 10 月调试成功并进行了竣工验收, 竣工验收由省环保局和国家医药管理局共同主持。

新昌制药厂污水处理二期工程的规模为高浓度废水 $1500\text{m}^3/\text{d}$, 其他废水 $2400\text{m}^3/\text{d}$ 。设计出水要求 $\text{COD}_{\text{cr}} \leq 100\text{mg/L}$, $\text{BOD}_5 \leq 30\text{mg/L}$, $\text{SS} \leq 70\text{mg/L}$, $\text{NH}_3 - \text{N} \leq 15\text{mg/L}$, $\text{PH} = 6 \sim 9$ 。

二、制药废水处理国内概况

制药废水的年排放量较小, 但水质浓度高、含有一定成分的有毒物物质, 排放后对环境的影响大, 因此世界各国在做好清洁生产的同时, 努力探索一种经济合理的污水处理工艺, 以减少此类废水对人类自身的危害。根据资料的检索, 一般有以下四大类处理工艺:

①预处理(混凝) + 常规的二段接触氧化法, 二段接触氧化法的第一段为厌氧或兼氧, 第二段为好氧, (新昌制药厂的污水处理一期工程采用的工艺)

②预处理(混凝) + 深井曝气法(苏州第四制药厂采用的工艺)⁽¹⁾

③催化氧化法 + 工程菌生化法(太仓茜泾化工厂制药废水采用的工艺)⁽²⁾

④预处理(混凝) + 工程菌生化法(新昌制药厂的污水处理二期工程采用的工艺)

采用第一大类工艺其出水基本上在 $\text{COD}_{\text{cr}} = 150 \sim 300\text{mg/L}$ (原一期运行参数; 另据资料(1)的报道: 抗菌素废水经水解—接触氧化法处理, 其出水 $\text{COD}_{\text{cr}} = 433\text{mg/L}$, 投加聚合铝混凝沉淀后 COD_{cr} 可达到 300mg/L), 很难达到国家一级排放标准, 而且填料价格较贵, 在若干年后容易损毁失效, 因此此类工艺逐步趋于淘汰。

第二大类工艺来源于英国的深井生物处理技术, 北京市某设计院于 1980 年至 1983 年同某制药总厂协作开展了深井曝气法处理制药废水的试验研究, 试验结果表明: 深井曝气法具有占地省、能耗低、产泥量低, 耐冲击负荷, 不发生污泥膨胀等特点。由于这类工艺主要应用于高浓度废水的处理, 处理出水未进行第一步的处理, 实际工程应用中出水 COD_{cr} 未达到 100mg/L 。

第三大类工艺根据江苏科技信息的报道, 这种工艺先采用催化氧化法, COD_{cr} 去除率达

到 75%，再用多基因转化技术获得的工程菌 LEY6 二级处理， COD_{cr} 去除率达到 80% 以上，出水符合（GB8978-1996）的二级标准，获得江苏省科技进步奖。

第四大类工艺即为本工程采用的技术路线，与以上工艺的差别主要在于出水的目标非常高，需要达到（GB8978-1996）的一级标准，有关报道国内尚未见到。

三、工程设计

1. 设计水质水量

(1) 进水水质

①高浓度废水：

$COD_{cr} = 12000 \sim 15000 \text{ mg/L}$ ； $BOD_5 = 4700 \text{ mg/L}$ ， $SS = 200 \text{ mg/L}$ ， $TKN = 300 \sim 600 \text{ mg/L}$ ，色度 1000 倍。

②稀废水：

$COD_{cr} = 500 \text{ mg/L}$ ， $BOD_5/COD_{cr} = 0.25 \sim 0.4$

(2) 出水水质

废水处理达到 GB8978-1996 的一级标准，即：

$COD_{cr} \leq 100 \text{ mg/L}$ ， $BOD_5 \leq 30 \text{ mg/L}$ ， $SS \leq 70 \text{ mg/L}$ ， $NH_3 - N \leq 15 \text{ mg/L}$ ， $PH = 6 \sim 9$ 。

