

# 预处理-水解酸化-厌氧-A/O工艺处理制药废水

虞杰<sup>1</sup>, 遇光禄<sup>2</sup>, 黄新文<sup>3</sup>, 姜辉<sup>4</sup>, 宋爽<sup>3</sup>

(1. 浙江工业大学工程设计集团有限公司, 浙江 杭州 310014; 2. 中国电建华东勘测设计研究院, 浙江 杭州 310014; 3. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032; 4. 杭州绿昌环境工程有限公司, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 针对制药废水特征污染物浓度高、COD浓度高和可生化性差等特点, 浙江某药业公司预先采用污水分流和分质处理, 臭氧预氧化后综合废水处理量为250 m<sup>3</sup>/d。其后通过水解酸化-厌氧-A/O组合工艺进行处理。运行结果表明, 该工艺处理系统稳定, 处理效果好, 对COD和BOD<sub>5</sub>平均去除率达91%以上, 出水水质满足当地污水处理厂的纳管要求。

**关键词:** 制药废水; 臭氧氧化; 水解酸化; 厌氧; 兼氧/好氧

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)10-0101-04

## Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Pretreatment, Hydrolytic Acidification, Anaerobic Digestion and A/O Process

YU Jie<sup>1</sup>, YU Guang-lu<sup>2</sup>, HUANG Xin-wen<sup>3</sup>, JIANG Hui<sup>4</sup>, SONG Shuang<sup>3</sup>

(1. Zhejiang University of Technology Engineering Design Group Co. Ltd., Hangzhou 310014, China; 2. PowerChina Huadong Engineering Corporation Limited, Hangzhou 310014, China; 3. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 4. Hangzhou Lyuchang Environmental Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** According to the characteristics of high pollutant concentration, high COD concentration and poor biodegradability of pharmaceutical wastewater, the sewage was drained and treated separately in a pharmaceutical company in Zhejiang Province. A combined process of hydrolytic acidification, anaerobic, and A/O was applied to treat 250 m<sup>3</sup>/d of comprehensive wastewater after pre-ozonation. Results from practical operation showed that the treatment process had the advantages of high stability and efficiency. The average removal efficiency of both COD and BOD<sub>5</sub> was greater than 91%. The final effluent could meet the inlet standard for local municipal sewage plant.

**Key words:** pharmaceutical wastewater; ozonation; hydrolytic acidification; anaerobic; anoxic/aerobic

### 1 概述

制药废水具有有机物浓度高、污染物成分复杂、难降解、可生化性差和毒性大等特点, 是一种难降解的工业废水<sup>[1,2]</sup>。浙江某药业有限公司是一家专业

生产甾体激素原料药和中间体的企业, 主要产品为年产200 kg的康立龙和年产7 t的依普利酮。分析发现, 废水中含有杂环、长链的副产物或中间体, COD浓度高, 可生化性较差。同时, 废水中含有某

些特殊污染物,如  $\text{CN}^-$ 、DMF、二氯甲烷等有机物和无机物,其浓度均超过生化耐受极限,必须进行适当的预处理方可进入生化环节。尤其是铬酸钠参与酮基化反应,有少量的六价铬未完全反应,而六价铬和总铬均属于第一类污染物,根据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定,这类污染物需在车间排放口即达到该标准排放限值。

本工程对生产工艺废水预先采用污水分流和分质处理,对工艺废水中的特殊污染物采用特殊处理,并结合臭氧氧化将部分难生物降解有机物转化为易降解的小分子物质,以利于后续的生物处理<sup>[3]</sup>。经预处理的废水与其他废水混合后,综合废水有机污染物含量高,  $\text{B/C} < 0.3$ , 可生化性较差。因此,确定采用水解酸化—厌氧—A/O 生化处理工艺。该工艺技术成熟,运行稳定,针对可生化性较差的废水具有良好的处理效果,其中水解酸化—厌氧段和兼氧段均能提高废水的可生化性<sup>[4,5]</sup>。

## 2 工程设计

### 2.1 废水水量、水质和排放标准

根据本项目废水的特点,有针对性地采用不同工艺流程处理不同性质的生产废水,各级预处理前后水质、水量见表1。经预处理后,  $\text{CN}^-$ 、DMF、二氯甲烷和总铬等的去除率分别达到 95.0%、50.1%、93.7% 和 99.7%。

