

文章编号: 1674 - 6139 (2009) 06 - 0089 - 04

气浮 - 水解酸化 - UBF - SBR 工艺处理 硫酸卷曲霉素生产废水的试验研究

王凤岩¹, 张浩²

(1. 鞍山市环境保护研究所, 辽宁 鞍山 114006; 2. 信阳市环境保护科学研究所, 河南 信阳 464000)

摘 要: 抗生素工业废水具有成分复杂、污染物浓度高、色度大、生物毒性等特点, 比较难于治理, 硫酸卷曲霉素是常用的抗生素之一, 除具备抗生素污水上述特点外, 还存在 pH 值波动范围大, 水质、水量不均, SO_4^{2-} 浓度高等问题, 研究采用气浮 - 水解酸化 - UBF - SBR 工艺处理含有硫酸卷曲霉素的污水, 在进水 COD 浓度 6 000 mg/L ~ 20 000 mg/L, SS 浓度 3 000 mg/L ~ 8 000 mg/L 的条件下, 通过优化气浮药剂用量、水解酸化池废水停留时间、UBF 池的容积负荷、SBR 池的污泥负荷等处理工艺, 使出水水质能够达到 COD · 150 mg/L、BOD₅ · 50 mg/L、NH₃ - N · 20 mg/L。

关键词: 抗生素废水; 水解酸化; 厌氧复合床 (UBF); 序批式活性污泥系统 (SBR)

中图分类号: X703. 1

文献标识码: A

Air floating - Hydrolytic Acidification - Upflow Blanket Filter - Sequencing Batch Reactor System Process for Capreomycin Sulfate Wastewater Treatment

Wang Fengyan¹, Zhang Hao²

(1. Anshan Institute of Environment Science Protecting, Anshan 114006, China;

2. Xinyang Institute of Environment Science and Technology, Xinyang 464000, China)

Abstract: Antibiotics industrial waste water has the characteristics of complex, high concentrations of pollutants, chroma, and biological toxicity so it is difficult to control it. The capreomycin sulfate is one of commonly used antibiotics, in addition to the above - mentioned characteristics of the sewage with antibiotics, it is also of pH value fluctuations range, water quality and water quantity are inequality, SO_4^{2-} concentrations is higher. The research use the method of Air floating - Hydrolytic Acidification - Upflow Blanket Filter - Sequencing Batch Reactor Process was used in treatment of Capreomycin Sulfate wastewater. The results showed that the COD concentration of the inflow sewage was from 6 000 mg/L to 20 000 mg/L, the SS concentration of the inflow sewage was from 3 000 mg/L to 8 000 mg/L, the COD concentration of the outflow treated water was lower than 150 mg/L. By optimizing the flotation of pharmaceutical dosage, hydrolytic acidification pond wastewater residence time, UBF pool volume load, SBR pond sludge treatment process load and the BOD₅ concentration of the outflow treated water was lower than 50 mg/L, and the NH₃ - N concentration of the outflow treated water was lower than 20 mg/L.

Key words: antibiotics wastewater; hydrolytic acidification; upflow blanket filter; sequencing batch reactor activated sludge system

前言

抗生素工业废水由于具有成分复杂、污染物浓度高、色度大、残留抗生素具有生物毒性等特点, 历来是工业废水中难以处理的一类, 国内外学者对抗

生素废水的处理进行了大量的研究^[1-3], 取得了一定的研究进展。本文采用气浮 - 水解酸化 - UBF - SBR 工艺处理河南某药业公司高浓度抗生素废水, 研究了在不同工艺条件下的处理效果, 并选择了适宜的工艺条件。

1 抗生素废水来源及特点

河南某药业公司是国内生产硫酸卷曲霉素水

收稿日期: 2009 - 02 - 25

作者简介: 王凤岩 (1978 -), 男, 大学本科, 工程师, 主要从事环境保护工作。

针、粉针剂的专业厂家,年产针剂 1 000 万支以上。该公司生产过程是以面粉、葡萄糖、蛋白胨、无机盐等为原料,经过微生物发酵、提取、板框过滤、离子交换、酸碱洗涤等工序从发酵母液中提取硫酸卷曲霉素的。该公司生产废水大致分为三个部分:发酵罐冲洗废水、板框过滤废水、离子交换树脂冲洗废水。其特征是:(1)废水中成分复杂,水量小,但污染物浓度大;(2)间歇性排水,水量、水质不均,冲击负荷大;(3)排水中抗生素浓度高,抑制微生物活性;(4)SO₄²⁻浓度高,抑制厌氧微生物活性;(5)离子交换树脂冲洗排水造成 pH 值波动大;(6)生产具有周期性,每年发酵车间仅生产约 3 个月,重启发酵车间时会排放大量高浓度酸碱冲洗废水,pH 值在 2~11 之间波动。

