

水解酸化-UNITANK-BAF 工艺处理制药废水的研究

摘 要

本文以东北制药总厂生产过程中产生的化学制药废水和生物制药废水的混合废水作为研究对象,该废水成分复杂,可生化性较差。在参阅大量参考文献的基础上,本文以水解酸化—UNITANK—BAF 处理工艺为主线,通过实验室试验和扩大试验,对剩余污泥一级处理、水解酸化、UNITANK 和 BAF 等主要工艺环节进行了创新性的整合,并对部分环节作了局部改进,对最佳控制条件进行了系统研究,得出了最佳工艺控制参数;并对污泥膨胀、冲击负荷、非平衡增长、生物除臭、抑制甲烷气体产生等敏感问题结合试验进行了理论分析,为高浓度制药废水的有效治理开辟了新的途径。

生化剩余污泥对制药废水具有较强的絮凝吸附作用,在泥水比 1: 2.5 的条件下, COD 去除率可达到 29%, SS 去除率可达到 84%, 并可降低废水的生物毒性,为后续生物处理提供了良好的基质准备。

水解酸化反应器分为无氧水解酸化和微氧水解酸化两级。微氧环境提高了兼性水解酸化菌的生理代谢功能,由微曝气产生的物理搅拌作用改善了水力条件,强化了水解污泥与有机底物间的传质作用,改善了高浓度难生物降解废水的水解酸化效果。当水解反应器进水 COD 浓度为 3000mg/L 左右时,温度 $T=30^{\circ}\text{C}$,水力停留时间 $\text{HRT}=12\text{h}$,为最佳运行参数;此时 BOD/COD 值由 0.39 上升到 0.48,可生化性得到明显提高。水解反应器如果控制不当,会产生甲烷气体,在装置运行过程中会形成安全隐患,试验表明,通过适当调节 pH 和 DO,以及采取预曝气和及时排泥等措施可以有效地抑制甲烷气体的产生。

UNITANK 工艺是一种间歇式的活性污泥法废水处理工艺,但典型的 UNITANK 反应器具有一定局限性,为了进一步减少工程占地面积,并更加适于处理高浓度制药废水,本研究作了两点改进: 1) 扩大中间池的容积,增加曝气时间,更加有效合理地利用池容; 2) 改变进水方式,将典型工艺中的两端交替进水,改为中部进水,可明显提高处理能力, COD 去除率达 80% 以上。DO、温度、HRT 是影响 UNITANK 反应器的主要运行参数,试验结果表明, $\text{DO}=3.0\text{ mg/L}$, 温度 $T=20$

℃, HRT=45h 是最佳运行参数。此外 UNITANK 反应器具有间歇曝气区, 反应器内反复出现高浓度基质, 丝状菌不易形成优势, 不易发生丝状菌污泥膨胀。

曝气生物滤池 (BAF) 是一种新型膜法生物处理工艺, 适合于废水的深度处理, 同时可为废水的再生回用打下良好的基础。试验表明, BAF 反应器的启动宜采用接种挂膜方式, 挂膜时间为 15d。经筛选, 陶粒采用江西萍乡生产的粘土陶粒效果较好。在气水比为 15:1、HRT=4h 时, 处理效果最好, 为最佳运行参数。在进水有机物浓度为 323mg/L~1021mg/L 时, COD 去除率随进水有机物浓度的增加而增加。

在扩大试验条件下(处理水量 $10\text{ m}^3/\text{d}$ — $25\text{ m}^3/\text{d}$), 水解反应器的 COD 平均去除率为 15.9%, BOD₅ 平均去除率为 5.44%; UNITANK 反应器的 COD 平均去除率为 80.9%, BOD₅ 平均去除率为 90.4%; BAF 反应器的 COD 平均去除率为 38.8%, BOD₅ 平均去除率为 61.8%。COD 总去除率为 90.2%, BOD₅ 总去除率为 96.5%。出水水质达到《污水综合排放标准》GB8978-1996 新改扩三级标准。

采取调节 DO、加强污泥回流、投加营养盐和铁盐等措施可以有效防止或减少由 COD、进水量、含盐量、有毒物质、表面活性剂和 pH 等因素对活性污泥系统产生的冲击负荷。活性污泥在平衡增长时期 DO 对 SS 影响不大, 在非平衡时期当 COD 跳跃式增加时, 活性污泥对氧的利用率非常高, 应加大曝气量, 以提高 DO。当非平衡增长后期, COD 跳跃式减少时, 应减少 DO, 防止活性污泥的自耗。

本研究还采用生物过滤除臭工艺去除制药废水处理过程中产生的臭气, 试验数据表明, 微生物除臭装置启动速度快, 稳定运行后, 总 H₂S 的去除率在 99% 以上, 处理后排放气体指标远低于国家规定的恶臭气体排放标准(《恶臭污染物排放执行标准》GB14554-93)。

关键词: 制药废水; 生物降解; 水解酸化; UNITANK; BAF

Pharmaceutical Wastewater Treatment with Hydrolysis Acidifying –UNITANK-BAF Process

Abstract

The dissertation focuses on treatment of the pharmaceutical wastewater generated in Northeast General Pharmaceutical Factory. The wastewater is combined with chemical pharmaceutical wastewater and biological pharmaceutical wastewater, so it has a complex composition and poor biodegradability. Consulted lots of reference documents, Hydrolysis Acidifying-UNITANK-BAF as main processes were used and integrated well for treatment of this kind of wastewater, parts of the processes were improved during the test period; some optimal control parameters for residual sludge primary treatment, hydrolysis acidifying, UNITANK and BAF processes were obtained. The paper also analyzed some sensitive topics, such as sludge bulking, impact load, unbalanced increment, biological deodorization and inhibition for methane gas generated according to the experiments. However, the study provided an available new route for high-concentration pharmaceutical wastewater treatment.

The residual activated sludge has stronger flocculating adsorption to pharmaceutical wastewater. While sludge-water ratio at 1: 2.5, COD removal rate is up to 29%, SS removal rate is up to 84%, and biologic toxicity of the wastewater also can be reduced. So it provided a good basis preparation for follow-up organism treatment.

Hydrolysis-acidifying reactor is classified as anaerobic and Micro-aerobic levels. The micro-aerobic circumstance improved physiological metabolism function of hydrolysis-acidifying facultative bacteria. The physical stirring function generated by micro-aeration improved the Hydraulic condition, means strengthened the transfer function between hydrolysis sludge and organic substrate and promoted the hydrolysis-acidification effect for high concentration refractory organic

wastewater. The inlet COD of hydrolysis reactor at about 3000mg/L, control the temperature at about 30°C, Hydraulic retention time HRT=12h, are the optimum operation parameters; at the time, BOD/COD is up to 0.48 from 0.39, obviously the biodegradability of the wastewater was improved. If the hydrolysis reactor is not at a good control, methane gas would be generated, and it would bring some hidden trouble for the settings. The test shows that by adjusting pH and DO value well, adopting pre-aeration measure and discharge the sludge in time, the methane gas occurrence would be prevented efficiently.

UNITANK is one kind of new batch type activated sludge method for wastewater treatment, but typical UNITANK reactor has its limitation. In order to reduce the fittings' floor area and make it more suited to treat with high concentration pharmaceutical wastewater, two improvements were made: One is enlarge the capacity of middle tank and increase aeration time to utilize the tank volume efficiently; the other one is change the water entering mode to middle entering from two ends alternate entry in typical process, then the treatment capacity can be improved obviously, COD removal rate can be up to 80% or more. DO, temperature and HRT are the main operation parameters for the UNITANK reactor. The test results shows that the optimum conditions are: DO is at 3.0mg/L, temperature is at 20°C, and HRT is 45h. In addition, there is intermit aeration area in UNITANK reactor, high concentration substrate occurred in the UNITANK repeatedly, the filamentous bacteria is difficult to form its dominance, so filamentous bacteria sludge bulking is not easy to occur.

Biological aerated filter (BAF) is a new advanced biological membrane method for wastewater treatment, it also lays a good foundation for wastewater's recycle. The test shows that inoculation and hanging membrane mode is suitable for BAF reactor, the time of hanging membrane is 15 days. By selecting, adopted clay ceramsite produced by Jiangxi Pingxian is better. Gas-water ratio at 15:1, HRT at 4h are the optimum conditions. While the inlet organism concentration is around 323~1021mg/l, COD removal rate grows with the inlet organism concentration's increase.

At the expanding test conditions(treatment capacity: 10~25 m³/d), COD average removal rate of the hydrolysis reactor is 15.9%, BOD₅ average removal rate is 5.44%; COD average removal rate of the UNITANK reactor is 80.9%, BOD₅ average removal rate is 90.4%; COD average removal rate of the BAF reactor is 38.8%, BOD₅ average removal rate is 61.8%. Total COD removal rate is 90.2%, total BOD₅ removal rate is 96.5%. The effluent water quality meets with Sewage Discharging Standard GB8978-1996, the updated three levels standard.

Adopting some measures, such as adjusting DO, strengthening sludge backflow, adding nutrition salt and iron salt can effectively prevent or decrease the impact load to activated sludge system caused by COD, influent amount, salt-contained amount, toxic substance, surface-active agent and pH value. During the balanced increment period, DO of activated sludge has less influence on SS; but at unbalanced increment period, while COD “jump” increase, the activated sludge would have a high oxygen utilization rate, aeration amount should be increased so as to improve DO. While COD decreased on late period, DO should be decreased to prevent activated sludge self-consumption.

The dissertation also studied adopting Biological Deodorization process for removing H₂S gas produced in pharmaceutical wastewater treatment period. The test shows, microbiological deodorization equipment start up rapidly, operating stably; total H₂S removal rate is up to 99% or more. The discharging gas after treated is far less than the offensive odor discharging standard (Discharging Performance Standard of Offensive Odor –GB14554-93).

Key words: Pharmaceutical wastewater; biodegradation; hydrolysis-acidification; UNITANK; BAF

独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：郎威明

日期：2006.12.25

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解东北大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人同意东北大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索、交流。

（如作者和导师不同意网上交流，请在下方签名；否则视为同意。）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：

签字日期：

第一章 绪论

1.1 制药工业废水概况

医药产品可分为抗生素、化学制药、中草药三大类，我国生产的药品有2000多种，其特点是：品种多，生产工序多，原材料种类多，而原料的流失率也高。不同的药品生产过程中，其原料、生产工艺，设备差别很大，废水排放的成分和浓度也有很大差异。

制药生产工艺主要分为生物制药、化学制药和中草药生产。生物制药是通过微生物将粮食等有机原料进行发酵、过滤、提炼，生产各种抗生素、氨基酸及一些药物中间体。化学制药是采用化学反应的方法，将有机物质和无机物质制成合成药物及药物中间体。由于合成制药许多产品生产过程要包括许多单元化工过程，例如以乙醇为原料生产氯霉素需要经过8个化学过程（硝化、氧化、溴化成盐、水解、乙酰化、缩合、还原、二氯乙酰）。为了简化生产过程，现在化学制药常以医药中间体为原料合成制药。医药中间体生产属于精细化工工业。中草药是对中草药材进行加工，提取制剂或中成药。主要包括原料的前处理和提取制剂的生产。

生物制药废水中主要含菌丝体、残余营养物质、代谢产物和有机溶剂等。生物制药法常见的是用于生产抗生素。废水主要来自发酵滤液、提取的萃余液、蒸馏釜残液、吸附废液导管废液等。废水的有机物浓度很高，COD可高达5000—20000 mg/L，BOD 可达2000—10000 mg/L。废水中SS 浓度可达5000—23000 mg/L，总氮量可达600—1000 mg/L；废水中主要含有生物合成的代谢产物、菌丝体、残留的营养物质及有机溶剂，属于高浓度有机物和有抑菌作用的抗生素物质。当抗生素浓度大于100 mg/L时，会抑制好氧细菌的污泥活性。

化学制药的主要生产工艺都是化学反应，其生产过程中由于反应步骤多，使用多种化学原料，生产过程原料利用率低，流失严重。这类废水中含种类繁多的有毒有害化学物质，如甾体类化合物、硝基类化合物、苯胺类化合物、哌嗪类和氟、汞、铬、铜及有机溶剂乙醇、苯、氯仿、石油醚等有机物、金属和废酸碱等污染物。由于合成制药使用原料多为有机化工和无机化工生产的原料及医药中间

体，而且一个医药企业往往生产的药物种类又多，因此某一个医药企业的废水很难以一种药物所含有机物质来判断其排放的污染物。

中药生产原料洗涤、煮药、提取分离、蒸发浓缩、制剂等过程排出的废水有清洗废水、分离水、蒸发冷凝水、药液流失等。废水中主要是中药煎出的各种成分，各种天然生物有机物，如有机酸、萜醌、木质素、生物碱、单宁、鞣质、蛋白质、糖类、淀粉等。其水质波动性较大，COD可高达6000 mg/L，BOD 可达2500 mg/L。废水中还包括中药制作中使用的酒精等有机溶剂。^[1]

化学制药废水和生物制药废水是治理难度较大的两类废水，本论文以这两类废水的混合废水作为研究对象。

1.2 国内外制药废水处理技术的研究现状

制药废水的处理方法可简单归纳为两种：物化处理和生物处理。两种处理方法都有其优势和不足。

1.2.1 物化处理

目前用于制药废水处理的物化方法主要有以下几种：混凝沉淀、吸附、气浮、焚烧法和反渗透等，各种方法的处理效果见表 1-1。

表 1-1 物化方法处理制药废水效果

Table 1-1 Treatment effect by physicalchemical process to pharmaceutical wastewater

处理方法	废水类型	处理效果	备注	文献
混凝-沉淀	混合废水	COD 去除率 80%以上	混凝剂为 PAC 和 PFS	[2]
炉渣吸附	混合废水	COD 去除率 90%	炉渣 80%，粉煤灰 20%	[3]
化学气浮	土霉素、麦迪霉素废水	COD 去除率 33%~39%	产气化学物为 CaCO ₃ ，助气化合物为 HCl	[4]
焚烧法	氯霉素生产浓废水	处理后其烟气组成与锅炉烟气基本相似，在排放标准内	-	[5]
反渗透	土霉素结晶母液	COD 去除率大于 99%	膜组件为卷式反渗透膜	[6]

物化方法的选择应根据各类制药废水特点及试验结果而定。

1.2.2 生物处理工艺

生物处理工艺是制药废水的主要处理方法，主要包括好氧生物处理、厌氧生物处理、厌氧好氧组合处理工艺及水解酸化好氧组合处理工艺。

1.2.2.1 好氧生物处理工艺

表 1-2 汇总了国内外部分制药生产废水好氧生物处理工艺及其主要运行参数。

表 1-2 制药废水好氧生物处理工艺及其主要运行参数

Table 1-2 Aerobic biology treatment process and main parameters to pharmaceutical wastewater

处理工艺	废水类型	处理规模 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	COD (BOD)		SS $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	HRT h	BOD 容积负荷 $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	文献
			进水 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	去除率 %				
活性污泥法	青霉素废水	2200	3116	95	8~12	14~25	2.9~4.8	[7]
	青霉素废水	500	4000	97.5	-	-	1.95	[7]
	螺旋霉素废水	600	3000	58.5	6~7	3.5	-	[8]
	林可霉素废水	1250	2800	90	6~8	4	-	[9]
深井曝气	混合废水	200	(2000)	(95)	-	-	-	[10]
	黄连素等废水	150	1200	75	(9~15)	-	2.77	[7]
	氨基青霉素	5	1000	-	-	10~14	<2.5	[7]
SBR	土霉素废水	-	1600~12000	78.7~88.4	3.88~8.28	9	-	[11]
氧化沟	混合废水	4800	480-1286	>75	-	-	0.3	[12]

由表 1-2 可知，制药生产废水的好氧生物处理工艺主要是早期传统活性污泥法和 70 年代开发的革新替代工艺，如深井曝气、生物流化床、生物接触氧化法、SBR 及氧化沟等。但是，由于制药生产废水属于高浓度有机废水，常规好氧工艺活性污泥法难以承受 COD 浓度 10000mg/L 以上的废水，需对原废水进行大量稀释，因此，清水、动力消耗很大，导致处理成本很高，应用厂家实际废水处理率也较低。

1.2.2.2 厌氧生物处理工艺

目前，国内外高浓度有机废水的处理方法，基本上是以厌氧发酵为主。与好氧处理相比，厌氧法在处理高浓度有机废水方面通常具有以下优点：

- (1) 有机物负荷高；

- (2) 营养物需要量少;
- (3) 不需曝气, 能耗低;
- (4) 可以产生沼气、回收能源;
- (5) 对水温的适宜范围较广;
- (6) 活性厌氧污泥保存时间长。

制药废水厌氧处理中常用工艺有升流式厌氧污泥床(UASB)、厌氧流化床、厌氧折流板反应器等, 处理负荷及效果见表 1-3。

表 1-3 制药废水厌氧生物处理工艺及运行参数

Table 1-3 Anaerobic biology treatment process and main parameters to pharmaceutical wastewater

厌氧工艺	废水类型	处理规模 $m^3 \cdot d^{-1}$	进水 COD $mg \cdot L^{-1}$	COD 去除率 %	HRT	BOD 容积负荷 $kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$	文献
普通厌氧 消化工艺	青霉素	小试	4400	81	20d		[15]
	四环、卡那霉素等	100	30000	90	-	3	[7]
	阿维菌素	小试	5550	81.7	4.5h	-	[16]
升流式厌 氧污泥床	柠檬酸、庆大霉素	400	13000	90	24h	13.1	[17]
	VC、SD、葡萄糖	1	4000	90	25h	4	[18]
	洁霉素	小试	8000-14000	55	10h	20-35	[19]
厌氧 流化床 厌氧折流 相反应器	味精-卡那霉素	小试	6000	80	3h	35-40	[20]
	青霉素	100	25000	80	-	5	[2]
	金霉素	450	12000	76	60h	5.625	[21]

厌氧生物工艺处理制药工业废水的试验研究较多而实际工程应用较少。目前生产性规模应用较成功的仅为 UASB 和普通厌氧消化工艺, 其他工艺尚处于扩大试验阶段。高浓度的制药有机废水经厌氧处理后, 出水 COD 仍达 1000-4000mg/L, 不能直接外排, 需要再经好氧处理, 以保证出水达标排放。

由于在厌氧段常采用甲烷化, 对操作和运行条件要求严格, 而且原水中大量易于降解的物质(如有机酸等)在厌氧生物处理系统中被甲烷化, 剩余的主要是难降解或厌氧消化的剩余产物, 因此, 后续的好氧处理尽管负荷较低, 但是处理效率也很低。

1.2.2.3 厌氧-好氧组合工艺路线

从 20 世纪 80 年代开始, 厌氧-好氧生物处理组合工艺逐渐成为主导工艺。

(1) 厌氧处理

利用高效厌氧工艺容积负荷高、COD 去除效率高、耐冲击负荷的优点，减少稀释水量并且能较大幅度地削减 COD，以降低基建、设备投资和运行费用，并回收沼气。厌氧段还有脱色作用，这对于高色度制药废水的处理意义较大。

(2) 好氧处理

目的是保证厌氧出水经处理后达标排放。从工程应用角度应优先采用生物接触氧化和 SBR 工艺。同时，对于高氮、高 COD 废水，通过厌氧-好氧组合工艺还可达到脱氮的目的。表 1-4 汇总了国内外部分制药生产废水厌氧-好氧生物处理工艺及其主要运行参数。

表 1-4 制药生产废水厌氧-好氧生物处理工艺及主要运行参数

Table 1-4 Aerobic- Anaerobic biology treatment process and main parameters to pharmaceutical wastewater

厌氧工艺	好氧工艺	废水类型	处理 规模 m ³ ·d ⁻¹	COD		COD 容积负荷 kg·(m ³ ·d) ⁻¹	文献
				进水 mg·L ⁻¹	去除率 %		
普通厌氧 消化工艺	活性污泥法	青霉素	480	46000	96	4.2	[17]
	活性污泥法	四环素	小试	2400	93	1.51	[22]
	活性污泥法	混合废水	小试	21200	98	0.7	[23]
	生物接触氧化	土、麦迪霉素	1.38	25000	80	5	[20]
	生物接触氧化	洁霉素	小试	30000	96	-	[24]
厌氧滤池	好氧流化床	核糖霉素	33L	< 40000	85	5	[7]
升流式厌 氧污泥床	两级接触氧化	土霉素、四环 素	小试	2500	65	3.7	[25]
	生物接触氧化	洁霉素	200	21575	99.6	-	[26]
折流厌氧污 泥床过滤器	生物流化床	庆大、金霉素	12	14218	97.5	-	[27]

1.2.2.4 水解酸化-好氧工艺

由于制药废水中通常含有高 SO₄²⁻、高浓度氨氮，对产甲烷菌有抑制作用，并且沼气产量低、利用价值不高，因此，近年来研究者开始尝试以厌氧水解(酸化)取代厌氧发酵。据报道^[28, 29]，有些有机物在好氧条件下较难被微生物所降解，经厌氧酸化预处理可以改变难降解有机物的化学结构，使其好氧生物降解性能提高。经过水解酸化，废水的 COD 降解虽不明显，但废水中大量难降解有机物转化为易降解有机物，提高了废水的可生化性，利于后续好氧生物降解。而且产酸菌的世代周期短，对温度以及有机负荷的适应性都强于产甲烷菌，保证了

水解反应的高效率稳定运行。

水解酸化工艺是考虑到产甲烷菌与水解产酸菌生长速率不同，在反应器中利用水流动的淘洗作用造成甲烷菌在反应器中难于繁殖，将厌氧处理控制在反应时间短的厌氧处理第一阶段。水解酸化处理可以作为各种生化处理的预处理，由于不需曝气而大大降低了生产运行成本，可提高废水的可生化性，降低后续生物处理的负荷，大量削减后续好氧处理工艺的曝气量，而广泛的应用于难生物降解的制药、化工、造纸等高浓度有机废水的处理中^[30]。表 1-5 汇总了国内外部分制药生产废水水解酸化-好氧生物处理工艺及其主要运行参数。

表 1-5 制药废水水解酸化-好氧生物处理工艺及其主要运行参数

Table 1-5 Acidifying-aerobic biology treatment process and main parameters to pharmaceutical wastewater

废水类型	HRT(h)		处理规模 m ³ ·d ⁻¹	COD		COD 容积负荷 kg·(m ³ · d) ⁻¹	备注	文献
	水解酸化	好氧工艺		进水 mg· L ⁻¹	去除率 %			
四环素、林可霉素、克林霉素	-	-	-	4000	92	-	两段接触氧化	[31]
洁霉素	7	5/5	中试	5000	95	-	投菌两段接触氧化	[32]
强力霉素	11.3	10	小试	1500	89	1.32	-	[33]
利福平、氧氟杀星、环丙杀星	91	86	450	18000	-	-	接触氧化	[34]
青霉素、庆大霉素	17	14.3	2700	5273	-	4.93	-	[35]
乙酰螺旋霉素	14.4	-	2000	≤12000	90	-	-	[36]
洁霉素、土霉素	12	4	小试	2500	92	-	接触氧化	[37]
阿维霉素	10	6	小试	6000	90	16.2	两段接触氧化	[38]
卡那霉素	-	-	小试	2000	92.9	-	两极膜法 A/O	[39]

此外，水解酸化反应器不需设气体分离和收集系统，无需封闭，无需搅拌设备，因此造价低，且便于维修；反应器可在常温条件下运行，不需外界提供热源和供氧，出水无不良气体，节约能耗，降低了运行费用；此外还有耐冲击负荷，污泥产率低，占地少等优点，在工程中有推广的价值。

从表 1-5 看出，好氧工艺基本采用生物接触氧化工艺，该工艺具有生物量大、处理效率高、占地面积小、运行管理方便、污泥产量低、耐冲击负荷等优

点。该技术目前被广泛应用于工业废水处理中，并且在制药废水处理方面已有成功的经验。^[40]

1.2.3 间歇式活性污泥工艺介绍及 UNITANK 的工艺特点

UNITANK 工艺属于间歇式好氧活性污泥工艺。世界上第一个间歇式运转的工艺是英国工程师 Sir Thomas Wardle 于 1898 年发现^[41]，该工艺包括沉淀和曝气两个处理过程，分成进水期、曝气期、沉淀期和排水期四个阶段，但反应器中没有活性污泥。

十多年后，Ardern 和 Lockett 在曼彻斯特试验室取得了如下成果^[42]：废水通过曝气后，可形成一种悬浮性物质，即活性污泥，活性污泥的存在可使废水净化处理加快，但废水净化的速度与泥水混合强弱以及活性污泥多少有关；活性污泥与通常的污泥有本质的区别，活性污泥是深褐色，没有气味，具有良好的絮凝性，很好的沉降性，主要由细菌和单细胞生物组成（细菌数为 34 万个/cm³），活性污泥含氮量较高；在活性污泥中没有氧化的物质可通过下次进水前的再曝气使其减少。对于某种废水所必需的曝气时间取决于废水浓度和所需的去除率。

间歇式活性污泥工艺自发现和工程中应用后，人们很快发现这种工艺对水泵、搅拌器和曝气器等设备需不断进行开停转换，在当时的自动化水平下运转十分不方便。由于当时的监测和自动控制技术水平的限制，运行管理显得过于繁琐。同时，人们还发现：上清液从池中排出时常会夹带污泥，造成出水水质恶化；曝气所用的空气扩散器很容易被沉淀于池底的污泥堵塞。因而间歇式活性污泥工艺在早期实际上没有大量推广应用^[43]，到 20 世纪 90 年代，随着污水处理规模的不断扩大，这种间歇式活性污泥工艺渐渐被后来发展起来的连续活性污泥法所替代。

随着连续活性污泥法技术在工程中的大量应用，人们发现连续活性污泥法也有许多缺点，这种工艺必须设调节池和污泥回流，这样不仅增加设备和运行费用，而且在水质变化大的情况下运转不理想，污泥回流的控制也不方便；二沉池不是理想的静态，与间歇式活性污泥工艺中的静沉相比，沉淀效果较差。连续流活性污泥法会发生丝状菌污泥膨胀。而上述缺点在间歇工活性污泥工艺污水

处理中都很少发生。在 20 世纪 70 年代,自动控制技术日趋成熟,大量具有自控系统的阀门、流量计、液位传感器、定时控制设备在水处理中得到了应用,排水装置的滌水器和防堵塞曝气设备的开发和应用,使间歇式活性污泥工艺才得到系统的研究和开发,并在污水处理工程中逐渐得到推广应用^[44]。

20 世纪 90 年代初,比利时的 SEGHERS 公司开发了一种一体化间歇式活性污泥工艺,取名为 UNITANK,又称交替式活性污泥工艺^[45]。1996 年澳门 TAIPA 岛建设并运行了处理量为 14 万吨/天的 UNITANK 处理装置^[46],随后澳门路环污水处理厂于 1999 年也相继建成投产^[47]。

UNITANK 工艺的主要特点有^[48, 49, 50]:

