

# Fenton - 混凝沉淀 - 水解酸化 - A/O 工艺处理医药废水

张海燕<sup>1</sup>, 刘文聪<sup>1</sup>, 姜辉<sup>2</sup>, 杨林辉<sup>2</sup>, 罗伶俐<sup>2</sup>, 宋爽<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032; 2. 杭州绿昌环境工程有限公司, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 针对浙江某医药厂高浓度难降解医药废水的特点,设计将高浓度废水先经芬顿(Fenton)氧化处理后与低浓度废水混合,再采用混凝沉淀、水解酸化、缺氧/好氧(A/O)工艺进行后续处理,处理水量为120 m<sup>3</sup>/d。工程实践结果表明,Fenton氧化处理有效提高了废水的可生化性,该组合工艺能够稳定高效地处理医药废水,实现了良好的脱氮除磷效果,出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级排放标准,且其中氨氮、总磷达到《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)的B级标准。

**关键词:** 医药废水; 芬顿氧化; 水解酸化; 缺氧/好氧工艺

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)04-0089-04

## Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Combined Fenton, Coagulating Sedimentation, Hydrolysis Acidification, and A/O Process

ZHANG Hai-yan<sup>1</sup>, LIU Wen-cong<sup>1</sup>, JIANG Hui<sup>2</sup>, YANG Lin-hui<sup>2</sup>, LUO Ling-li<sup>2</sup>, SONG Shuang<sup>1</sup>

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Hangzhou Lyuchang Environmental Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** According to the characteristics of high-concentration refractory pharmaceutical wastewater from a pharmaceutical factory in Zhejiang Province, the highly concentrated wastewater is firstly oxidized by Fenton and mixed with dilute wastewater, followed by coagulating sedimentation, hydrolysis acidification, and anoxic/oxic (A/O) process in this design. The treatment capacity is 120 m<sup>3</sup>/d. It is showed that Fenton oxidation effectively improved the biodegradability of wastewater. The combined process could treat pharmaceutical wastewater effectively and stably with good removal effect of nitrogen and phosphorus. The final effluent quality could meet the third level of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996). Among them, the effluent ammonia nitrogen and total phosphorus could meet B level of *Wastewater Quality Standards for Discharge to Municipal Sewers* (GB/T 31962 - 2015).

**Key words:** pharmaceutical wastewater; Fenton oxidation; hydrolysis acidification; anoxic/oxic (A/O) process

### 1 概述

医药废水具有污染物成分复杂、有机物浓度高、难生化降解等特点,一直是废水处理领域中的一个难题<sup>[1,2]</sup>。浙江某医药厂产生的废水分为高浓度废

水和低浓度废水,高浓度废水主要产自制药工艺过程,低浓度废水主要为洗涤水、生活废水等。该厂废水的特点是:①总磷浓度高。其中一种产品生产过程中使用大量的三氯氧磷,反应产生大量的磷酸钠,

工艺废水量约  $2.5 \text{ m}^3/\text{d}$ , 总磷浓度约为  $32\ 000 \text{ mg/L}$ , 废水中磷浓度过高, 毒性大, 会抑制细菌繁殖, 影响生物处理效果<sup>[3]</sup>。②氨氮浓度高。工艺生产中使用了二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂和原料甘氨酸, 特别是溶剂 DMF 若不回收利用而是全部排入废水中将导致废水总氮高达  $38\ 400 \text{ mg/L}$ 。氨氮浓度过高, 会抑制微生物活性, 降低生物处理效果<sup>[4]</sup>。③含盐量高。药品合成过程中也会大量使用液碱和盐酸, 反应后产生大量的氯化钠, 粗品过滤废水约  $2.7 \text{ m}^3/\text{d}$ , 会导致盐度约为  $146\ 000 \text{ mg/L}$ , 而生化处理系统盐度应低于  $6\ 000 \text{ mg/L}$ , 盐度过高会引起细菌质壁分离或者失去活性, 严重时会导致生化处理系统瘫痪<sup>[5]</sup>。该厂选用直接蒸发浓缩的方式对含有特殊污染因子 (高磷、高盐、高氮) 的工艺废水进行除磷脱氮预处理, 残液含有磷酸钠、DMF 等高沸点有机物, 蒸馏液冷却后进入浓废水调节池。尽管如此, 该厂在生产过程中产生的制药废水仍具有有机物浓度高、难降解、 $\text{BOD}_5/\text{COD}$  值低、可生化性差等特点。为解决这些问题, 本工程采用清污分流、高低浓度生产废水分流、回收预处理与集中达标处理相结合的水污染综合防治方案。