该公司生产废水水质分析结果见表 1。

表 1 抗生素生产废水水质分析结果

pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	SS (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	B/C
5~8	6 000~ 20 000	2 000~ 5 000	3 000~ 8 000	134~ 357	0.25~ 0.4

2 工艺流程

由于污水水质不均、pH 变化大、为保证生物处理环节的处理效果,需设置中和沉淀-调节-气浮预处理系统以调节 pH 值、降低 SS 浓度。由于废水污染物浓度高、可生化性不高,选择水解酸化工艺以提高废水可生化性,从而达到提高后继环节污染物去除率的目的。处理工艺流程见图 1 所示。

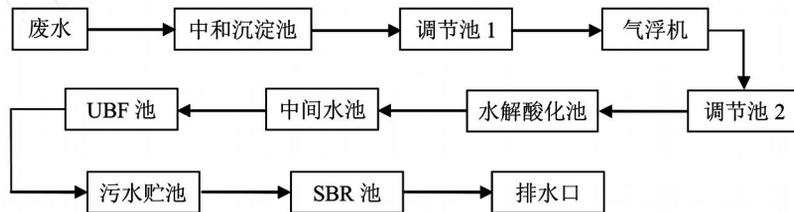


图 1 处理工艺流程图

3 工艺条件选择

3.1 气浮药剂用量

多种气浮药剂处理高浓度抗生素废水均能得到较高的 COD、SS 去除率,纪国慧^[4]等用水介质分散型阳离子 PAM 处理 COD 浓度 49 200 mg/L、SS 浓度 75 300 mg/L 硫酸庆大霉素制药废水,COD、SS 去除率分别达到 75.9%、98.7%。本工艺气浮药剂选用阳离子型 PAM 和聚合氯化铝。PAM 配制成 0.03% 溶液,聚合氯化铝配制成 1% 溶液,选择 PAM 加入浓度 3 ppm、5 ppm、10 ppm,聚合氯化铝加入浓度 100 ppm、150 ppm、200 ppm 进行气浮实验,测定进、出水中 COD、SS 浓度。

3.2 水解酸化池废水停留时间

水解酸化工艺利用产酸菌与产甲烷菌世代周期、生存环境 pH 值等条件的不同,通过控制污水停留时间、酸度将厌氧消化控制在水解和酸化阶段。通过水解酸化处理,污水中难分解的大分子降解为易分解的小分子,抗生素的生化毒性得以降低,废水可生化性能得到提高。

本水解酸化工艺设置两个 5.3 m × 5.3 m × 5 m 反应器,有效容积均各为 100 m³;每个反应器在底部 0.2 m 高处布设开口 UPVC 管布水;底部向上 1.5 m ~ 3.4 m 处设 XY 型弹性填料层,填料占反应器有

效容积的 40%,在水解酸化反应器中布设填料,一方面可以挂膜,提高废水上流过程中的水解酸化程度;另一方面也可以阻留细小轻质污泥,降低污泥流失率、出水 SS 和 COD 浓度。共配 2 台 8 m³/h 水泵,分别运行 1 台、2 台泵向 1 个、2 个反应器中进水,使气浮后废水在水解酸化反应器中的停留时间分别为 6.5 h、13 h、26 h。测定进、出水中 COD、BOD₅、NH₃-N 浓度和出水中总有机挥发酸(VFA)浓度。

3.3 UBF 池的容积负荷

UBF 工艺由于具有负荷高、耐冲击性强、COD 去除率高、造价和能耗低、产出沼气可综合利用等特点,在高浓度废水处理中得到广泛应用。张彦波^[5]等用水解酸化-UBF-CASS 工艺处理螺旋霉素生产废水,UBF 段平均进水浓度 6 382 mg/L,平均去除率 77%。

