

UASB-HBF-UF/NF/DM 工艺处理化学制药废水

段西兵, 乔 琪, 徐 奇

(上海泓济环保科技股份有限公司, 上海 200433)

[摘要] 某化学合成制药企业针对其产生的废水盐分含量高、生物毒性大、可生化性差等特点,并结合用户的再生水使用需求,将“UASB(上流式厌氧污泥床)-HBF(生物固定膜复合技术)-UF/NF/DM(超滤/纳滤/高频振动膜分离技术)”组合工艺应用于化学合成制药废水的零排放处理。本工程案例中,设计厌氧池 COD 容积负荷为 $4.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,水力停留时间为 47 h,好氧池 COD 容积负荷为 $1.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,水力停留时间为 30.7 h。运行结果表明,在设计工况下,该组合工艺对化学合成制药废水的处理效果稳定,且抗冲击负荷能力强。经该组合工艺处理后,系统回用水 COD $<80 \text{ mg/L}$ 、TN $<20 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ $<15 \text{ mg/L}$ 、TDS $<800 \text{ mg/L}$,COD 和 TN 去除率分别可达 99.2% 和 93.3%,出水水质满足《循环冷却水用再生水水质标准》(HG/T 3923—2007)的要求,且再生水回用率达 98.3%。系统运行成本约为 37~43 元/ m^3 。

[关键词] 制药废水;零排放;上流式厌氧污泥床;生物固定膜复合技术

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0178-05

Treatment of chemical pharmaceutical wastewater by UASB-HBF-UF/NF/DM process

DUAN Xibing, QIAO Qi, XU Qi

(Shanghai Honess Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200433, China)

Abstract: Aiming at the characteristics of high salt content, high biological toxicity, and poor biodegradability of wastewater from a chemical synthetic pharmaceutical company, and combining the user's reclaimed water use needs, the “UASB (up-flow anaerobic sludge bed)-HBF (hybrid biological & Fixed film technology)-UF/NF/DM (ultrafiltration/nanofiltration/high frequency vibrating membrane separation technology)” combined process was used in the zero-discharge treatment of chemical synthesis pharmaceutical wastewater. In this project case, the design COD volume load and hydraulic retention time of the anaerobic tank were $4.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and 47 h respectively, and those of the aerobic tank were $1.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and 30.7 h respectively. The results showed that under the design conditions, the treatment effect of combined process on chemical synthesis pharmaceutical wastewater was stable, the impact resistance was strong. After treatment by the combined process, the COD, TN, $\text{NH}_3\text{-N}$ and TDS of the recycled water of the system were respectively less than 80, 20, 15 and 800 mg/L. The removal rate of COD and TN could reach 99.2% and 93.3%, respectively. The effluent met the requirements of the Water Quality Standard for Reclaimed Water for Circulating Cooling Water (HG/T 3923—2007), and the reclaimed water reuse rate could reach 98.3%. The operating cost of the system was about 37~43 RMB/ m^3 .

Key words: pharmaceutical wastewater; zero emission; UASB; HBF

21 世纪化学合成制药行业迅速发展,相应的废水处理需求日益增加。化学合成制药废水通常具有盐分含量高、生物毒性大、可生化性差等特点^[1],直接处理难度极大,前端需要进行预处理以降低废水

的生物毒性、提高废水可生化性。常用的化学预处理法包括混凝沉淀、高级氧化等,生物预处理法包括水解酸化、UASB 和 IC(内循环厌氧反应器)等^[2]。其中,厌氧生物预处理技术由于运行成本低、运行维护

简单,在合成类制药废水处理中应用广泛。化学合成制药废水的主体好氧工艺常采用AO(厌氧好氧工艺)、SBR(序批式活性污泥法)、接触氧化和MBR(膜生物反应器)等技术,深度处理工艺常采用膜分离技术。厌氧生物预处理、主体好氧生物处理与膜分离深度处理的组合工艺可实现化学合成制药类废水的资源化利用。

1 工程背景

常州某化学合成制药企业主要生产抗抑郁症、抗艾滋病、抗糖尿病、抗类风湿关节炎和抗癌症等新型药用化合物。厂区排放的废水可分为高浓度废水和低浓度废水,高浓度废水主要为生产车间合成药剂时产生的废水,低浓度废水主要为冲洗废水、生活污水等。根据排水水质和用户使用需求,该企业将“UASB(上流式厌氧污泥床)-HBF(生物固定膜复合技术)-UF/NF/DM(超滤/纳滤/高频振动膜分离技术)”组合工艺应用于该制药废水的零排放处理中,出水水质满足《循环冷却水用再生水水质标准》(HG/T 3923—2007)中的回用要求。

