

氨基酸废水生物处理工程实例

王祥清^{1*}, 孙自谦¹, 周新宇², 王立越², 马三剑¹

(1. 苏州科技大学环保应用技术研究, 江苏 苏州 215009;

2. 苏州科特环保股份有限公司, 江苏 苏州 215156)

摘要:针对氨基酸废水 COD 高、SS 高、 SO_4^{2-} 或 Cl^- 含量高等特点,对氨基酸废水进行机械式蒸汽再压缩预处理,截留废水中的生物抑制物质和回收结晶的无机盐类,采用中温多级内循环厌氧反应器和高塔式内循环活性污泥好氧反应器处理氨基酸生产废水,处理后废水中的 COD、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 分别降至 120、40、25 mg/L 以下,出水水质满足 CJ 343—2010 的 C 级标准。系统厌氧段产沼气量为 15 000~18 000 m^3/d ,锅炉燃烧为车间和调节池升温提供蒸汽。

关键词:机械式蒸汽再压缩技术;高塔式内循环活性污泥好氧反应器;调试与运行

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0195-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.02.044

Project example for biological treatment of amino acid sewage

WANG Xiang-qing^{1*}, SUN Zi-qian¹, ZHOU Xin-yu², WANG Li-yue², MA San-jian¹

(1. Institute of Environmental Protection Applied Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Suzhou Kete Environmental Protection Co., Ltd., Suzhou 215156, China)

Abstract: Amino acid sewage contains high concentrations of COD, SS and SO_4^{2-} or Cl^- . It is pretreated by mechanical steam recompression to remove the biological inhibiting substances in sewage and recover crystallized inorganic salts. Then the sewage is treated by medium-temperature multi-stage internal circulation anaerobic reactor and high tower internal circulation activated sludge aerobic reactor. The contents of COD, BOD_5 , and $\text{NH}_3\text{-N}$ in sewage after treatment drop to 120 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ or less respectively, and the effluent quality can meet C-level discharge standard of CJ343—2010. The anaerobic stage can generate about 15 000—18 000 m^3/d of biogas which can be used for boiler combustion to provide steam to the workshop and regulating pond.

Key words: mechanical steam recompression technology; high tower internal circulating activated sludge aerobic reactor; debug & operation

氨基酸在生产发酵过程中产生高浓度和低浓度 2 种废水。高浓度废水主要是氨基酸母液和洗膜废水,该废水 COD 浓度高、含盐量高,水量较小,盐分主要为硫酸铵或氯化铵,氨氮浓度每升甚至达到几千至几万毫克。低浓度废水主要包括刷罐水、二次冷凝水和车间清洗水,低浓度废水含盐量和污染物浓度较低,水量为母液的 3~5 倍。通过对氨基酸废水组分分析,盐分高和高氨氮成为废水处理的难点^[1]。

目前国内外对该类废水的处理主要致力于氨基酸的回收和综合利用,主要包括膜分离法、生物法、氨基酸废水的资源化利用。

(1) 膜分离法^[2]

现有的膜分离技术已经大规模应用,如微滤、反渗透、超滤、纳滤、电渗析、渗透蒸发、液膜等。膜工艺的应用遇到的障碍有投资运行成本高,易堵塞,要求高水平的预处理和定期的化学清洗以及浓缩物的处理问题。

(2) 生物法^[3]

生物法是利用微生物的生命活动降解代谢有机

物为无机物来处理废水的方法。生物法处理废水具有无二次污染、处理能力强、运行费用低、能耗小等优点,然而氨基酸废水中含有的高盐分如氯离子等抑制微生物的正常生长繁殖。通常需要对这些无机盐类进行浓缩回收,再进行生物处理。

(3) 氨基酸发酵废液的资源化利用

发酵废液指的是氨基酸生产过程中发酵液经沉降、膜过滤等方式提取氨基酸后排放的废液。这些废液中含有很多宝贵的资源,氨基酸菌体、蛋白质等固体物质悬浮物,无机盐、有机酸及还原糖等。当前国内采用较多的资源化利用方法有:提取菌体蛋白后生产有机无机复混肥,生产饲料酵母蛋白后回收硫酸铵生产有机无机肥及生产家禽饲料添加剂等^[4]。