表1 预处理前、后工艺废水污染物浓度

Tab.1 Pollutants concentration in wastewater before and after pretreatment

预处理	水量/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	特征 污染物	平均浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	
			预处理前	预处理后
破氰处理 + 臭氧氧化	20	$\text{CN}^-$	267.50	13.38
		DMF	875	437
		COD	3 300	2 300
碱式水解 + 臭氧氧化	70	二氯甲烷	1 130	70.83
		COD	4 300	2 500
破铬处理	15	总铬	100.0	0.3
		COD	1 550	1 550

除上述工艺废水外,还有  $10 \text{ m}^3/\text{d}$  加成废水、 $10 \text{ m}^3/\text{d}$  格氏废水和  $15 \text{ m}^3/\text{d}$  酯化废水等工艺废水,以及  $30 \text{ m}^3/\text{d}$  冲洗废水和  $25 \text{ m}^3/\text{d}$  生活污水。考虑企业今后的发展,废水水质、水量较大的波动性和设计留有余量,本工程规模按  $250 \text{ m}^3/\text{d}$  设计。

经过预处理后进入综合调节池的水量为  $250 \text{ m}^3/\text{d}$ ,池内 COD 为  $4 170 \text{ mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5$  为  $1 200 \text{ mg/L}$ ,总氮为  $67.24 \text{ mg/L}$ ,总磷为  $7.93 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CN}^-$  为  $2.68 \text{ mg/L}$ ,DMF 为  $87.5 \text{ mg/L}$ ,二氯甲烷为  $50 \text{ mg/L}$ ,总铬为  $0.02 \text{ mg/L}$ 。本工程处理后出水接入当地污水处理厂,其纳管标准为 pH 值  $6 \sim 9$ 、 $\text{SS} \leq 400 \text{ mg/L}$ 、 $\text{COD} \leq 450 \text{ mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5 \leq 300 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3 - \text{N} \leq 35 \text{ mg/L}$ 、总铬  $\leq 1.5 \text{ mg/L}$ 。

2.2 工艺流程

废水处理工艺流程见图1。

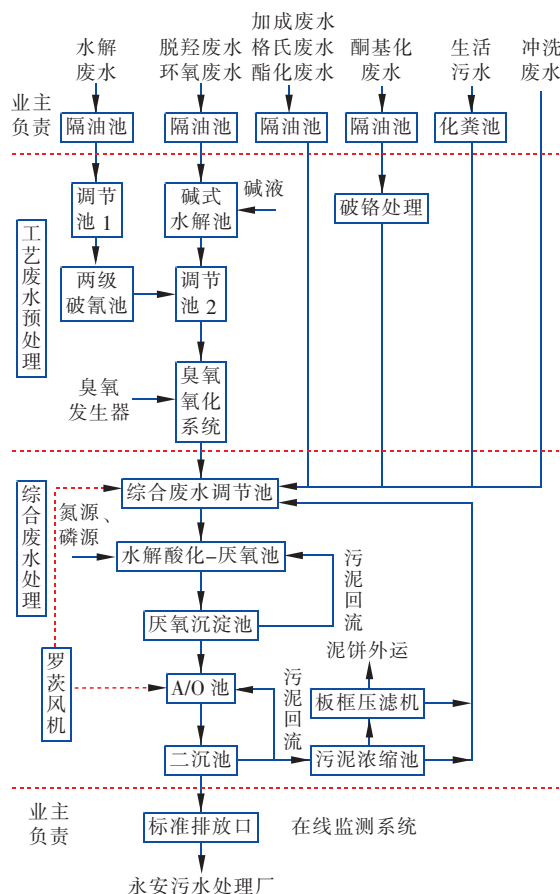


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

① 含高浓度氰化物的水解废水,采用破氰 + 臭氧氧化处理工艺;含高浓度二氯甲烷的脱羟废水和环氧废水,采用碱式水解 + 臭氧氧化工艺;含高浓度总铬的酮基化废水,采用破铬处理工艺。

② 综合调节池废水泵入水解酸化—厌氧系统,废水在缺氧状态下进行水解酸化,然后在厌氧状态下进行厌氧消解,在此过程中难降解污染物分解成小分子及有机酸等生化性较好的物质,使废水适于后续的生化处理。为提高厌氧效率,厌氧池顶部加盖,产气由废气收集装置引至废气处理设施。