2 工程设计

2.1 设计规模与水质

废水处理设计规模为600 m³/d,其中高浓度废水为72 m³/d,低浓度废水为528 m³/d。处理后其可作为循环冷却水进行回用,回用水量590 m³/d。表1是设计进水与设计回用水的主要水质指标。

表1 主要水质指标

Table 1 Main wastewater quality index

项目	COD/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)	TDS/(mg·L ⁻¹)	pH
设计进水	10 000	300	1 000	6~9
设计回用水	<80	<20	<800	6~9

2.2 工艺流程

高浓度含盐废水预处理系统采用“浓水储池→隔油、气浮→三效蒸发”的工艺。该废水中COD的组成主要以有机溶剂为主,其中甲醇、乙酸、丙酮等属于可生化降解有机物;甲苯、吡啶、四氢呋喃等属于难降解有机物;二氯甲烷、三氯甲烷等属于生化毒性有机物。通过隔油与气浮手段,可去除废水中的一部分难降解有机物与毒性有机物。采用三效蒸发

工艺分离高浓度废水中的盐分,以降低其对生化系

统的不利影响。低浓度废水污染物浓度较低,可生化性较好,与预处理后的高浓度废水在调节池均匀混合。生化处理系统和回用处理系统采用“UASB→HBF→UF+NF→DM”的工艺。调节池废水经提升进入UASB厌氧反应池,废水中的大分子有机物在此转化为小分子有机物、沼气和CO₂等,在去除COD的同时可提高废水的可生化性,同时废水中的一部分有机氮在此转化为氨氮。随后废水进入HBF池,HBF工艺是在AO活性污泥法基础上,结合生物膜法的优势而开发出的复合式生物膜-活性污泥法工艺^[3],废水中剩余的有机物和氨氮大部分在此被微生物降解。经生化系统处理后的清水进入收集池缓存,再经过后端的UF、NF和DM技术处理后回用。图1是废水处理的工艺流程。

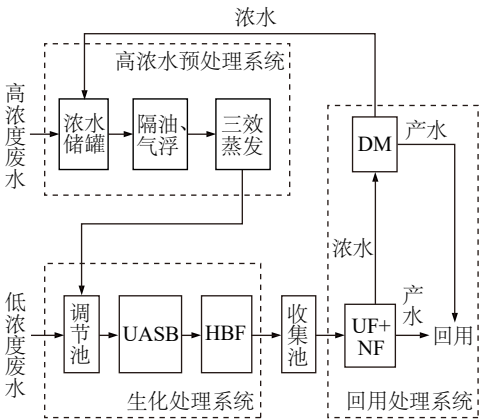


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Wastewater treatment process

2.3 主要构筑物及其工艺参数

- (1)高浓含盐废水储池。共1座,尺寸为8 m×3.5 m×7.5 m,有效池容200 m³,HRT为66.7 h,采用半埋地式钢砼结构,内壁防腐处理。安装提升泵2台(1用1备),为耐腐蚀衬氟泵;泵前配套进水过滤器1台,以去除不溶性有机杂质;池内安装超声波液位计1套。
- (2)隔油沉淀池。一体化成套设备,共2套,总处理量5 m³/h,池体为碳钢结构,内壁玻璃钢防腐处理。安装排渣泵2台(1用1备),为耐腐蚀衬氟泵;池内安装在线pH计1套。
- (3)气浮池。一体化成套设备,共2套,总处理量5 m³/h,池体为碳钢结构,内壁玻璃钢防腐处理。

(4)缓冲水罐。共2套,容积 25 m^3 ,FRP结构,用于高浓度废水预处理后的缓存。

(5)调节池。共1座,尺寸为 $8\text{ m}\times 8\text{ m}\times 7.5\text{ m}$,有效池容 448 m^3 ,HRT为 17.9 h ,采用半埋地式钢砼结构,分为2格。安装提升泵3台(2用1备);电磁流量计1台;pH计2套;超声波液位计2台;UPVC材质的穿孔曝气管2套,对调节池进行曝气搅拌,保证水质混合均匀。

(6)厌氧配水池。共1座,尺寸为 $4\text{ m}\times 2.3\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效池容 55 m^3 ,HRT为 2.2 h ,采用半地上式钢砼结构。安装提升泵2台(1用1备),电磁流量计2台,pH计1套,蒸汽加热系统1套。