某生化公司主要以发酵法生产柠檬酸、赖氨酸、味精、酵母、淀粉糖等产品,生产车间主要有赖氨酸、丙氨酸、苏氨酸等,为该生化厂区配套一座废水处理量为 5 000 m^3/d 的污水厂。通过多级内循环厌氧反应器(multi-internal circulation, MIC)和高塔式内循环活性污泥好氧反应器(high tower internal circu-

lating activated sludge aerobic reactor, HTO) 组合工艺处理车间的氨基酸废水, 经过 50 d 左右的调试, 最终出水达到污水排入城镇下水道 C 级水质标准。

1 氨基酸废水设计水质与排放要求

废水设计水质及 CJ 343—2010 的 C 级标准见表 1。

表 1 废水设计水质及 CJ 343—2010 的 C 级标准

项目	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	BOD ₅ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH ₃ -N/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
来水	8000	4000	300	400	4~9
CJ 343—2010(C 级)	120	40	25	45	6~9

2 工艺选择及其特点

2.1 工艺选择

由于氨基酸废水 COD、氨氮浓度高, 单独使用厌氧或者好氧生物处理很难达到发酵类制药工业水污染物排放要求。结合氨基酸废水水质和相关研究, 决定采用机械式蒸汽再压缩技术 (mechanical vapor recompression, MVR) 预处理收集废水中的无机盐类^[5], 厌氧部分采用 MIC 厌氧反应器去除废水中大部分有机物, 产生的沼气供锅炉燃烧使用, 好氧部分采用 HTO 好氧反应器去除剩余的有机物和大部分氨氮。

2.2 工艺特点

2.2.1 MIC 多级内循环厌氧反应器

MIC 反应器是在上流式厌氧污泥床反应器 (UASB) 的基础上, 经过自主创新发展起来的第三代反应器。MIC 反应器在 IC 反应器的基础上进行了改进, 取消了 IC 反应器的外循环装置, 降低了项目投资。

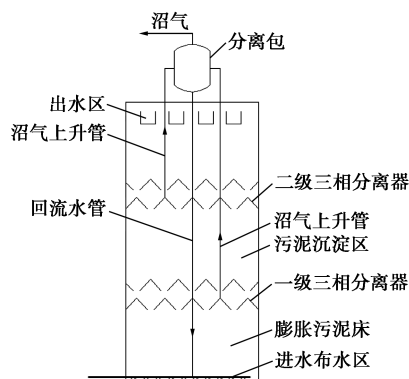


图 1 MIC 反应器

MIC 反应器在实际工程项目中不断改进, 自主设计、安装, 经过 50 d 的调试, 反应器内的颗粒污泥已基本适应该废水, COD 去除率达到 90%。其结构如图 1 所示。

2.2.2 HTO 高塔式好氧反应器

HTO 好氧反应器是一种气提式内循环反应器。废水由底部进入反应器缺氧区均匀进水, 反应器内导流筒底部开孔, 曝气头安装于导流筒中并完全淹没, 曝气时导流筒内气泡上升形成密度差将导流筒底部的废水提升至好氧区, 底部废水不断向好氧区提升, 顶部泥水混合液由导流筒外部向缺氧区移动, 在 HTO 反应器内形成一个个内循环。高塔式好氧反应器的创新点在于一个塔内存在缺氧区和好氧区, 实现同步硝化反硝化, 大大减少了构筑物占地面积。高塔式好氧反应器工作单元如图 2 所示。