③ 厌氧沉淀出水接入 A/O 处理系统。该工艺兼氧段可以进一步提高废水的可生化性,好氧段则利用好氧微生物的生化作用去除大部分 COD。生化处理采用生物接触氧化法,兼氧池内设穿孔管曝气,好氧池内采用微孔曝气器布气,以保证废水处理好氧段的供氧处于优化状态。

④ 好氧池的出水流入二沉池进行泥水分离,上清液通过标准排放口接至当地污水处理厂,污泥按 50% 回流比回流至兼氧池前端,剩余污泥接入污泥浓缩池,经板框压滤机压滤后外运处置。

### 2.3 主要构筑物及设计参数

① 调节池 1。1 座,地埋式钢混结构,池内壁做防腐处理;处理废水量为  $20 \text{ m}^3/\text{d}$ ,设计总停留时间为 24 h,平面尺寸为  $4.75 \text{ m} \times 1.5 \text{ m}$ ,有效水深为 3.0 m;设提升泵 2 台(1 用 1 备)、穿孔曝气管 1 套、高低点浮球液位计 1 套。

② 碱式水解池。1 座,地埋式钢混结构,池内壁做防腐处理;处理废水量为  $70 \text{ m}^3/\text{d}$ ,平面尺寸为  $2.0 \text{ m} \times 1.5 \text{ m}$ ,有效水深为 3.0 m;设穿孔曝气管 1 套、碱式 pH 计 1 套。

③ 调节池 2。1 座,地埋式钢混结构,池内壁做防腐处理;处理废水量为  $90 \text{ m}^3/\text{d}$ ,设计总停留时间为 24 h,平面尺寸为  $7.0 \text{ m} \times 4.3 \text{ m}$ ,有效水深为 3.0 m;设提升泵 2 台(1 用 1 备)、穿孔曝气管 1 套、高低点浮球液位计 1 套。

④ 综合调节池。1 座,地埋式钢混结构;处理废水量为  $250 \text{ m}^3/\text{d}$ ,设计总停留时间为 45 h,平面尺寸为  $12.24 \text{ m} \times 7.6 \text{ m} + 30.2 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ ,有效水深为 3.0 m;设提升泵 2 台(1 用 1 备)、穿孔曝气管 1 套、高低点浮球液位计 1 套。

⑤ 水解酸化池。1 座,地上式砖混结构;设计停留时间为 18 h,平面尺寸为  $21.0 \text{ m} \times 1.5 \text{ m}$ ,有效

水深为 6.1 m,容积负荷为  $0.83 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;设穿孔曝气管 1 套;安装规格为  $\varnothing 200 \text{ mm}$  的生物弹性填料。

⑥ 厌氧池。1 座,半地埋式钢混结构;设计停留时间为 34 h,平面尺寸为  $16.75 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$ ,有效水深为 6.0 m,容积负荷为  $1.07 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;安装规格为  $\varnothing 200 \text{ mm}$  的生物弹性填料。

⑦ 厌氧沉淀池。1 座,半地埋式钢混结构,竖流式,内置竖流筒;设计表面负荷为  $0.65 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,平面尺寸为  $4.0 \text{ m} \times 4.0 \text{ m}$ ,有效水深为 6.0 m;设污泥泵 2 台(1 用 1 备)。

⑧ A/O 池。1 座,半地埋式钢混结构;设计停留时间为 45 h(厌氧池为 18 h,好氧池为 37 h),平面尺寸为  $16.75 \text{ m} \times 1.89 \text{ m} + 16.75 \text{ m} \times 4.0 \text{ m}$ ,有效水深为 5.8 m,容积负荷为  $0.83 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ;安装规格为  $\varnothing 200 \text{ mm}$  的生物弹性填料;在兼氧池中设穿孔曝气管 2 套,潜水推流搅拌机 1 台;在好氧池中设微孔曝气器。

⑨ 二沉池。1 座,半地埋式钢混结构,竖流式,内置竖流筒;设计表面负荷为  $0.65 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,平面尺寸为  $4.0 \text{ m} \times 4.0 \text{ m}$ ,有效水深为 5.7 m;设污泥泵 2 台(1 用 1 备)。