- (1) 构筑物结构紧凑,一体化,占地面积小;
- (2) 系统不设独立的沉淀池及污泥回流系统;
- (3) 简化了出水堰构造,且系统始终在恒水位下运行,省去了价格昂贵的滌水器,避免了滌水器引起的水头损失,使得使用表面曝气机械成为可能。
- (4) 结合了 SBR 法和传统活性污泥法连续进水的特点,水力负荷稳定且可以降低对管道、阀门和水泵等水力设施或设备的要求,有助于降低系统的成本;
- (5) 交替改变进水点,可以相应改善系统各段的污泥负荷,进而改善污泥的沉降性能。同时由于浓度梯度的形成,利于防止污泥膨胀;
- (6) 耐冲击负荷。

国外的研究和应用结果表明^[51, 52],UNITANK 法已成为一个高效、经济、灵活和成熟的污水处理工艺。

1.2.4 BAF 工艺介绍

曝气生物滤池(biological aerated filter)简称BAF,是20世纪80-90年代在普通生物滤池的基础上,借鉴给水滤池工艺原理而开发的污水处理新工艺,曝气生物滤池是普通生物滤池的一种变形形式,也可看成是生物接触氧化法的一种特殊形式,即在生物反应器内装填高比表面积的颗粒填料,以提供微生物生长的载体,并根据进出水流向不同,分为下向流或上向流,污水由上而下或由下而上流过滤

料层，滤料层下部鼓风曝气提供生化反应所需的氧气，在填料表面附着生长的微生物的作用下，污水中的有机污染物得到净化，同时填料起到物理过滤作用^[53]。

世界上首座曝气生物滤池于 1981 年在法国投产，随后在欧洲各国得到广泛应用。美国和加拿大等美洲国家在 20 世纪 80 年代末引进此工艺，日本、韩国和中国台湾也先后引进了此项技术。目前世界上较大的环保公司如法国得利满公司、德国菲力普穆勒公司、法国 OTV 公司均把它作为拳头产品在全世界推广。在中国内地，曝气生物滤池正处于推广阶段。大连市马栏河污水处理厂是我国第一个采用曝气生物滤池工艺的城市污水处理厂，沈阳市于 2003 年建设并运行的仙女河污水处理厂也采用了曝气生物滤池工艺。另外，我国一部分工业废水的处理也采用了此项技术。清华大学、太原理工大学等科研单位对曝气生物滤池也进行了试验研究。随着曝气生物滤池在世界范围内不断推广和普及，很多学者在其结构形式、功能、启动和滤料等方面进行了详细的研究，取得了很多成果^[54]。

传统活性污泥法及其变形工艺诸如氧化沟工艺、AB法工艺、SBR法等工艺，虽然处理效果比较好，但普遍存在着占地面积大，基建投资高，处理负荷低，运行启动慢，容易发生污泥膨胀，不能承受冲击负荷等不足之处，同时工艺设备处理效能低，能耗高，不能满足高效低耗的要求。而曝气生物滤池已经从单一工艺逐渐发展成为系列综合工艺，具有去除SS、COD、BOD、AOX(有害物质)和脱氮除磷等作用，其最大优点是集生物净化和物理过滤于一体，不需设置二沉池，在保证处理效果的前提下使处理工艺流程得到简化。此外，曝气生物滤池工艺具有容积负荷高，水力负荷大，HRT短，所需基建投资少，能耗及运行成本低，出水水质好等特点^[55]。

1.3 东北制药总厂废水处理现状及进一步研究的必要性

1.3.1 东北制药总厂废水处理现状

东北制药总厂是我国最大的以化学合成为主兼有生物发酵和制剂产品的综合制药企业之一，主要生产维生素、抗生素、磺胺类、心血管类和前列腺类等各种原料药、医药中间体和制剂产品共七十多个品种。近年来，生产得到了迅

速的发展,产品品种增多,产量提高,特别是 VC 生产量增加迅猛。但是,在生产过程中要排放大量的生产废水和生活污水。该废水为化学制药废水和生物制药废水的混合废水,具有污染物质成分比较复杂,有毒有害物质比较多,尤其是难降解物质含量高,含盐量大等特点,因而,使得该废水的处理难度比较大。

东北制药总厂十分重视环境保护工作,多年来在废水处理试验研究工作的基础上,先后建成了厌氧消化、深井曝气、生物流化床、焚烧炉等十六套处理装置,是我国进行制药废水工程实践最早的工厂之一。此外,长期以来工厂还同国内外许多研究单位、环保公司和高等院校合作开展了试验研究工作,掌握了大量的研究资料和基础数据,但因制药废水成份复杂,处理难度大,建设场地十分有限,生产品种变化大等因素,国内同类生产厂家都没有成功经验可以借鉴,使得相当一部分废水没有得到有效处理。

1.3.2 东北制药总厂废水处理的意義

1.3.2.1 国家限期治理项目

松辽水系保护领导小组、吉林省人民政府、黑龙江省人民政府、辽宁省人民政府、内蒙古自治区人民政府联合行文将东北制药总厂废水治理工程列为第一批限期治理项目之一,要求各级政府要组织有关部门采取有利措施,抓紧完成限期治理任务,切实加强对限期治理企业的管理。国家环保总局汪纪戎副局长等多位领导对此事也特别关注。

根据国家环保总局的指示和四省区文件要求,东北制药总厂采取了积极的污染治理措施,在制药废水治理上取得了较大的进展,但因该厂综合废水成份复杂,处理难度大,国内外尚无同类生产厂家成功经验可借鉴等多种因素影响,加之生产的快速发展,废水排放尚未全部达到环保部门要求,所以,尽快研究先进的废水处理工艺技术,进而实施废水治理工程是十分必要的。

1.3.2.2 对提高沈阳市城区环境质量有突出意义

东北制药总厂每天产生近 3 万吨的制药废水,其废水的 COD 排放量占沈阳市市区 COD 排放总量比较大的比例,为第一排放大户。并且随着工厂生产的发展,废水排放量要不断加大,废水中污染物浓度随着内部回用效率的提高也要逐步增加,如不进行有效的处理而排入沈阳市的城市管网并流入接纳水体,将

会对其造成严重污染，破坏水体的环境质量。

1.3.2.3 企业生存发展的需要

东北制药总厂是沈阳市水域污染大户，加之该厂处于沈阳市主城区内，所以，该厂的环境保护工作，尤其是废水处理工作，直接关系到沈阳市人民的身体健康。对此省、市政府有关方面十分重视，并多次指示该厂加大治理力度，加快环保步伐。此外，随着国家对污染治理要求的日趋严格，有关部门将采取一定的强制手段来加强污染防治。若该厂不能在近期内解决废水处理问题，将会影响生产的进一步发展，若实施限产或停产，则企业损失将更大，直接影响到企业的生存与发展。

不是企业消灭污染，就是污染消灭企业，因此，开展东北制药总厂制药工业废水处理技术的研究并尽早建设实施，已十分必要和迫在眉睫。

1.4 本项研究的意义及主要研究内容

近年来，随着人类社会的不断进步和医药工业的迅速发展，使医药工业在国民经济中的比重逐年上升，成为了国家工业体系中的重要组成部分。但是，在医药生产过程中要排放大量的生产废水，废水中含有较多的有机污染物和无机污染物，这些污染物如果排入受纳水体，将严重污染水体环境，威胁人民的身体健康。据调查统计，医药废水已成为很多水体的主要污染源，因此，人们迫切盼望对医药废水进行有效的治理。

制药工业废水，特别是化学制药废水和生物制药废水，通常具有污染物含量高、毒性强、色度深、难生物降解物质多、水质变化快和水量大等特点。从而使得处理该废水的难度增加，多年来，一直是废水治理领域的一个难题。对于这种高浓度有机废水处理至今尚未找到适宜的解决方法，是目前国内外水处理的难点和热点。

现在，人们越来越清楚地认识到，要彻底地解决医药生产废水的污染问题，必须实行综合治理，使污染治理工作达到整体最优化。从管理方面看，应减少生产过程中的“跑、冒、滴、漏”等浪费现象的发生，提高生产管理水平，降低污染物的排放量，力争作到清洁生产；从资源利用方面看，强化资源和能源的利用率，回收废水中的有用物质并实现综合利用，特别是废水处理后的再生

利用是很重要的；从技术进步方面看，要注重高效、低耗和稳定的废水处理工艺研究和开发，使环境效益、社会效益及经济效益达到较好的统一。这些对有效保护环境、合理利用资源、增加企业的经济效益等方面都有着十分重要的现实意义。

本论文的研究工作与东北制药总厂废水处理工程密切结合，贯穿于工程设计、施工和运行的整个过程，研究过程中以试验室研究为核心，以扩大试验为辅助手段，通过前期大量的收集资料、调研，了解国内外制药废水处理技术的进展情况，针对东北制药总厂废水的特点，总体上采用水解酸化-好氧处理工艺，创造性地将水解酸化、UNITANK、BAF 工艺有机地组合在一起，并对局部工艺作了有效的改进。通过大量试验，对水解酸化、UNITANK 和 BAF 等主要工艺环节的最佳控制条件进行细致研究，得出最佳工艺控制参数；并对污泥膨胀、冲击负荷、非平衡增长、生物除臭、抑制甲烷气体产生等敏感问题结合试验进行理论分析，来进一步探求制药废水处理技术的一般规律，为设计及运行制药废水处理设施提供重要的依据，最终使处理后的废水达到国家排放标准。

第二章 处理对象和研究方法

2.1 试验研究对象

2.1.1 废水量与水质

东北制药总厂南北厂区每天排放综合废水近 30000m³，其中高浓度有机废水主要排放于二、三、四、七、八、十一、十二车间和 VC 车间的洗罐、洗滤布、树脂再生、过滤洗涤及中和结晶等生产过程。

从测量和统计结果看，废水量随时间在不断变化，这是由于生产过程中的非连续性排水所致。该厂废水量在白天较大，而夜间相对较小，但每天的排放量是较为稳定的，变化幅度不是很大。

考虑到生产内容和生产量受市场影响较大，以及生产废水量具有一定的间歇排放性和波动性，结合近年来的生产统计结果，废水的日变化系数采用 1.25—1.35 是适宜的。

从该厂总排水的 BOD₅ / COD 的比值可知，其值为 0.35 左右，属于生化性尚可的废水，此外也说明难生物降解的物质和有毒有害的物质较多，处理难度较大。

根据废水水质实测资料和类比分析，结合将来工厂的发展规划，生产发展后的水质变化预测等方面的情况，废水的几项主要水质指标如下：

COD: 2500—5500mg (平均 COD 值为 3600mg/L)

BOD₅: 850—1800mg/L (平均 BOD₅ 值为 1350mg/L)

pH: 6—9;

SS: 100—600mg/L (平均 SS 值为 350mg/L)

氨氮: 20—70 mg/L (平均氨氮值为 45 mg/L)

2.1.2 废水水质特点分析

东北制药总厂排放的综合废水属于高浓度有机废水，尽管水中含有多种难生物降解物质和抑制微生物生长的物质，但是在提供适宜的环境和负荷条件下，

适宜采用经过驯化后的微生物进行降解。

本废水的综合特征是有机物浓度高、盐量大、成分复杂、抑制性物质多，其中，盐量大和抑制性物质多是生物处理遇到的最大问题。从测定可生化程度（ BOD_5/COD 值）来看，该种废水中可生化性并不很差，这主要是由于测定时废水的大倍数稀释而产生其毒性生物性抑制作用明显降低而带来的误差结果，实际上废水的可生化性会更差，对于本废水仅用 BOD_5/COD 值来衡量可生化性是不够的。

2.1.3 处理目标

2.1.3.1 处理后水质

东北制药总厂废水经处理后外排至城市管网内，废水污染物排放执行《污水综合排放标准》GB8978-1996 新改扩三级标准，具体指标见表 2-1。

表 2-1 废水污染物排放执行标准

Table 2-1 Discharge specification of wastewater

项目	单位	《污水综合排放标准》
		GB8978-1996 新改扩三级标准
pH		6-9
悬浮物 (SS)	mg/L	400
化学需氧量 (COD)	mg/L	500
五日生化需氧量 (BOD_5)	mg/L	300
总有机碳 (TOC)	mg/L	30(二级)
氨氮	mg/L	50(二级)
石油类	mg/L	20
磷酸盐 (以 P 计)	mg/L	1.0(二级)

2.1.3.2 处理效率

按照废水的水质指标和处理后的排放标准计算，本工艺流程中主要污染物处理效率应达到：

$$\text{COD} \geq 86\%;$$

$$\text{BOD}_5 \geq 78\%$$

其它污染物指标的进水平均值并不超标，通过处理后，将会得到进一步削减。

2.2 试验研究方法和工艺流程

2.2.1 试验研究和分析化验方法

本文采取先局部再整体、先小试再中试的研究方案。

首先在实验室按顺序分别对污泥强化一级处理、水解酸化反应器、UNITANK 反应器、BAF 反应器四个环节处理化学制药和生物制药混合废水进行系统的试验研究，确定最佳工艺参数，分析其作用机理。由于各环节试验原理不同，试验装置和材料不同（分别详见第三、四、五章），因而各个环节是相对独立的，但前一环节处理后的出水是后一环节的进水，形成一套连续的工艺流程，所以说各环节又相互关联，密不可分。

然后通过扩大试验，一方面使工艺路线更加连续、完整、稳定、可靠，另一方面使实验室不便研究的许多敏感问题，如：冲击负荷、非平衡增长、生物除臭等，得到比较深入地研究。

分析化验根据试验需求共开展 12 项，分析方法采用国家环保总局编制的《水和废水监测分析方法》（第四版）^[57]中介绍的方法（见表 2-2）。

表 2-2 实验分析项目及分析方法
table 2-2 Main analysis items of full-scale experiment

序号	项目	测定方法	主要仪器	频度
1	COD _{Cr}	重铬酸钾法	冷凝管、滴定管等	常规
2	BOD ₅	稀释接种法	生化培养箱等	定期
3	无机盐	重量法	STARTIRTUS天平、滤纸 HG85-1电热恒温干燥箱	定期
4	溶解氧	膜电极法	DO测定仪	常规
5	SS	重量法	SARTIRIUS天平 HG85-1电热恒温干燥箱	定期
6	VSS	重量法	SARTIRIUS天平 HG85-1电热恒温干燥箱	定期
7	SV	目测法	100ml量桶	常规
8	pH	玻璃电极法	PHS-3C型精密PH计	常规
9	VFA	蒸馏法	蒸馏烧瓶	定期
10	总氮	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法	紫外分光光度计 压力消毒器、比色管	定期
11	氨氮	蒸馏-中和滴定法	定氮蒸馏装置等	定期
12	总磷	过硫酸钾消解法	分光光度计	定期

注：本文中的COD均为COD_{Cr}。

2.2.2 基本工艺流程图

根据废水水量和水质特征、排放标准、回用要求等因素，充分考虑技术的先进性、可行性，选择水解酸化-UNITANK-BAF 工艺流程。其工艺流程见图 2-1。

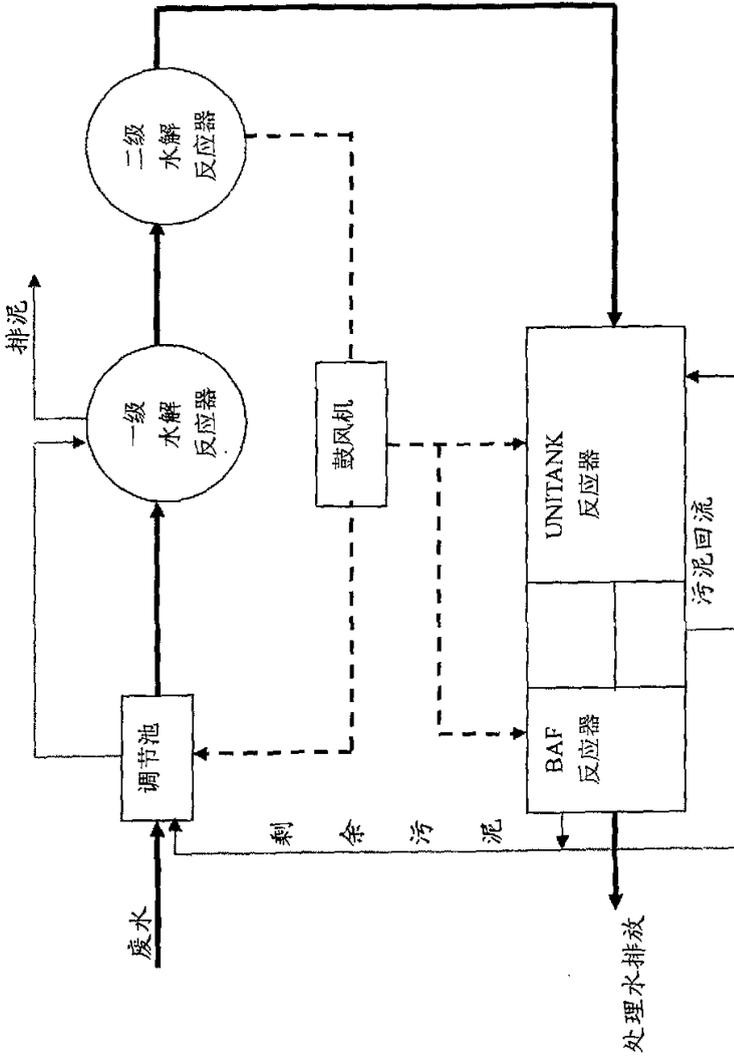


图 2-1 基本工艺流程图

Figure 2-1 Basic process flow chart

2.2.3 工艺技术分析

(1) 废水中的主要污染物质是溶于水中的有机物质，因此，采用以生物处理法为主的废水处理工艺。水解酸化-UNITANK-BAF 工艺是一种能有效去除废水中有机物质，运行稳定且处理成本较低的先进的工艺方法。

(2) 废水通过预沉淀分离去除易沉的悬浮颗粒物，然后与 UNITANK 反应器的剩余活性污泥混合，进行强化一级处理，可以去除一定量的有机物和胶体物质。

(3) 水解酸化反应器采用两级，一级反应器为无氧反应器，内装生物填料，为复合式水解反应器，二级反应器为微氧反应器，微曝气既可以调节溶解氧，又可以起到水力循环的作用，两级水解反应可使污水生化性得到明显改善，水解酸化反应器出水进入复合式好氧反应器。

(4) 好氧处理工艺采用两级联合的方式，适宜处理难生物降解物质多的废水，具有耐冲击性负荷，处理效率较高且运行稳定的特点。一级好氧反应器采用改进型 UNITANK 工艺，结合了间歇式与连续流生物处理法的优点，去除污水中大部分溶解性有机物；其处理出水进入二级好氧反应器—BAF，去除废水中剩余的部分有机物，使出水达标排放。

(5) 本废水处理工艺中产生的污泥从一级水解反应器底部排放，该污泥主要是生物处理过程中产生的剩余污泥和少量的初沉污泥，经过浓缩、脱水处理后，其含水率可以降至 80%左右，可以堆肥或焚烧。

第三章 强化一级处理及水解酸化的研究

3.1 剩余污泥强化一级处理试验

3.1.1 剩余污泥强化一级处理的目的

制药工业废水是以可溶性物质为主的高浓度有机废水，但其中也含有少部分不溶性杂质，这部分物质如果不预先除掉，会给后面的生化处理工艺增加负荷，带来不良影响。

废水的一级处理通常采用先采用混凝，再通过气浮或沉降等方法将 SS 去除，需要向废水中加入混凝剂、助凝剂等，工程中还需要专门的加药装置，会使工程投资和运行成本增加。本试验结合东北制药总厂水质的特点，采用后续好氧装置的剩余活性污泥对废水进行强化一级处理，具有处理效果好、运行成本低和操作方便等优点。

3.1.2 试验装置与方法

3.1.2.1 试验装置与方案

取 1000ml 烧杯，按不同泥水比将原水与二级生物处理过程中产生的剩余污泥依次注入，先快速(120r/min)搅拌 1min，然后慢速(50r/min)搅拌 20min，静沉 15min 后取上清液测定 COD、BOD₅、SS 等。

3.1.2.2 原水水质

表 3-1 原水水质

Table 3-1 Characteristics of experimental wastewater

项目	COD (mg/L)	BOD ₅ /COD	SS (mg/L)	总含盐量(mg/L)
范围	2500~6500	0.3~0.4	120~300	2000~12000

3.1.3 结果及分析

3.1.3.1 对 COD 的去除效果

不同泥水比下的 COD 去除情况如图 3-1 所示。

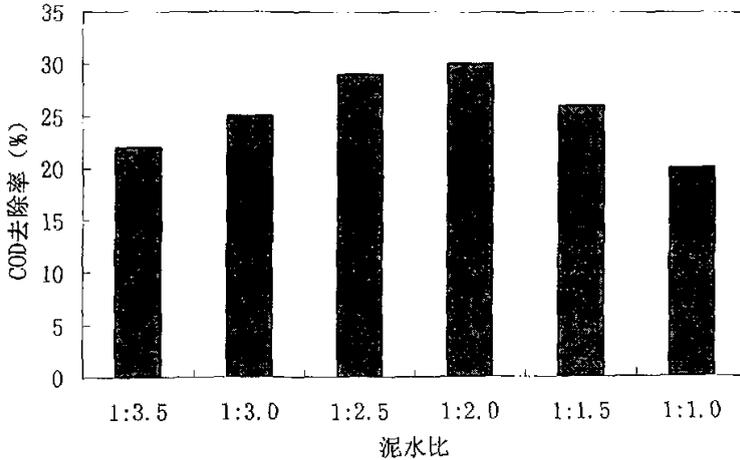


图3-1 泥水比对COD去除效果的影响

Figure 3-1 COD removal effect in different ratio of sludge to wastewater

由图 3-1 可知,在原水 COD 为 2940mg/L 的情况下,当泥水比由 1: 3.5 提高到 1:2.5 时,出水 COD 明显降低,对其去除率从 22%提高到 29%;当继续增加泥水比至 1:2.0 时 COD 去除率仅提高了 1%左右;此后增大泥水比反而会使 COD 去除率下降。

在泥水比为 1:2.5 的条件下,处理不同 COD 浓度的原水的试验结果表明,当原水 COD 由 2940mg/L 提高到 6320mg/L 时,COD 去除率由 29%增加到 33%。由此可见,当原水水质一定时存在一个适宜的泥水比,即有一个比较适宜的絮凝污泥浓度。当泥水比过小时,絮凝污泥浓度过低,絮凝吸附剂较少,难以实现对溶解性 COD 及胶体有机颗粒的充分去除;当泥水比过大时,导致絮凝污泥浓度过高,其中存在的细小污泥颗粒又会大量存在于出水中,致使 COD 去除率下降。试验结果表明,污泥浓度过高对 COD 去除率的影响比原水 COD 浓度的影响要大。对于 COD 在 2500~6500mg/L 之间的制药废水,综合考虑能耗和 COD 去除效果,宜采用 1:2.5 的泥水比(絮凝污泥的浓度可达 2500mg/L 以上),此时对 COD 的去除率在 30%左右。

3.1.3.2 对 SS 的去除效果

对 SS 的强化去除情况同 COD 基本一致。在进水 SS 浓度为 224 mg/L 的情况下,随着泥水比的增加,SS 的去除率也表现出先增加后降低的趋势。当泥水比从 1:3.5 提高至 1:2.5 时 SS 去除率从 38% 增加到 88%;当泥水比提高到 1:2.0 时去除率的增长速度明显变缓(只增加了 3%);此后提高泥水比则导致了 SS 去除率的下降,当泥水比达到 1:1.0 时,对 SS 的去除率仅有 66% 左右。

采用 1:2.5 的泥水比强化处理含不同悬浮物浓度原水的试验结果表明,当原水 SS 浓度由 138 增加到 224 时,SS 去除率表现出线性增加趋势。可见,采用 1:2.5 的泥水比也可取得较好的悬浮物去除效果。

3.1.3.3 对污泥脱水性能的改善

初沉污泥密度大,沉降及脱水性能均较好,而剩余污泥的脱水性能则较差。强化一级处理实现了初沉污泥和剩余污泥的良好混合,产生的混合污泥具有较好的沉降及脱水性能,因而降低了污泥脱水药剂的费用。

3.1.3.4 对废水生物毒性的降低作用

制药废水中残留的大量有毒物质会对活性污泥产生强烈的毒性抑制作用,其 BOD₅/COD 值仅为 0.35 左右,较难生化处理。采用剩余污泥强化一级处理后降低了其对生物毒性抑制作用,为后续生物处理提供了良好的基质准备^[56, 58, 59]。

3.2 水解酸化技术机理及运行参数的优化

3.2.1 水解酸化的基本概念和反应机理

3.2.1.1 厌氧生物处理技术

水解和酸化是厌氧生物处理的前两个阶段,水解酸化技术与厌氧生物处理技术密不可分,因此,首先介绍厌氧生物处理技术。

(1) 厌氧生物处理概念

污染物被微生物代谢降解是复杂的生物化学过程。通过在这一过程中有氧

和无氧的参与可分为好氧生物处理和厌氧生物处理。

厌氧生物处理是在无氧条件下，利用多种厌氧微生物的代谢活动，将有机物转化为无机物和少量细胞物质的过程，这些无机物主要是沼气和水。厌氧生物处理是一种低成本的废水处理技术，它把废水处理和能源的回收利用相结合，使得既体现社会效益又产生经济效益，因此对它的研究有较强的现实意义^[60,61]。

(2) 厌氧生物处理过程^[62]

复杂有机物的厌氧生物处理过程可分为如图 3-2 的 4 个阶段：

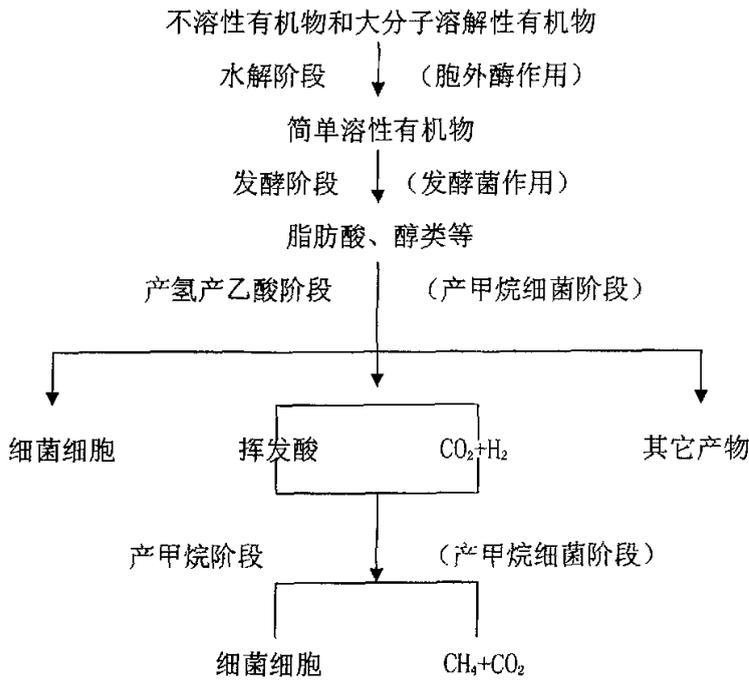


图 3-2 厌氧生物处理过程图

Figure 3-2 Anaerobic biology treatment process

(a) 水解阶段

复杂有机物首先在发酵性细菌中产生的胞外酶的作用下分解为溶解性的小分子有机物，如纤维素被纤维素酶水解为纤维二糖与葡萄糖，蛋白质被蛋白酶水解为短肽及氨基酸等，水解过程通常比较缓慢，是复杂有机物厌氧降解的限速阶段。