采用 Fenton 法对高浓度、难降解制药废水进行预处理, 提高其可生化性<sup>[6,7]</sup>, 从而满足生化处理要求, 降低有机负荷。预处理后的高浓度废水与其他低浓度废水 (洗涤水、生活废水等) 混合, 并利用混凝沉淀去除悬浮物质, 再通过水解酸化 - A/O 技术降低 COD, 进一步去除氨氮和总磷<sup>[8]</sup>。出水水质可达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的三级标准, 其中氨氮、总磷可达到《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015) B 级标准。

## 2 废水水量、水质和排放标准

该工程包括制药过程产生的高浓度废水约  $40 \text{ m}^3/\text{d}$ , 各车间冲洗废水、生活废水等低浓度废水约  $80 \text{ m}^3/\text{d}$ 。实际排放废水水质、水量见表 1。

表 1 废水水质和水量

Tab. 1 Quality and quantity of wastewater

项 目	水量/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	pH 值	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3 - \text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	盐度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
高浓度废水	40	2~3	12 000	150	50	$\leq 12\ 000$
低浓度废水	80	2~3	2 000	20	10	$\leq 2\ 000$
合计	120	2~3	5 333	63	24	$\leq 6\ 000$

排放标准: pH 值为 6~9、 $\text{COD} \leq 500 \text{ mg/L}$ 、

$\text{BOD}_5 \leq 300 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N} \leq 45 \text{ mg/L}$ 、 $\text{TP} \leq 8 \text{ mg/L}$ 、 $\text{SS} \leq 400 \text{ mg/L}$ 。

## 3 工艺流程及主要构筑物

### 3.1 工艺流程

按实际进水水质和排放标准确定废水处理工艺流程, 如图 1 所示。

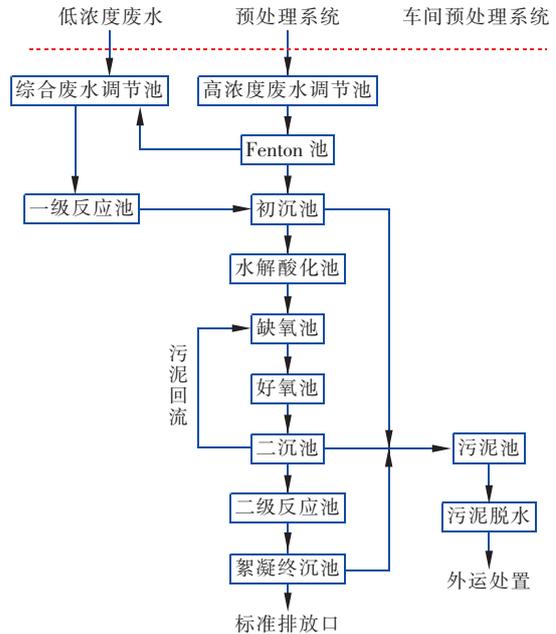


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

### 3.2 工艺特点

为了更加高效地处理该医药废水, 确定采用以生化处理为主的组合工艺, 辅以提高可生化性的前处理技术。

① 前处理。经预处理后的高浓度废水先经 Fenton 氧化单元进行前处理开环断链、解毒, 去除部分 COD, 提高 B/C 值。经过氧化后的高浓度废水和低浓度废水排入综合废水调节池进行混合, 调节 pH 值, 投加絮凝剂和助凝剂, 进行混凝沉淀, 上清液流入生化处理系统, 污泥泵入污泥池。

