

制药废水处理工艺的改造

李善评¹, 栾富波¹, 冀贞泉², 张彦丽¹

(1. 山东大学 环境科学与工程学院, 山东 济南 250100; 2. 济南八方标达污水处理
技术服务有限公司, 山东 济南 250022)

摘 要: 某制药厂由于新上生产项目,使综合废水中有机污染物和硫酸盐浓度大幅升高,所以必须对原处理工艺进行改造。改造工艺主要采用 UASB 反应器、SBR 反应器及深层曝气池,其中 UASB 反应器采用两相(产酸及硫酸盐还原相、产甲烷相)厌氧技术以减少硫酸盐对厌氧过程的影响。经改造后,出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

关键词: 制药废水; 工艺改造; UASB 反应器; SBR 反应器; 深层曝气池

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000—4602(2005)05—0080—04

Renovation of Pharmaceutical Wastewater Treatment Technology

LI Shan-ping¹, LUAN Fu-bo¹, JI Zhen-quan², ZHANG Yan-li¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Bafang Biaoda Wastewater Treatment Technical Service Ltd., Jinan 250022, China)

Abstract: A new production project to be launched in a pharmaceutical factory resulted in great increase of organic pollutants and sulfate concentration in the integrated wastewater. Therefore, it was necessary to carry out renovation on the existing treatment process, mainly including the use of UASB reactor, SBR, and deep shaft aeration tank; of which two-phase anaerobic process was used in UASB reactor to eliminate the effect of sulfate on anaerobic process. After renovation, the effluent reached I-class criteria specified in *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978—1996).

Key words: pharmaceutical wastewater; technological renovation; UASB reactor; SBR; deep shaft aeration tank

山东省某制药厂由于新上生产项目,使废水中污染物浓度大幅升高(COD 由原来的 4 000 mg/L 升至 15 000 mg/L 以上),致使出水水质难以达标。为此厂方决定在充分利用原废水处理设施的基础上,进行改建扩建,使出水能够达标排放。

1 工程改造

1.1 原处理工艺

该厂原处理工艺如图 1 所示。

该厂新上生产盐酶素和粘杆菌素项目后废水中高浓度发酵滤液和低浓度洗涤、冲地水量各占 1/2。

发酵滤液成分复杂,有机物浓度和 SO_4^{2-} 浓度较高,带有颜色和气味,并且具有生物毒性。水量、水质情况见表 1。

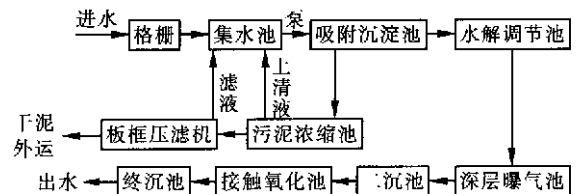


图 1 原处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of former wastewater treatment process

表 1 废水水量、水质

Tab. 1 Amount and characteristics of wastewater

项目	水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO ₄ ²⁻ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
发酵滤液	500	39 000	19 000	5 000	6 500	6~9
洗涤、冲地水	500	1 000	500	400		6~9
混合废水	1 000	16 100	8 325	1 075	3 250	6~9