(b) 酸化（发酵）阶段

溶解性小分子有机物进入发酵菌(酸化菌)细胞内,在胞内酶作用下分解为挥发性脂肪酸,如乙酸、丙酸、丁酸以及乳酸、醇类、二氧化碳、氨、硫化氢等,同时合成细胞物质。发酵可以定义为有机化合物既作为电子受体也作为电子供体的生物降解过程。在此过程中,溶解性有机物被转化为以挥发性脂肪酸为主的末端产物,因此这一过程也称为酸化。酸化过程是由许多种类的发酵细菌完成的。其中重要的类群有梭状芽孢杆菌和拟杆菌。这些菌绝大多数是严格厌氧菌,但通常有约 1%的兼性厌氧菌生存于厌氧环境中,这些兼性厌氧菌能够起到保护严格厌氧菌,产甲烷菌免受氧的损害与抑制的作用。

(c)产乙酸阶段

发酵酸化阶段的产物丙酸、丁酸、乙醇等,在此阶段经产氢产乙酸菌作用转化为乙酸、氢气和二氧化碳。

(d)产甲烷阶段

在此阶段,产甲烷菌通过以下两个途径之一,将乙酸、氢气和二氧化碳等转化为甲烷。其一是在二氧化碳存在时,利用氢气生成甲烷。其二是利用乙酸生成甲烷。利用乙酸的产甲烷菌有索氏甲烷丝菌和巴氏甲烷八叠球菌,两者生长速率有较大差别。在一般的厌氧生物反应器中,约 70%的甲烷由由乙酸分解而来,30%的氢气由还原二氧化碳而来。

(3)厌氧生物处理优缺点

厌氧生物处理优缺点如表 3-2 所示^[62]。

表 3-2 厌氧生物处理优缺点表

Table 3-2 Advantages and disadvantages of anaerobic biology treatment

厌氧生物处理优点	厌氧生物处理缺点
工艺稳定	为增加反应器内生物量启动时间长
运行成本低	出水水质不能达到标准
减少剩余污泥处置费用	对水温有要求
设施占地面积小	含有硫酸根离子会产生难闻气味
可回收能源	存在安全隐患
可以降解好氧过程中不可生物降解的物质	

3.2.1.2 水解酸化生物处理技术

水解酸化处理是指将厌氧过程控制在水解和酸化阶段，利用兼性的水解产酸菌将复杂有机物转化为简单有机物。

水解在化学上指化合物与水进行的一类反应的总称。在废水生物处理中，水解指的是有机物（基质）进入细胞前，在胞外进行的生物化学反应。这一阶段最为典型的化学特征是生物反应的场所发生在细胞外，微生物通过释放胞外自由酶或连接在细胞外壁上的固定酶来完成生物催化氧化反应（主要包括大分子物质的断链和水溶）^[63]。

发酵可以被定义为有机化合物既作为电子受体也是电子供体的生物降解过程，在此过程中，溶解性有机物被转化为以挥发性脂肪酸为主的末端产物。因此这一过程也称之为酸化。水解和酸化无法截然分开，这是因为水解菌实际上是一种具有水解能力的发酵细菌，水解是耗能过程，发酵细菌付出能量进行水解的目的是为了取得能进行发酵的水溶性底物，并通过胞内的生化反应取得能源，同时排出代谢产物（厌氧条件下主要为各种有机酸）。如果废水中同时存在不溶性和溶解性有机物时，水解和酸化更是不可分割地同时进行。在实际工程中，应使酸化过程控制在最小范围，因为酸化使混合液 pH 值下降太多时，不利于水解的进行。

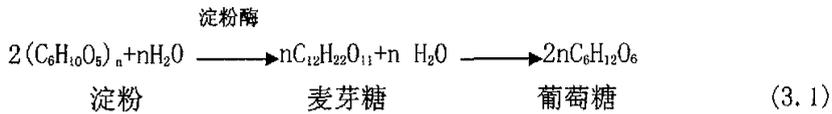
从机理上讲，水解和酸化是厌氧消化过程的两个阶段，但水解（酸化）-好氧生物处理工艺中的水解（酸化）和厌氧消化工艺中的水解（酸化），处理的目的不同。水解（酸化）-好氧生物处理工艺中的水解（酸化）段的主要目的是将原废水中的非溶解性有机物转变为溶解性有机物，特别是工业废水，主要将其难生物降解有机物转变为易生物降解有机物，提高废水的可生化性，以利于后续的好氧生物处理。考虑到后续好氧生物处理的能耗问题，水解（酸化）主要用于低浓度难降解废水的预处理。混合厌氧消化工艺中的水解（酸化）的目的是为混合厌氧消化过程的甲烷发酵提供底物。而两相厌氧消化工艺中的产酸相是将混合厌氧消化工艺的产酸相和产甲烷相分开，以创造各自的最佳环境。因此尽管水解（酸化）-好氧生物处理工艺中的水解（酸化）段，两相厌氧消化工艺中的产酸相和混合厌氧工艺中的产酸过程均产生有机酸，但由于三者的目的不同，因此各自的运行环境和条件存在着明显的差异。在水解（酸化）-好氧生物处理工艺中的水解（酸化）段，优势微生物为兼性菌，只要控制混合液的氧

化还原电位在 50mv 以下，兼性过程就可以进行^[64]。

3.2.1.3 水解阶段的重要生化反应

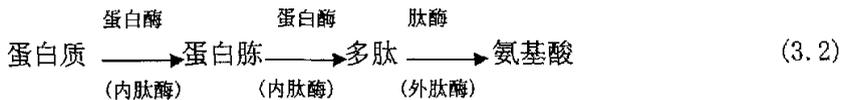
(1) 碳水化合物的水解过程

淀粉、玉米浆等碳水化合物是制药生产中的主要原料之一。淀粉(C₆H₁₀O₅)_n的水解首先在细胞外进行，是在细胞分泌的水解酶(液化酶、糖化酶、脱支酶葡萄糖淀粉酶)的作用下进行的，淀粉水解的最终产物是葡萄糖，其反应如下^[65]。



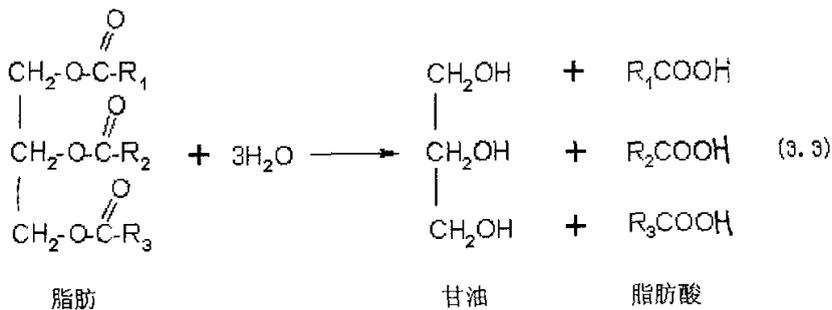
(2) 蛋白质的水解过程

蛋白质是VC、青霉素、利福平等生物制药的主要中间产物，含蛋白质的废液通过絮凝、离心过滤、超滤等方式，可以进行分离和回收，开展综合利用，制成肥料或饲料，但是，在实际生产过程中，废水里难免混入一定量的蛋白质，由于蛋白质是由许多氨基酸分子通过肽键连接而成的高分子物质，好氧处理工艺很难直接对其降解，因此，水解反应在处理含蛋白质废水过程中是十分重要的。在胞外水解阶段，蛋白质在蛋白酶的催化下，逐步分解为氨基酸，其步骤如下：



(3) 脂类的水解过程

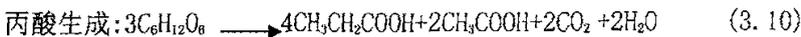
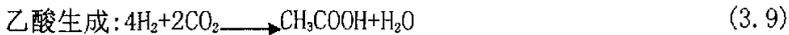
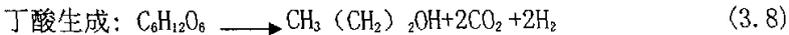
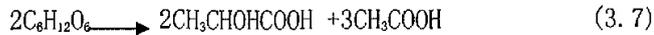
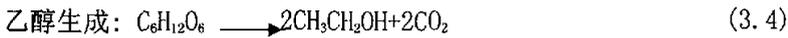
制药废水中也存在少量脂类，脂类是一种比较稳定的有机物质，但也能被某些微生物分解。不论在有氧和无氧的环境中，脂类分解的第一阶段都是在微生物胞外酶-脂肪酶的作用下水解为甘油和脂肪酸。脂类是微生物易降解的化学物质，但经常滞后于糖和蛋白质。脂类的水解过程可表示为：



3.2.1.4 酸化阶段的重要生化反应

(1) 葡萄糖的产酸发酵

葡萄糖进入细胞后借助于胞内酶的催化作用，一部分用于合成细胞物质，另一部分在无氧条件下被氧化成丙酮酸(EMP途径)^[86]。丙酮酸作为重要的中间产物进一步形成CO₂、H₂和乙酸。根据环境条件如pH、底物浓度、H₂分压的变化，丙酮酸在不同细菌的作用下进入不同的代谢途径，产生丙酸、丁酸、乳酸和乙醇等。其生化反应如下：



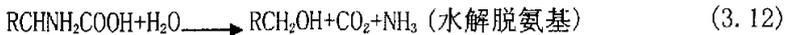
(2) 氨基酸的产酸分解

氨基酸是水溶性有机物，可被微生物吸收进细胞内。大部分氨基酸用于细胞物质的合成，少部分氧化分解。在细胞中，有氧或无氧条件下都可以发生脱氨基作用，其生化反应如下：

在有氧条件下：



在无氧条件下：



无论有氧还是无氧，氨基酸都分解为胺和一些不含胺的有机物。胺可作为氮源而被微生物利用。这些不含胺的物质大都是一些分子不大的，易生物降解的物质，可参与细胞的合成，使微生物不断增殖，也可以被微生物进一步氧化，最终分解为CO₂、乙酸、甲酸和丙酸等。

(3) 甘油和脂肪酸的进一步转化

甘油和脂肪酸在微生物细胞内分别生成丙酮酸和乙酰CoA。脂肪酸生成乙酰CoA的过程是通过β-氧化完成的。在有氧条件下，丙酮酸和乙酰CoA经三羧酸循

环生成 CO_2 和 H_2O 。在无氧条件下，甘油分解生成的丙酮酸经发酵生成乙酸、乙醇和甲酸等；而脂肪酸经 β -氧化生成的CoA可转化为乙酸，这些产物在产甲烷菌的作用下生成 CH_4 和 CO_2 。

3.2.1.5 水解酸化生物技术的应用

当前，水解酸化技术广泛的应用在城市污水与工业废水处理的各个领域。出于水解酸化自身的特点目前它的应用主要在于处理方面，位于处理流程的前段，下面介绍水解酸化技术在以下两个方面的应用。

(1) 低浓度废水 北京市环科所王凯军等^[63]，在80年代首先应用水解酸化技术与城市污水处理中。城市污水浓度较低，营养比较丰富，水质、水量较稳定，属于易降解废水。这一时期是利用水解酸化工艺的初始阶段，采用水解酸化活性污泥法，主要目的是减少好氧处理的能耗和水力停留时间，减少基建投资。王凯军等应用该工艺对城市污水处理的参数为：停留时间2.5-5h，有机负荷 $4-5\text{kgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ，COD去除率40%左右， BOD_5 去除率30%左右，SS去除率80%左右。在城市污水的应用中，水解酸化工艺在一定条件下可代替初沉池。

(2) 高浓度及难降解废水 随着水解酸化技术的成熟，同时也是最大限度的利用其优点，水解酸化技术被用来处理高浓度，难降解废水，使不易被好氧处理降解的大分子有机物变为小分子易降解有机物。当前对这一方法研究较多，采用方法有：水解酸化加产甲烷阶段的两相厌氧工艺，及水解酸化加各种好氧工艺。其中有代表性的有哈尔滨工业大学祁佩时等应用水解酸化工艺处理难降解抗生素废水。试验结果如表3-3。

表 3-3 水解酸化反应器试验数据

Table 3-3 Test data of hydrolysis-acidification reactor

COD (mg/L)			BOD ₅ (mg/L)			BOD ₅ /COD		
进水	出水	去除率 (%)	进水	出水	去除率 (%)	进水	出水	增加 (%)
4312	2647	38.6	1516	1055	30.4	0.35	0.40	12.5

3.2.2 水解酸化反应器参数的优化选择

3.2.2.1 试验材料和方法

(1) 废水水样

本次试验所用废水取自东北制药总厂东排放口,是以 VC 生产废水为主的混合制药废水,该废水是经过剩余污泥强化一级处理后的出水。废水水质如表 3-4 所示。

表 3-4 废水水质
Table 3-4 The quality of wastewater

水质指标	浓度范围	平均浓度 mg /L
COD _{Cr}	2060~4208	2916
BOD ₅	876~1390	1168
无机盐	3523~21570	7258
pH	6~9	

(2) 试验装置和方法

本试验中所采用的水解酸化反应器有效容积为 6L,分两级,一级为无氧水解反应器,二级为微氧水解反应器,两级反应器均为圆柱体有机玻璃容器,有效容积均为 3L。

如图 3-3 所示,废水首先由上部进入一级酸化水解反应器内筒,然后向下流,在底部翻转后,进入内筒与外筒间夹层(内筒截面积与套筒的环形截面积相等,使循环流速稳定),在夹层中向上流经生物填料,最后废水从溢流堰流出,靠重力排入二级酸化水解反应器,一级水解反应器兼有污泥浓缩功能。二级水解反应器中的废水流向与一级水解反应器相反,废水首先进入内筒与外筒间夹层的下部,内筒中部设置了曝气装置,使废水能够在内筒和套筒间进行循环,达到废水与污泥充分接触和混合的目的,同时控制甲烷气体的产生,气水比控制(5-10):1,DO 控制在 0.3-0.5mg/L。剩余污泥从反应器底部排出。

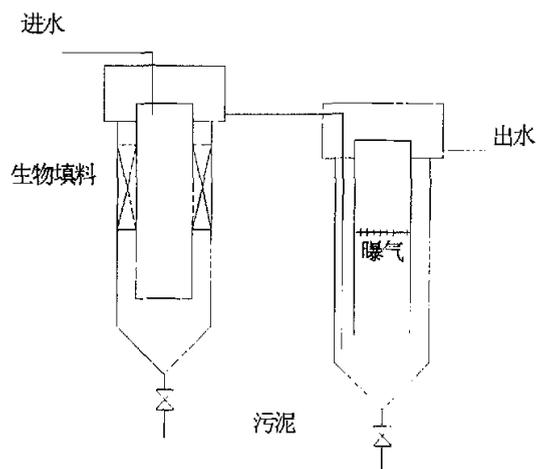


图 3-3 水解酸化反应器流程图

Figure 3-3 Flow chart of hydrolysis-acidifying reactor

3.2.2.2 水解酸化反应器的启动

为了缩短水解酸化反应器启动时间，将取自沈阳市北部污水处理厂的消化污泥作为接种污泥投加到水解反应器中，并加入试验用废水进行浸泡。污泥驯化阶段以出水 COD 去除率为控制指标，改变反应器的进水量，此次污泥驯化分 4 个阶段进行，每日进水量分别为水解反应器有效容积的 20%，40%，60%和 70%。

3.2.2.3 试验结果与讨论

(1) 水解酸化过程影响因素分析

水解酸化类型和酸化产物主要取决于基质类型和操作条件，pH 值和有机负荷对其影响较大^[67]。Han 等在采用水解酸化法处理动物胶废水时，发现当 pH 从 4.0 提高到 6.5 时，酸化率从 32%提高到 71.6%，pH 值在 4.0-5.0 之间时，丙酸产量最大，而 pH 在 6.0-7.0 之间时，乙酸、丁酸和 i-丙酸转变为主产物。因而为了获得稳定出水 VFA 组分及保证系统稳定性，必须控制其 pH 值^[68]。水解酸化系统具有自身 pH 值缓冲功能，其 pH 值可在 5-7 之间波动^[69]。Lettinga 指出完全的酸化不利于厌氧颗粒污泥的形成，并推荐了 20%-40%的酸化度和 6-24h 的 HRT^[70]。为此，本试验重点对温度、HRT、VFA 产量、水解酸化率、废水生物

降解性能的改善和污染物的去除、转化等因素进行研究。

(2)温度对水解酸化反应器的影响

水解酸化反应是一个典型的生物反应，因此，温度的变化对水解酸化反应的影响符合一般的生物反应规律。即在一定的范围内，温度越高，水解反应的速度越大，但有研究表明，当温度在 10°C - 20°C 之间变化时，水解酸化反应速率虽有上升，但变化幅度不是很大^[71]。由此说明，水解酸化微生物对低温变化的适应性较强。另有研究表明，对于不溶性底物的厌氧消化过程，水解既是第一级反应，又是限速反应。水解常数 K_h 受到水解温度的极大影响^[72]，它与可生物降解的不溶性有机物浓度成正比。对于这类废水，在 20°C 以下时，水解速度相当慢，特别是脂类在 20°C 以下基本上不水解，碳水化合物也降解的比较慢。O' Kourke的研究证明^[73]，在低温下脂肪是很难水解的，蛋白质的水解常数 K_h 也非常低。另外，在有机物的产酸发酵过程中，温度是影响其代谢产物(有机酸)种类的环境因素之一，有报道称，在 30°C 时，乳酸链球菌的乳酸产量最高^[74]。综上所述，虽然在较低的温度下水解酸化反应可以进行，但对于含有大量难降解有机物的制药废水来说，适当提高水解酸化反应的温度，对于加快水解酸化反应的进程和水解酸化率是有好处的。本研究将水解酸化反应器进水量稳定在 6L/d ，研究反应器中废水 COD 随温度的变化，试验结果如图3-4所示。

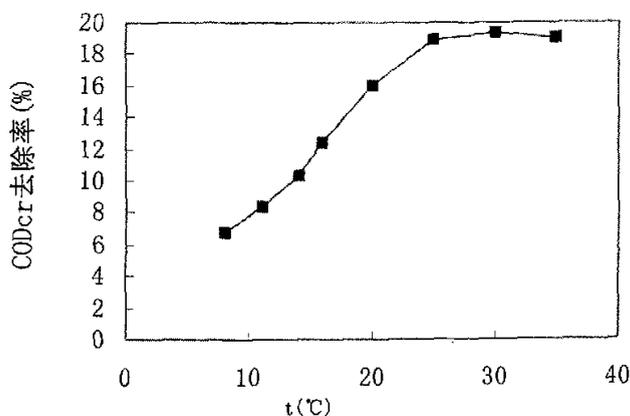


图 3-4 不同温度条件下 COD_{Cr} 去除率

Fig. 3-4 The rate of remove COD_{Cr} under different temperature

水解酸化反应器的温度对 COD 去除率有影响，由试验得出对于东北制药总厂东排放口废水，水解温度为 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$ 时，有较高的 COD 去除率。

此研究结果对东北制药总厂现有的废水处理格局具有明显的现实意义，该厂 VC 车间的甲醇残液、丙炔醇车间的丁二醇废水温度很高，夏季通常超过 50℃，目前直接进深井曝气装置处理，由于深井属于好氧处理装置，温度过高，溶解氧大幅度降低，导致处理效果很差。这两股废水如果改为由新建的污水场的水解装置处理，与其它废水混合后，温度为 25~35℃，根据上述试验结果可知，这两股高温废水的加入，不但不会对装置的运行造成不良影响，反而有利于污染物的处理。

(3)VFA 产量及出水酸化率随 HRT 进段的变化

通常用酸化率 R 来衡量有机物的酸化程度，酸化率 R 为：

$$R = \frac{VFA_{er} - VFA_{ir}}{COD_{ir}} \times 1.07 \quad (3.13)$$

式中 VFA_{er} ——出水挥发酸浓度，以 HA_c 计，mg/L；

VFA_{ir} ——进水挥发酸浓度，以 HA_c 计，mg/L；

COD_{ir} ——进水 COD，mg/L；

1.07 ——为 HA_c 的 COD 当量值。

从 (3.13) 中可看出，R 越大有有机物酸化的程度越高。对于一定的基质，一定的环境条件，酸化率 R 主要随水力停留时间 HRT 而变^[75]。

VFA 是各种基质水解酸化后的终产物，当 HRT 较长时，产物以乙酸等短链脂肪酸为主，而当 HRT 较短时，生成的长链脂肪酸来不及继续分解为短链脂肪酸而存在于出水中，如丁酸和醇类等^[76]。Han 等在酸化中高浓度乳制品废水时发现，在 HRT 为 12h 的条件下，随着水浓度的增大，虽然其酸化速率（即 VFA/VSS 形成速率）有所增长，但增加不大，只从进水浓度为 12000mg/L 时的 0.259g/g 增大到进水浓度为 20000mg/L 时的 0.261g/g，而酸化率却从 44.5%降低到 33.1%^[77]。

图 3-5 是出水的 VFA 浓度及酸化率随 HRT 进段的变化情况。从图 3-5 中可以看出，在本试验条件下，随着 HRT 缩短，OLR 的不断增大，系统出水挥发酸浓度和酸化率变化趋势基本相同，特别是 HRT 从 18h 缩短为 14h 期间，其增加趋势比较明显，表现出了较好的水解酸化效果，当 HRT 从 14h 继续缩短到 10h 期间，酸化率变化的幅度不大；在 HRT 为 12h 时，酸化率达到 16.88% 的最大值，

出水 VFA 浓度也达到了 512mg/L 的最大值；而当 HRT 继续缩短到 8h 时，出水 VFA 和酸化率都开始出现负增长，表明系统在 HRT 为 12h 时酸化率最高，其负荷率为 5.49kg/(m³·d)。

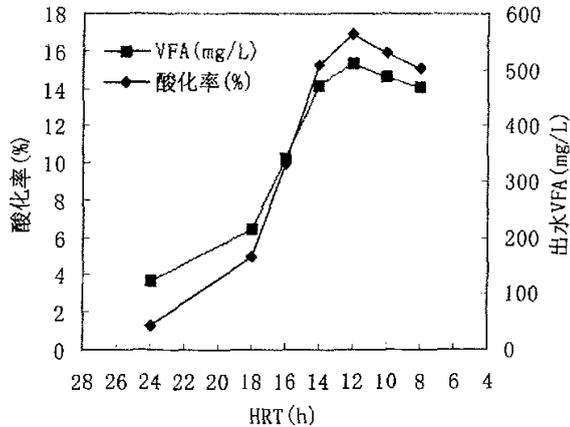


图3-5 出水VFA浓度与酸化率随HRT时段的变化
Figure 3-5 VFA production and effluent AD at different HRT periods

高浓度 UASB 系统的搅拌作用主要是通过生成的大量生物气来完成的，有时尚需进行生成生物气的回流来强化搅拌作用，以降低其有机底物降解饱和常数 K_s ^[78]。本试验中二级水解反应器的微曝气系统改善了水力条件增加了系统内微生物与有机基质之间的传质作用，提高了系统酸化效率。试验过程中曾在 HRT 为 24h 条件下，停止过一段时间曝气，结果发现系统中出现了明显的短流现象，且有大量厌氧污泥上浮到反应器表面，并伴有恶臭气体产生，出水 VFA 和酸化率同时降低，经人工搅拌后，上浮污泥下沉，同时恢复曝气操作后，系统运行逐渐恢复。

水解酸化是一种酶促反应，保证系统良好的运行环境，有利于酶的合成是系统良好运行的关键，当系统 HRT 缩短到 8h 时，其胞外水解酶的生成速率明显小于进水稀释速率，已不能满足高负荷水解酸化的需求，导致系统酸化率的降低。试验中还发现，在一定的 HRT 条件下，随着进水浓度的升高，虽然酸化速率升高，而酸化率却是降低的，这同 Han 等的研究成果是一致的。

(4) COD 的去除效果和 BOD/COD 值的变化

水解酸化工艺重点在于污染物质化学结构和性质上的改变，而不在于其量的去除^[67, 79, 80]，且 COD 的去除主要是依靠污泥层的截留作用和大颗粒有机物质的沉淀作用而完成，去除的主要是悬浮性和污泥吸附的胶体性 COD，HRT 对 COD 的去除率影响不大。而微氧水解酸化工艺在去除部分易降解有机物质的同时，主要强化了兼性水解酸化菌的生理代谢功能，且曝气搅拌作用改善了水力条件，促进了高浓度制药废水中难生物降解的水解酸化效果。出水中的溶解性 COD 已不再是进水中的固体性 COD，VFA 浓度大幅上升，改善了废水的生物降解性能。处理含高浓度有机悬浮物废水的厌氧废水的厌氧反应器，往往由于 VSS 在污泥床中的大量积累，缩短了 SRT，降低了其产甲烷活性，这样不但会降低其处理负荷，增大反应器容积，有时甚至会导致系统运行的失败^[81]。

图 3-6 是在温度 30℃、HRT 为 12h 的条件下，测得的进水和出水 COD 的变化情况。

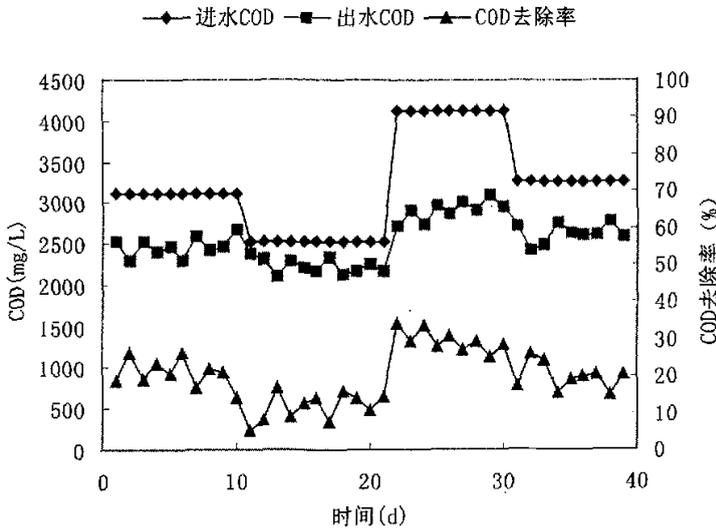


图3-7 水解反应器进出水COD变化及其去除率
Figure 3-7 Influent or effluent COD variation trend and COD removal rate of hydrolysis-acidifying reactor