⑩ 污泥浓缩池。1 座,半地埋式钢混结构;平面尺寸为  $4.0 \text{ m} \times 1.39 \text{ m}$ ,有效水深为 6.0 m。

⑪ 应急事故池。1 座,地埋式钢混结构,内壁防腐处理;平面尺寸为  $16.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$ ,有效水深为 3.1 m;设应急废水提升泵 3 台,用于将事故废水提升至调节池。

### 3 运行效果

本工程经调试验收后运行稳定。正常运行时各反应池的处理效果见表 2,系统 COD 和  $\text{BOD}_5$  的平均去除率可达 95% 和 91%,实现达标排放。

表 2 各处理单元平均出水水质

Tab. 2 Effluent quality of main treatment units

项 目	COD		$\text{BOD}_5$		B/C
	浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率/%	浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率/%	
综合调节池	4 170	—	1 200	—	0.28,较难生物降解
水解酸化池	3 545	15	1 080	10	0.30,可生物降解
厌氧池	2 304	35	864	20	0.37,可生物降解
兼氧池	1 843	20	735	15	0.40,可生化性较好
好氧池	370	80	110	85	
注: 排放标准 COD 为 $450 \text{ mg/L}$ , $\text{BOD}_5$ 为 $300 \text{ mg/L}$ 。					

#### 4 运行成本

工程运行费用主要为电费、人工费和药剂费。本工程总装机容量为 90.72 kW, 实际运行容量为 64.96 kW。按功率因数为 0.75 和电价为 0.80 元/(kW·h) 计, 实际用电容量为 949.35 kW·h/d, 折算成单位电耗为 3.80 kW·h/m<sup>3</sup>, 则电费为 3.04 元/m<sup>3</sup>。劳动定员 2 人, 按工资为 2 000 元/(人·月) 计, 则人工费为 0.53 元/m<sup>3</sup>。本工艺废水预处理所用药剂主要有片碱、次氯酸钠、硫酸等, 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 5.07 元/m<sup>3</sup>。

#### 5 结论

制药工艺废水中部分特殊污染物原始浓度高, 超过生化耐受极限, 采用污水分流和分质处理, 并采用臭氧进行预氧化, CN<sup>-</sup>、DMF、二氯甲烷和总铬等物质进入综合调节池时达到生化允许浓度。通过预处理-水解酸化-厌氧-A/O 组合工艺处理, 系统出水 COD、BOD<sub>5</sub> 达到当地污水处理厂的纳管标准, 且运行稳定。

#### 参考文献:

- [1] 李亚峰, 高颖. 制药废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(5): 1-4, 9.  
Li Yafeng, Gao Ying. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(5): 1-4, 9 (in Chinese).
- [2] 马艳宁, 刘晓亮, 冯海军, 等. 制药废水处理工艺设计与运行实例[J]. 中国给水排水, 2016, 32(24): 94-96.  
Ma Yanning, Liu Xiaoliang, Feng Haijun, et al. Design and operation of a pharmaceutical wastewater treatment process[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(24): 94-96 (in Chinese).
- [3] 陈建发, 林诚, 刘福权, 等. 臭氧预处理+絮凝沉淀+BAF 组合工艺在二级生化处理出水深度处理的应用[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1601-1606.
- Chen Jianfa, Lin Cheng, Liu Fuquan, et al. Application of the ozone pretreatment + flocculation + BAF combined process in advanced effluent treatment after secondary biochemical treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(6): 1601-1606 (in Chinese).
- [4] 冯津津, 李晓红, 曾萍, 等. 采用水解酸化-复合好氧处理制药工业废水的工艺评价[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1043-1048.  
Feng Jinjin, Li Xiaohong, Zeng Ping, et al. Evaluation of pharmaceutical industrial wastewater treatment composite hydrolyze acidification - composite aerobic process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1043-1048 (in Chinese).
- [5] 邱攀, 王白杨, 胡春华, 等. 物化+生化工艺处理高氮、高 COD 制药废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(10): 100-103.  
Qiu Pan, Wang Baiyang, Hu Chunhua, et al. Application of physical-chemical + biochemical process to the treatment of pharmaceutical wastewater containing high concentration of nitrogen and COD[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(10): 100-103 (in Chinese).



作者简介: 虞杰(1964-), 男, 江苏无锡人, 大学本科, 高级工程师, 主要研究方向为暖通与废水处理。

E-mail: ss@zjut.edu.cn

收稿日期: 2018-02-01