1.2 改造后的处理工艺

根据废水水质,同时考虑运行操作性、可靠性、投资等因素,采用发酵滤液单独预处理再与洗涤、冲洗水混合后进行综合处理的工艺,如图 2 所示。

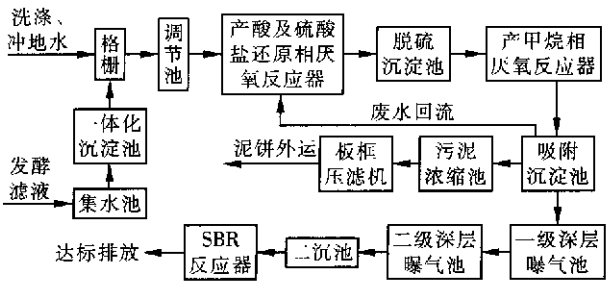


图 2 改造后处理工艺流程

Fig. 2 Flow chart of wastewater treatment process after renovation

① 集水池

为新建设施,用于贮存发酵滤液。HRT 为 1 h,尺寸为 4.0 m×4.0 m×4.0 m。

② 一体化沉淀池

为新建设施。发酵滤液悬浮物浓度高,所含胶体物质通过投加混凝剂、充分搅拌反应,形成大的絮凝体后沉淀去除。经一体化沉淀后 SS、COD 浓度进一步降低。

③ 格栅

为原有设备,用以拦截废水中较大的悬浮物和漂浮物,保护后续设施的稳定运行。

④ 调节池

利用原有集水池改扩建而成,HRT 为 8 h,尺寸为 10.0 m×8.0 m×5.0 m,用来均衡水量、均匀水质,池底部加设污泥斗,定期抽除污泥。

⑤ 产酸及硫酸盐还原相厌氧反应器

为新建设施,采用 1 座 $\varnothing 12\text{ m}$ 、高 10 m 的钢制 UASB 反应器,内设 113 m^2 大阻力配水器及三相分离器。采用中温厌氧工艺,配置热交换器,罐体外采取保温措施。运行参数:HRT 为 24 h,上升流速为

0.5 m/h,COD 负荷为 15 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, SO_4^{2-} 负荷为 2.6 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。运行中进水 COD 约为 15 000 mg/L ,出水 COD 约为 10 000 mg/L ,去除率保持在 30% 左右。

研究表明,少量的 SO_4^{2-} 有益于厌氧消化过程的进行,但是当废水中含有高浓度的 SO_4^{2-} 时,则会对厌氧消化过程产生不利的影响。当废水的 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} > 10$ 时,硫化物对厌氧消化无明显的抑制作用;当 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} < 10$ 时,会对厌氧消化,特别是产甲烷相产生抑制作用^[1]。

该厂综合废水的 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} > 6.15$,为提高其比值,防止 SO_4^{2-} 浓度过高对厌氧发酵的抑制,采用两相厌氧技术,通过投加减硫剂可使产甲烷相的厌氧处理过程正常进行。

设置产酸及硫酸盐还原相厌氧反应器是欲通过硫酸盐的还原作用合理地控制废水中 SO_4^{2-} 浓度,这种还原作用是通过硫酸盐还原菌将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S 来完成的。通过严格控制反应条件可降低 SO_4^{2-} 浓度:①研究表明,中性偏碱的 pH 值可使硫酸盐还原菌保持较高的生物活性。反应器内废水 pH 值为 6~7 时适合硫酸盐还原菌生长,有利于对 SO_4^{2-} 的去除。当反应器内废水 pH 值出现波动时,应投加适量的酸或碱以保持 SO_4^{2-} 的去除效果。②硫酸盐还原菌是严格的厌氧菌,其生长环境的氧化还原电位要严格控制在 -100 mV 以下,如果氧化还原电位过高可通过向反应器中投加铁粉来解决。③大多数硫酸盐还原菌是中温型的,所以通过热交换器保持反应器温度为 30~37 $^{\circ}\text{C}$ 。运行过程中定期监测 pH 值、氧化还原电位、温度以及 SO_4^{2-} 浓度,出现异常情况后可根据监测数据来分析原因并及时采取措施,确保硫酸盐还原菌能有效地将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S 。反应器运行稳定后出水 SO_4^{2-} 浓度稳定在 650 mg/L 左右,对 SO_4^{2-} 去除率达到 80%。

随着 SO_4^{2-} 被还原, H_2S 在反应器中大量积累,将会抑制 SO_4^{2-} 的还原过程,同时还会对厌氧细菌(特别是产甲烷菌)产生抑制作用,从而对整个厌氧消化过程产生不利的影响,有时这种影响非常严重,甚至会导致整个厌氧反应器无法正常运行^[2]。另外,沼气中存在 H_2S 时会引起锅炉或发电机的腐蚀,出水中存在 H_2S 时能引起反应器的水泥壁面、下水道系统及管道管件腐蚀^[3]。因此在反应器中投加减硫剂,把水中 H_2S 转化为硫化物沉淀,可降低

其浓度、减少毒害。采用以铁盐为主的复合减硫剂,运行中减硫剂投量为 1.5 kg/m³ 废水,减硫剂由组合式成套加药装置投加,该装置主要由搅拌溶液箱、搅拌器、过滤器、储液罐、计量泵及电控柜等组成。减硫剂经人工称量后投加到搅拌溶液箱中,经搅拌器搅拌后进入储液罐,由计量泵控制加药量加入反应器中,把 H₂S 转化为硫化物沉淀,通过脱硫沉淀池去除。