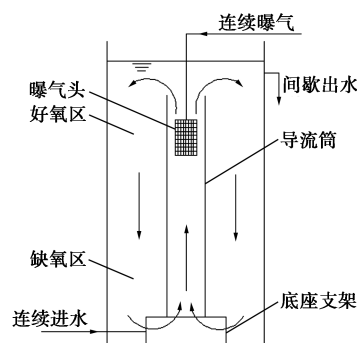


图 2 HTO 工作单元示意图

3 工艺流程及主要构筑物设计参数

3.1 工艺流程

废水处理工艺流程如图 3 所示。氨基酸高浓度生产车间废水经过 MVR 预处理, 低浓度废水直接进入污水厂调节罐, 进行水质、水量的调节, 并在调节罐对废水进行升温, 通过厌氧进水泵废水进入 MIC 厌氧反应器。在厌氧塔内去除废水中的大部分有机物, 厌氧出水 COD 稳定在 500~700 mg/L, MIC 的 COD 容积负荷为 6~7 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。厌氧出水进入配水塔, 为 2 个 HTO 好氧塔均匀配水。HTO 好氧反应器进一步去除废水中的 COD 和大部分氨氮, 好氧塔出水 COD 为 130 mg/L 左右, 去除率 80% 以上, 氨氮 10~20 mg/L, 去除率 95% 左右。HTO 好氧塔出水进入二沉池进行泥水分离, 二沉池污泥进行回流, 保证好氧塔污泥量, 剩余污泥进入污泥消化池, 经过厌氧消化后回流至调节罐, 整个污水系统基本不产生污泥, 板框压滤机作为污泥处理备用方案, 氨

氨吹脱塔也作为氨氮去除异常时备用方案。

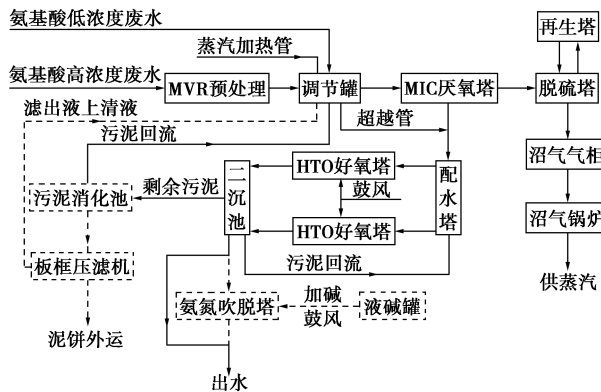


图3 废水处理工艺流程

厌氧过程产生的沼气进入沼气脱硫塔进行脱硫,经脱硫后的沼气通入稳压气柜,保证供应沼气压稳定,沼气进入锅炉燃烧,为车间和调节罐加热升温提供蒸汽^[6]。

3.2 主要构筑物设计参数

(1)调节罐:1座,尺寸 $\text{Ø}20 \times 20$,有效容积 $5\,800\text{ m}^3$,塔体内部环氧树脂防腐,外部油漆防腐。调节罐配有蒸汽加热系统,控制调节罐温度 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

(2)MIC厌氧反应器:1座,尺寸 $\text{Ø}20 \times 20$,有效容积 $6\,000\text{ m}^3$,塔体内部环氧树脂防腐,外部油漆防腐。水力停留时间 24 h ,COD容积负荷 $6.6\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,在中温条件下运行MIC厌氧反应器,COD去除率90%。MIC厌氧反应器内部高 1 m 处安装32个高效布水盘,水流经过布水盘后呈分散旋流状态,泥水充分接触混合。在塔体内部高度 $10 \sim 12\text{ m}$ 以及 $16 \sim 18\text{ m}$ 处安装两级三相分离器。气液混合物通过上升管至塔顶的4个分离包进行分离,分离后泥水经回流管至厌氧塔底部,沼气经过脱硫塔脱硫。主要配套设备:厌氧进水泵,3台(两用一备), $q_v = 200\text{ m}^2/\text{h}$,扬程 20 m ,功率 $P = 30\text{ kW}$ 。

(3)HTO好氧反应器:2座,尺寸 $\text{Ø}20 \times 20$,有效容积 $5\,800\text{ m}^3$,碳钢内部表面环氧树脂防腐,外部油漆防腐。水力停留时间 48 h ,COD容积负荷 $0.34\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD去除率80%。配套设备:型号D90-1.5离心式鼓风机3台(两用一备),风量 $90\text{ m}^3/\text{min}$,风压 49 kPa ,功率 132 kW 。