(3) 设计水量

日处理高浓度废水 $1500m^3$ ，稀废水流量 $2400m^3/d$ 。

2. 工艺流程

通常的制药废水有四大类：有机合成废水、无机合成废水、抗生素废水和中成药废水。本项目废水包括了前三类，成分复杂，水质变化大，含有一定量的有毒物质和难生化降解有机物，因此这类废水的工艺流程需由三大部分组成：预处理、生化处理和后处理。

(1) 预处理

预处理要解决的问题是如下。

1) 均衡进水的水质水量，特别是水质的稳定，具体表现在进水中的 pH 值和对生化有毒有害物质的峰值影响。

2) 在预处理中通过投加化学品将有毒有害物质和 pH 值降低到对生化处理无显著影响的水平。

3) 在预处理中尽可能地去除固体垃圾、悬浮物和含油物质，从而有效地调整 BOD/COD_{cr} 的比值。能较大地降低生化处理的负荷，节约运行费用。

常用的物化预处理工艺为：“调节池 + 混凝沉淀”或“调节池 + 气浮”两大类。需要根据废水的特性、处理规模、流程来确定。由于浓废水中有一部分为含油废水，采用普通的混凝沉淀难以达到要求，因此选用气浮作为物化预处理工艺。

(2) 生化处理

由于本工程处理的对象为生物难降解的制药废水，其表现为分子结构复杂，在降解过程中又会释放出一些因子影响如 pH 值和溶解氧等，容易造成活性污泥的膨胀，因此在好氧生化处理前采用兼氧酸化作为第一段生化处理工艺。其目的有二个：第一降解大分子物质；第二提高微生物的活性，抵抗有毒有害物质侵害，防止污泥膨胀和微生物的流失。

采用常规的兼氧酸化法，要达到本工程所要求的难度甚大，可靠性差，原新昌污水处理一期工程也采用 A/O 接触氧化法，生化反应池总的停留时间有 5 天，最终出水 $\text{COD}_{\text{Cr}} = 150 \sim 300 \text{ mg/L}$ ，因此必须采用新的工艺途径才能达到排放标准。目前，已有针对各类难降解污染物的工程菌应用于污水处理，取得了较好的效果。本工程设计前的小试已经证明了这个结果，故采用投加工程菌的兼氧酸化池工艺。

污水经过兼氧处理后，污水中的 COD_{Cr} 还是较高，需要进一步好氧处理以达到排放标准。好氧生化处理工艺分两大类：生物膜法与活性的污泥法。虽然生物膜法在操作管理与抗冲击负荷方面有一定优势，但由于填料价格高，丝状菌在前面的兼氧池中得到有效控制，进入好氧处理段的风险大大降低，本着节约工程投资和运行费用的原则，好氧处理工艺用活性污泥法。好氧活性污泥法从原理上来分主要有两大类，连续反应形式和批式反应形式（序批式）。其中 MSBR 工艺一方面充分发挥了 SBR 反应器高效去除有机污染物并达到脱氮的优势，另一方面又克服了间歇进出水问题，达到了连续进水和出水的目的，是经改进的序批式活性污泥法，本工程采用 MSBR 工艺。

(3) 工程菌的基本原理

过去认为，在某种特定环境下，只要给予足够的时间，就会产生最适应这种环境的菌群，并且是这种环境下条件下生存的优势菌群，因此，传统生物处理方法大多不是利用纯培养的微生物，而是对自然生长的微生物群体加以驯化，繁殖利用，在污水处理过程中，有细菌、真菌、原生动物等不同种类微生物共同参与净化，由于代谢过程复杂，能量利用不经济，以及可能存在的微生物拮抗作用，使微生物处理效率不同。近几年来，针对某些特定有毒废水或高浓度废水，已经能分离选育出具有较高生物活性的菌种，并进行纯培养后用于废水处理，显示了一定的优越性。由于从环境中分离筛选出的菌种，其酶活性水平有限，通过对这些菌株进行基因改造后，就可实现定向选育构建生物降解能力强的工程菌。