产酸及硫酸盐还原相厌氧反应器另一方面的作用是将大分子有机物分解为小分子有机物,提高产甲烷相反应器的处理效率。由于产酸阶段的反应速度比产甲烷阶段的快,产酸相反应时间较产甲烷相的反应时间短,这样可大大减少厌氧反应器的体积,减少投资和占地面积。

⑥ 脱硫沉淀池

为新建竖流式沉淀池,直径为 5.0 m,高为 6.0 m。由于在产酸及硫酸盐还原相厌氧反应器中投加了减硫剂,其出水中含有一定量易沉淀的化合物,可通过脱硫沉淀池去除。

⑦ 产甲烷相厌氧反应器

为新建设施,采用 2 座 Ø15 m、高 9 m 的钢制结构 UASB 反应器,内设 353 m² 大阻力配水器及三相分离器。采用中温厌氧工艺,配置热交换器,罐体外采取保温措施。运行参数:HRT 为 72 h,上升流速为 0.21 m/h,COD 负荷为 3.6 kg/(m³·d),沼气产量约为 4 000 m³/d。运行中进水 COD 约为 10 000 mg/L,出水 COD 约为 3 000 mg/L,对 COD 去除率保持在 70%左右。

该设备主要利用厌氧反应器内甲烷菌的作用,把产酸相出水中的有机物转化为甲烷和二氧化碳等。

⑧ 吸附沉淀池

利用原吸附沉淀池(Ø5.2 m、高 6.3 m 的竖流式沉淀池),用来去除两相厌氧反应器出水中携带的悬浮物。

⑨ 一、二级深层曝气池

利用原有的水解调节池和深层曝气池改建而成,用来进一步降低水中有机污染物浓度。在深层曝气池中,由于增大了水压,可以提高氧的传递效率,有利于微生物的繁殖和对有机物的降解。另外深层曝气池向纵深方向发展,减少了占地面积。采用鼓风曝气方式,空气扩散器安装在距池顶 5 m

处。一级深层曝气池尺寸为 13.6 m×9.9 m×10.3 m,二级深层曝气池尺寸为 16.8 m×9.9 m×10.5 m。

⑩ SBR 反应池

由原接触氧化池及终沉池改造而成。由于原接触氧化工艺所用填料使用寿命短,且废水中含有一定量的 NH₃-N,所以采用无需填料且具有脱氮除磷效果的 SBR 技术。SBR 反应池尺寸为 19.8 m×12.0 m×5.7 m,周期 18 h,其中进水 2 h、反应 12 h、沉淀 2 h、排水 1.5 h、闲置 0.5 h。

2 改造后处理效果

改造后废水处理效果如表 2 所示。

表 2 废水处理效果

Tab. 2 Treatment efficiency of wastewater

处理单元		COD	BOD ₅	SS	SO ₄ ²⁻
一体化沉淀池	进水/(mg·L ⁻¹)	39 000	19 000	5 000	6 500
	出水/(mg·L ⁻¹)	31 200	16 150	1 750	
	去除率/%	20	15	65	
调节池 (两股废水混合)	进水/(mg·L ⁻¹)	16 100	8 325	1 075	3 250
	出水/(mg·L ⁻¹)	15 295	7 909	645	3 250
	去除率/%	5	5	40	
产酸及硫酸盐还原相厌氧反应器	进水/(mg·L ⁻¹)	15 295	7 909	645	3 250
	出水/(mg·L ⁻¹)	10 707	6 327	387	
	去除率/%	30	20	40	
脱硫沉淀池	进水/(mg·L ⁻¹)	10 707	6 327	387	
	出水/(mg·L ⁻¹)			232	650
	去除率/%			40	80
产甲烷相厌氧反应器(含吸附沉淀池)	进水/(mg·L ⁻¹)	10 707	6 327	232	
	出水/(mg·L ⁻¹)	3 212	1 582	116	
	去除率/%	70	75	50	
好氧工艺(两级深层曝气池+SBR 反应池)	进水/(mg·L ⁻¹)	3 212	1 582	116	
	出水/(mg·L ⁻¹)	≤100	≤30	≤70	
	去除率/%	97.5	98.6	57.0	