本 UBF 反应器采用两个 5.3 m × 5.2 m × 8.1 m 反应器,有效容积分别为 170 m³;每个反应器在底部 0.2 m 处布设 UPVC 布水管;1.5 m ~ 4.5 m 处设 XY 型弹性填料层,填料占反应器有效容积的 40%,与 UASB 反应器比较,UBF 反应器中布设填料,可以挂膜、改善微生物在反应器内的分布,提高污染物的去除率,买文宁^[6]等用 UBF 反应器处理乙酰螺旋霉素,研究表明,2 m 厚的填料层对 COD 的去除率占

UBF 反应器 COD 总去除率的 5.8%，同时由于 UBF 反应器中水流速度较大，填料还能拦截上浮污泥，减少污泥流失；每个反应器配 1 台 15 m³/h 循环水泵，通过 6.9 m 处布设的收水管收水返回底部布水管进行循环，反应器内水流上升速度达到 0.84 m/s 以上，较大的上升速度在将轻质污泥从底部冲出的同时保留密实的污泥，这有助于颗粒状污泥的产生，从而促使污泥床尽快形成；顶部设三相分离器、沼气室，沼气室顶部接排气管。进水共配 2 台 8 m³/h 水泵。通过补充调节池 2 储水或自来水，可以调节进水 COD 浓度，调节水泵和反应器使用数目，可以调节污水停留时间，使 UBF 反应器容积负荷分别在 1.5 kgCOD/m³·d ~ 15 kgCOD/m³·d 之间变化，测定在不同容积负荷条件下，进、出水 COD、BOD₅ 的浓度。

3.4 SBR 池的污泥负荷

SBR 工艺具有好 / 厌氧过程交替进行、脱氮除磷处理效率高、耐冲击负荷性能强、各工序可根据水质、水量灵活调整、工艺流程简单、无须二沉池、占地

省、造价低等特点，非常适合于小流量、间歇排放的污水处理。高浓度抗生物废水多采用厌氧 - 好氧等多种方法联合处理，好氧反应器的作用一般是进一步处理厌氧环节出水，使其达标排放^[7]。

本 SBR 工艺采用两个 6.3 m × 5.2 m × 5.4 m 反应器，最大有效容积分别为 125 m³；污泥浓度 3 000 mg/L；排出比 36%。进水 1 h，沉淀 1 h，排水 1 h，通过加入调节池 2 储水或自来水，可以调节进水 COD 浓度分别为 1 000 mg/L、1 500 mg/L，通过调整操作时间分别为 4 h、6 h、8 h，可以调整污泥负荷 0.05 kgBOD/kgSS·d ~ 0.2 kgBOD/kgSS·d，测定在不同条件下进、出水的 COD、BOD₅、NH₃-N 浓度，以确定 SBR 对负荷的承受能力。

4 处理结果与讨论

4.1 气浮加药量对处理结果的影响

在不同加药量条件下，COD、SS 的去除率见表 2、图 2 所示。

表 2 不同气浮加药量处理结果

PAM (ppm)	聚合氯化铝 (ppm)	COD 浓度 (mg/L)		去除率 (%)	SS 浓度 (mg/L)		去除率 (%)
		进水	出水		进水	出水	
3	100	6 640	3 810	42.6	3 928	605	84.6
3	150	10 300	5 760	44.1	6 375	873	86.3
3	200	13 200	7 230	45.2	6 733	842	87.5
5	100	7 230	3 880	46.3	4 253	353	91.7
5	150	11 200	5 890	47.4	6 421	520	91.9
5	200	16 200	8 390	48.2	8 447	667	92.1
10	100	6 320	3 320	47.5	3 552	270	92.4
10	150	13 500	7 010	48.1	7 515	556	92.6
10	200	16 400	8 420	48.7	8 233	609	92.6