② 水解酸化。混合均质后的综合废水 COD 浓度控制在  $5\ 500 \text{ mg/L}$  以下, 总盐量控制在  $6\ 000 \text{ mg/L}$  以下, 氨氮控制在  $80 \text{ mg/L}$  以下, B/C 值明显提高。综合废水初沉后流入水解酸化池, 在此工段还需添加一定量的生化性较好的营养物质, 如面粉、甲醇、乙醇等, 以便进一步提高废水的可生化性, 满足后续生化处理的需求。

③ 生化处理。水解酸化池出水泵入后续生化

处理。针对该废水 COD 浓度高、可生化性差、氨氮含量高等特性,采用缺氧/好氧(A/O)处理工艺。由于医药废水水质波动较大,故生化处理采用适应性较强的生物接触氧化法,整个生化池内悬挂生物弹性填料,为微生物生长和生物膜的形成提供载体。为保证不同生物段所需的氧气,分别采用不同的曝气方式,选择不同的曝气器。其中,水解酸化池内设穿孔管曝气,好氧池内采用微孔曝气器布气。为较好地控制缺氧池内溶解氧在 0.5 mg/L 左右,生化池中设置推流搅拌机。为保证废水处理站周围环境空气质量,整个生化池加盖处理,产气引入废气处理区。A/O 池出水进二沉池进行分离,混凝沉淀后在终沉池进行泥水分离。沉淀出水经标准排放口排放。物化污泥定期由污泥泵送入污泥浓缩池。

### 3.3 主要构筑物及设计参数

① 高浓度废水调节池。1 座,半埋式钢混结构,池顶加盖;平面尺寸为 3.0 m × 4.3 m,有效水深为 4.5 m,有效容积为 58 m<sup>3</sup>,设计总停留时间为 34 h;设提升泵 2 台, $Q = 6 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 160 \text{ kPa}$ , $N = 1.1 \text{ kW}$ ,1 用 1 备;穿孔曝气管 1 套;pH 计 1 套。

② Fenton 池。1 座,半埋式钢混结构;平面尺寸为 1.6 m × 2 m,有效水深为 1.5 m,有效容积为 5 m<sup>3</sup>,设计总停留时间为 3 h;加药泵 2 台, $Q = 3 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150 \text{ kPa}$ , $N = 0.75 \text{ kW}$ ,1 用 1 备,用于投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 贮罐 1 台(PE 材质),容积为 5 m<sup>3</sup>;穿孔曝气管 1 套。在反应池内每小时投加 0.17 kg 硫酸亚铁和 2.67 kg 双氧水(25%),Fenton 氧化单元对高浓度废水 COD 降解率 >20%,处理稳定。

③ 综合废水调节池。1 座,半埋式钢混结构,池顶加盖;平面尺寸为 3.7 m × 6.5 m,有效水深为 2.5 m,有效容积为 60 m<sup>3</sup>,设计停留时间为 12 h;设提升泵 2 台, $Q = 16 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 220 \text{ kPa}$ , $N = 2.2 \text{ kW}$ ,1 用 1 备;穿孔曝气管 1 套;pH 计 1 套。

④ 一级反应池。1 座,半埋式钢混结构;平面尺寸为 3.0 m × 0.6 m,有效水深为 4.5 m,有效容积为 8.1 m<sup>3</sup>,设计总停留时间为 1.6 h;设搅拌机 2 台, $N = 0.75 \text{ kW}$ ;配加药系统 1 套,包括在线 pH 计、溶药罐、溶药搅拌机和 2 台加药泵。

⑤ 初沉池。1 座,半埋式钢混结构,竖流式,内置竖流筒;设计表面负荷为 0.8 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h),平面尺寸为 3.0 m × 3.0 m,有效水深为 4.7 m,有效容积为 42 m<sup>3</sup>;污泥泵 1 台, $Q = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150$

kPa, $N = 1.1 \text{ kW}$ 。

⑥ 水解酸化池。1 座,半埋式钢混结构;平面尺寸为 7.7 m × 10.2 m,有效水深为 3.8 m,有效容积为 300 m<sup>3</sup>,设计停留时间为 60 h,容积负荷为 1.0 kg COD/(m<sup>3</sup>·d);设水解回流泵 2 台, $Q = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150 \text{ kPa}$ , $N = 1.1 \text{ kW}$ ,1 用 1 备;水解酸化池内设置安装规格为 Ø200 mm 的生物弹性填料 360 m<sup>3</sup>,以保证反应池中的微生物量;微孔曝气器 80 个,另配置罗茨风机 1 台, $Q = 2.6 \text{ m}^3/\text{min}$ , $\Delta P = 45 \text{ kPa}$ , $N = 5.5 \text{ kW}$ 。