4 调试运行和分析

4.1 MIC厌氧反应器的调试运行

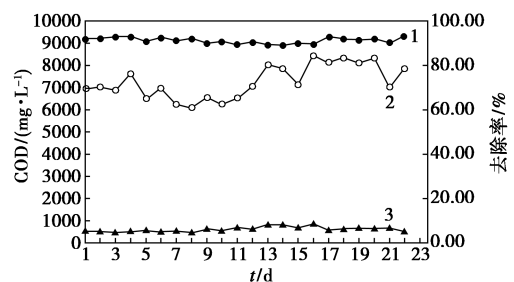
接种污泥是颗粒污泥和厌氧消化泥。颗粒污泥粒径 1.2 mm 左右,含水率80%,来自某淀粉污水厂

UASB反应器,总质量约 $1\,000\text{ t}$;消化污泥,含水率75%,总质量约 500 t 。污泥加完之后,开始用蒸汽对调节罐进行升温,每天升温 $2 \sim 3^\circ\text{C}$,从 18°C 升到 38°C ,用时 10 d 。氨基酸废水有机氮浓度高,有机氮氨化后厌氧出水氨氮浓度达到 400 mg/L 左右,对COD的去除率几乎没有影响,pH则出现小的波动,在厌氧反应器的缓冲作用下,pH又逐渐恢复至 $7 \sim 8$ 。

污泥适应期,利用厌氧出水回流至调节罐,控制厌氧塔进水COD不高于 $5\,000\text{ mg/L}$,厌氧塔COD容积负荷小于 $2\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。启动 5 d 左右,沼气水封罐听到气泡声音,说明厌氧塔已经产生沼气。当厌氧塔COD去除率稳定在80%以上时,污泥驯化完成。

负荷提升期,逐步提高厌氧塔容积负荷,每次提升负荷不超过20%,直至COD容积负荷稳定在 $6 \sim 7\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。当COD容积负荷提升到 $8 \sim 9\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,由于氨基酸废水有机氮浓度高,水解酸化和有机氮的氨化过程进行得较快,导致反应器 $\text{NH}_3\text{-N}$ 过高,pH升至8,VFA升到 15 mmol/L ,反应器缓冲能力需要1周左右才能将pH调整至正常,所以将反应器COD容积负荷稳定在 $6 \sim 7\text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,保证厌氧塔的稳定运行。

经过1个多月的调试,厌氧塔出水COD稳定在 600 mg/L 左右,COD去除率达到90%,挥发性脂肪酸VFA低于 5 mmol/L 。稳定运行后厌氧塔进出水COD与去除率变化曲线如图4所示。



1—去除率;2—进水COD;3—出水COD

图4 MIC稳定运行期进出水COD及去除率变化曲线

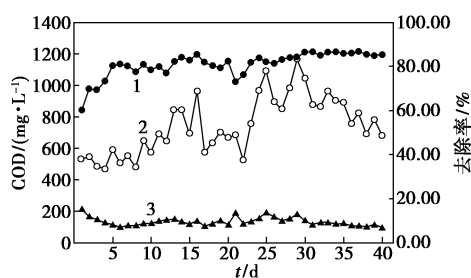
由图4可以看出,COD去除率保持在85%~95%,中间出现水质波动较大,出水COD依然能够稳定在 $1\,000\text{ mg/L}$ 以内。

4.2 HTO好氧反应器的调试运行

向每个好氧塔内各投加含水率为98%的活性污泥 300 t ,引进厌氧出水,待淹没曝气头后,开启风

机闷曝进行配菌。待好氧塔溶解氧达到 2~4 mg/L, 继续引进厌氧塔出水, 每天进水 1 000 m³ 左右, 同时开启污泥回流泵, 进行留泥。按照此方式, 直至好氧塔 SV30 稳定在 30%~35%。HTO 运行了 1 个多月, 硝化菌优势菌群逐渐繁殖后, 开始出现 pH 持续降低的现象, 即硝化反应过程产生了 H⁺。

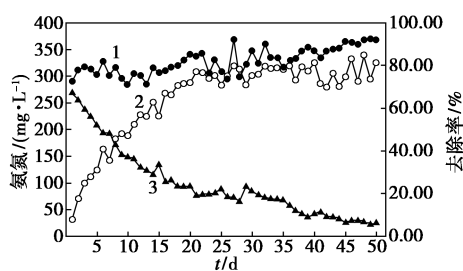
通过补充调节罐废水至好氧塔提供反硝化所需碳源, pH 逐渐上升至正常值 7 左右, 在 1 个塔内实现 AO 法反应过程。HTO 调试运行期间 COD 浓度和去除率变化曲线见图 5。