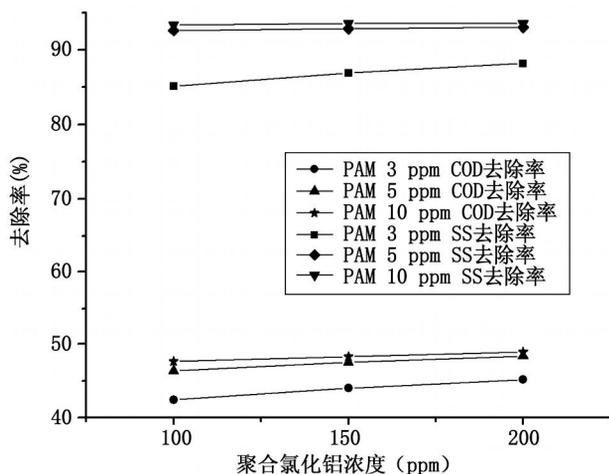


图 2 不同加药量气浮效果图

由表 2、图 2 可知，PAM 浓度 3 ppm 以上、聚合氯化铝浓度 100 ppm 以上，废水中 COD、SS 去除率分别达到 42.6%、84.6% 以上。随 PAM、聚合氯化铝加药量的增大，COD、SS 去除率均呈现增大趋势，但 PAM 浓度 5 ppm 以后，随 PAM 浓度增大去除率增加幅度变小；聚合氯化铝浓度 100 ppm 以后，随聚合氯化铝浓度增大去除率增加幅度变小。由于 PAM 浓度 5 ppm、聚合氯化铝浓度 100 ppm 时，COD、SS 去除率已分别达到 46.3%、91.7%，从经济角度考虑，此浓度最为适宜。

4.2 水解酸化废水停留时间对处理结果的影响

在水解酸化不同停留时间时进、出水水质分析结果见表 3 所示。

表 3 水解酸化废水不同停留时间进、出水水质情况表

停留时间	VFA	COD		去除率	BOD ₅		去除率	NH ₃ - N		变化率	进水	出水
	(mg/L)	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	%	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	%	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	%	B/C	B/C
6.25	171 ~ 309	3 380 ~ 7 160	3 010 ~ 6 470	8.4 ~ 10.9	1 070 ~ 2 530	993 ~ 2 342	5.2 ~ 7.4	21.7 ~ 29.4	25.6 ~ 33.4	-13.6 ~ -28.6	0.32 ~ 0.35	0.33 ~ 0.36
	590 ~ 681	4 130 ~ 7 330	3 120 ~ 5 770	17.2 ~ 24.5	1 490 ~ 2 510	1 314 ~ 2 164	10.2 ~ 13.8	23.7 ~ 33.7	73.1 ~ 113.8	-208.4 ~ -293.8	0.34 ~ 0.36	0.37 ~ 0.42
25	557 ~ 751	3 720 ~ 6 390	2 530 ~ 4 230	32.0 ~ 33.8	1 310 ~ 2 010	966 ~ 1 489	22.7 ~ 26.2	22.7 ~ 30.3	114.9 ~ 153.2	-372.8 ~ -406.2	0.31 ~ 0.35	0.35 ~ 0.38

从表 3 可以看到,废水停留时间 6.5 h 时,进出水水质分析呈现以下特点:(1)出水 COD、BOD₅ 去除率较低;(2)NH₃ - N 浓度变化不大,这可能是因为微生物生长也消耗了 NH₃ - N 所致;(3)总有机挥发酸浓度不高;(4)进、出水可生化性变化不大。这些特点表明废水停留 6.5 h,水解酸化反应程度低。废水停留时间 13 h 时,(1)出水 COD 去除率增加到 17.2% ~ 24.5%、BOD₅ 去除率增加到 10.2% ~ 13.8%;(2)NH₃ - N 浓度大幅增加,变为进水的 2 倍 ~ 3 倍;(3)总有机挥发酸浓度增加到 590 mg/L ~ 681 mg/L;(4)出水可生化性比进水提高 3% ~ 6%。表明废水中难降解的有机物已部分转化为易降解的成分。废水停留时间 26 h 时,出水 COD、BOD₅ 去除率和 NH₃ - N、总有机挥发酸浓度进一步增加,但出水可生化性虽比进水提高 3% ~ 4%,却低于 13 h 时的水平。水解酸化环节的目的在于提高废水可生化性,以便提高后继环节的处理效果,因此选择废水停留时间 13 h 作为适宜的工艺条件。