⑦ 缺氧-好氧池。1 座,半埋式钢混结构;平面尺寸为 9.5 m × 8.3 m + 3.0 m × 5.0 m,有效水深为 4.5 m,有效容积为 422 m<sup>3</sup>,缺氧池停留时间为 20 h,好氧池停留时间为 60 h;池内设置 Ø200 mm 的生物弹性填料 320 m<sup>3</sup>;缺氧池内配置穿孔曝气管 2 套,潜水推流搅拌机 2 套( $N = 1.5 \text{ kW}$ );好氧池内配置硝化液回流泵 2 台( $Q = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150 \text{ kPa}$ , $N = 1.1 \text{ kW}$ ,一用一备),微孔曝气器 140 个,另配置罗茨风机 2 台( $Q = 4.7 \text{ m}^3/\text{min}$ , $\Delta P = 50 \text{ kPa}$ , $N = 11 \text{ kW}$ ,一用一备)。

⑧ 二沉池。1 座,半埋式钢混结构,竖流式,内置竖流筒;设计表面负荷为 0.8 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h),平面尺寸为 3.0 m × 3.0 m,有效水深为 4.5 m,有效容积为 41 m<sup>3</sup>;污泥泵 2 台( $Q = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150 \text{ kPa}$ , $N = 1.1 \text{ kW}$ ,1 用 1 备)。

⑨ 二级反应池。1 座,半埋式钢混结构;平面尺寸为 3.0 m × 0.6 m,有效水深为 4.5 m,有效容积为 8.1 m<sup>3</sup>,设计总停留时间为 1.6 h;搅拌机 2 台( $N = 0.75 \text{ kW}$ );配加药系统一套,包括在线 pH 计、溶药罐、溶药搅拌机和 2 台加药泵。

⑩ 终沉池。1 座,半埋式钢混结构,竖流式,内置竖流筒;设计表面负荷为 0.8 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h),平面尺寸为 3.0 m × 3.0 m,有效水深为 4.3 m,有效容积为 39 m<sup>3</sup>;污泥泵 1 台( $Q = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150 \text{ kPa}$ , $N = 1.1 \text{ kW}$ );搅拌机 2 台( $N = 0.75 \text{ kW}$ )。

⑪ 污泥池。1 座,半埋式钢混结构,竖流式;平面尺寸为 3.2 m × 3.3 m,有效水深为 3.8 m,有效容积为 40 m<sup>3</sup>;气动隔膜泵 2 台( $Q = 9 \text{ m}^3/\text{h}$ , $P = 0.7 \text{ MPa}$ ,1 用 1 备);空压机 1 台( $Q = 0.67 \text{ m}^3/\text{h}$ , $N = 4 \text{ kW}$ )。

### 3.4 运行效果

该系统经过一段时间的连续运行,对各反应池

的处理效果进行了分析。高浓度废水经 Fenton 氧化处理后, COD 去除率在 20% 左右。高浓度废水经过 Fenton 去除了部分有机物、悬浮物, 提高了废水的可生化性, 再与低浓度废水混合进行水解酸化 - A/O 处理, 进一步去除 COD 和氨氮。废水处理系统运行正常时, 该废水中 COD、氨氮和总磷的平均去除率分别可达 92%、66% 和 79%, 出水水质保持稳定达标, 如图 2 所示。