(7)UASB反应器。共2座,单座尺寸为 $8.2\text{ m}\times 7.6\text{ m}\times 10\text{ m}$,单座有效池容 588 m^3 ,设计COD容积负荷为 $4.5\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,HRT为 47 h ,采用半地上式钢砼结构。安装304不锈钢材质的布水系统2套,FRP材质的三相分离器2套,304不锈钢材质的出水堰2套。

(8)HBF池。共1座,含缺氧池、好氧池和序批沉淀池,HBF池总HRT为 45 h ,采用半地上式钢砼结构。缺氧池尺寸为 $5.4\text{ m}\times 4\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,有效容积 130 m^3 ,HRT为 5.2 h ,安装304不锈钢材质的潜水搅拌机1台,用于保证池内泥水混合均匀。好氧池分为4格,每格尺寸为 $8\text{ m}\times 4\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,设计COD容积负荷为 $1.0\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,垂直悬挂安装亲水性高分子酶浮填料1批,安装射流循环泵2台(1用1备),配套负压式射流曝气器8套,304不锈钢材质,安装硝化液回流泵2台(1用1备)。序批沉淀池分2格,每格尺寸为 $5.4\text{ m}\times 2.5\text{ m}\times 6.5\text{ m}$,垂直悬挂安装亲水性高分子酶浮填料1批,共安装微孔曝气管40套,恒水位出水成套装置2套,污泥回流泵3台(2用1备)。

(9)UF处理系统。采用低能耗管式超滤膜组件1套,配套变频式提升泵2台(1用1备),变频式循环泵1台,变频式产水泵1台,预处理过滤器1台,进水电磁流量计1台,产水电磁流量计1台,变频式反洗泵1台,化学计量泵1台,安装超滤清洗箱1只。

(10)NF处理系统。纳滤膜组件1套,配套变频式纳滤增压泵2台,变频式纳滤高压泵2台,保安过滤器1台,阻垢剂、还原剂和酸加药系统各1套,清洗水泵1台,清洗过滤器1台,进水流量计和产水流量计各1台。

(11)DM处理系统。成套设备1套。

3 运行效果及成本分析

3.1 对COD的去除

系统经过1个月的调试后,进入正式运行阶段。正式运行1个月期间,生化系统COD及其去除率的变化情况分别如图2和图3所示。

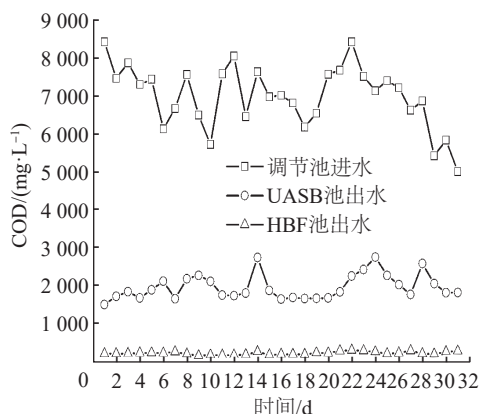


图2 生化系统运行过程中COD的变化

Fig. 2 Change of COD during the operation of the biochemical system

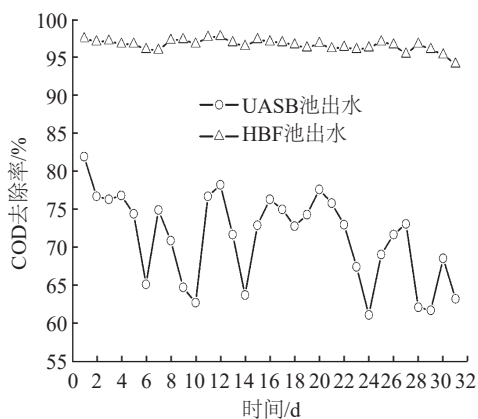


图3 生化系统运行过程中COD去除率的变化

Fig. 3 Change of COD removal rate during the operation of the biochemical system

由图2和图3可知,运行初期,生化系统进水COD在 8000 mg/L 左右,经过厌氧反应器的水解酸化、产氢产乙酸和产甲烷三阶段,废水中大部分有机物在此转化为 CH_4 和 CO_2 ,厌氧出水COD降至 2000 mg/L 左右,相应的COD去除率约为75%。随后废水进入HBF系统,经过厌氧系统的水解作用,废水中难降解的大分子有机物分解为了生化性好的小分子有机物,在好氧和兼氧菌群的作用下,以溶解氧和硝态氮为电子受体,有机物大部分被降解并主要以