图 3-6 中的结果表明，在进水水质波动较大的情况下，出水水质相对稳定，出水 COD 浓度在 2100-3000mg/L 之间波动，COD 去除率在 5%-35%之间波动。当进水 COD 浓度较低时，有时出现 COD 去除率很低的情况，这是由于截留在污泥床中的 VSS 被水解生成 VFA 而释放到出水中的缘故。

如前所述，BOD/COD 值由于毒性稀释等作用，并不能全面反映废水的可生

化性,但现阶段尚没有更好的表征方式,因此,BOD/COD 值仍然是判断废水可生化性的重要指标。通过水解酸化反应器,废水的 BOD/COD 值由 0.39 上升到 0.48,可生化性得到了有效改善。

(5)污泥 VSS/SS 变化

污泥中兼性水解酸化菌的存在是系统稳定高效运行的生物学基础,在系统运行的前几天内,由于进水的原因,大量细小的絮状污泥溢出系统,系统内污泥的 VSS/SS 从 76%降低到 48%左右,这些污泥主要是沉淀性能和生物活性较差的部分,不必将其再回流到系统中去。该时间段内,生物相从厌氧微生物转变为兼性水解酸化菌群。随着系统运行,系统内 VSS/SS 的变化如图 3-7 所示。水解酸化反应器内的污泥以粒径为 0.5-1.0mm 之间的小颗粒污泥和絮状污泥为主^[82]。虽然基质传质阻力和浓度梯度都随污泥颗粒粒径的增大而增大^[60],但浓度梯度增大所产生的对系统效率的促进作用远小于颗粒粒径增大而产生的传质阻力对其效率的抑制作用,从而小颗粒污泥的活性要高于大颗粒污泥的活性。

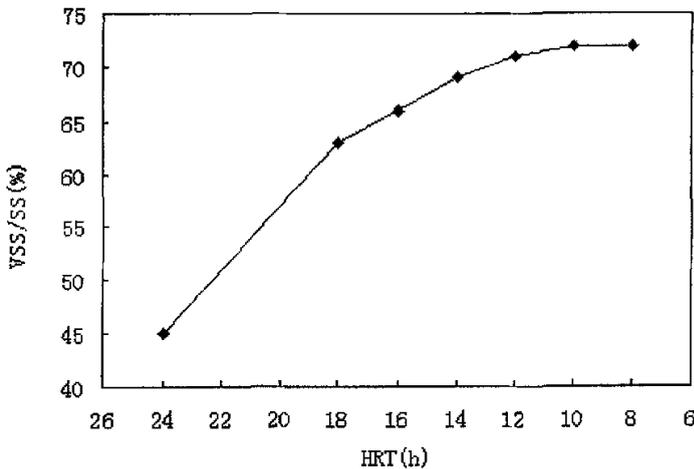


图3-7 污泥中VSS/SS随HRT时段的变化
Figure 3-7 Variation of VSS/SS in sludge bed at different HRT periods

由图 3-7 可见,当 HRT 从 24h 缩短到 18h 期间,其 VSS/SS 以及 SS 值都有一较大的提高,且增长速率较快,这是大量水解酸化生成的 VFA 被异化合成为活性生物体的结果。

污泥 VSS/SS 值随运行时段逐渐升高而最终趋于稳定,表明污泥活性逐渐增强,且没有导致有机颗粒物质的大量积累。系统稳定运行在 HRT=12h 时的 VSS/SS

为 72%，外排酸化污泥已得到较好地稳定。UASR 反应器截留的颗粒物只发生了部分水解，需要进行后续的消化稳定处理^[81]，而本试验排泥已相当稳定，脱水后即可进行安全填埋处置^[83]。

3.3 水解反应器抑制甲烷气体产生的措施

3.3.1 抑制水解反应器甲烷气体产生的必要性

东北制药总厂废水处理场建在南厂区内，周围均为甲级防爆岗位，水解反应器如果产生甲烷气体，并达到爆炸极限（5-15%），将会成为重大安全隐患，给东北制药总厂的正常生产带来严重的不良影响，因此寻找有效措施抑制甲烷的产生是十分必要的，这样才能满足防爆条件，实现安全生产。

3.3.2 抑制甲烷气体的措施

(1) pH 值

甲烷菌生长最适宜的 pH 值范围为 6.8—7.2。如 pH 值低于 6 或高于 8，生长繁殖将大受影响。而水解微生物对 pH 值变化适应性较强，水解过程可在 pH 值 3.5—10.0 的范围内进行，最佳水解 pH 值为 5.5—6.5。结合东北制药总厂的水质特点，控制水解反应器 pH 值在 6 左右有利于提高水解处理效果并抑制甲烷气体的产生。

(2) 预曝气

通常情况下，甲烷菌是严格的厌氧细菌。当水中含有较高的溶解氧时有利于抑制甲烷气体的产生。在调节池中采用预曝气的办法进行曝气充氧搅拌有利于均衡水质并维持水解进水中适当的溶解氧。

(3) 排泥

甲烷菌对于环境的变化较产酸菌敏感，并且生长缓慢（世代期长），因此，适当控制排泥周期，可以破坏甲烷菌生长条件。

(4) 二级水解溶解氧的控制

在保证水解条件下，适当提高二级水解溶解氧的浓度有利于避免二级水解产生沼气，试验表明，二级水解溶解氧的浓度控制在 0.3mg/L—0.5mg/L 范围，

处理效果较好。

3.4 小结

(1) 剩余污泥对制药废水具有较强的絮凝吸附作用，在泥水比 1:2.5 的条件下，COD 去除率可达到 29%，SS 去除率可达到 84%，并可降低废水的生物毒性，为后续生物处理提供了良好的基质准备。

(2) 水解反应器分为两级，一级为无氧水解，二级为微氧水解。微氧环境提高了兼性水解酸化菌的生理代谢功能，其物理搅拌作用改善了水力条件，强化了水解污泥与有机底物间的传质作用，促进了高浓度难生物降解废水的水解酸化作用。

(3) 水解酸化工艺重点在于污染物质化学结构和性质上的改变，而不在于其量的去除。在进水水质波动较大的情况下，出水水质相对稳定，在本试验条件下，出水 COD 浓度在 2100-3000mg/L 之间波动，COD 去除率在 5%-35% 之间波动。污泥以粒径为 0.5-1.0mm 之间的小颗粒污泥和絮状污泥为主。污泥 VSS/SS 为 71% 左右，有机颗粒物质在污泥床中发生了较好地水解，外排酸化污泥得到了较好地稳定。

(4) 当水解反应器进水 COD 浓度为 3000mg/L 左右时，控制温度为 30℃ 左右，HRT=12h，为最佳运行参数，BOD/COD 值由 0.39 上升到 0.48，可生化性得到明显提高。

(5) 水解反应器如果产生甲烷气体，会在生产运行过程中造成安全隐患，试验表明，通过控制 pH 和 DO，以及采取预曝气和及时排泥等措施可有效抑制甲烷气体的产生。

第四章 UNITANK 工艺处理制药废水的研究

好氧处理工艺主要包括活性污泥处理工艺和生物膜处理工艺，其中活性污泥工艺主要包括完全混合式、推流式、间歇式三种工艺，UNITANK 工艺属于间歇式活性污泥工艺，是 SBR 法新的变型和发展，它集“序批法”、“普通曝气池法”和“三沟式氧化沟法”的优点，克服了“序批法”间歇进水、“三沟式氧化沟法”占地面积大，“普通曝气池法”设备多的缺点。

4.1 活性污泥法的基本原理

4.1.1 活性污泥法及活性污泥的基本概念

活性污泥法是采用人工曝气的手段，使活性污泥均匀分散并悬浮于反应器（曝气池）中，和污水充分接触，并在有溶解氧的条件下，对污水中所含有的有机物进行分解代谢活动。它在城市污水和一些工业废水的处理中，已占有极大的优势，成为主体处理工艺^[128]。

活性污泥主要是水中繁殖的大量微生物凝聚成的絮体。具有很强的吸附和分解有机物的能力。活性污泥净化废水的过程主要有两个阶段。

(1) 吸附阶段

废水中胶态物质及一些溶解性有机物能被其所吸附，而且吸附阶段同时进行吸收和氧化作用。

(2) 氧化阶段

微生物通过氧化、还原、合成等过程把被吸收的有机物氧化成简单的无机物，同时继续吸附和吸收溶解物质。

吸附达到饱和后，污泥失去活性，经过氧化除去吸附的有机物后，污泥重现活性，恢复吸附和氧化能力^[84]。

活性污泥颗粒是多种微生物积聚在一起形成的微观生态系统。它由不同类型的菌落和原生动物所组成，此外还活着真菌和以轮虫为主体的后生动物。后生动物则主要以细菌、原生动物为食物料，活性污泥中的有机物、细菌、原生动物、

后生物组成一个小型的相对稳定的生态系统和食物链。

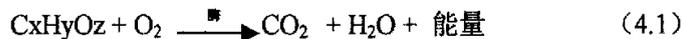
4.1.2 活性污泥系统中细菌的种类及其对有机物的代谢过程

细菌是活性污泥净化功能最活跃的成分，净化功能主要取决于细菌的种类和数量。其种类主要有：杆菌、假单胞菌、球菌。这些菌类皆是兼性异氧型原核微生物，繁殖率高，易形成菌胶团。此外还含有少量霉菌及部分丝状菌。

微生物在生命活动过程中，不断从外界环境中摄取营养物质，并通过复杂的酶催化反应将其加以利用，提供能量并合成新的生物体，同时又不断向外界环境排泄废物。这种为了维持生命活动过程与繁殖下代而进行的各种化学变化称为微生物的新陈代谢，简称代谢。

根据能量的释放和吸取，可将代谢分为分解代谢和合成代谢。在分解代谢过程中，结构复杂的大分子有机物或高能化合物分解为简单的低分子物质或低能化合物，逐级释放出其固有的自由能，微生物将这些能量转变成三磷酸腺苷（ATP），以结合能的形式储存起来。在合成代谢中，微生物把从外界环境中摄取的营养物质，通过一系列生化反应合成新的细胞物质，生物体合成所需的能量从 ATP 的磷酸盐键能中获得。在微生物的生命活动过程中，这两种代谢过程不是单独进行的，而是相互依赖，共同进行的，分解代谢为合成代谢提供物质基础和能量来源，通过合成代谢又使生物体不断增加，两者的密切配合推动了一切生物的生命活动。分解代谢是高能化合物分解为低能化合物，物质由繁到简并逐级释放能量的过程，或称异化作用。一切生物进行生命活动所需要的物质和能量都是通过分解代谢提供的，所以说分解代谢是新陈代谢的基础。

好氧分解代谢是好氧微生物和兼性微生物参与，在有溶解氧的条件下，将有机物分解为 CO_2 和 H_2O ，并释放出能量的代谢过程。在有机物氧化过程中脱出的氢是以氧作为受氢体。反应方程式为：



好氧分解代谢中，有机物的分解比较彻底，最终产物是含能量最低的 CO_2 和 H_2O ，故释放能量多，代谢速度快，代谢产物稳定。

合成代谢是微生物从外界获得能量，将低能量化合的物质合成生物体的过程，或称同化作用。简言之，是微生物机体自身物质制造的过程。在此过程中，

生物体合成所需要的能量和物质可由分解代谢提供^[85]。

微生物新陈代谢过程可归纳如图 4-1 所示。

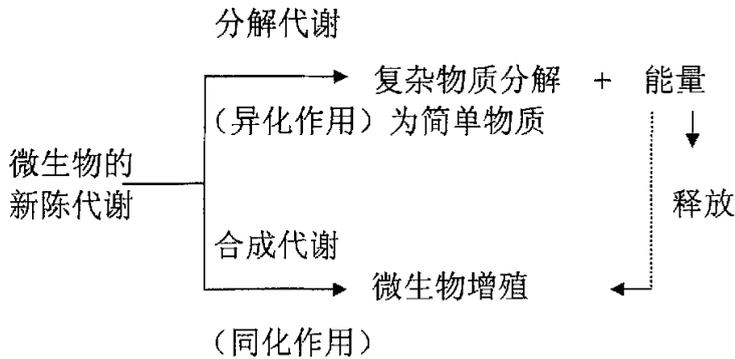


图 4-1 微生物的新陈代谢过程

Figure 4-1 Metabolism system of microorganism

此过程与活性污泥系统中有机物的量有关。有机物多时，合成占优势；有机物少时，内源呼吸占优势。但微生物的增殖、有机物的降解、微生物的内源代谢及氧的消耗过程在曝气池内同步进行。具体遵循细菌的生长曲线和活性污泥的增长规律。在细菌对废水中有机物的降解中，细菌细胞内部的酶起到了重要作用。在酶的催化作用下，细胞内的各种反应得到了具体的执行。在污染物质的好氧降解过程中，直接执行氧化降解过程的是加氧酶。加氧酶能够将分子状态的氧结合进入有机物分子，从而使污染物得到氧化降解。加氧酶分为两种：单氧酶和双氧酶。单氧酶只能将氧分子中的一个氧原子结合进入有机物分子，而将另一个氧原子还原为水；而双氧酶能够将氧分子的两个氧原子同时结合进入有机物分子。加氧酶能够催化氧化各种类型的污染物质，使其转化生成各种合适的中间产物，进入微生物的代谢循环，用以产生能量，或者生成新的细胞质等。从而使细胞的生长进入生长曲线的不同时期。加氧酶具有“广谱性”，即不是非常专一性的。一个微生物细胞含有多种加氧酶的基因，能够根据需要合成相应的加氧酶。这种特性使得微生物能够尝试利用不同类型的有机物，而不是仅仅局限于某一种有机物，从而适应不断变化的外部生存环境。

4.2 UNITANK 工艺的工作原理

标准的 UNITANK 工艺的外形是一个矩形池体，它的里面被分成三个相等矩

形单元池，三个单元池之间彼此水力贯通，三个单元池内全部配有曝气扩散装置。外侧的两池兼有曝气池和沉淀池的双重功能，中间池始终做曝气池使用。进入系统的污水，通过进水闸控制可以进入三个矩形池当中的任何一个。UNITANK 工艺可用图 4-2 表示。

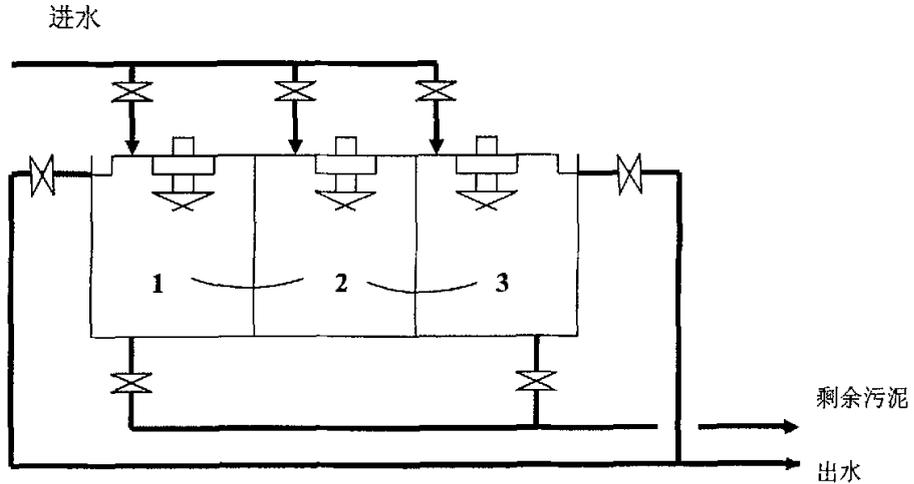


图 4-2 UNITANK 工艺示意图

Figure 4-2 UNITANK process sketch chart

UNITANK 工艺的每个运行周期包括图 4-3 所示的两个主体运行阶段。

第一个主体运行阶段包括以下过程：①原污水首先进入左侧池内，该池在上个主体运行阶段作为沉淀池运行时积累了大量经过再生、具有吸附能力及活性的污泥，污泥浓度较高，因而可以高效地降解水中的有机物。②混合液同时自左向右通过始终作为曝气池的中间池，继续曝气，有机物得到进一步的降解，同时在推流过程中，左侧池内污泥进入中间池，再进入右侧池，使污泥在各池内平均分配。③混合液进入作为沉降池的右侧池，停止曝气，泥水分离后，出水通过溢流堰排放，剩余污泥由池底排出。

第一个运行阶段结束后，通过一个短暂的过渡段，即进入第二个主体运行阶段。第二个主体运行阶段过程改为污水从右侧池进入系统，混合液通过中间池再进入作为沉降池的左侧池，水流方向相反，操作过程相同^[53, 88]。

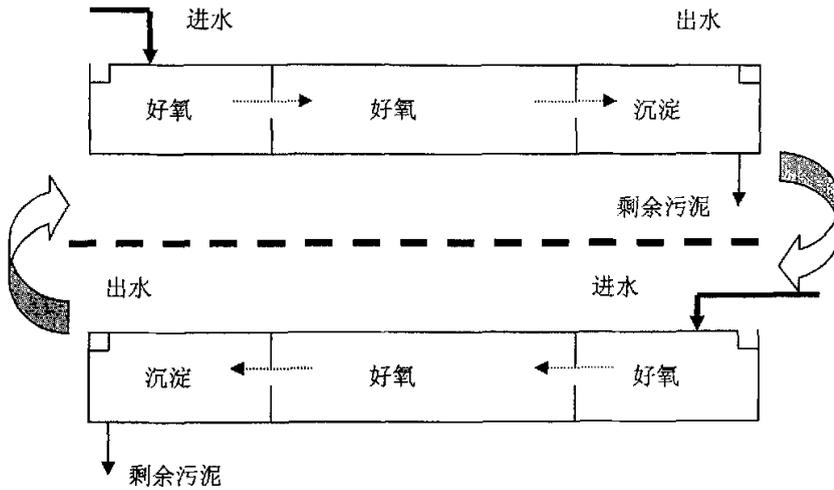


图 4-3 好氧 UNITANK 的运行过程

Figure 4-3 Aerobic UNITANK Operation Process

标准的 UNITANK 系统存在着容积利用率低的弊端。由于 UNITANK 系统连续进水、连续出水，中间池连续曝气，其容积利用率为 100%，两个边池交替作为曝气池和沉淀池，这样在一个运行周期内，实际上相当于一个边池完全起着沉淀池的作用，进行泥水分离，同时由于排水之前还必须安排沉淀时间，因此，边池的有效容积不足 50%，实际应用中边池和中间池一般容积相等，这样整个系统的有效容积与总池容之比小于 66.7%。假定某个好氧 UNITANK 系统运行周期为 8h，每个边池废水的沉淀时间为 1h，则每个边池的实际曝气时间为 3h，其余 5h 用于排水，则系统的有效容积仅占 58.3%。这就意味着该 UNITANK 系统 41.7% 的池容用于沉淀和排水，在实际应用中必须对 UNITANK 系统的有效容积加以考虑。

实际应用中，还必须考虑其他有关问题，比如反应池的平面布置，进水点的布置以及边池承受的水力负荷等。

本试验对标准的 UNITANK 系统作了改进，称之为“改进型 UNITANK 反应器”，主要在如下两个方面作了改进：

① 典型的 UNITANK 工艺的三部分池容相当，本试验装置扩大了中间池的容积，即增加了曝气时间，更加有效合理的利用了池容，系统的有效容积占整池的 80%。

② 进水方式的改变：典型工艺是两端水池交替进水，试验装置改为中部进水，可明显提高 COD 等污染物的去除率和容积负荷^[87]。

4.3 UNITANK 反应器参数的优化研究

4.3.1 试验材料和方法

4.3.1.1 废水水样

试验所用废水为水解酸化反应器试验装置出水，其水质情况如表 4-1 所示。

表 4-1 废水水质
Table 4-1 The quality of wastewater

水质指标	浓度范围	平均浓度 mg/L
COD _{Cr}	1622~3856	2419
BOD ₅	981~1660	1157
无机盐	3523~21570	6903
pH	6~9	

4.3.1.2 试验装置

本试验中所采用的 UNITANK 反应器有效容积为 30L，为方形带隔板有机玻璃容器，其中，1 号池容积为 20L，2 号池、3 号池容积各为 5L。工艺流程如图 4-4 所示。

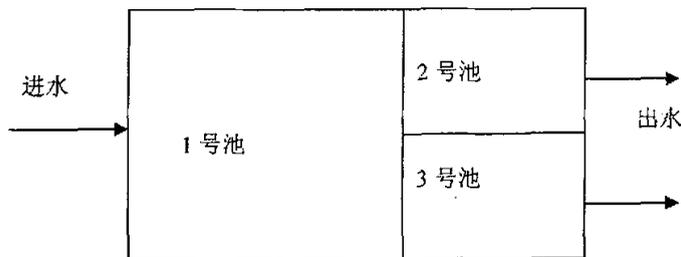


图 4-4 UNITANK 反应器试验流程示意图

Figure 4-4 UNITANK Reactor process sketch chart

二级水解酸化反应器的出水作为 UNITANK 反应器的进水，废水首先进入 1

号池，相当于标准 UNITANK 反应器的中间池，该区域为连续曝气区，2 号池、3 号池为交替式的间歇曝气，其中一个池作为反应池时，另一个池则停止曝气，作为沉降区。自流出水进入 BAF 反应器。

4.3.1.3 UNITANK 反应器的启动

接种活性污泥取自东北制药总厂的北院深井曝气装置，该污泥性能良好，镜检发现有大量活跃钟虫和少量线虫，污泥上清液清澈透明，VSS/SS=0.7。将该污泥投加到 UNITANK 反应器中，并加入试验废水闷曝 24h，此后逐步加大负荷，至生物相重新恢复正常、污泥性能稳定，处理效果良好，表明污泥培养成熟。

4.3.2 DO 对 UNITANK 反应器中有机物降解效果的影响

在活性污泥系统中所发生的一系列化学、物理化学以及生物化学等反应都需要氧的参与。微生物对有机物的降解过程实质上就是对氧的利用过程。溶解氧在活性污泥法的运行中是一个重要的控制参数，曝气池中 DO 浓度的高低直接影响着有机物的去除效率和活性污泥的生长，低 DO 浓度一直被认为是引起丝状菌污泥膨胀的主要因素之一^[88]。丝状菌(如 *Sphaerotilus natans*) 由于具有较大的比表面积和较低的氧饱和常数，在低 DO 浓度下比絮状菌增殖得快，从而导致丝状菌污泥膨胀^[89-91]。

UNITANK 法是一种新的活性污泥工艺，其运行过程中的有机物去除特性与普通活性污泥法有所不同，UNITANK 反应器内发生非稳态反应，反应过程受进水和供氧等多种因素的影响，有机物降解过程有着独特的规律，由于 UNITANK 法工艺具有上述特性，在运行中可以用 DO 浓度作为过程控制和反应时间的控制参数。

反应开始，相对易降解有机物立即被微生物吸附，随着曝气的进行，剩余有机物不断被去除。在这一过程中，耗氧速率随被吸附有机物的降解而发生变化，开始需氧量大，耗氧速率高，随着剩余有机物的不断减少，有机物降解速率下降，耗氧速率降低。

不同 DO 浓度下有机物降解规律见图 4-5，在反应前期，有机底物以最大的速

率进行降解,与底物浓度关系不大;高DO浓度下,不同DO有机物降解曲线几乎重合,这表明当 $DO > 3.0 \text{ mg/L}$ 时有机物降解速率受DO影响很小。而在中DO和低DO浓度的环境中,有机物降解速率受DO影响则较大,尤其是低DO浓度,由于DO浓度的影响,有机物降解反应完成的时间不同。当有机物降解到一定浓度之后,降解速率及耗氧速率均开始减小,需氧量也随之降低,到反应后期,反应器内有机物浓度较低,且大部分为在UNITANK反应器提供的环境下难以继续降解的残留物质,如要继续降解需采用其它工艺。

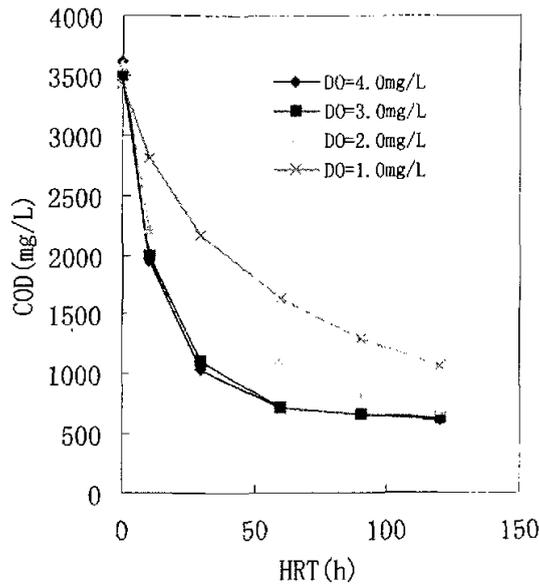


图4-5 不同DO浓度下有机物降解规律

Figure 4-5 Degradation trend of organism at different DO concentration

4.3.3 温度对 UNITANK 反应器工作情况的影响

温度是对UNITANK反应器降解有机物的另一个重要影响因素,适宜的温度是UNITANK稳定运行的重要保证。组成活性污泥的微生物,大多为中温型,其最适宜的生长温度为 15°C – 35°C 。进水温度对活性污泥的影响,主要是由于组成微生物细胞的蛋白质、核酸等对温度较敏感。

当温度过高时,细胞的蛋白质、核酸等会随温度的升高而遭受不可逆的破坏,使细胞失去其固有的功能,导致微生物的死亡。此外,温度升高会使DO浓度降低,

有时还会引发污泥膨胀。

当温度过低时，中温型微生物的细胞膜内的饱和脂肪酸会发生“冻结”，致使营养物质无法进入细胞内。此外，温度过低还会影响蛋白质的合成以及酶的活性，从而使微生物停止生长（并非全部死亡）。根据试验得出的结果如图 4-6 所示。

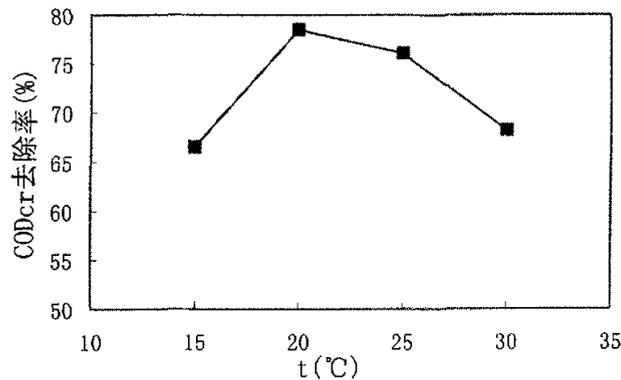


图 4-6 不同温度条件下 COD_{Cr} 去除率

Fig.4-6 The rate of remove COD_{Cr} under different temperature

由图 4-6 可知，UNITANK 反应器的运行温度为 20-25℃ 时，处理效果较好。东北制药总厂实际生产过程中产生的废水，经合理调配后，温度接近 30℃，预计经过两级水解酸化反应器，废水温度会略有降低，由于废水在 UNITANK 反应器内停留时间接近两天，且为敞口装置，水温会有比较明显的下降，预计冬季水温应在 20℃ 左右，夏季水温在 25℃ 左右，因此不需要升温和降温，在工程上是比较经济的。