4.3 UBF 池容积负荷对处理效果的影响

在不同容积负荷条件下 COD、BOD₅ 去除率曲线见图 3 所示:

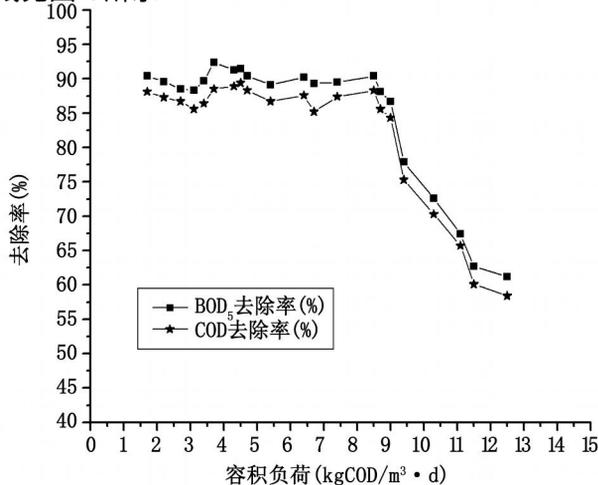


图 3 UBF 池不同容积负荷对去除率的影响

从图 3 可以看出,进水 B/C 比平均 40.1%、容积负荷小于 9 kgCOD/m³ · d 时,COD、BOD₅ 去除率稳定在 84%、86% 以上,出水平均 B/C 比下降到 32.2%,容积负荷大于 9 kgCOD/m³ · d 后,随容积负荷增大,处理率出现下降趋势,容积负荷率达到 13 kgCOD/m³ · d 时 COD、BOD₅ 去除率已降低到 60% 左右。这表明:UBF 系统可适性强,容积负荷 2 kgCOD/m³ · d ~ 9 kgCOD/m³ · d 时均能保持较高去除率,出水水质稳定,考虑到容积负荷率低会抑制微生物生长,影响污泥床的稳定性,选择容积负荷 6 kgCOD/m³ · d ~ 8 kgCOD/m³ · d 比较适宜。

4.4 SBR 池污泥负荷对处理效果的影响

在不同污泥负荷条件下,SBR 反应器进、出水水质情况见表 4,图 4 是 SBR 反应器在不同污泥负荷时 COD、BOD₅ 去除率变化曲线:

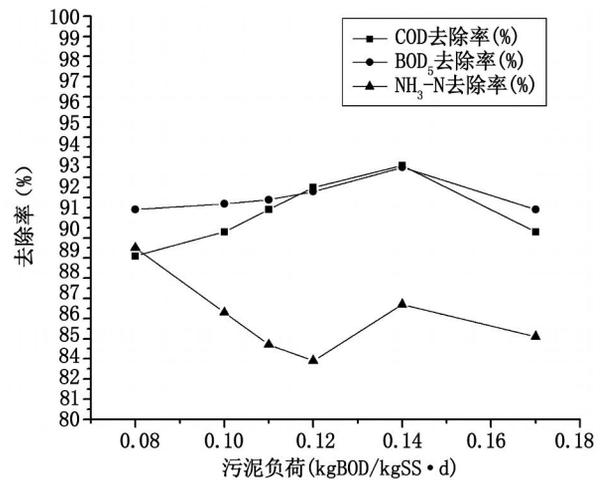


图 4 不同污泥负荷对 SBR 池去除率的影响

(下转第 100 页)

4.4 污水处理及循环利用工程主要构筑物及设备
(见表 5)

表 5 污水处理主要构筑物及设备表

序号	名称	规格	单位	数量	备注
1	潜水排污泵	WQ	台	2	
2	潜水排污泵	WQ	台	2	
3	回转式格栅机械除污机	FH	套	1	
4	轴流风机		台	2	
5	人工格栅	B = 1 000	套	1	
6	初沉池		座	1	
7	水解酸化池		座	1	
8	接触氧化池		座	2	
9	曝气器	型	个		
10	回流泵	WQ	台	2	
11	鼓风机	C50	台	2	
12	消音器	DN150	台	4	
13	过滤器	DN150	个	2	
14	污泥脱水一体机	NYTJ - 2 000	套	2	
15	污泥螺杆泵	G50 - 1	台	3	
16	加药装置	JYL	套	2	
17	液位计		套	3	