1—去除率;2—进水 COD;3—出水 COD

图 5 HTO 调试运行期 COD 浓度和去除率变化曲线

由图 5 可知, HTO 出水 COD 基本在 150 mg/L 左右, 去除率达到 80%。HTO 对氨氮的去除率变化曲线如图 6 所示。



1—去除率;2—进水 NH₃-N;3—出水 NH₃-N

图 6 HTO 调试运行期氨氮浓度及去除率变化曲线

由图 6 可知, 繁殖硝化菌大概用了 30 多天, 随着系统的运行, 氨氮浓度进一步降低, 去除率达到 95%。进行有效的反硝化所需碳氮比 (C/N) ≥ 3.5, 从超越管为好氧塔补充 AO 反应过程所需碳源^[7]。

4.3 系统运行情况

经过近 2 个月的调试, 出水已基本稳定, 出水 COD、BOD₅、NH₃-N、SS 分别降至 120、40、25、45 mg/L 以下。具体污水处理情况见表 2。

对照表 1 可知, 二沉池出水水质达到 CJ 343—2010 的 C 级标准^[8]。

表 2 稳定运行时各单元去除效果

项目	调节罐		MIC 反应器		HTO 反应器		二沉池
	出水/ (mg·L ⁻¹)	去除 率/%	出水/ (mg·L ⁻¹)	去除 率/%	出水/ (mg·L ⁻¹)	去除 率/%	出水/ (mg·L ⁻¹)
COD	8137.33	631.47	92.1	134.94	78.63	118.46	
BOD ₅	3019.45	296.64	90.18	45.32	84.72	32.32	
NH ₃ -N	291.62	325.97	-11.78	18.94	94.19	18.94	
TN	416.93	416.94	0	78.46	81.18	41.82	
pH	4~9	6~9	—	6~8	—	6~8	

注:表中数据为多次测量所得平均值。

5 运行费用

此污水处理系统运行费用 1.96 元/m³, 其中电费 1.26 元/m³, 药剂费 0.52 元/m³, 人工费 0.18 元/m³。系统运行 1 年暂未产生过多的剩余污泥, 所以板框压滤机尚未使用。MIC 厌氧反应器产沼气量为 15 000~18 000 m³/d, 经过脱硫后用于锅炉燃烧产蒸汽, 具有可观的经济价值。

6 结论

(1) 采用 MIC 厌氧反应器和 HTO 好氧反应工艺处理氨基酸废水是可行的, 在去除有机物的同时, 满足氨氮去除的要求, 出水水质达到 CJ 343—2010 的 C 级标准。

(2) 采用机械式蒸汽再压缩技术预处理氨基酸生产车间高浓度废水, 大大减少了氨基酸废水中的生物抑制物质和盐分, 保证了厌氧和好氧生物处理的顺利进行。

(3) 剩余污泥经过厌氧消化后回流至调节罐, 保证了 MIC 厌氧反应器的污泥量, 整个系统运行 1 年多, 实现了剩余污泥零排放, 板框压滤机作为污泥处理备用方案。

参考文献

- [1] 梁志辉. 氨基酸生产废水处理技术探讨[J]. 机电信息, 2013, (9): 114-115.
- [2] 雷智平. 双极膜电渗析技术处理氨基酸废水的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2003.
- [3] 谢少雄, 黄功浩. 氨基酸废水的回收利用及处理[J]. 工业水处理, 2001, (2): 38-39.
- [4] 任瑞, 孟刚, 马吉银, 等. 氨基酸生产废水工业化处理现状[J]. 发酵科技通讯, 2010, 39(3): 39-41.
- [5] 石晓嵩, 祁锦成. MVR 技术在含盐废水处理领域的应用[J]. 盐科学与化工, 2017, 46(2): 5-8.
- [6] 董顶, 田兴, 马志丹, 等. 小麦淀粉废水处理与沼气利用工程实例[J]. 给水排水, 2015, 51(11): 60-63.
- [7] 李金诗. 不同碳源、C/N 比对系统反硝化影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [8] CJ 343—2010. 污水排入城镇下水道水质标准[S].