4.3.4 HRT 对 UNITANK 反应器工作情况的影响

水解酸化反应器的出水 COD_{Cr} 浓度对后续 UNITANK 反应器的运行有影响，在一定进水浓度范围内，选择适宜的 HRT 是 UNITANK 反应器稳定运行的重要保证。HRT 过短，UNITANK 反应器 COD_{Cr} 去除率低；HRT 过长，将增加占地面积，增加工程投资，同时也会增加曝气量，浪费能源，增加运行成本。根据小试得出结果如图 4-7 所示。

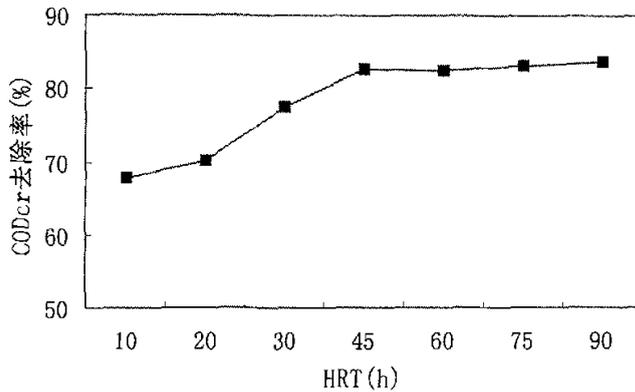


图 4-7 不同 HRT 条件下的 COD_{Cr} 去除率

Fig.4-7 The rate of remove COD_{Cr} under different HRT

图 4-7 中的结果表明, 当 UNITANK 反应器的 HRT 低于 45h 时, COD_{Cr} 去除率明显偏低, 处理不完全; 当 HRT 高于 45h 时, 虽然 COD_{Cr} 去除率略有增加, 但已无实际意义。因此, UNITANK 反应器的最佳 HRT 为 45h。

4.4 污泥膨胀的控制

污泥膨胀是自活性污泥工艺问世以来运行管理中, 一直困扰人们的最大难题之一, 因而被称为“活性污泥法的癌症”。它有两个显著的特点: 一是发生频率极高, 欧洲各国约有 50%, 美国约有 60% 的城市污水处理厂每年都发生污泥膨胀; 工业废水处理厂的情况更严重^[92]。在我国, 几乎所有城市及工业废水处理厂都存在不同程度的丝状菌膨胀问题。二是普遍性, 在活性污泥工艺的各种类型中, 都存在污泥膨胀的问题, 特别是完全混合式中, 甚至连被认为最不易发生污泥膨胀的间歇式活性污泥法也发生了这一现象。

污泥膨胀发生时, 活性污泥沉降性能恶化, SVI 不断升高, 沉淀池污泥面不断上升, 致使污泥流失, 曝气池污泥浓度 (MLSS) 降低, 从而破坏污水处理系统正常运行^[93]。Sezgin 等人^[94] 报道活性污泥的沉降性能、压缩性能及分离性能均与活性污泥絮体中丝状菌和絮状菌的数量有关。丝状菌过量生长, 高于约 $10^7 \mu\text{m}/\text{mg}$ (干污泥) 会导致污泥膨胀 (SVI 高于 150ml/g); 而污泥中没有丝状菌或丝状菌数量很少会导致针状污泥絮体。理想的活性污泥絮体需要在丝状菌与絮状菌

之间保持一个平衡。

Chudoba提出了由选择性理论而产生的一种污泥膨胀控制方法^[129]。根据选择性理论,具有低 K_s 和 μ_{max} 的丝状微生物,在低基质浓度条件下,将具有较高的生长速率,从而具有竞争优势,而在高浓度有机基质的情况下则将具有较低的生长速率。这两种微生物之间的竞争关系也可以用Monod方程来进行表达:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (4.2)$$

式中 μ 、 μ_{max} ——微生物的实际和最大比生长速率, d^{-1} ;

K_s ——为半饱和常数, mg/L ;

S ——为限制性基质浓度, mg/L 。

UNITANK反应器的2号池和3号池为间歇运行,在此过程中,反应器内的基质浓度随时间自高到低变化,具有较大的浓度梯度,是较为理想状态的推流式反应器,反应器内反复出现高浓度基质,丝状菌不易形成优势,因而与一般活性污泥法相比,UNITANK系统不易发生丝状菌污泥膨胀。

扩大试验历时13个月,大部分时间未发生污泥膨胀,只是在3月下旬曾发生过一次膨胀现象,但并不严重,SVI为280ml/g,我们采取了比较常规的措施使污泥膨胀得到了有效控制:

(1) 投加磷酸二氢钾。试验废水中,碳源充足,氮源也基本可以满足要求,而磷源不足,必须另外投加磷源。投加例为 $BOD_5: N: P = 100: 5: 1$ 。

(2) 投加絮凝剂。在反应器进水端投加 $FeCl_3$,投加量10mg/L,可以有效地提高活性污泥活性,改善其沉降性能,这是因为,铁是生物氧化酶系中细胞色素的重要组成部分,并通过氧化还原反应进行电子传递,参与微生物对污染物的降解反应^[95, 96],所以在UNITANK反应器中投加铁盐,可有效提高污泥活性,同时铁盐的絮凝作用可帮助活性污泥沉降。投加铝盐,也可以获得很好的絮凝效果,不过铝盐形成的矾花密度较小,沉降速度慢,更适合采用气浮装置加以分离。

4.5 污泥增长动力学及污泥产生量分析

4.5.1 污泥增长动力学

假设污泥随出水流失可忽略不计,则曝气池内活性污泥微生物每日净增殖

量为^[97]:

$$\Delta X = Y(S_o - S_e)Q - K_d V X_v \quad (4.3)$$

式中 ΔX —— 每日增长的挥发性污泥量, kg/d;

$Q(S_o - S_e)$ —— 每日的有机底物降解量, kg/d;

VX_v —— 混合液中挥发性悬浮固体总量, kg, $X_v = MLVSS$;

Y —— 产率系数, 即微生物每代谢 1kgCOD 所合成的 $MLVSS$ kg 数;

K_d —— 衰减系数, 即活性污泥微生物的自身氧化率, d^{-1} 。

将上式改写为:

$$\frac{\Delta X}{VX_v} = Y \frac{Q(S_o - S_e)}{VX_v} - K_d \quad (4.4)$$

式中 $Y \frac{Q(S_o - S_e)}{VX_v} = N_{rs}$ —— 污泥负荷率, kgCOD/ (kgMLVSS · d);

$\frac{\Delta X}{VX_v} = u$ —— 污泥比增长速率。

4.5.2 制药废水污泥产生量分析和预测

UNITANK 反应器是本研究所采用工艺流程的主体部分, 其削减的 COD 量最大, 同时, 污泥增长量也最大, 研究污泥增长动力学和污泥产生量对剩余活性污泥处置或利用, 具有重要意义。

在本试验已经得出的最佳运行条件下运行, 根据(4.3)可算出, 处理 1kgCOD 产生 0.8kg 干污泥, 折合含水率 80%的污泥 4kg。

但是通过调研发现, 许多污水处理厂由于污泥沉降性不好, 造成污泥流失, 或者由于装置未满负荷运转, 微生物内源呼吸, 导致污泥产生量减少。部分城市污水处理厂的污泥产生量见表 4-2。

由表 4-2 得出, 城市污水厂每处理 1kgCOD 平均产生 2.3kg 含水率 80%剩余污泥, 其中北京高碑店污水厂的剩余污泥已经用于制肥。

对于制药企业的污水处理场, 由于制药废水中往往含有许多有毒物质, 会抑制污泥增长, 其污泥产生量往往会更低。国内几个大型制药厂污泥产生量调查情况见表 4-3。

表 4-2 部分城市污水处理厂的污泥产生量调查

Table 4-2 Sludge quantity generated from wastewater treatment plants of some cities

单位名称	处理工艺	进水 COD (mg/L)	出水 COD (mg/L)	处理量 (万 t/d)	产泥量 (含水率 80%/d)	去除 1 吨 COD 产污泥量	污泥处置方法
沈阳北部污水厂	完全混合式曝气池	500	80	40	200	1.1 (厌氧消化后)	堆放
北京高碑店污水厂	活性污泥法	200~300	20~60	70~80	500~600	3.5	制肥

表 4-3 国内几个大型制药厂污泥产生量调查

Table 4-3 Sludge quantity generated from several domestic pharmaceutical factories

单位名称	处理工艺	进水 COD (mg/L)	出水 COD (mg/L)	处理量 (万吨/天)	产泥量 (含水率 80%, 吨/天)	去除 1 吨 COD 产污泥量	污泥处置方法
华北制药厂	A/O 法	1500	150	0.7	10	1.1	堆放
哈尔滨制药总厂	推流式	5000~6000	低于 300	1.2~1.3	40~50	0.7	堆放
山东新华药厂	SBR	7000~8000	低于 500	0.3	7.5	0.35	填埋
石家庄制药厂	SBR	7000~8000	500	1.2	30	0.4	制肥
山东鲁抗药厂	CASS	2500~3000	200	1.1~1.8	30~40	0.9	制肥

由表 4-3 中的数据可以计算出，制药企业的污水处理场每处理 1kgCOD 平均产生 0.7kg 含水率 80% 剩余污泥。

本试验的产泥量为每处理 1kgCOD 平均产生 0.5kg 左右含水率 80% 剩余污泥，与山东新华药厂和石药集团中润药厂的 SBR 工艺产泥量比较接近。由此可以推断，东北制药总厂污水处理场达到设计能力稳定运行后，污泥产生量将达到 50 t/d (经带式压滤机脱水后，含水率 80%)。

4.6 小结

- (1) UNITANK工艺是SBR法新的变型和发展,它集“序批法”、“普通曝气池法”和“三沟式氧化沟法”的优点于一体,克服了“序批法”间歇进水、“三沟式氧化沟法”占地面积大,“普通曝气池法”设备多的缺点。
- (2) 本试验对典型的UNITANK工艺作了两点改进:扩大了中间池的容积,即增加了曝气时间,更加有效合理的利用了池容;改变进水方式,将典型工艺中的两端水池交替进水,改为中部进水,可明显提高COD去除率和COD容积负荷。
- (3) 当DO浓度较高(>3.0 mg/L)时,有机物降解反应很快完成,DO对有机物降解速率的影响不大;相反,DO浓度较低(<1.0 mg/L)时,有机物的降解则需较长时间,DO对有机物降解速率有明显的影响,DO浓度越低,有机物降解速率越小。
- (4) 温度是对UNITANK反应器降解有机物的另一个重要影响因素,适宜的温度是UNITANK稳定运行的重要保证。温度过高或过低,均会对微生物造成明显的不良影响,COD_{Cr}去除率也随之降低。试验结果表明,UNITANK反应器的温度在20℃较适宜。
- (5) 水解酸化出水COD_{Cr}浓度对后续UNITANK运行有影响,适宜的HRT是UNITANK稳定运行的重要保证。HRT过短,UNITANK反应器COD_{Cr}去除率低;HRT过长,将增加占地面积,增加工程投资,同时浪费能源。试验结果表明,UNITANK反应器的最佳HRT为45h。
- (6) UNITANK反应器中间歇曝气的2号池和3号池内的基质浓度随时间自高到低变化,具有较大的浓度梯度,反应器内反复出现高浓度基质,使丝状菌不易形成优势,因而与一般活性污泥工艺相比,UNITANK反应器不易发生丝状菌污泥膨胀。即使当偶尔出现污泥膨胀现象时,通过适量投加和铁盐可以进行有效控制,磷盐可用KH₂PO₄,按BOD₅:N:P=100:5:1投加;铁盐可用FeCl₃,投加量10mg/L。
- (7) 通过对污泥增长动力学的研究和污泥产生量的计算,在调研和试验的基础上得出,东北制药总厂污水处理场达到设计能力稳定运行后,剩余污泥经带式压滤机脱水后,含水率80%,其污泥产生量将达到50吨/天。

第五章 BAF 工艺处理制药废水的研究

5.1 曝气生物滤池研究进展

曝气生物滤池(biological aerated filter)简称 BAF, 是一种膜法生物处理工艺, 微生物附着在载体表面, 污水在流经载体表面过程中, 通过有机营养物质的吸附、氧向生物膜内部的扩散以及生物膜中所发生的生物氧化等作用, 对污染物质进行氧化分解, 使污水得以净化。世界上首座曝气生物滤池于 1981 年在法国投产, 随后在欧洲各国得到广泛应用。美国和加拿大等美洲国家在 20 世纪 80 年代末引进此工艺, 日本、韩国、中国台湾和中国澳门也先后引进了此项技术^[98]。

5.1.1 曝气生物滤池工作原理

曝气生物滤池技术属于膜法生物处理技术, 生物膜的吸附作用主要是由于在生物膜的表面附着一层薄薄的水层, 水中的有机物被生物膜所氧化(其浓度要比滤池进水中有机物的浓度低得多), 当废水在滤料表面流动时, 有机物就会从运动着的废水中转移到附着在生物膜表面的水中去, 被生物膜所吸附。空气中的氧也将经过废水而进入生物膜。生物膜上的微生物在氧的参与作用下对有机物进行分解和机体新陈代谢, 产生了二氧化碳等无机物, 它们又沿着相反的方向, 即从生物膜经过附着水层排到流动着的废水及空气中去。生物滤池中废水的净化过程是比较复杂的, 它包括废水中复杂的传质过程、氧的扩散与吸收、有机物的分解和微生物的新陈代谢等各种过程^[99-102]。

5.1.1.1 生物膜

生物膜形成于自然环境和人工环境。生物膜存在于几乎所有暴露于水中的固体表面上, 代表了一类微生物群体, 其中有各种寄居者, 如固着细菌、原生动物、真菌和藻类等, 这些微生物细胞及非生物物质镶嵌在微生物分泌的有机聚合物基质中。因此, 生物膜可以定义为: 一种活跃地生长发育着的单一或混合的微生物群体, 其不可逆转地附着到一种活性或非活性的物质表面, 并在其合的微生物群体, 其不可逆转地附着到一种活性或非活性的物质表面, 并在其

上生长和繁殖，由细胞内向外伸展的胞外多聚物使得微生物细胞形成纤维状的结构。

5.1.1.2 生物膜的形成过程

生物膜是由微生物组成的复杂混合物的微生态系统，细胞镶嵌在胞外聚合物的基质中，并且附着在固体表面。生物膜发育形成的条件和时间序列大致为：

- ①存在着可用于聚居的固体表面；
- ②一种有机分子膜快速形成；
- ③聚结的细胞松散地附着；
- ④聚居的细胞牢固地附着；
- ⑤微生物群落形成，产生胞外聚合物；
- ⑥群落向上和向外扩展，形成规则和不规则结构；
- ⑦生物膜成熟，新的菌种进入生物膜并生长，有机和无机碎片被结合，并且溶液梯度形成，导致了生物膜空间的异相结构；
- ⑧生物膜可能被吞噬细菌的原生动物捕食；
- ⑨成熟的生物可以脱落，使这种循环交替地重复进行；
- ⑩形成一种顶级群落。

生物膜形成的关键是在载体表面的固定。影响微生物在载体附着、生长的因素很多，归纳为三类，即微生物的自身性质（种类、培养条件、浓度、活性等）、载体表面性质（表面亲水性、表面电荷、表面化学组成、表面粗糙度等）以及环境条件（pH 值、离子强度、水流剪切力、温度等）。对于曝气生物滤池工艺而言，载体即滤料是工艺的核心，对滤料的选择和采用有着非常严格的要求，如机械强度、物理形态、稳定性、密度、亲水性、表面电性、孔隙度、表面粗糙度、价格等。在实际工程中，由于载体已经通过优先确定，故在微生物调试过程中，主要是为微生物在载体表面的附着、生长、繁殖提供良好的环境条件。

5.1.1.3 生物膜的形态和结构

关于生物膜的形态和结构有不同的观点，近期研究表明，生物膜可以看作

是附着在一起由独立的堆体或群落的随机组合，这些堆体或群落周围存在很多通道，水和捕食的原生动物可以通过这些通道移动。生物膜内微生物的空间分布极其复杂，但其对污染物的降解效率非常重要。使用微生物切片技术，研究异养菌和硝化菌种间竞争而产生的混合群体生物膜中微生物空间分布的动力学变化，在生物膜法反应器中用合成废水培养的生物膜，异养菌在获得溶解氧和空间上比硝化菌更加成功，并且异养菌在整个生物膜中占优势，尤其在生物膜表层中。

5.1.1.4 生物膜的化学组成

生物膜由细胞生物量和胞外聚合物组成，主要成分是蛋白质。从所有生物膜的胞外聚合物组分中可以提取腐殖酸、多糖、糖醛酸和 DNA，胞外聚合物在细菌生长和存活方面具有广泛的功能，包括附着作用、微小群落构成、絮凝物形成、防止重金属、防止细菌被捕食和环境的波动，对微生物试剂有很强的阻抗作用并决定胞外酶的定位等。在好氧异养微生物反应器中形成的生物膜，胞外聚合物可能由细菌产生，可能为水解产物，也可能是来自废水中的有机纤维物，其胞外聚合物中多糖占 65%，生物膜水含量约为 97%。

5.1.1.5 生物膜的理化性质

目前对生物膜物理化学特性的研究包括生物膜的粘附强度、吸附性质、亲/疏水性、带电性等方面。

通过测定由张力、剪切力导致的脱附生物量，可以评价生物膜的粘附强度。生物膜的附着强度在其生长阶段初期相对较高，而在后期附着强度急剧下降，沿生物膜的深度观察最弱的粘附位置在基质的表面。

生物膜用胞外聚合物、细胞壁、细胞膜和细胞质作为吸附位，这些吸附位表现了不同的吸附特性、倾向性和能力。另外，生物膜吸附有机化合物受有机物分子大小和带电性的影响，由于吸附质扩散进入有孔的生物膜基质，提高了小分子吸附质的生物膜吸附；较大的吸附质分子被排除在生物膜孔之外，富集在生物膜-水界面。与中性的吸附质相比较，负电性的吸附质和负电性的生物膜之间存在着静电排斥作用，所以生物膜吸附负电性有机分子能力降低。

利用活性污泥的胞外聚合物被非离子树脂吸附的特性,研究胞外聚合物的疏水性/亲水性等特征,研究表明,至少 7%的溶解性碳和 12%的蛋白质是疏水性(疏水性部分不含碳氢化合物)。金属离子可以与胞外聚合物之间发生相互作用,在负电性的胞外聚合物基质中,金属离子可以起到架桥作用,胞外多糖含有多种功能团,如羧基、羟基和磷酸基,对不同类型金属离子表现了强烈的亲合性^[105-115]。

5.1.2 曝气生物滤池的功能

单个曝气生物滤池可完成碳化、硝化、反硝化、除磷等功能,与其它工艺组合可进行一般城市污水或工业废水的二级或三级处理。

由于各功能的实现对滤料粒径大小和滤层厚度、负荷、曝气等参数的要求不尽相同,一般认为不宜把各种功能放在同一个曝气生物滤池中完成。

根据东北制药总厂废水的水质特点,本试验中曝气生物滤池需要完成的是碳化功能。

5.1.3 曝气生物滤池的启动

曝气生物滤池的启动与一般生物膜法的启动方式相同。国外一般采用三种方式:间歇培养并逐步增加流速;在设计流速下或逐渐增加流速进行连续培养^[103];用活性污泥接种,稳态运行^[104]。三种启动方式中生物膜的生长速率、分布和对污染物的去除率等变化规律各不相同,但达到稳态所需的时间却大致相同。Allan 等根据自己的试验结果建议采用设计流速进行连续培养以期得到更加稳定的生物量^[118]。国内很多生物膜装置采用了快速排泥法,这种方法一般是采用活性污泥接种,通气闷曝一段时间后排上清液,再加入待处理污水继续闷曝一段时间,然后连续进水、进气直至稳态运行为止。根据一些资料的报道,这种方法具有挂膜迅速的特点。

5.1.4 曝气生物滤池滤料的选择

滤料是曝气生物滤池的关键部分,对曝气生物滤池的功效有直接的影响,同

时也影响到曝气生物滤池的结构形式和成本。目前, 滤料多为专利产品或处于保密状态, 常用的滤料有石英砂、陶粒及塑料制品(合成纤维、聚苯乙烯小球、波纹板等)。Kent 等人对滤料进行了详细的研究, 他们对曝气生物滤池常用的 7 种滤料进行了对比研究, 认为 Arlita 和膨胀页岩最适合用作曝气生物滤池的滤料。但是, 由于他们参照的标准是处理饮用水所用快滤池的滤料标准, 并且 Kent 只是对滤料的物理化学性能进行了对比, 并没有对其做污水处理试验, 因此对 Kent 等人的结论应进一步试验论证^[56]。

滤料的粒径主要取决于曝气生物滤池的功能。Stensel 等就滤料粒径对具有碳化或碳化+硝化功能的曝气生物滤池的影响进行了试验, 结果发现滤料粒径越小曝气生物滤池的效果越好, 该现象可以用流体力学的理论加以解释:

曝气生物滤池内填充小粒径的滤料, 滤料层中不存在上下贯通的直线通道, 所以在曝气生物滤池内, 当气泡从滤料的间隙中上升时, 受到滤料迷宫式狭小间隙的约束作用, 在水流中形成强烈扰动, 造成系统内强烈的湍流剪切。流体动力学的研究成果表明, 在同样流速下, 流动空间越小剪切作用越强。因此, 让气流通过一些小的孔隙就可以造成强剪切, 使得气泡在上升的过程中, 小气泡一旦凝聚成较大的气泡时, 就会被较强的剪切力打碎, 保持很小的气泡直径, 使得气与水始终保持很大的接触面积、液界面不断更新, 使气液交界面上的液膜厚度变小。按照 Lewis 和 Whitman 双膜理论分析, 通过液膜的转移速率是氧扩散转移全过程的控制速率, 其数学表达式为:

$$\frac{dm}{dt} = D_L A \frac{C_s - C_L}{Y_L} \quad (5.1)$$

式中 D_L ——氧分子在液膜中的扩散系数;
 A ——气液两相接触界面面积, m^2 ;
 C_s ——液体的饱和溶解氧浓度, mg/L ;
 Y_L ——液膜厚度, mm 。

从式(5.1)可以看出, 在其它条件相同的情况下, 界面面积 A 增大、液膜厚度 Y_L 变小, 可使转移速率增大, 因此从理论上讲, 滤料的粒径越小, 氧的转移速率越高, 处理效果也就越好 (这也是曝气生物滤池优于传统曝气池的原因之一)。

但使用小粒径滤料会使整个工作周期变短, 滤料也不易清洗, 相应的反冲洗水量也会增加, 因此应综合考虑各种因素以选定合适的滤料粒径。Kent 等人也做了类似试验, 结果表明, 滤料粒径为 2~4mm 时, 曝气生物滤池的硝化功能比滤料粒径为 4~8mm 和 5.6~11.2mm 时的要好得多。目前, 曝气生物滤池普遍采用粘土陶粒作为滤料, 滤料粒径为 3~6mm, 滤层厚度为 3~4m^[56]。

5.2 试验材料与方法

5.2.1 试验材料

共采用了共 8 种陶粒进行试验, 它们的具体情况见表 5-1。

表 5-1 陶粒的主要性能

Table 1 The main functions of special filter materials

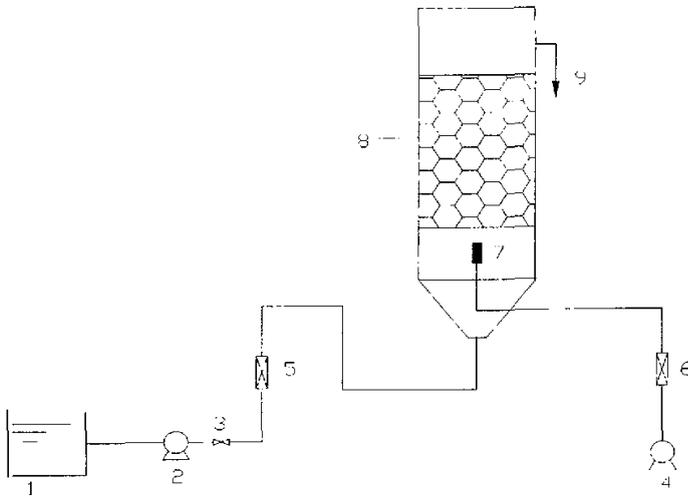
编号	粒径(mm)	密度(g/cm ³)	材质
1	不规则	1.52	页岩生物陶粒
2	Φ3-5	1.89	粘土生物陶粒
3	Φ0.5-32	2.26	粘土生物陶粒
4	不规则	1.52	页岩生物陶粒
5	不规则	1.35	页岩生物陶粒
6	Φ0.1-1.5	1.24	粘土生物陶粒
7	Φ4-6	1.72	混合生物陶粒
8	不规则	/	建筑陶粒

我们先从粒径、密度、强度、曝气阻力等方面对陶粒进行筛选。其中, 8 号陶粒为建筑陶粒, 表面光滑, 孔隙率低, 不适合作为生物陶粒, 首先被淘汰; 7 号陶粒是由粉煤灰和粘土混合煅烧而成的, 不耐磨, 强度差, 影响使用寿命, 因此被淘汰; 5 号、6 号陶粒密度较小, 在滤池反冲洗时, 特别是在水气联合反

冲洗时，容易流失，由于 6 号陶粒粒径又较小，流失情况就更严重，因此这两种陶粒也在挂膜实验前被淘汰。以下试验是以 1-4 号陶粒作为滤料开展的相关试验，在不同水力负荷、不同水质条件下对四种陶粒的 COD_{Cr} 去除率进行比较和筛选^[117]。

5.2.2 试验装置及工艺流程

试验装置为上流式 BAF 反应器装置，流程见图 5-1。反应器采用容积为 1.2L 的有机玻璃柱。底部装有曝气头。分别以四种陶粒作为填料，进行平行对照实验，其中填料体积均为柱容积的 $2/3$ ^[118]。



1.进水槽 2.水泵 3.调节阀 4.鼓风机 5.液体流量计 6.气体流量计 7.曝气头 8.滤料层 9.出水口

图 5-1 BAF 试验装置示意图

Fig.5-1 Schematic diagram of the experimental setup

进水瓶中待处理的废水由水泵经流量计计量从 BAF 反应器的底部进入。在流经填料时，被附着生长在其上的生物膜，在有溶解氧的参与下氧化、分解，处理后的水由上部排出^[119]。试验采取连续进水的方式，化验各出水 COD_{Cr} 值，以便对各种陶粒加以比较。