(续)表 5 污水处理主要构筑物及设备表

序号	名称	规格	单位	数量	备注
18	泥位计	NLS	套	2	
19	温度变送器	YP200	套	4	
20	流量计		套	2	
21	混凝气浮装置	QF - 20	套	2	
22	过滤罐	D1 500	套	2	
23	消毒器	CD ₂	套	2	
24	回水池		套	1	
25	化验设备		套	1	
26	管路及阀门等		套	1	
27	事故储水池	1 000 m ³	座	1	

5 投资估算及环境效益

项目总投资约 650 万元。工程建设后,每年的废水排放量较建设前减少 24 万 t/a;化学需氧量(COD)减少 415.2 t/a;生化需氧量(BOD₅)减少 117.6 t/a;NH₃ - N 减少 6.7 t/a。为企业持续发展奠定了基础。

(上接第 92 页)

表 4 SBR池不同污泥负荷时进出水水质情况表

COD		处理率	BOD ₅		处理率	NH ₃ - N		处理率	运行时间	容积负荷
进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	%	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	%	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	%	h	kgBOD/kgSS · d
1 000	119	88.1	321	31	90.4	61	7	88.5	8	0.08
1 000	107	89.3	334	31	90.7	53	8	85.3	6	0.10
1 500	144	90.4	470	43	90.9	82	13	83.7	8	0.11
1 000	85	91.5	327	28	91.3	66	11	82.9	4	0.12
1 500	111	92.6	473	35	92.5	97	14	85.7	6	0.14
1 500	161	89.3	459	44	90.4	73	12	84.1	4	0.17

从表 4、图 4 可以看到,污泥负荷 0.05 kgBOD/kgSS · d ~ 0.2 kgBOD/kgSS · d 时,调整运行时间等参数,COD、BOD₅、NH₃ - N 的去除率均能保持较高水平,出水水质条件好,说明 SBR 抗冲击性能较好,综合考虑上级处理设置来水水质、水量,进水 COD 浓度 1 500 mg/L、运行时间 6 h 比较适宜,相应的污泥负荷为 0.14 kgBOD/kgSS · d。

5 结论

(1)运用气浮 - 水解酸化 - UBF - SBR 工艺处理硫酸卷曲霉素是切实可行的,不同负荷处理结果表明系统抗冲击性能较好。

(2)对 COD 浓度 6 000 mg/L ~ 20 000 mg/L、SS 浓度 3 000 mg/L ~ 8 000 mg/L 的硫酸卷曲霉素废水,综合考虑经济等因素,本工艺较适宜的运行条件为:(1)气浮工艺 PAM 浓度 5 ppm、聚合氯化铝浓度 100 ppm;(2)水解酸化反应器废水停留时间 13 h;(3)UBF 反应器容积负荷 6 kgCOD/m³ · d ~ 8 kgCOD/m³ · d;

(4)SBR 反应器污泥负荷为 0.14 kgBOD/kgSS · d。在此参数下运行,出水水质能够达到 COD · 150 mg/L、BOD₅ · 50 mg/L、NH₃ - N · 20 mg/L。

参考文献:

[1] 赵瑞芬,杨会龙,刘军,等.水解酸化在抗生素废水处理中的应用[J].河北工业科技,2006,23(6):330-333
 [2] 秦向春,陈繁忠,叶恒朋,等.超高浓度抗生素废水预处理试验[J].环境工程,2001,24(2):20-22
 [3] 杨俊仕,李旭东,李毅军,等.水解酸化 - AB 生物法处理抗生素废水的试验研究[J].重庆环境科学,2002,22(6):50-53
 [4] 纪国慧,向琼,张文德,等.水介质分散型阳离子聚丙烯酰胺在制药废水处理中的应用[J].工业水处理,2006,26(5):29-31
 [5] 张彦波,樊江利.UBF 反应器在抗生素废水处理工程中的应用[J].工业用水与废水,2006,35(3):60-62
 [6] 买文宁,周荣敏.厌氧复合床处理抗生素废水技术[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(5):23-27
 [7] 张杰,相会强,徐桂芹.抗生素生产废水治理技术进展[J].哈尔滨建筑大学学报,2002,35(2):44-48