这些工程菌投入到生物反应中能极大地提高生物降解能力，改善活性污泥的品质，因此工程菌是通过人工技术手段选育出来的菌种。

这些菌种的应用除有破杂环、断长链、耐盐、除氮、脱臭、降 COD 等能力外，还具有如下特性：

- ①菌种本身无毒性，无致病性，不会造成二次危害。
- ②消除 COD_{Cr} 、BOD、SS 等污染速度快且强。对杂环、苯环类化合物也有极强的分解能力。
- ③分解 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、甲硫醇、 H_2S 及有机酸之能力强，除臭效果好。
- ④污泥产生量少，去除每公斤 BOD 产生污泥约为 0.05 公斤。
- ⑤由试车到成功，需时甚短，菌种在投产时一次投加。
- ⑥污泥沉降性能佳，紧密度高，稳定性强。
- ⑦不形成有害气体

(4) 后处理

废水经生化处理后， COD_{Cr} 已经可以达到排放标准，和常规生化处理工艺相比，已达到很高的去除率，但出水中的色度比较难控制，为了确保出水达标，进一步降低出水中的 SS，在生化处理出水中投加化学品的方法比较可靠，可以使出水的 SS 得到去除且色度有明显改善。

综上所述本工艺流程详见附图一。

3. 工艺参数

①调节池

数量：1座 停留时间：24h

②涡凹气浮池

数量：1座 单池处理量： $Q = 75\text{m}^3/\text{h}$

③工程菌兼氧池

数量：2座 COD_{cr} 负荷： $2.35\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$

污泥产率： $0.05\text{kgSS}/\text{去除 kgCOD}_{\text{cr}}$ 污泥回流比：50%

④缓冲调节池数

数量：1座

⑤MSBR 池

数量：2座 进水流量： $3900\text{m}^3/\text{d}$

进水 COD_{cr} ： $1315\text{mg}/\text{L}$ 进水 BOD_5 ： $179\text{mg}/\text{L}$

进水 SS： $122\text{mg}/\text{L}$ 混合液平均浓度： $400\text{mg}/\text{L}$

反应区 COD_{cr} 容积负荷： $0.5\text{kgCOD}_{\text{cr}}/\text{m}^3$ 容积利用率：0.75

污泥产率： $0.05\text{kgSS}/\text{kgBOD}_5$ 每序批区回流泵：2台，1用1备

单泵流量： $100\text{m}^3/\text{h}$ 扬程：1.2m

剩余污泥泵：2台，1用1备 单泵流量： $25\text{m}^3/\text{h}$

⑥混凝沉淀池（后处理）

数量：1座 进水流量： $3900\text{m}^3/\text{d}$

出水流量： $3900\text{m}^3/\text{d}$ 斜管高度：0.8m

斜管管径： $\Phi 35$ 停留时间：2h

4. 污水站总图布置

根据企业规划，在厂区的西南面预留一块污水处理用地，长约 135 米，宽约 95 米，场地面积为 8.5 亩。由于占地面积较小，部分构筑物采用合建形式。

5. 污水站实际运行数据

从工程竣工至今已有近 11 年的时间，为了考察系统的运行情况，在业主的帮助下对新昌制药厂污水处理站 2001 年 2~5 月的进出水的 COD_{cr} 进行了统计（限于条件厂内污水站不对 BOD_5 、SS、TKN、色度进行监测）。从统计结果看系统运行稳定，出水值与进水值有一定关系，进水浓度高出水也相应高，但整个过程的去除率也相应提高。下表 3—1 为 2001 年 2 月的实际运行参数。