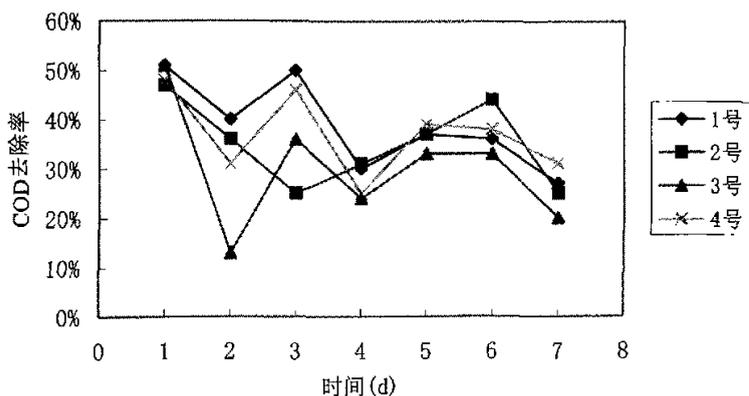


图 5-2 HRT=24h 时, 4 种陶粒的 COD_{cr} 去除率比较

Fig.5-2 The comparison of removal rate of COD_{cr} among four special filter materials (HRT=24h)

(2) 试验水质: 以 VC 废水为主, 按实际产生比例, 加入少量黄连素废水后经 UNITANK 反应器处理后的出水。

试验条件: HRT: 12h pH: 6.5~7.5 T:20~24℃

COD_{cr} 值: 280—530mg/L BOD₅/COD_{cr} : 0.28- 0.35

在此情况下, 4 种陶粒的 COD_{cr} 去除率相差也不大, 但处理效果明显比前一种情况的好, 平均去除率达到 50% 以上。试验数据如图 5-3 所示。

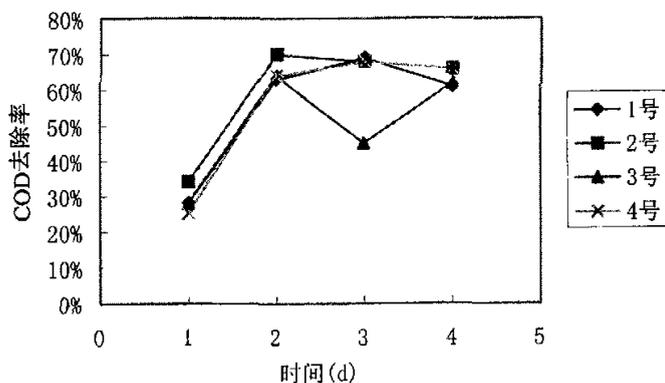


图 5-3 HRT=12h 时, 4 种陶粒的 COD_{cr} 去除率比较

Fig.3 The comparison of removal rate of COD_{cr} among four special filter materials (HRT=12h)

(3) 试验水质: 以 VC 废水为主, 加入少量左卡尼汀废水后经 UNITANK 反应器处理后的出水。

试验条件: HRT: 6h pH: 6.5~7.5 T:12~15℃

COD_{cr} 值: 400~2600mg/L BOD₅/COD_{cr} : 0.32~ 0.38

在这一条件下, 仅对 1 号和 2 号两种陶粒进行了试验, 其理由是 3 号陶粒的水流阻力大, 不能适应工程的需要; 4 号陶粒与 1 号陶粒成分相似且 COD_{cr} 去除率相近。获得的试验数据如图 5-4 所示。

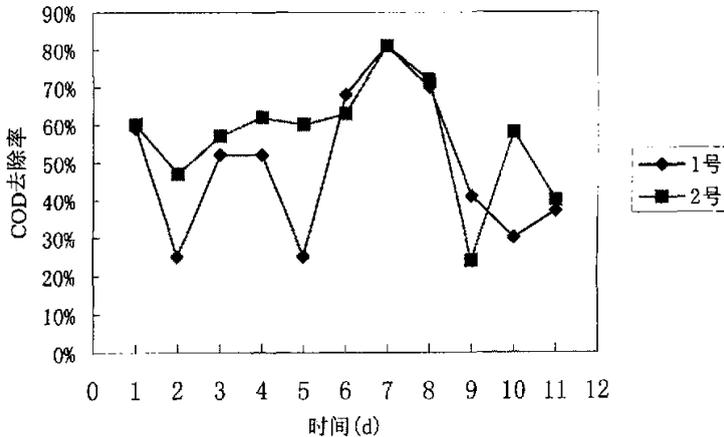


图 5-4 · HRT=6h 时, 二种陶粒的 COD_{cr} 去除率比较

Fig.5-4 The comparison of removal rate of COD_{cr} among four special filter materials (HRT=6h)

由图 5-4 可知, 2 号陶粒对 COD_{cr} 的去除率要比 1 号陶粒的大。

综上所述, 2 号陶粒 (粘土陶粒, 江西萍乡生产, 粒径 3~5mm, 密度 1.89 g/cm³) COD_{cr} 去除率最高, 同时机械强度最大, 使用时间长, 在 8 种备选滤料中, 该陶粒综合技术指标最佳。本章的以下部分试验均采用 2 号陶粒作为滤料。

5.3.3 工艺参数对 COD_{cr} 去除率的影响

试验条件: (1)试验水质为 VC 废水经二级生化处理后的出水。

(2)试验阶段温度为 22℃。

(3)试验废水 BOD₅/COD_{cr} 值为 0.25~ 0.35。

5.3.3.1 气水比对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响

在 HRT 为 4h, 进水 COD_{cr} 浓度为 638~729mg/L, NH₃/N 质量浓度为 42~56 mg/L 的条件下, 考察气水比对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响, 试验结果见图 5-5。

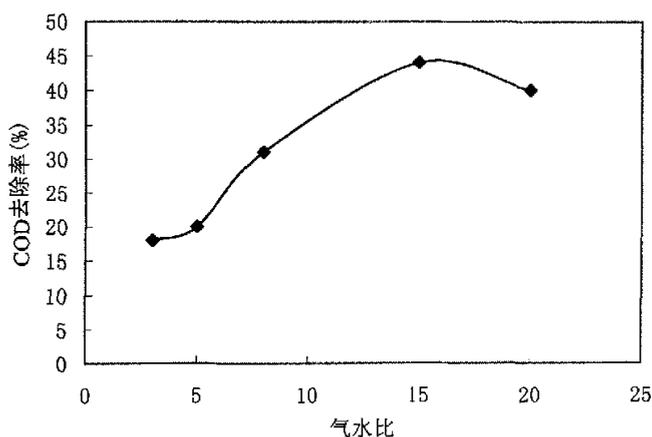


图 5-5 气水比对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响

Fig.5-5 The influence of gas/water ration on the removal rate of COD_{cr} of BAF

由图 5-5 可知，在气水比为 3~15:1 的范围内，COD_{cr} 去除率随气水比的增加而增加。但气水比超过 15 时，COD_{cr} 去除率反而下降。表明气水比为 15: 1 是最佳控制参数。

5.3.3.2 HRT 对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响

在进水有机物浓度为 627~729mg/L，NH₃/N 质量浓度为 37.1~40.6 mg/L，气水比为 8:1 的条件下，考察 HRT 对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响，试验结果见图 5-6。

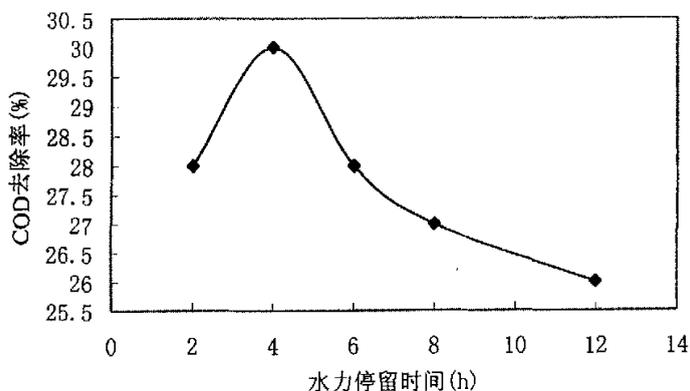


图 5-6 HRT 对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响

Fig.6 The influence of hydraulic stop time on the removal rate of COD_{cr} of BAF

由图 5-6 可知，在 HRT 为 4~24h 范围内，COD_{cr} 去除率随 HRT 的减少而增

加。但 HRT 低于 4 小时 COD_{cr} 去除率明显下降。可见，4 小时是最佳水力停留时间。

5.3.3.3 进水 COD_{cr} 浓度对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响

在 HRT 为 4h，气水比为 8:1， NH_3/N 质量浓度为 49~56 mg/L 的条件下，考察进水 COD_{cr} 浓度对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响，试验结果见图 5-7。

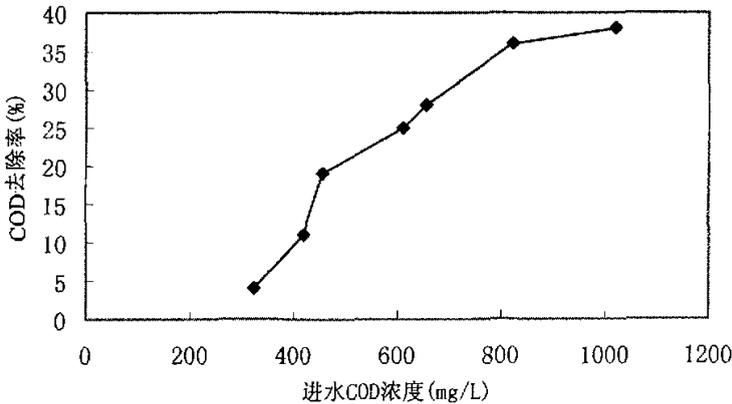


图 5-7 进水 COD_{cr} 浓度对曝气生物滤池 COD_{cr} 去除率的影响

Fig.5-7 The influence of influent loading on the removal rate of COD_{cr} of BAF

由图 5-7 可知，在进水 COD_{cr} 浓度为 323~1021mg/L 范围内， COD_{cr} 去除率随进水有机物浓度的增加而增加。

5.3.4 关于反冲洗的探讨

5.3.4.1 BAF 反冲洗的意义

BAF 反应器运行一定时间后，滤层需要通过反冲洗进行再生。反冲过程要求达到既释放截留的悬浮物又不损害并更新生物膜的多重目的。因此，反冲洗是保证曝气生物滤池运行效能的关键步骤之一。

5.3.4.2 反冲洗机理

本试验采取气水联合反冲洗方式。气水反冲洗过程中综合了空气剪切、摩擦和水流剪切、摩擦以及滤料颗粒间碰撞摩擦的多重作用。反冲水使滤料略有流化以减小滤料间的摩擦阻力，使滤层底部进入的小气泡合成不易分散的大气

泡穿越滤层。由于气泡较大，对滤层扰动范围也较大，增强了滤料间的碰撞摩擦；同时气流还强化了水流的剪切和碰撞作用。总之，气泡高速浮升产生的泡振作用和气泡尾迹的混掺作用以及气泡在浮升过程中出现的尾迹效应是气水反冲效果较佳的主要原因^[120]。

5.3.4.3 试验结果

根据进水水质不同，BAF 反应器运行 15~30 天后需要进行反冲洗。采用气水联合反冲洗方式。

(1) 气冲强度的确定

当气冲强度小于 $6 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 时，反冲气流在滤层底部分散的小气泡不能合成大气泡而是沿滤料空隙迅速上升，此时滤床无搅动、膨胀现象，只是滤层中下段发生蠕动，生物膜及杂质的剥落仅通过低强度水流的剪力和分散气泡引起的小范围滤料的碰撞摩擦作用，并仅由水流的漂洗脱离滤床，因而反冲液中总固体含量较低且逐时变化不明显；当气冲强度大于 $8 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 时，伴随着反冲滤层剧烈的流化，滤床轴心区由于气流速度较高易发生“短流”现象，即滤料在气流急速的携带下未经与周边滤层的循环混合而直接进入反冲液，造成滤料大量流失。当气冲强度为 $6\sim 8 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 时，在滤层底部即可形成大气泡，并以不连续的方式跳跃上升，引起整个滤层剧烈的碰撞摩擦，同时滤层具有流化和循环置位现象，反冲效率较高。因此本试验选择气冲强度为 $6\sim 8 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 。

(2) 水冲强度的确定

当水冲强度低于 $2 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 时，不仅削弱了水流的剪力、降低反冲效率，而且反冲水输泥能力低，不能及时漂洗滤层，更不能快速排放滤层循环携带至反冲液中的膜及杂质，影响反冲效果；当水冲强度大于 $4 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 时，高速的冲洗水不仅会携带滤料至反冲液中，而且易使床层发生明显膨胀，而气水冲洗滤床最佳的运动状态应是产生搅动但又无较大膨胀，因此水冲强度不宜过高；当水冲强度调至 $2\sim 4 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 时，不仅增强了反冲水的输泥能力而且降低了滤料的摩擦阻力，使气冲效能得到加强，明显提高反冲效率。因此选择水冲强度控制范围为 $2\sim 4 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 。

(3) 冲洗时间的确定

冲洗时间过短，不能有效地释放所截流的悬浮物，也不能更新生物膜，起不到清洗的作用；冲洗时间过长，则使生物膜几乎全部冲脱，滤层的恢复仅依赖于生物膜的重新形成，因而速度较慢，影响处理效果；试验表明，冲洗时间为 5 min 时，滤料表层的有机活性生物膜层仍有适当保存，恢复到最高去除率的时间为 5h，比冲洗时间为 10 min 时快将近 9h。因此选择冲洗时间为 5 min。

5.4 曝气生物滤池反应动力学

BAF 反应器处理制药废水的 COD 去除速率可表示如下：

$$r = \frac{dC_{COD}}{dt} = kC_{COD}^{\alpha} C_{微生物}^{\beta} \quad (5.2)$$

式中 r ——COD 的去除速率，mg/ (L · h)；

K ——反应速率常数，h⁻¹；

C_{COD} ——COD 浓度，mg/L；

$C_{微生物}$ ——微生物浓度，mg/L；

α 、 β ——COD 反应级数和微生物反应级数。

BAF 中微生物主要在填料上形成生物膜，可视为微生物过量， $C_{微生物}^{\beta}$ 不变。若 α 为 1，则 COD 的去除速率对 COD 浓度为一级反应，则式 (5.2) 变为：

$$r = \frac{dC_{COD}}{dt} = kC_{COD} \quad (5.3)$$

$$\text{积分整理得：} \ln \frac{1}{1-y} = Kt \quad (y \text{ 为 COD 去除率}) \quad (5.4)$$

可见若该去除反应遵循一级动力学，则 $\ln \frac{1}{1-y}$ 对反应时间应是直线。将试

验数据拟合，可知反应遵循一级反应动力学，常数 K 为 2.2834 h⁻¹[30]。

5.5 小结

(1) 曝气生物滤池是一种新型膜法生物处理工艺，微生物附着在载体表面，污水在流经载体表面过程中，通过有机营养物质的吸附、氧向生物膜内部的扩散以及生物膜中所发生的生物氧化等作用，对污染物质进行氧化分解，使废水得以净化。该方法适合于废水的深度处理，同时可为废水的再生回用打下良好

的基础。

(2) 由于 BAF 反应器处于整个工艺流程的末端, 废水中可供生物降解的有机物浓度较低, 因此, 采用接种挂膜比自然挂膜效果好, 接种挂膜采用好氧活性污泥, 并按比例补加营养盐, 挂膜时间为 15 天。

(3) 滤料的选择对 BAF 反应器的处理效果影响很大。由试验数据可知, 2 号陶粒 (粘土陶粒, 江西萍乡生产, 粒径 3-5mm, 密度 1.89 g/cm³) COD_{Cr} 去除率最高, 同时机械强度最大, 使用时间长, 因此该陶粒综合技术指标最佳, 工程应用中应重点考虑。

(4) 气水比、HRT 是 BAF 反应器重要的工艺控制参数。在气水比为 15:1、HRT 为 4h 时, COD_{Cr} 去除率最大, 为最佳运行参数。在进水 COD_{Cr} 浓度为 323-1021mg/l 范围内, COD_{Cr} 去除率随进水浓度的增加而增加。

(5) 根据进水水质不同, 反应器运行 15-30 天后需要进行反冲洗。采用气水联合反冲洗方式, 气冲强度 6-8L/s · m², 水冲强度 2-4L/(s · m²), 冲洗时间 5min。

(6) BAF 反应器处理制药废水的反应遵循一级反应动力学, 常数 K 为 2.2834 h⁻¹。

第六章 全流程扩大试验研究

6.1 扩大试验的意义及其结果

6.1.1 开展扩大试验的意义

本研究分实验室研究和扩大试验研究两部分进行，实验室研究为废水处理工艺流程的确定与方案的选择提供了依据，理论研究内容较多，在实验室研究的基础上，开展扩大试验主要有以下三个目的：

(1) 为了使试验结果更接近工程实际，为废水处理工程的建设提供更为可靠的依据，有必要开展扩大试验。

(2) 扩大试验采取全流程连续运行方式，使强化一级处理、水解酸化、UNITANK 工艺、BAF 工艺等四个环节有机的组合在一起，形成一个相对完整的体系。

(3) 通过开展扩大试验可以对实验室不便研究的问题进行了比较深入地研究，如：冲击负荷、非平衡增长、生物除臭等。

6.1.2 试验规模

综合考虑试验研究的代表性、放大特性、工艺操作条件等因素，确定扩大试验的规模为：处理污水量 10—25m³/d。

6.1.3 试验装置

本试验装置包括调节水罐、水解反应罐、一体化生物反应器等处理设施；调节水罐和水解反应罐的有效容积均为 7.5m³，圆柱形，钢制结构，外设污水泵和流量计。一体化好氧反应器采用“改进型 UNITANK+BAF 串联式”的复合生物反应器，有效容积为 28m³，采用橡胶膜片微孔曝气器进行充氧，反应器为长方型，钢板焊制。该生物反应器的中段装有球形填料，BAF 段加有轻质陶粒、焦炭和废活性炭。

6.1.4 废水水质

扩大试验历时 13 个月,先后进行了维生素 C 废水、维生素 B₁ 废水、左卡尼汀废水、齐多夫定废水以及以上各股废水按产生比例混合后的废水的放大试验,本章重点介绍最有代表性部分的试验情况,即以维生素 C 废水为主,以其它综合废水为辅的试验情况,其原废水的化验数据见表 6-1。

表 6-1 原废水水质表
Table 6-1 Characteristics of experimental wastewater

COD _{Cr} mg/L	BOD ₅ mg/L	PH	NH ₃ /N mg/L	P mg/L	无机盐 mg/L
4981	1924	6.9	86	未检出	5125

6.1.5 装置的启动

水解池污泥取自东药北院深井曝气装置和厌氧消化池,二者比例为 2:1,接种污泥浓度 5000mg/L; UNITANK 池污泥取自东药北院深井曝气装置,接种污泥浓度 5000mg/L; BAF 池内由于有活性炭和焦炭,初期去除率较高,达 70%,随着运行时间的延续,各环节均进入稳定运行期。

6.1.6 稳定运行期主要工艺参数

污泥浓度: 4000~6000 mg/L

溶解氧: 2~4 mg/L

水温: 水解池为 21-25℃,曝气池为 17-19℃。

营养盐比例: 配水时,添加适量的磷酸二氢钾,使各种指标的比例基本达到

BOD₅: N: P=100: 5: 1 的要求。

气水比: 1: 100

沉降比: 40%~60%

进水容积负荷: 水解反应器 6.72kgCOD/d·m³

一体化好氧反应器 (UNITANK+BAF) 1.51 kgCOD/d·m³[121]

6.1.7 稳定运行期试验数据

在稳定运行期间，COD 的变化情况如图 6-1 所示。

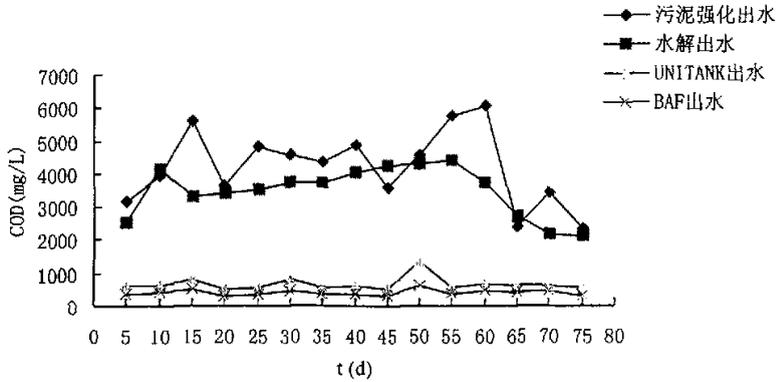


图6-1 稳定运行期COD变化曲线
Figure 6-1 COD variation curve in stable operation period

从图 6-1 可以看出各工艺环节的主要特点和作用，水解酸化反应器的 COD 去除率并不高，但它使 COD 浓度趋于平稳并改善了废水的可生化性；UNITANK 反应器是整个流程中的主体，大部分 COD 由此环节去除，但其出水不能达标；BAF 反应器属于深度处理工艺，虽然 COD 量去除不大，但对达标排放起到至关重要的作用。

扩大试验主要运行结果见表 6-2。

表 6-2 扩大试验主要运行结果（平均值）
Table 6-2 Pilotscale experiment results (average values)

	污泥强 化出水 mg/L	水解 出水 COD mg/L	水解 去除 率 %	UNITANK 出水 COD mg/L	UNITANK 去除率 %	BAF 出水 COD mg/L	BAF 去除 率 %	总去 除率 %
COD _{Cr}	4205.8	3537.1	15.9	675.7	80.9	413.6	38.8	90.2
BOD ₅	1895.2	1792.1	5.44	171.9	90.4	65.6	61.8	96.5

从扩大试验数据可知，对于混合制药废水，采用水解酸化-UNITANK-BAF 工艺，在高负荷的条件下，COD 的去除效率可达到 90% 以上，对于高浓度废水可以使出水 COD ≤ 500mg/L，达到国家排放标准。整个废水处理系统具有运行稳定、处理效果好和处理成本低的特点。

6.2 生物相及生态学分析

本试验的生物相检测采用OLINPAS光学显微镜。

在水解酸化反应器内的污泥呈黑色，结构比较密实，主要由水解发酵细菌组成（见图6-2~图6-6）。

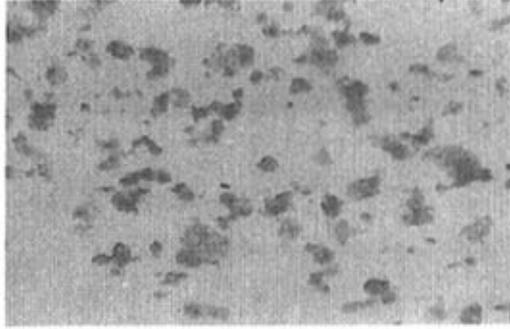


图 6-2 酸化水解反应器菌胶团

Figure 6-2 Zoogloea produced from the acidifying reactor

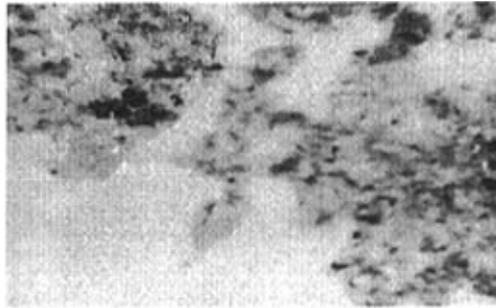


图 6-3 UNITANK 反应器菌胶团

Figure 6-3 Zoogloea produced from UNITANK reactor



图 6-4 BAF 反应器菌胶团

Figure 6-4 Zoogloea produced from BAF reactor

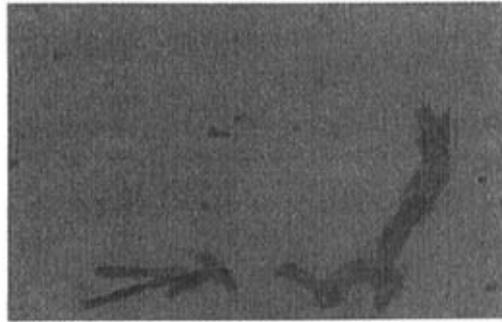


图 6-5 细菌
Figure 6-5 Bacteria



钟虫



等枝虫



轮虫



线虫



草履虫

图 6-6 原生动物和后生动物

Figure 6-6 Some protozoan and metazoan existed in the sludge

在UNITANK反应器内，污泥驯化初期，营养充足，污泥絮体尚未形成，镜检发现有变形虫、线虫、滴虫等，微型动物种类很少。随着菌胶团的形成，微型动物种类逐渐增多，有波豆虫、滴虫、草履虫、漫游虫、豆形虫及少量变形虫和线虫。培养两周后，污泥逐渐成熟，微型动物种类发生很大变化，以草履虫、漫游虫、豆形虫、肾形虫、无尾柄钟虫为主，还有少量线虫、无柄钟虫。稳定运行期间，微型动物种类最为丰富，以钟虫、累枝虫、刺尾虫为主，另外还有吸管虫、轮虫、动物性鞭毛虫。钟虫、轮虫的出现是污泥状况良好，出水水质稳定的标志。当进水出现大的冲击负荷时，溶解氧不足，丝状菌增多，污

泥松散, SV值上升, 出水悬浮物增多, 轮虫、钟虫消失不见, 再增大曝气量, 加大回流之后, 污泥恢复正常, 轮虫、钟虫又再出现。

在BAF反应器中, 除了常见的钟虫、轮虫还有变形虫、吸管虫和红斑瓢体虫, 其中纤毛虫属占70%以上, 说明滤池内的微生物处于较活跃的增长期。沿着水流方向微生物的数量不断减少, 而种类不断增加。这是由于沿着水流和气流的方向在填料不同的高度有机物浓度和DO浓度不同。环境的不同使微生物的种类和数量也存在较大的差别。本试验采用气水同向的升流式设计, 气水均从滤池的底部进入, BAF中的DO随陶粒层高度的增加而增加, 说明在进水端的微生物繁殖快, 数量多, 活性高, 需氧量大。高度增加, 微生物数量减少, 需氧量也随着减少, 溶解氧增加。

在本工艺流程中, 同时具有厌氧水解微生物、好氧活性污泥微生物和生物膜法微生物, 多种微生物同时存在, 通过相互协同的生态作用, 加快了污染物的降解, 尤其对于污染物成分比较复杂的混合制药工业废水, 多样性微生物能够及时分解污染物降解过程中形成的各种中间产物, 形成完整的食物链结构, 避免了中间产物积累产生的抑制作用, 能够最大限度的降解各种有机污染物。

6.3 扩大试验研究的几个关键

6.3.1 冲击负荷对活性污泥处理系统的影响

活性污泥系统是一个微观上由众多的各类微生物组成的处理系统, 生物处理系统对废水的处理是一个生物反应的过程, 这个过程受各种环境因素的影响, 这种影响会在宏观上表现出来。在环境因素突然改变时, 即形成一定的冲击负荷。在生产过程中废水的水质水量等因素经常会有较大波动, 对活性污泥系统造成较大冲击, 当活性污泥受到冲击时, 会表现为污泥浓度降低、活性下降、出水COD超标、BOD去除率下降、DO突然上升或下降、出水携带细碎污泥、镜检菌胶团松散、原生动物减少等^[122]。