由表 2 知,改造后出水水质达到了《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。

3 经济分析

该工程总投资为 193.78 万元,其中设备费为 138.20 万元,土建费为 14.62 万元,改造费用为 23.21 万元,其他费用为 17.75 万元。

该工程总运行费用为 1.33 元/m³,其中电费为 0.13 元,药剂费为 0.80 元,加热费为 0.40 元。

该工程产生沼气为 4 000 m³/d,而 1 m³ 沼气相当于 1.0 kg 燃煤的热值,若煤价按 280 元/t 算,沼气收入为 1.12 元/m³,则实际运行费用为 0.21 元/m³。

4 结语

由于制药厂发酵滤液浓度高、悬浮物多,所以首先对其单独进行预处理,以保证后续厌氧反应器正常运行。主体工艺采用了两相厌氧工艺,具有处理效率高、污泥量少等优点,一方面可以控制废水中的有害物质对产甲烷菌的抑制,另一方面降解大分子物质,提高产甲烷相反应器的处理效率,而且产生的沼气能抵消大部分运行费用。改造部分采用的 SBR 工艺,具有投资省、不易产生污泥膨胀、运行稳定、处理效果好等优点,适用于该厂的废水处理。

该工程投入使用一年多来运行稳定,出水可达标排放,为企业的可持续发展创造了条件。

参考文献:

[1] 斯皮斯 R E. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 李亚新译. 北京:中国建筑工业出版社,2001.
[2] 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.
[3] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.

电话:(0531)8362872
传真:(0531)8362872
E-mail:luanfubo@163.com
收稿日期:2004-11-22

• 技术交流 •

沧州大浪淀水库巨颤藻“水华”的处理

大浪淀水库位于沧州市境内,为沧州市的主要水源。每年用水泵从黄河定期蓄水,水库为封闭式、盆状,无污染源。由于其水位较浅又不流动,在夏季水温、光照条件适宜时,藻类往往大量繁殖。在 1999 年就有藻类“水华”现象的记录,2003 年 7 月又发生了较为特殊的巨颤藻“水华”。

1 现象描述

在检测过程中发现水中有大量肉眼可见物(悬浮物)并伴有腐败臭、霉臭,而其他理化指标均不超标。

2 定性实验

一般的藻类个体较小且肉眼不可见,但巨颤藻个体较大,体长约 0.5~2 mm,肉眼可见。为了快速检测和定性,利用抽滤装置浓缩 1 L 水样(剩余 2~5 mL 左右),用平嘴吸管(尖嘴吸管不易吸入)吸取水样在载玻片上滴一滴,盖上盖玻片,先在低倍镜下观察,找到目标后再放到高位镜下观察细胞形态。藻体特征:单列丝状体,细胞圆柱形,细胞内有假空泡,顶端细胞圆形或帽状,丝状体有特殊的运动能力,能作颤动、滚动或滑动。根据以上特征定性为:蓝藻门→颤藻目→巨颤藻。实验注意事项:①检测人员要把载玻片与盖玻片擦净,以防干扰检测目标。②在往载玻片上滴浓缩水样时,因巨颤藻个体较大,要用平嘴吸管(尖嘴吸管不易吸入)吸取水样。③先在低倍镜下观察,找到目标后再在高倍镜下观察细胞形态,要多做几次平行实验,防止定性错误。

3 繁殖速度与危害

巨颤藻的生殖方式为断裂生殖,丝状体中常产生若干透明的凹面体,丝状体由此断裂。巨颤藻的繁殖速度非常之快。巨颤藻属蓝藻门的有害种类,其大量繁殖会在水中释放出一些有机代谢产物,使水体产生青草臭、霉臭、腐败臭等难闻的气味,这些有机物也是致癌物的前驱物质,而且这些有机物将会粘附在胶体颗粒表面,增加胶体的稳定性,不利于后续的混凝处理以及加氯消毒。

4 处理方法

依据《中国给水排水》2003 年第 5 期中《预氧化强化混凝去除颤藻及其臭味研究》一文的内容,采用高锰酸钾复合药剂预氧与预氯化联用方式处理,无论是对颤藻还是对其产生的臭味去除效果都非常好,同时也可减少氯化所产生的副产物。

(石家庄市供水总公司水质检测中心 邢 宏)