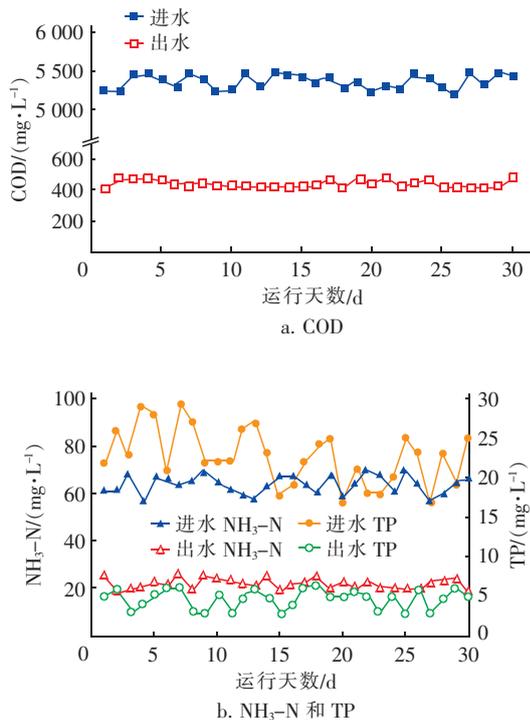


图2 系统进、出水 COD、NH<sub>3</sub>-N 和 TP 浓度变化

Fig. 2 Concentration changes of COD, NH<sub>3</sub>-N and TP in influent and effluent of the system

### 3.5 运行成本

运行费用主要是人工费、电费和药剂费。工程劳动定员为专职 2 人, 工资按 2 400 元/(人·月) 计算, 则人工费为 1.60 元/m<sup>3</sup>。本工程总装机容量为 60 kW, 实际运行容量为 40 kW。实际用电容量为 637 kW·h/d, 其中 0.8 为功率因数。折算成单位电耗为 5.31 kW·h/m<sup>3</sup>。按电价为 1.0 元/(kW·h) 计, 则电费为 5.31 元/m<sup>3</sup>。本工程所用药剂主要为片碱、CaCl<sub>2</sub>、PAC、PAM, 根据同类废水处理工程经验, 其药剂费用约为 1.5 元/m<sup>3</sup>。综上可知, 该废水处理站运行费用为 8.41 元/m<sup>3</sup>。

## 4 结语

医药废水有机物含量高, COD 浓度高, 可生化

性差, 采用 Fenton 氧化进行预处理, COD 去除率为 20% 左右, 有效降低了后续处理系统的有机负荷, 再通过水解酸化 - A/O 工艺进行进一步的处理, 系统出水 COD 平均值为 460 mg/L, 平均去除率为 92%, 达到设计出水水质要求。

### 参考文献:

- [1] 董建威. 高级氧化/混凝沉淀/生物法处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2014, 30(8): 67-69.
- [2] 黄亮. 光催化氧化技术处理医药废水研究进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 10-12, 17.
- [3] 朱乐辉, 邱俊, 叶晓东, 等. 高浓度含磷废水处理研究与应用[J]. 水处理技术, 2009, 35(4): 111-113.
- [4] 崔树军, 谷立坤, 张建云, 等. 高氨氮废水的处理技术及研究应用现状[J]. 中国给水排水, 2010, 26(14): 26-29.
- [5] 邹士洋, 张建平, 伍俊荣, 等. 生物技术处理高含盐废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2008, 28(11): 1-4.
- [6] 唐玉芳, 申婷婷, 李小明, 等. 电/Fenton 法氧化降解阿莫西林废水的特性[J]. 中国给水排水, 2011, 27(5): 60-63, 67.
- [7] 樊杰, 宋永会, 张盼月, 等. Fenton - 水解酸化 - 接触氧化处理模拟磷霉素钠制药废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2741-2747.
- [8] 宋吉娜, 吴卫军. Fenton 氧化 - 混凝沉淀 - 水解酸化 - 好氧工艺处理制药废水[J]. 给水排水, 2012, 38(5): 51-52.



作者简介: 张海燕(1986 - ), 女, 浙江宁波人, 博士, 讲师, 主要研究方向为水污染控制及环境风险评估。

E-mail: ss@zjut.edu.cn

收稿日期: 2017-07-21