本次扩大试验模拟实际工程的运行, 重点针对 UNITANK 反应器的活性污泥系统, 对冲击负荷问题进行专门分析, 具有较强的现实意义。

6.3.1.1 冲击负荷产生因素

(1) pH 值

环境中 pH 值的变化,能够导致微生物细胞膜电荷的变化,从而影响微生物对营养物质的吸收, pH 值变化还会改变酶的活性,酶的作用受到破坏,微生物的生命活动即减弱,甚至死亡;另外, pH 值也改变环境中营养物质的可利用性及有害物质的毒性。因此,各种微生物都有一定的 pH 值适应范围,在废水处理中,活性污泥所适应的 pH 值范围一般为 6-9,超出此范围时,污泥失去活性,甚至死亡。实践表明当生物系统进水 pH 值低于 4 或大于 11 时,多数情况下会发生活性污泥受冲击。

(2) 含盐量

无机盐类使微生物生存的环境中渗透压发生变化,导致微生物细胞或因脱水而产生细胞质与细胞壁分离,或因大量吸水而膨胀,最终死亡。因此,曝气池中含盐量突然升至正常值的2倍以上时,容易对生物活性造成冲击。

(3) 有毒物质

废水中含有的对微生物有毒害作用或抑制作用的物质很多。大致可分为硫化氢、卤族元素及其化合物,重金属等无机物;酚、醛、腈类、芳香烃类以及杂环化合物等有机化合物,并以有机化合物居多。这些物质能够使细胞蛋白质变性或脱水,损害细胞膜,使微生物死亡。有的还能使微生物体内的酶失去活性,妨碍其正常代谢与生长,丧失对废水的处理能力。虽然经过驯化的活性污泥对有毒物质的种类和浓度有一定承受能力,但是进水中有毒物质的种类或浓度突然变化时,仍会对活性污泥造成冲击。有毒物质是否对活性污泥造成冲击还与 pH 值、水温、溶解氧、是否有其它毒物等有关。

(4) 表面活性剂

表面活性剂具有显著降低液体表面张力的效应。这类物质可影响微生物的生长与分裂,同时又由于其具有发泡功能,进入曝气区后,经曝气设备搅拌,产生大量泡沫(气泡),并附聚在菌胶团上,影响其对溶解氧的利用,降低其沉降性能。表面活性剂产生的泡沫与生物泡沫有显著的区别。前者多为白色,后者呈褐色且粘度大。当曝气池表面和沉淀区有大量白色泡沫时,此时的污泥冲击基本可以断定是表面活性剂引起的。

(5) 水量

水量变化主要影响生物反应器的水力停留时间。水量增大,废水在曝气区的停留时间短,污染物与菌胶团混合接触的时间短,必然导致一部分污染物来不及被菌胶团吸附,便排入沉淀池,并随排放水流出系统。沉淀区停留时间短,活性污泥不能完全絮凝沉淀下来,导致上清液浑浊。相反,水量减少,曝气区、沉淀区的水力停留时间变长,活性污泥在曝气区内过度曝气,微生物处于内源呼吸阶段,进行自身的氧化分解,致使污泥活性降低,浓度下降。在沉淀区停留时间过长,易发生污泥腐败变质。水量的变化,经常伴随着水质的变化。因为在水质相对稳定时,水量增大或减少,必然导致进入曝气池的污染物的增多或减少,所以出现水量变化对活性污泥造成冲击时,不能忽视水质变化的影响。

(6) COD

制药废水,特别是化学制药与生物制药混合废水的显著特点是成分复杂,有机物浓度高且变化大,COD对活性污泥的冲击,多发生在进水流量相对稳定,COD浓度突然增大的情况下。根据试验,进水COD比通常值增大30%左右,即发生轻微冲击,达到70%以上时,冲击现象就表现得非常明显,COD对活性污泥造成冲击的原因一方面是有有机物含量增大,微生物有足够的食料,其生长代谢加快,相互之间吸附凝聚能力降低,导致污泥松散,沉降性能差,细碎污泥颗粒增多;另一方面,残存于排放水中的来不及被菌胶团吸附降解的有机物的增多,影响排放水水质。除此之外,进水中某些有机物减少或消失,还会导致以该有机物为食的微生物死亡,其尸体随排放水流出,影响排放水水质。

6.3.1.2 抗冲击负荷的对策

在扩大试验过程中,冲击负荷产生的最主要因素是COD和水量的变化;其次含盐量、有毒物质、表面活性剂的影响也少量存在;由于试验用水pH变化很小,没有产生影响。另外,还有较明显的现象即是在本次试验条件下,COD的突增,会使污泥浓度相应增加明显。

在既定条件下,本次试验中采取了以下措施防止或减少冲击负荷对活性污泥系统产生的影响。

(1) DO的调节

DO的突然升高或降低, 都说明COD的突然降低和升高, 及时根据变化情况调节DO, 可以防止污泥自耗或活性降低。特别是在COD突然升高进入UNITANK反应器前, 预先加大反应器中的DO, 激活活性污泥的活性, 可使活性污泥处在一个较高的代谢水平。

(2) 加强污泥回流

加强污泥回流的作用主要体现在两个方面: 一方面可以增加污泥浓度, 增强活性污泥的抗冲击能力, 以适应水质水量的变化, 当UNITANK反应器污泥浓度较高时, 进入反应器的污染物被吸附降解的机会就多。同时污泥浓度高, 还有利于受冲击后迅速恢复正常运行。另一方面, 增加回流量, 可以对进水中高浓度的COD、盐类、有毒物质、表面活性剂等进行稀释, 减小冲击强度。

(3) 投加营养物质

根据反应器中N、P的含量控制营养盐的投加, 本试验废水中, 碳源充足, 氮源也基本可以满足要求, 而磷源不足, 必须另外按比例投加磷源。控制营养盐的投加量也不可过高, 过高会产生藻类, 使受纳水体富营养化。

(4) 投加铁盐

投加铁盐不但可以改善沉降性能, 还可以有效地提高活性污泥活性, 铁是生物氧化酶系中细胞色素的重要组成部分, 并通过氧化还原反应进行电子传递, 参与微生物对污染物的降解反应, 所以在生物池中投加铁盐, 可有效提高污泥活性, 同时铁盐的絮凝作用可帮助活性污泥沉降。

(5) 加强水质调配

一方面, 通过增大调节池容积, 延长调节时间; 另一方面, 采取空气搅拌方式或采用水下搅拌器, 加强均质, 最大限度地减少和避免冲击负荷对系统造成的影响。

6.3.2 活性污泥非平衡增长理论及应用

“非平衡增长”作为一种微生物技术在当今社会越来越被重视, 欧盟已将其列为欧洲科技合作计划中微生物技术的四个研究专题之一, 活性污泥的非平衡增长理论就是在这样的背景下, 于20世纪末发展起来的^[123, 124]。

6.3.2.1 非平衡增长理论

当环境条件稳定时，微生物会逐渐适应，并形成与该环境条件相协调、稳定的最佳细胞合成机制，然后不再进化并维持这一状态，称之为平衡增长。

当环境条件变化时，微生物具有维持原有细胞合成机制的能力，如果在适应新环境之前，环境条件又转变为原来的状态，原有的细胞合成机制又未完全退化，则微生物会进行超量“合成”，以抵御环境的变化，微生物对环境变化时的这种增殖响应称为非平衡增长。

微生物在非平衡增长状态下的“超量”合成形式有三种，即大分子储存、原始基质积累和吸附。

推流式、间歇式活性污泥工艺存在着基质浓度梯度，微生物的增殖为典型的非平衡增长。最近的研究结果显示，在交替式(兼氧/好氧、厌氧/兼氧/好氧)等环境变化的系统中，甚至稳态的连续流系统中也存在非平衡增长，可以说非平衡增长是活性污泥系统中普遍存在的现象。通过对非平衡增长系统的深入研究，不仅将大大丰富现有的活性污泥理论，而且将促进新的废水生物处理工艺的诞生^[125]。

6.3.2.2 理论应用

“非平衡增长”在活性污泥系统中的应用，主要是从基质的降解、污泥增长和氧的供给等方面考虑。结合本试验从高冲击负荷与超量生长，平衡增长与非平衡增长状态下的 DO 控制两方面进行分析。

(1) 高冲击负荷与超量生长

在试验进行中，活性污泥系统曾受到几次高浓度废水的冲击，同时伴随有污泥浓度的台阶式跳跃，具体情况如表 6-3 所示。

表 6-3 进水 COD 变化与 UNITANK 反应器内 SS 变化关系表

序号	进水 COD mg/L	24h 后进水 COD mg/L	SS mg/L	24h 后 SS mg/L	SS 增长 %
1	没进水	2120	1270	2309	82
2	981	2587	3405	5210	53
3	1120	3045	3484	4820	38
4	839	2516	2961	4546	54

在本次试验污泥培养过程中，由于大部分时间原水浓度较低，污泥浓度

的增长不明显。而在上面几个点两天间水量相差不大的情况下，在进水 COD 浓度突然增加很大的情况下，SS 都有飞跃，这种飞跃是相对于大部分时间原水浓度变化不大，SS 相应变化不大而言的。由于原水 SS 较低，对高浓度废水的降解能力有限，所以他们的超量增长主要是以吸附形式存在。吸附指发生在细胞与介质面的一系列物理化学作用包括物理吸附、化学吸附及粘附等，发生在细胞外。这种形式下微生物细胞吸附有机物后，由于自身降解能力有限，不能马上降解，但表现出来，SS 增长很快。这种污泥耐有毒物质冲击能力较差。

(2) 平衡增长与非平衡增长 DO 控制

平衡增长时期指活性污泥在一段时间内所处状态相对稳定，活性污泥正常摄取 DO，这一时期的 DO 与 SS 的关系如图 6-7 所示。从图 6-7 中可以看出，无论是高 DO 还是低 DO，均对 SS 影响不大，SS 更多和 COD 有关。这时 DO 的高低更多和活性污泥的活性有关，对污泥的自耗不起主要作用。

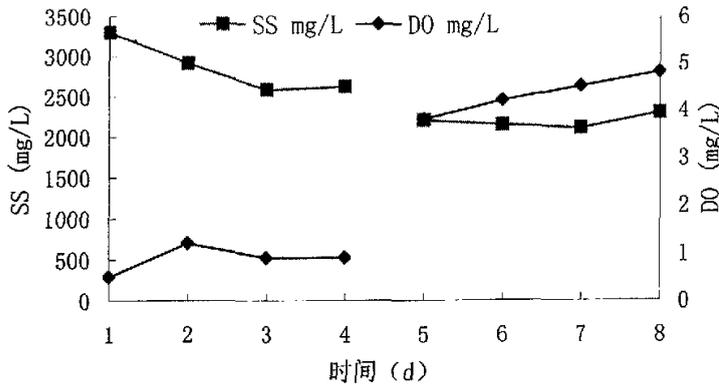


图6-7 平衡增长状态下DO与SS关系
Figure 6-7 Relationship between DO and SS under equilibrium period

非平衡增长时期，当环境条件发生改变时，主要是 COD 的跳跃式增减。当 COD 跳跃式增加时，此时活性污泥对氧的利用率非常高，应提高 DO 配合活性污泥对基质的降解。当非平衡增长后期，COD 跳跃式减少时，由于前期微生物大量吸附没降解的有机物，此时 COD 大量减少，微生物就会转向自身的代谢。如图 6-8 所示，这时一方面 SS 会有一定下降；另一方面 DO 控制在正常水平 2-4mg/L 时，DO 偏高会加剧 SS 的下降，污泥发生自耗，而 DO 控

制在较低水平 1mg/L 以下时，会缓和 SS 的下降程度，但如长时间处在此状态，会影响污泥活性。

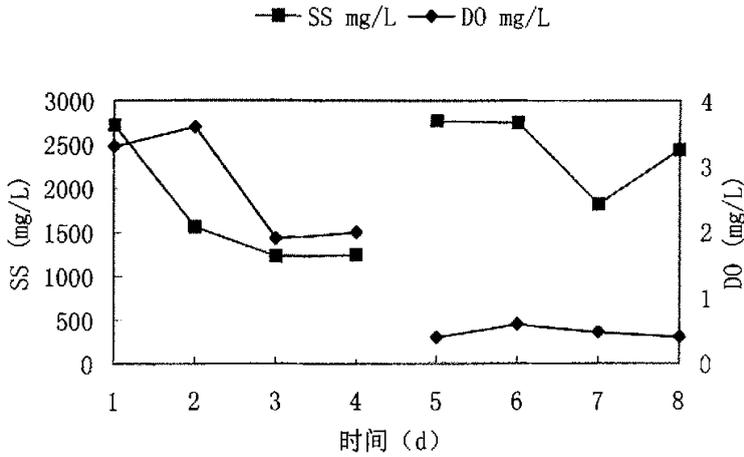


图6-8 非平衡增长状态下DO与SS关系

Figure 6-8 relationship between DO and SS under inequilibrium period

6.3.3 水解池生物除臭试验研究

6.8.3.1 臭气的产生及除臭的必要性

制药废水中通常含有硫酸盐，含硫酸盐废水在厌氧状态下， SO_4^{2-} 会被还原为 S^{2-} ，机理为在厌氧状态下，有机碳源通过“基质水平酸化”产生少量ATP和高能电子，高能电子通过硫酸盐还原菌特有的电子传递链逐级传递，同时产生大量的ATP，当电子传递给氧化态的硫元素后，将其还原为 S^{2-} ，同时消耗ATP。产生的 S^{2-} 会生成难闻的气味^[7]。如不对该气体加以有效治理，工程实施后尽管废水得到了净化，但会对大气造成严重污染，必将给周围居民和工厂职工的日常生活和正常工作带来极坏的影响，因而成为群众投诉的热点。

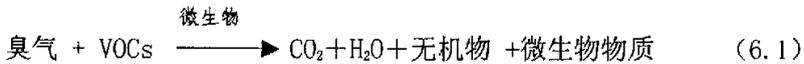
经化验，东北制药总厂废水中硫酸根含量为 197mg/L，产生的臭气中硫化氢浓度通常小于 150ppm，比青霉素制造厂的产生量小得多，不必采用碱吸收做预处理，因此本论文仅研究生物除臭。工程上，臭气的产生源除水解池外，还包括污泥脱水间、格栅间等，但大多数臭气产生在水解部分，因此，本试验仅对水解产生的臭气进行研究。

6.3.3.2 试验原理

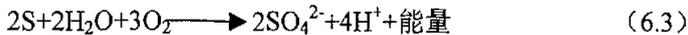
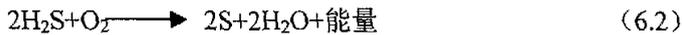
生物除臭与传统的土壤法、物理法、化学法、吸附法和电化学等除臭方法相比,具有占地面积小,投资少,操作简单,运行稳定,处理费用低,无二次污染等特点。在世界范围内,生物过滤除臭技术已成为污水厂治理臭气的一种主流工艺。

生物除臭是用生物处理方法将污水处理厂产生的臭气去除的工艺。生物过滤器采用适合于微生物生长的固体填料,使微生物附着并给这些微生物提供接触流动空气中污染物质的通道。

其生物原理可表示为:



生物法处理 H_2S 主要是利用硫化菌群的硫化作用,即在一定条件下能将硫化氢氧化为硫元素,再进而氧化为硫酸的过程,这类细菌多为自氧菌。主要包括硫杆菌属、发硫菌属、绿菌属、着色菌属等。其中硫杆菌氧化硫化氢的过程如下^[126]:



微生物活动将污染物转化为无害物质,微生物的种类、浓度、合成代谢、相互之间及与环境的联系,构成生物过滤器工作的基础。生物过滤器中微生物为生态系统的一部分。生物过滤过程中,微生物因在生物过滤器的生态系统中处于不同位置而生物活性有所不同。即使在只处理单一污染物的生物过滤器中,也会产生许多种纤毛类生物。在复杂的系统中则要求许多生物等级将有机物转化为二氧化碳和水,不同的微生物在处理过程的不同部分起着独特的作用。

臭气由风管吹送,先送入位于生物过滤器前部的加湿系统,对恶臭气体进行预处理。经过预处理的空气,均匀进入到生物过滤器。臭气先与生物载体的水膜接触并溶解;致臭污染因子,被生物载体中微生物清除;微生物把吸收的恶臭成分作为能量来源,用于进一步的繁殖。

其生物过滤过程经历以下三个步骤:

第一步：平衡

$$C_G = K_H \times C_L^* \rightarrow \frac{dC_L}{dt} = k(C_L^* - C_L) = k\left(\frac{C_G}{K_H} - C_L\right) \quad (6.4)$$

式中 C_G ——气相中污染物浓度, mg/L;
 C_L^* ——水相中污染物的平衡浓度, mg/L;
 C_L ——水相中污染物的浓度, mg/L;
 K_H ——亨利定律常数
 k ——交换速率常数

第二步：吸收

$$v = \frac{v_G \cdot M_G + v_{ads} \cdot M_{ads}}{M_G + M_{ads}} \quad v_{ads} \approx 0 \rightarrow v = \frac{v_G \cdot M_G}{M_G + M_{ads}} = \frac{v_G}{R} \quad (6.5)$$

式中 v ——污染物平均速度, m/s;
 v_G ——空气中污染物的降低速度, m/s;
 v_{ads} ——水或固相中污染物速度, m/s;
 M_G ——空气中单位体积过滤介质中的污染物质量, kg/m³;
 M_{ads} ——单位体积过滤介质中固相或水相中污染物质量, kg/m³;
 R ——单位过滤体积总污染物的比率

第三步：生物降解

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{k_{max} \cdot C_L}{K_s + C_L} \quad \text{式(6.6)}$$

式中 C_L ——液体中污染物浓度, mg/L;
 k_{max} ——最大降解率;
 K_s ——半饱和常数, mg/L。

三个过程同时进行, 达到除臭的目的。

6.3.3.3 试验装置及工艺流程

试验装置如图 6-9 所示, 主要包括: 生物除臭反应器 (Φ300*1500, 有机玻璃材质)、两级水解反应器 (有效容积共 15m³, 碳钢材质)、风机 (流量 5m³/h) 和两台水泵。

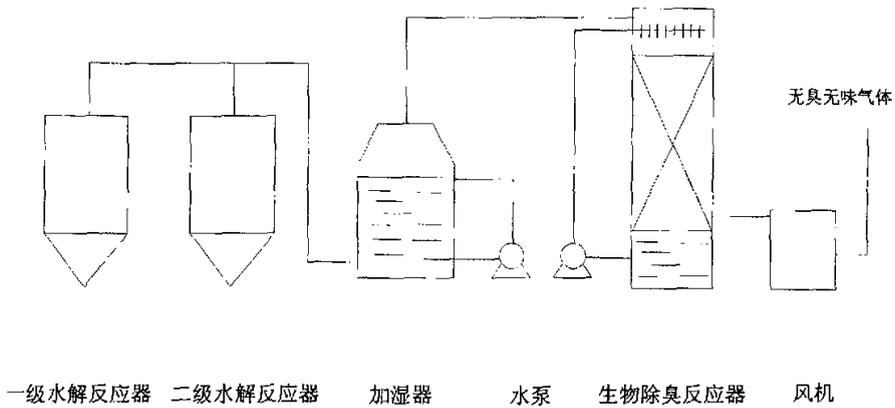


图 6-9- 生物除臭工艺示意图

Figure 6-9 Biology deodorization process folw chart

生物过滤器由生物活性树皮及带保护层的混合肥料层组成。由水解池产生的 VOCs 气体通过加湿器后进入除臭反应器，污染气体与生物膜中的微生物接触而被除去。风机将生物过滤反应器中出来的无害气体排出。经过反应器的空气经过预先加湿，喷水系统根据情况可以调整洒水量。从滤床及加湿器排出的水进入供水池，循环到生物反应器及加湿器。

各污染源的恶臭气体，在各臭气产生点由风管吹送，先送入位于生物过滤器前部的加湿系统。除去恶臭气体中的灰尘和杂物、加湿吸收和调节臭气浓度分布，同时加湿系统作为一个有效的缓冲部分，可降低恶臭污染物的峰值及调节臭气浓度。

经过预处理的空气由上至下，均匀进入到生物过滤段。

臭气首先与生物滤床上的湿润状态的填充材料——生物载体的水膜接触并溶解；进入生物膜的致臭污染物，在生物载体中微生物的吸收分解下被清除；微生物把吸收的恶臭成分作为能量来源，生物膜中微生物也得到生长更新。

6.3.3.4 试验结果与分析

(1) H₂S 检测结果

H₂S 的检测结果如图 6-10 所示。

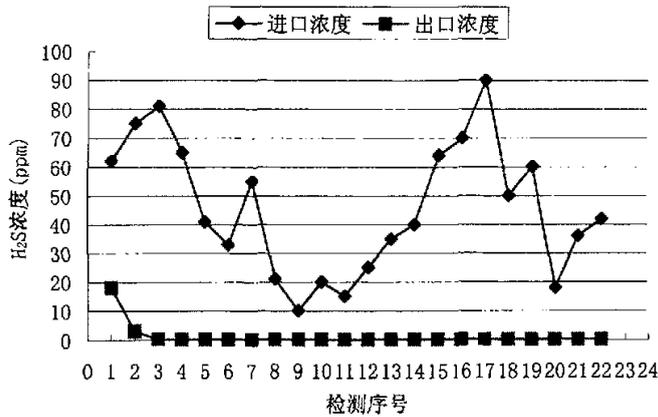


图6-10 生物除臭装置进出口浓度变化图

Figure 6-10 Variation of influent and effluent concentration in biology deodorization equipment

试验历时 45 天，每两天对装置的进出口 H₂S 浓度检测一次，检测序号 1、2、3 号数据，分别为除臭试验开始运行的第二天、第四天和第六天的检测数据，出口 H₂S 浓度呈明显下降趋势。运行到第 6 天后，除臭效率达到 99% 以上，且出口浓度不受进口浓度波动较大的影响，处理效果一直很稳定。

(2) 对其它 VOCs 气体处理情况的说明

本次除臭试验是以 H₂S 检测为主，事实证明，H₂S 的确是污水中恶臭的主要污染因子。在试验过程中，因污水水源不同，污水水解吹脱过程中，偶尔抽测到有 NH₃、甲硫醇等 VOCs 气体的情况，经过生物过滤器后，处理后 VOCs 浓度均低于检测管所能检测到的最低值 0.2 ppm。

6.4 小结

(1) 扩大试验的规模为：处理废水水量 10~25m³/d。系统稳定运行后，UNITANK 反应器内污泥浓度达到 4000~6000mg/L，溶解氧控制在 2~4mg/L，配水时添加适量的磷酸二氢钾，基本达到 BOD₅:N:P=100:5:1 的要求，此时，水解反应器进水容积负荷达到 6.72kgCOD/d·m³，一体化好氧反应器 (UNITANK+BAF) 进水容积负荷达到 1.51 kgCOD/d·m³。

(2) 在扩大试验条件下，水解反应器的 COD 平均去除率为 15.9%，BOD₅

平均去除率为 5.44%；UNITANK 反应器的 COD 平均去除率为 80.9%，BOD₅ 平均去除率为 90.4%；BAF 反应器的 COD 平均去除率为 38.8%，BOD₅ 平均去除率为 61.8%。COD 总去除率为 90.2%，BOD₅ 总去除率为 96.5%。出水 COD 浓度 400 mg/L 左右，BOD₅ 浓度 65 mg/L 左右，优于《污水综合排放标准》GB8978-1996 新改扩三级标准中规定的相关数值。

(3) 在本工艺流程中，同时具有厌氧水解微生物、好氧活性污泥微生物和生物膜法微生物，多种微生物同时存在，通过相互协同的生态作用，加快了污染物质的降解，尤其对于污染物成分比较复杂的混合制药工业废水，多样性微生物能够及时分解污染物降解过程中形成的各种中间产物，形成完整的食物链结构，避免了中间产物积累产生的抑制作用，能够最大限度的降解各种有机污染物质。

(4) 放大试验有目的的模拟生产实际，进行了冲击负荷试验。在环境因素突然改变时，活性污泥系统会受到冲击。主要表现为微生物活性下降，出水污染物超标。冲击负荷的主要产生因素有：COD、水量、含盐量、有毒物质、表面活性剂和 pH。采取调节 DO、加强污泥回流、投加营养盐和铁盐等措施可以防止或减少冲击负荷对活性污泥系统产生的影响。

(5) 活性污泥在平衡增长时期所处的条件相对稳定，在活性污泥正常摄取 DO 的条件下，无论是高 DO 还是低 DO 对 SS 影响不大，SS 更多和 COD 有关。活性污泥在非平衡时期当 COD 跳跃式增加时，此时活性污泥对氧的利用率非常高，应加大曝气量，以提高 DO。当非平衡增长后期，COD 跳跃式减少时，应减少 DO，防止活性污泥的自耗。

(6) 为了杜绝二次污染，扩大试验期间进行了生物除臭试验。水解酸化反应器产生的臭气，经生物过滤装置后，除臭效果明显，臭气成分和浓度变化时，处理效果稳定。生物除臭工艺适合于制药废水处理过程中产生的 H₂S 臭气的去除，也适合于废水中 NH₃、R-NH₂、R-SH、甲硫醇等 VOCs 气体的去除。试验数据表明，微生物除臭扩大试验装置启动速度快，稳定运行后，总 H₂S 的去除率在 99% 以上，处理后气体的指标远低于国家规定的恶臭气体排放标准（《恶臭污染物排放执行标准》GB14554-93）。

第七章 结 论

本论文以东北制药总厂生产过程中产生的化学制药废水和生物制药废水的混合废水作为研究对象,在查阅大量参考文献的基础上,采用水解酸化—UNITANK—BAF 工艺处理进行了系统的试验研究,得出以下结论:

1. 采用水解酸化—UNITANK—BAF 工艺处理化学制药废水和生物制药废水的混合废水,具有技术先进、运行稳定、处理效果好等优点。
2. UNITANK 反应器产生的剩余污泥对制药废水具有较强的絮凝吸附作用,在泥水比 1:2.5 的条件下, COD 去除率可达到 29%, SS 去除率可达到 84%,并可降低废水的生物毒性,为后续生物处理提供了良好的基质准备。
3. 水解反应器如果产生甲烷气体,会在生产运行过程中造成安全隐患,试验表明,通过控制 pH 和 DO,以及采取预曝气和及时排泥等措施可有效抑制甲烷气体的产生。
4. 本研究对典型的 UNITANK 工艺作了两点改进:扩大了中间池的容积,即增加了曝气时间,更加有效合理的利用了池容;改变进水方式,将典型工艺中的两端水池交替进水,改为中部进水,可明显提高处理能力, COD 去除率达 80%以上。
5. DO、温度、HRT 是影响 UNITANK 反应器的主要运行参数。试验结果表明, DO 为 3.0 mg/L,温度为 20℃, HRT 为 45h 是最佳运行参数。此外 UNITANK 反应器具有间歇曝气区,反应器内反复出现高浓度基质,丝状菌不易形成优势,不易发生丝状菌污泥膨胀。
6. 曝气生物滤池是一种新型膜法生物处理工艺,适合于废水的深度处理,同时可为废水的再生回用打下良好的基础。BAF 反应器宜采用接种挂膜方式,挂膜时间为 15 天。陶粒宜采用江西萍乡生产的粘土陶粒。
7. 气水比、HRT 是 BAF 反应器重要的工艺控制参数。在气水比为 15:1、HRT 为 4h 时, COD_{Cr} 去除率最大,为最佳运行参数。在进水浓度为 323~1021mg/L 范围内, COD_{Cr} 去除率随进水有机物浓度的增加而增加。
8. 在扩大试验条件下(水量 10—25m³/d),水解反应器的 COD 平均去除率为