四、工程菌与普通菌种的对比试验

与一般污水处理工艺不同，本工程中采用了工程菌，这部分菌种能力的发挥如何至关重要，因此将含工程菌的反应池中的物理与普通活性污泥进行了对比试验。

1. 对比试验的材料与方法

(1) 废水水源：来自新昌污水处理站气浮池出水；

(2) 菌种来源：1# 菌种取自上海市曲阳污水厂活性污泥驯化；2# 菌种为新昌污水站

2001年2月污水站运行记录

表 3-1

项目	原 水		气浮出水		兼 氧 1		兼 氧 2		缓 冲 池		MSBR1		MSBR2	
	COD _{Cr}	pH	COD _{Cr}	pH	COD _{Cr}	pH	COD _{Cr}	pH	COD _{Cr}	pH	COD _{Cr}	pH	COD _{Cr}	pH
2月10日	10004	8.75	4487	6.46	2440	8.05	2340	7.86	1070	8.68	101.5	7.35	100	7.40
2月11日	8670	8.82	3416	6.87	2250	8.03	2010	8.19	1210	8.52	123.9	7.40	101.5	7.55
2月12日	11016	8.96	4774	6.97	2090	8.08	2170	8.06	990	8.60	68	7.71	70	7.68
2月13日	11921	8.98	4221	6.25	2390	8.01	2360	8.06	1050	8.44	68	7.45	73	7.77
2月14日	10233	8.62	4634	6.68	2480	7.96	2690	8.03	908	8.62	64	7.79	55	7.81
2月15日	10679	8.81	4578	6.84	2760	8.00	2760	8.04	1410	8.44	71	7.72	66	7.69
2月16日	13109	8.98	5516	6.86	2480	7.95	2390	7.93	1250	8.57	79	7.74	71	7.70
2月17日	12029	8.81	5215	6.73	2460	8.01	2370	8.03	1220	8.50	78	7.80	70	7.82
2月18日	10652	8.97	4774	6.39	2750	7.88	2880	7.93	1580	8.62	71	7.75	68	7.72
2月19日	11718	9.00			2830	7.89	2900	7.91	1200	8.07	62	7.93	66	7.79
2月20日	10733	8.97			2650	7.87	2820	7.84	1440	8.25	86	7.81	95	7.70
2月21日	9126	8.45	4718	6.62	2690	7.82	2760	7.90	1590	8.31	74	7.90	71	7.74
2月22日	10125	9.31	4690	7.18	3020	7.92	2940	7.96	1280	8.30	55	7.76	56	7.79
2月23日	9612	9.10	4095	6.86	2800	7.98	2850	7.90	1100	8.61	63	7.74	64	7.80
2月24日	8160	8.78	3031	7.07	2440	7.86	2810	7.86	743	8.30	77	7.93	78	7.74
2月25日	7938	8.61	3934	6.81	2392	8.00	2470	7.83	1030	8.84	58	7.97	51	7.75
2月26日	10139	9.06	4298	6.74	2870	7.96	2950	7.89	1030	8.45	84	7.96	74	7.76
2月27日	12056	8.67	4739	7.02	2710	7.90	2660	7.99	1020	8.46	63	7.94	70	7.79
2月28日	10112	9.09	4046	6.7	2590	7.69	2620	7.83	1280	8.25	64	7.81	67	7.64
平 均	10422	8.88	4097	6.77	2584	7.94	2618	7.95	1179	8.46	74	7.76	72	7.72

MSBR 池的工程菌；

(3) 水质测试项目与分析方法：主要测定进出水的 COD_{cr} ，其余指标间隙测定；化学耗氧量 (COD_{cr})、生化需氧量 (BOD_5)、悬浮固体 (SS)、氨氮 ($\text{NH}_3\text{—N}$)、pH 值测定采用城市污水水质检验方法标准 (CJ26.1—29—91)。

2. 对比试验

在两个相同的 5000ml 容器中放入 3000ml 的来自新昌污水站气浮池后的出水，做好标记。1# 容器中加入的菌种为曲阳污水厂活性污泥驯化；2# 容器中的菌种为新昌污水站 MSBR 池；2 个容器中加入的菌种 (活性污泥) 均为 3ml，曝气采用养金鱼用气泵，容器中的溶解氧水平在 2.2~4.0mg/L；每次取样为 100ml，为避免高温蒸发后水样减少，每天添加一次蒸馏水至刻度。对比试验从 2001 年 7 月至 8 月 3 日结束，历时 31 天，从进水 $\text{COD}_{\text{cr}} = 4640\text{mg/L}$ 降至 $\text{COD}_{\text{cr}} = 269\text{mg/L}$ 。实验结果如下表。