CO₂的形式释放,出水COD降至300 mg/L以下,相应的COD去除率在95%以上。由于废水水质随车间产品订单的变化而变化,造成调节池进水水质在一定范围内波动,但此时的生化系统已经具备一定的抗冲击负荷能力,UASB和HBF的出水水质较为稳定。生化处理系统出水进入回用处理系统,经UF、NF和DM膜处理后,COD降至50 mg/L以下,相应的COD去除率在99.3%以上;经检测BOD₅降至5 mg/L以下。

3.2 对TN的去除

图4和图5分别为正式运行1个月期间生化系统TN及其去除率的变化情况。

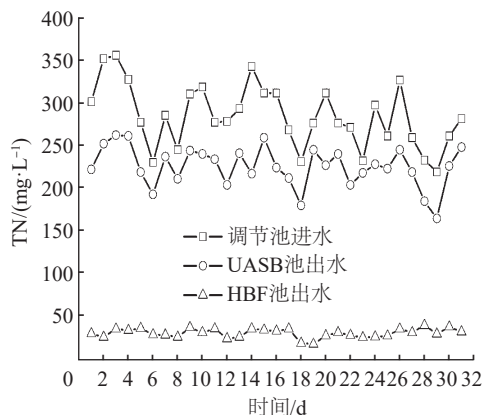


图4 生化系统运行过程中TN的变化

Fig. 4 Change of TN during the operation of the biochemical system

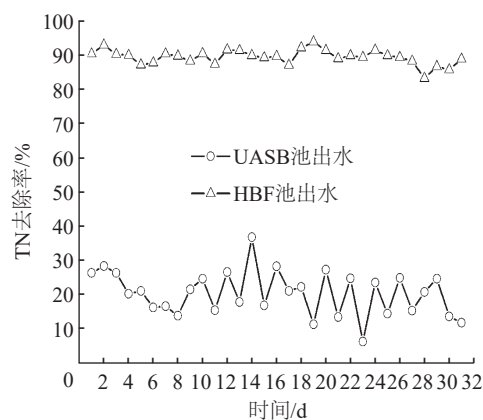


图5 生化系统运行过程中TN去除率的变化

Fig. 5 Change of TN removal rate during the operation of the biochemical system

由图4和图5可知,运行初期,生化系统进水TN在300 mg/L左右,经过厌氧反应器的处理,废水中一

部分有机氮氨化释放,厌氧出水TN降至220 mg/L左右,相应的TN去除率约为27%。随后废水进入HBF系统,在微生物的硝化与反硝化作用下,HBF出水TN降至30 mg/L左右,相应的TN去除率在90%左右,出水NH₃-N在5 mg/L以下。由于生化系统具备一定的抗冲击负荷能力,尽管调节池废水水质存在波动,UASB和HBF的出水水质仍较为稳定。生化处理系统出水进入回用处理系统,经UF、NF和DM膜处理后,TN降至20 mg/L以下。

3.3 其他水质指标分析

废水经生化处理系统和回用处理系统处理后,pH在6~9之间,悬浮固体<20 mg/L,总铁(以Fe²⁺计)<0.3 mg/L,浊度<10 NTU,总碱度+总硬度(以CaCO₃计)<700 mg/L,硫化物<0.1 mg/L,油质量浓度<0.5 mg/L,总磷(以PO₄³⁻计)<5 mg/L,氯化物<500 mg/L,TDS<800 mg/L,细菌总数<10 000 mL⁻¹。经处理后的回用水达590 m³/d,再生水回用率达98.3%。

3.4 运行成本分析

该系统实际处理废水600 m³/d,其中高浓度废水72 m³/d。高浓度废水预处理系统直接运行费用约为147~168元/m³,其中人工费7~8元/m³,动力费65~75元/m³,蒸汽费75~85元/m³。生化系统和回用处理系统直接运行总费用约为19~23元/m³,其中人工费1.5~2元/m³,动力费6~7元/m³,蒸汽费2~2.5元/m³,药剂费0.5~1元/m³,回用系统膜更换费4.5~5.5元/m³,污泥处理费4.5~5元/m³。

4 结论

工程实践表明,将UASB-HBF-UF/NF/DM组合工艺应用于化学合成制药废水的零排放处理中,处理效果稳定,抗冲击负荷强,运行维护方便。系统回用水COD<80 mg/L、TN<20 mg/L、NH₃-N<15 mg/L、TDS<800 mg/L,出水水质满足《循环冷却水用再生水水质标准》(HG/T 3923—2007)的要求,再生水回用率可达98.3%。

参考文献

- [1] 朱骏. 合成制药类废水处理解决方案[J]. 净水技术, 2018, 37(12): 11-13.
ZHU Jun. Solutions of synthetic pharmaceutical wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2018, 37(12): 11-13.