15.9%， BOD_5 平均去除率为 5.44%；UNITANK 反应器的 COD 平均去除率为 80.9%， BOD_5 平均去除率为 90.4%；BAF 反应器的 COD 平均去除率为 38.8%， BOD_5 平均去除率为 61.8%。COD 总去除率为 90.2%， BOD_5 总去除率为 96.5%。

9. 在本工艺流程中，同时具有厌氧水解微生物、好氧活性污泥微生物和生物膜法微生物，多种微生物同时存在，通过相互协同的生态作用，加快了污染物质的降解，尤其对于污染物成分比较复杂的混合制药工业废水，多样性微生物能够及时分解污染物质降解过程中形成的各种中间产物，形成完整的食物链结构，能够最大限度的降解各种有机污染物质。
10. 采取调节 DO、加强污泥回流、投加营养盐和铁盐等措施可以有效防止或减少由 COD、水量、含盐量、有毒物质、表面活性剂和 pH 等因素对活性污泥系统产生的冲击负荷。活性污泥在平衡增长时期 DO 对 SS 影响不大，在非平衡时期当 COD 跳跃式增加时，活性污泥对氧的利用率非常高，应加大曝气量，以提高 DO。当非平衡增长后期，COD 跳跃式减少时，应减少 DO，防止活性污泥的自耗。
11. 生物过滤除臭工艺适合于制药废水处理过程中产生的 H_2S 臭气的去除，试验数据表明，微生物除臭扩大试验装置启动速度快，稳定运行后，总 H_2S 的去除率在 99%以上，处理后气体远低于国家排放标准。

应该说明的是，本论文的研究难免具有局限性，还应在废水再生利用、剩余污泥的有效利用、生物强化技术等方面进行更加深入的研究，使其成为一个相对完整的体系。

参考文献

1. 聂仲文主编. 现代污水设施建设标准与设备监测维护及污水处理新技术、新工艺实务全书[M], 北京: 当代中国音像出版社, 2005, 1293-1294
2. 吴郭虎, 李鹏, 王曙光等. 混凝法处理制药废水的研究[J], 水处理技术. 2000, 26(1): 53-55.
3. 王玉珂. 抗生素制药废水的炉渣处理[J], 环境保护, 1993, 8:15-16.
4. 潘志强. 土霉素、麦迪霉素废水的化学气浮处理[J], 工业水处理, 1991, 11(1): 24-26.
5. 徐扣珍, 陆文雄, 宋平等. 焚烧法处理氯霉素生产废水[J], 环境科学, 1998, 19(4):69-71.
6. 王淑琴, 李十中. 反渗透法处理土霉素结晶母液的研究[J], 城市环境与城市生态, 1999, 12(1):25-27.
7. 杨军, 陆正禹, 胡纪萃等. 抗生素工业废水生物处理技术的现状与展望[J], 环境科学, 1997, 18(5):83-85.
8. 李道棠, 赵敏钧, 杨虹等. 深井曝气-ICEAS 技术在抗菌素制药废水处理中的应用[J], 给水排水, 1996, 22(3):21-24.
9. 谭智, 汪大鞏, 张伟烈. 深井曝气处理高浓度制药废水[J], 环境污染与防治, 1993, 15(6):6-8.
10. 国家环保局科技处, 清华大学环境工程系. 我国几种工业废水治理技术研究(第三分册)-高浓度有机废水[M], 北京: 化学工业出版社 1988.
11. 胡晓东, 胡冠民, 景有海. SBR 法处理高浓度土霉素废水的试验研究[J], 给水排水, 1995, 21(7):21-22.
12. 简英华. ORBAL 氧化沟处理合成制药废水[J], 重庆环境科学, 1994, 16(1):22-24.
13. 谷成, 刘维立. 高浓度有机废水处理技术的发展[J], 城市环境与城市生态 1999, 12(3):54-56.
14. 竺建荣, 胡纪翠, 顾夏声. 二相厌氧消化工艺硫酸还原菌的研究[J], 环境科学, 1997, 18(6):42-44.
15. HEUKELEKIAN H. Industrial and Engineering Chemistry[J], 1949, 41(7):1535.

16. 李再兴,杨景亮,刘春艳等. 阿维菌素对厌氧消化的影响研究[J],中国沼气,2001,19(1):13-15.
17. 林锡伦. 上流式厌氧污泥床(UASB)工艺处理高浓度发酵药物混合有机废水[J],环境污染与防治,1990,12(3):20-22.
18. 陈玉,刘峰,王建晨等. 上流式厌氧污泥床(UASB)处理制药废水的研究[J],环境科学,1994,15(1):50-52.
19. 杨军,陆正禹,胡纪萃等. 林可霉素生产废水的厌氧生物处理工艺[J],环境科学,2001,22(2):82-86.
20. 郝晓刚,李春. 接种颗粒污泥 UASB 反应器处理味精-卡那霉素混合废水[J],工业水处理,1999,19(2):18-19.
21. 邱波,郭静,邵敏等. ABR 反应器处理制药废水的启动运行[J],中国给水排水,2000,16(8):42-44.
22. 王蕾,俞毓馨. 厌氧-好氧工艺处理四环素结晶母液的试验研究[J],环境科学,1992,13(3):51-54.
23. YEOLET YGADRERV, RANADED R. Biological treatment of a pharmaceutical waste [J]. Indian: J. Environ. Health, 1996, 38, 95.
24. 罗启芳. 高浓度洁霉素生产废水处理技术研究[J],重庆环境科学,1990,12(6):17-20.
25. 邓良伟,彭子碧,唐一等. 絮凝-厌氧-好氧处理抗菌素废水的试验研究[J],环境科学,1998,13(3):66-69.
26. 韩沛,张少倩. 水解酸化-厌氧-好氧-絮凝-吸附工艺处理洁霉素生产丁提高浓度有机废水[J],环境工程,1998,16(1):19-20.
27. 李炳伟,苏诚艺,宋乾武等. 庆大霉素-金霉素混合制药废水处理中试研究[J],环境科学研究,1998,11(2):59-62.
28. 钱易,文一波. 焦化废水中难降解有机物去除的研究[J],环境科学研究,1992,5(5):1-8.
29. GANZARCZYK J J. Second stage activated sludge treatment of coke-plant effluent[J],Water Research,1972,7:1137-1157.
30. 刘军,郭茜,翟永彬. 厌氧水解生物法处理城市污水的研究[J],给水排水,2000,26(7):10-13.
31. 马寿权,韦巧玲. 抗生素制药生产废水治理研究[J],重庆环境科学,1995,17(6):

- 23-27.
32. 林世光, 罗国维, 卢平等. 洁霉素生产废水处理的研究[J],环境科学,1994, 15(5):43-45.
33. 吕锡武, 庄黎宁. 缺氧-好氧工艺处理扑热息痛类制药废水[J],中国给水排水, 1997,13(3):40-42.
34. 傅联朋, 任建军. 制药废水处理的设计及运行[J],中国给水排水, 1997,13(1):39-40.
35. 姜家展, 季斌. 高浓度抗生素有机废水处理[J],中国给水排水, 1999, 15(3):57-58.
36. 曾科, 买文宁, 张磊. 微生物酸化的生产应用研究[J],环境工程, 2000,18(3):15-16.
37. 魏廉毓, 计海鹰, 熊建中. 抗生素生产废水治理试验研究[J],环境与开发, 1998, 13(1):35-36.
38. 陈元彩. 高浓度阿维霉素生产废水治理与资源回收技术研究[J],重庆环境科学, 1999,21(1):40-43.
39. 卞华松, 陈玉莉, 张仲燕. 卡那霉素废水处理工艺探索[J],上海环境科学, 1995, 14(8):21-23.
40. 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): 45~49.
41. Wardle Sir Thomas. Sewage Treatment and Disposal, [J],Royal San. Inst., 1893
42. Arden E., Lockett W. T. Experiments on the Oxidation of Sewage Without the Aid of Filters[J]. Soc. Chem. Ind., 1914, 33: 523
43. 刘建林. 序批式活性污泥工艺(SBR)运行模式和设计方法研究[D], 1994
44. 张统主编. SBR 及其变法污水处理与回用技术[M], 北京: 化学工业出版社, 2003, 1-2.
45. 冯凯, 杨世君. UNITANK 工艺处理城市污水工程与实践[M], 北京: 北京市政设计研究总院, 1-5.
46. 郝骁地, 张临新. 连续式一体化活性污泥新工艺 UNITANK[J], 给水排水, 1998, 24(1): 31-33.
47. 羊寿生. 一体化活性污泥法 UNITANK 工艺及其应用[J], 给水排水, 1998, 24(11): 16~45.
48. Segre Engineering Water. UNITANK-Advanced treatment of industrial and municipal [J]. Wastewater, 1996.

49. Segreers Engineering Water nv. UNITANK 系统在工业及城市污水处理中的应用[J].1997.
50. 杨向平. 城市污水处理的技术特点与工程建设体验.中国水工业科技与产业[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.85-86
51. Feyaerts M. Redox control of biological nitrogen removal in the UNITANK single stageoperation[J],Med Fac Landbouww Uijksuniv Gent, 1995.
52. Vriens L The UNITANK systems for enhanced biological nutrient removal from wastewaters[J], Water,1990:52~53.
53. 郑俊, 吴浩汀, 程寒飞. 曝气生物滤池污水处理新技术及工程实例[M],北京:化学工业出版社, 2002. 26—27
54. 张杰, 曹相生, 孟雪征. 曝气生物滤池的研究进展[J],中国给水排水, 2002, 18 (8):26-29.
55. 孙志国, 陈季华, 陈思贫. 曝气生物滤池废水深度净化工艺研究[J],工业水处理 2003, 23 (4): 35~38
56. 丁雷, 祁佩时, 黄华山, 韩洪彬. 剩余污泥强化一级处理抗生素废水[J],中国给水排水.2004, 20 (12): 40-42.
57. 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M],北京:中国环境科学出版社, 2002.
58. 师绍琪, 袁琳, 蒋展鹏, 等.生活污水生物絮凝吸附强化一级处理的研究[J],中国给水排水, 1998, 14 (2): 5-7.
59. 王凯军, 贾立敏. 城市污水生物处理新技术开发与应用[M],北京:化学工业出版社, 2001.
60. Canter J et al. Upgrading performance of an activated sludge process through addition of taiqueous power[J],Wat.Sci.TECH.1996, 34(5-6):75-83.
61. Yu M Chao et al. PAC-activated sludge treatment of a steel millCoke-plant wastewater. [J], WPCT. 1986, 58 (4):333-338.
62. 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M],北京:中国轻工出版社, 1998: 17-18.
63. 王凯军. 厌氧(水解)好氧处理工艺的理论与实践[J],中国环境科学, 1998, 18(4): 337-340.
64. 张自杰主编. 废水处理理论与设计[M],北京:中国建筑工业出版社, 2003. 512.

65. 闵航. 厌氧微生物学[M], 杭州: 浙江大学出版社, 1993:25-39
66. D. R. Boone, Methods for the Study of Methanogens and other Strictly Anaerobic Bacteria. Institute of Methane[J], Science Chengdu,1993:25-39
67. content of organic solids and protein[J], Wat. Res., 1999, 33(15): 3281~3290.
68. Han Qingyu, et al. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature [J], Wat. Res., 2003, 37:55~66.
69. Dinopoulou G, et al. Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater. I. The influence of operation parameters on reactor performance[J], Biotechnol. Bioeng., 1988, 31(9): 958~968.
70. Lettinga G, Hulshoff Pol L W. UASB process design for various types of waste waters[J],Wat. Sci. Tech., 1991, 24(8): 87~107.
71. 张希衡. 废水厌氧生物处理工程[M], 北京: 中国环境科学出版社, 1996:383-397
72. G. Letinga. Fundamentals of Anaerobic Digestion 2. in: 1st Int. Course o Anaerobic and Low Cost of Treatment of Wastes and Wastewaters[J], The Netherlands: IAC and WAU, 1994:123
73. J. T. O'Rourke. Kinetics of Anaerobic Treatment at Reduced Temperatures[J], Dissertation of Stanford University, Dept. of Civil Engineering, 1968:5
74. C. P. Leslie Grady Jr, C. Herry Lim. 李献文, 杨希昆等译. 废水生物处理理论与应用[M], 北京: 中国建筑工业出版社, 1989:12
75. 王宝泉, 方正. 厌氧酸化法的启动及控制因素的探讨[J], 西安建筑科技大学学报, 1997. 29 (2): 142-146.
76. Peter F. et al. Anaerobic treatment applications and fundamentals; substrate specificity during phase separation[J], Water Environ. Res., 1994, 66(5): 716~721.
77. Han Qingyu, et al. Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters[J], Wat. Res., 2001, 35(15): 3697~3705.
78. Oince, et al. Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater[J], Wat. Res., 1998, 32(9): 2707~2713.
79. 钱易, 汤鸿霄, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理-----难降解有机物(下卷)[M], 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
80. Tarek A Elmitwalli, et al. Low temperature treatment of domestic sewage in upflow

- anaerobic sludge blanket and anaerobic hybrid reactors[J], *Wat. Sci. Tech.*, 1999, 39(5): 177~185.
81. Grietje Zeeman, et al. Anaerobic treatment of complex wastewater and waste activated sludge---application of an upflow anaerobic solid removal (UASR) reactor for the removal and pre-hydrolysis of suspended COD[J]., *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 35(10): 121~128.
82. Ahn Young-ho, et al. Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater[J],*Wat. Res.*, 2001, 35(18): 4267~4276.
83. 祁佩时, 丁雷, 刘云芝. 微氧水解酸化工艺处理高浓度抗生素废水[J],*环境科学*, 2005, 26 (3): 106-111.
84. 李家珍主编. 染料、染色工业废水处理[M], 北京:化学工业出版社, 1997. 235.
85. 唐受印、汪大翠等编著. 废水处理工程[M],北京:化学工业出版社, 1998, 207~209.
86. 汪大翠 雷乐成编. 水处理新技术及工程设计[M],北京: 化学工业出版社, 2001
87. 郎咸明, 魏德洲, 崔振强, 甘丽华. 水解-UNITANK 工艺处理制药废水工序的优化 [J], *东北大学学报*, 2005; 26 (9): 904-906.
88. Imre Takacs, Emo Fleit. Modelling of the Micromorphology of the Activated Sludge Floc: Low 130, Low F / M Bulking[J], *Wat,Sci Tech*, 1995, 31: 235—243 .
89. 彭永臻. SBR法的五大优点[J]. *中国给水排水*, 1993, 9(2): 29—31.
90. 曾薇, 彭永臻, 王淑莹, 等. 以溶解氧浓度作为SBR法模糊控制参数[J]. *中国给水排水*, 2000, 16(4): 5—10.
91. 高春娣, 王淑莹, 彭永臻, 等. DO对有机物降解速率及污泥沉降性能的影响[J], *中国给水排水*, 2001, 17 (5): 13-15.
92. 崔和平, 彭永臻, 周利等. 关于污泥膨胀研究的现状与展望[J], *哈尔滨建筑大学学报*, 1997, 30 (3): 113-116.
93. 王凯军. 活性污泥膨胀的机理与控制[M], 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 9—31
94. Sezgin M, JenkinsD. ParkerDS. A unified theory of filamentous activated sludge bulking [J],*JWPCF*. 1978, 50(9): 362—381
95. 薛文源. 现有污水处理厂的技术改造和节能[J],*工业水处理*, 1989,9(5):7~11
96. 何义亮,邱榕处. 铁屑过滤-活性污泥法处理毛纺厂废水[J],*水处理技术*,1993, 19(2):102~106
97. 刘亚奇. 复合式生物反应器处理抗生素废水中试研究[D],哈尔滨: 哈尔滨工业大

- 学, 2001
98. Tschui M, Boller M, Gujer W, et al. Tertiary nitrification in a aerated pilot biofilters[J], *Wat Sci Tech*, 1994, 29(10-11):53-60.
99. 聂军, 王珊珊. 第三代生物膜反应池 BIOFOR[J], *给水排水*, 1998, 24(10):26-27.
100. Chen J J, McCarty D, Slack D, et al. Full scale case studies of a simplified aerated filter (BAF) for organics and nitrogen removal[J], *Wat Sci Tech*, 2000, 41(4-5):1-4.
101. 邹伟国, 孙群, 王国华, 等. 新型 BIOSMEDI 滤池的开发研究[J], *中国给水排水*, 2001, 17(1):1-4.
102. 孙力平, 侯红娟. 改进的 BAF 工艺用于工业废水处理[J], *中国给水排水*, 2000, 16(8):55-56.
103. Bacquet G, Joret J C, Rogalla F. Biofilm start-up and control in a aerated filter[J], *Envir Tech*, 1999, 12:747-[J], *Wat Sci Tech*, 1999, 33(4):1108-1113.
104. Park J W, Granczar, Czyk J J. Gravity separation of bio mass washed out from a aerated submerged filter[J], *Envi Tech*, 1994, 15:945-955.
105. 徐丽花, 李亚新. 一种好氧生物处理有机废水的新工艺设备—生物曝气滤池[J], *给水排水*, 1999, 25(11): 14
106. 李汝琪, 钱易, 孔波等. 曝气生物滤池去除污染物的机理研究[J], *环境科学*, 1999, 20(6): 49—52
107. Frank Rogalla and Marie-M arguerite Bourbigot. New developments in complete nitrogen removal with biological aerated filters[J], *Wat Sci Tech*, 1990, 22(1—2): 273-280
108. R. Pujol, H Lemmel and M Gousailles. A Key—point of nitrification in an up-flow bio-filtration reactor[J], *Wat Sci Tech*. 1998, 38(3): 43—49
109. 齐兵强, 王占生. 曝气生物滤池在污水处理中的应用[J], *给水排水*, 2000, 26(10): 4-8
110. 李汝琪, 孔波, 钱易. 曝气生物滤池处理生活污水试验[J], *环境科学*, 1999, (5): 70—71.
111. A. T. Mann, T. Stephenson. Modeling biological aerated filters for wastewater treatment[J], *W at Res*, 2000, 5 1(10): 2443—2448
112. 邱立平, 杜茂安, 冯琦. 二段曝气生物滤池处理生活污水的试验研究[J], *环境工程*, 2001, 19(2): 22—24

113. 王凯军, 贾立敏. 城市污水生物处理新技术开发与应用[M], 北京: 化学工业出版社, 2001. 335—370
114. 张忠波, 陈吕军, 胡纪革. 新型曝气生物滤池-Biostryr[J], 给水排水, 2000, 26(6): 15—18.
115. 马军, 邱立平. 曝气生物滤池及其研究进展[J], 环境工程, 2002, 20(3): 7-11
116. Allan T Mann, Lepoldo Mendoza-Espinosa, Tom Stephenson. Performance of floating and sunken media biological aerated filters under unsteady state conditions[J], Wat Sci Tech, 1999, 33(4): 1108-1113.
117. 郎咸明, 魏德洲, 郭艳红, 等. 曝气生物滤池深度处理部分制药废水的研究[J], 安全与环境学报. 2004, 4(5): 41-43.
118. 郭天鹏, 汪城文, 陈吕军, 等. 上流式曝气生物滤池深度处理城市污水的特性[J], 环境科学. 2002, 23(1): 58-61.
119. 孙志国, 陈季华, 陈思贫. 曝气生物滤池废水深度净化工艺研究[J], 工业水处理 2003, 23(4): 35~38
120. 袁志宇, 陈晓如, 李传志等. 悬移式气水连续反冲洗机理探讨[J], 给水排水, 1999, 25(5): 21-24.
121. 郎咸明, 赵玉彬, 魏德洲, 等. 应用复合生物技术处理制药综合废水的探讨[J], 环境工程, 2004, 22(5): 22-23, 54.
122. 孙光跃, 刘昌玉. 石化废水处理厂活性污泥系统受冲击的原因和对策[J], 给水排水, 1999, 25(5): 35-37.
123. Majone M, Dircks K, Beun J. Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge processes[J], Water Sci. Tech. 1999, 39(1): 61—73.
124. Peng D C. Effects of oxygen supply methods on the performance of SBR for high ammonium nitrification[J], Water Envir. Res. 2000, 72(2): 1- 7.
125. 彭党聪, 等. 活性污泥非平衡增长理论及其应用[J], 中国给水排水, 2001, 17(2): 19-21.
126. Hicham E, Nathalie B, Zarook S, et al. 2004. Biofiltration of xylene emissions: bioreactor response to variations in the pollutent inlet concentration and gas flow rate[J], Chemical EngineerQ Journal, 100(1~3): 149~158
127. 刘茉娥, 蔡邦肖, 陈益棠编著. 膜技术在污水治理及回用中的应用[M]. 化学工业出

版社.北京.2005.1.

128. 杨健, 张非娟, 余志荣编著. 有机工业废水理论与技术[M],北京: 化学工业出版社., 2005.1.

129. Chudoba J.Blaha J.Madera V_Control of activated sludge filamentous bulking
—III Effect of sludged loading [J] Wat Res, 1974. 8(3): 231—237.

130. 周琪. 氟苯酚好氧生物降解性能及其降解机理的研究[D], 上海: 同济大学, 2003

英文缩写表

UNITANK	Unit tank	一体化生物反应器
BAF	Biological aerated filter	曝气生物滤池
COD _{Cr}	Chemical oxygen demand	化学需氧量 (铬法)
BO D ₅	Biological oxygen demand for 5day	5 日生化需氧量
SS	Suspended solid	悬浮固体
VSS	Volatile suspended solid	挥发性悬浮固体
TSS	Total suspended solid	总悬浮固体
UASB	Upflow Anaerobic sludge bed	上流式厌氧污泥床
UASR	Upflow Anaerobic Solid Removal Reactor	上流式厌氧除固反应器
DO	Dissolved oxygen	溶解氧
HRT	Hydraulic retention time	水力停留时间
SRT	Sludge retention time	污泥停留时间
SBR	Sequencing batch reactor	序批式反应器
VFA	Volatile fat acid	挥发性脂肪酸
OLR	Organic load ratio	有机负荷率
SVI	Sludge Volume Index	污泥体积指数
MBR	Membrece bioreactor	膜生物反应器
SW	Synthetic wastewater	合成废水
VOC	Volatile organic compound	挥发性有机化合物
RO	Reverse osmosis	反渗透

致谢

本论文是在导师魏德洲教授的悉心指导下完成的，在整个论文工作期间，得到了他的精心指点，论文的字里行间都倾注了魏老师的心血。在此表示衷心感谢！魏老师严谨的学风、活跃的思维、宽广的胸怀和乐观的生活态度都堪称典范，将使我终生受益。同时朱龙老师、朱一民老师、沈岩柏同学等也给予了我很多帮助，在此向他们表示衷心的感谢！

在试验过程中，得到了东北制药总厂赵玉彬副厂长、刘琰副厂长、环保处孔祥顺处长、刘峰副处长的大力支持，得到环保研究所崔振强、郭艳红、王欣等同事的大力协助，在此一并表示衷心的感谢！

部分扩大试验是与哈尔滨工业大学祁佩时老师、刘云芝老师、李欣老师以及两名研究生合作完成的，在此表示衷心的感谢！

还要感谢的是我的父母、家人和朋友们，他们在此期间给了我很多无私的帮助，特别感谢妻子刘峥和小儿子朗朗给予我的理解和全力支持，并再次真心向所有给过我帮助的亲人和朋友们说声谢谢，我将永志不忘！

最后感谢母校东北大学几年来对我的培养。

作者简介

郎威明,男,籍贯山东省莱州市,1969年9月沈阳出生。1987年9月考入东北工学院化学系应用化学专业。1991年7月毕业分配到东北制药总厂环保处工作。1998年晋升为工程师,2003年晋升为高级工程师。2001年获应用化学专业硕士学位,研究方向为环境工程化学。2003年春季考入东北大学矿物加工工程专业,攻读博士学位,研究方向为资源与环境微生物。2004年5



月,应邀成为国家环境保护制药废水污染控制工程技术中心入库专家。2002年8月起历任东北制药总厂环保处处长助理、副处长,兼任沈阳医药工业环境保护研究所所长。2006年1月调入辽宁省环境科学研究院。

从事的主要科研技术工作有:深井曝气法处理高浓度有机废水;东药万吨VC环保工程设计、施工和管理;中国一汽污水深度处理等项目的前期试验及工程设计;氯霉素硝基废水治理研究;AZT难生化废水治理研究等。曾先后8次获奖:

- 1、 苯乙胺回收降低COD排放量.获辽宁省质量科技成果一等奖
- 2、 用芬顿氧化法进一步完善处理硝基废水.获东药集团管理成果一等奖
- 3、 提高活性污泥浓度增加COD去除量提高容积负荷.获辽宁省医药局质量科技成果二等奖
- 4、 寻找从废水中回收苯乙胺的方法.获东药集团管理进步成果二等奖
- 5、 应用复合生物技术处理制药综合废水.获沈阳市科协2004年度优秀科技论文二等奖
- 6、 厌氧岗位沼气库防火安全管理应急措施和灭火作战计划.获沈阳市科协99年度学术论文三等奖
- 7、 应用复合生物技术处理综合制药废水.中国环境保护学会2005年年会交流论文
- 8、 VC甲醇残液综合利用.2004年被沈阳市经济贸易委员会、沈阳市企业联合会评为企业现代化管理成果一等奖

攻读博士期间发表的论文

- 1、应用复合生物技术治污.中国医药报, 2005 第 132 期, 第一作者
- 2、水解—UNITANK 工艺处理制药废水工序的优化.东北大学学报, 2005.9, 第一作者
- 3、应用复合生物技术处理制药综合废水.环境工程, 2004.5 第一作者
- 4、曝气生物滤池深度处理部分制药废水的研究.安全与环境学报, 2004.5 第一作者
- 5、草分歧杆菌在硫化矿物表面的选择性吸附规律.金属矿山.2005.4 第四作者
- 6、含铜制药有机废水的处理研究.中国环保产业, 2005.3 第三作者
- 7、剩余污泥的处理及综合利用.有色矿冶, 2004.2 第三作者
- 8、硅藻土对水相中啤酒酵母菌的吸附研究.东北大学学报, 2004.2 第四作者

此外, 获得两项发明专利:

1、利用阴极氢提高上流式厌氧污泥床处理效率的装置及应用, 已于 2004 年 7 月 30 日受理, 专利号: 200410021587.O。

2、利用制药废渣生产化工原料二甲基硫醚, 已于 2005 年 9 月 30 日受理, 专利号: 200510047559.O。