从这个对比试验中可以看到，在试验初期采用工程菌的 2# 容器并未显示出明显的效果。似乎可以认为在碳源 (本工程的废水氮源也充足、缺磷，试验中未加磷) 充足且比较容易利用的条件下，一般菌种与工程菌无太大的差异；当碳源表现为难以利用的有机物时，工程菌显示良好生物耐受性能和特殊的去除能力，为了了解本项目工程菌的微生物形态及一般活性污泥的构成差异，委托了华东师大环境系对两个对比试验进行了采样与生物相检测，检测结果反映了二者在菌种的数量和种类上有较大的差异，为工程菌的应用提供了理论基础。

五、研究结论

与常规菌种 (活性污泥法) 相比，工程菌可提高废水的可生化性能，经初步测定数据显示，可以降低 NB— COD_{cr} 15%，为特殊单一废水的生化处理开辟了新的途径。特别是采用一次工程菌投加的方式改进了以往“投菌法”需经常投菌带来的运行费用的增加，也为运行管理的便利提供了条件。

针对特殊类型的高浓度废水 (制药废水) 采用物化和工程菌生化处理相结合的处理方法，当进水 $\text{COD}_{\text{cr}} = 10000\text{ mg/L}$ 时，出水可以达到国家一级排放标准， $\text{COD}_{\text{cr}} < 69.83\text{ mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5 < 10\text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3 < 15\text{ mg/L}$ 。节约工程投资和运行费用，取得良好的工程效益，经测算每 m^3 污水处理费用仅为 2.81 元，折算成去除每公斤 COD_{cr} 为 0.76 元。

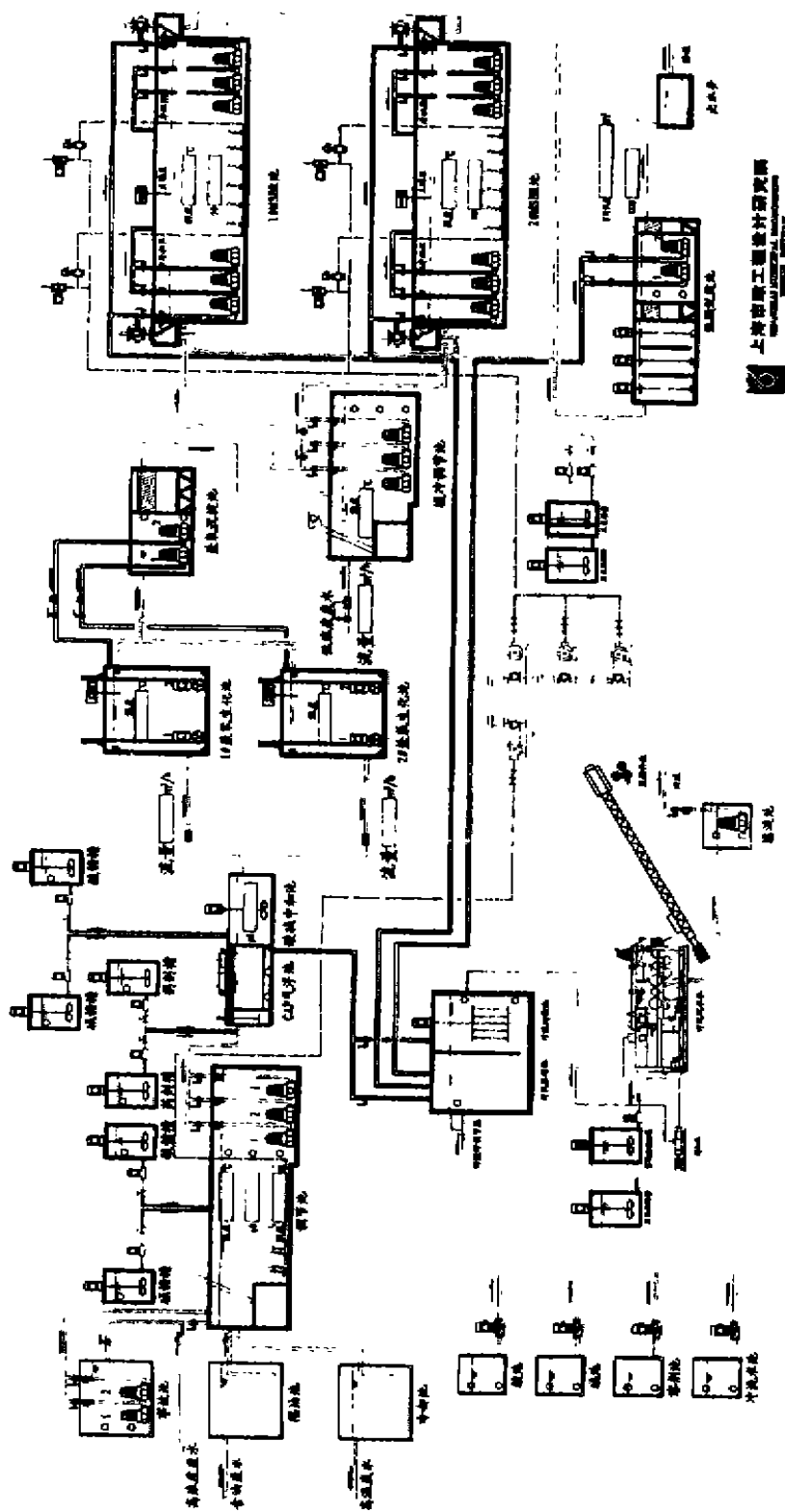
废水的兼氧处理具有明显优越性而受到关注，但是处理能力有限造成了使用场合的限制。采用工程菌结合兼氧处理方式极大地提高处理效率，当 COD_{cr} 负荷 $= 2.35\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时，兼氧的处理效率达到 60—70%，推广了兼氧处理在废水中的应用。

MSBR 法处理高难度废水具有相当高的应用价值，当处理负荷达到 $N = 0.50\text{kg COD}_{\text{cr}}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时，处理系统具有良好的消化功能。因此该工艺适合于进水浓度高需要消化和出水水质要求高的场合。工程菌 MSBR 法的污泥产率约为 $0.05\text{kg SS}/\text{kg COD}_{\text{cr}}$ 。

表 4-1 NB-COD_{cr}测定对比

日期	时间(天)	1# COD _{cr} (mg/L)	2# COD _{cr} (mg/L)	1# NH ₃ -N(mg/L)	2# NH ₃ -N(mg/L)	1# TKN(mg/L)	2# TKN(mg/L)
2001.07.04	0	4610	4640	未检出	未检出		
2001.07.05	1	2173	2149	0.96	未检出		
2001.07.06	2	1485	1608	未检出	未检出		
2001.07.09	5	1169	955	0.96	未检出		
2001.07.12	8	840	815	未检出	未检出		
2001.07.16*	12	524	710	1.64	1.44		
2001.07.18	14	482	450	2.41	1.93		
2001.07.23	19	431	350	2.41	0.96		
2001.07.27	23	407	383	13.48	15.41		
2001.07.31	27	329	332	1.44	未检出		
2001.08.01	28	427	351	1.25	2.22	22.23	29.86
2001.08.02	29	332	283	未检出	0.96	16.37	19.26
2001.08.03	30	345	269				
2001.08.06	33	336	292				
说明:7月16日后测定过滤液							

浙江医药股份有限公司新昌制药厂污水处理二期工程流程图



参考文献

- 1 【发酵工业废水处理】王凯军、秦人伟编著，化学工业出版社，2000年9月版。
- 2 【苏科鉴字[99]第720号】江苏科技信息。