

微电解 + Fenton + UASB + A/O + 砂滤处理青霉素废水

王 新¹, 刘海玉², 刘 莉³

(1. 枣庄市市中区排水管理处, 山东 枣庄 277103; 2. 济南城建集团有限公司设计研究院, 山东 济南 250000; 3. 枣庄市建筑材料科学研究所有限公司, 山东 枣庄 277100)

摘 要: 针对某制药企业生产半合成青霉素产生的高浓度有毒难降解废水的特点, 采用微电解 + Fenton + UASB + A/O + 砂滤工艺进行处理。半年多的调试运行结果表明, 该工艺处理效果稳定, 耐冲击负荷能力强, 运行成本较低。在进水 COD 为 8 000 ~ 12 000 mg/L 时, 处理出水 COD ≤ 120 mg/L, 出水水质达到《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008) 中新建企业水污染物排放限值, 再排入开发区污水处理厂进行处理。

关键词: 半合成青霉素生产废水; 微电解; Fenton; UASB; A/O; 砂滤

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)20-0092-04

Treatment of Semi-synthetic Penicillin Wastewater by Microelectrolysis, Fenton, UASB, A/O and Sand Filtration Process

WANG Xin¹, LIU Hai-yu², LIU Li³

(1. Zaozhuang Shizhong District Drainage Management Office, Zaozhuang 277103, China; 2. Design & Research Institute of Jinan Urban Construction Group Co. Ltd., Jinan 250000, China; 3. Zaozhuang Urban Construction Materials Science Research Institute Co. Ltd., Zaozhuang 277100, China)

Abstract: In view of the characteristics of high concentration, toxic and refractory wastewater produced by semi-synthetic penicillin of a pharmaceutical enterprise, a combined process of microelectrolysis, Fenton, UASB, A/O and sand filtration was used. The commissioning and operation results of more than half a year showed that the process had stable effect, strong shock load resistance and low running cost. When the influent COD was 8 000 - 12 000 mg/L, the effluent COD was no more than 120 mg/L. After the effluent quality reached the *Discharge Standards of Water Pollutants for Pharmaceutical Industry Fermentation Products Category* (GB 21903 - 2008), the effluent was discharged into the sewage treatment plant of the development zone.

Key words: semi-synthetic penicillin production wastewater; microelectrolysis; Fenton; UASB; A/O; sand filtration

1 工程概况

山东某制药企业年产半合成青霉素约为 150 t, 设计废水处理量为 600 m³/d。废水主要来自以葡萄糖和淀粉等为原料的发酵、过滤、提炼、精制等过程及清洗、回收残液辅助过程排水和相关的冷却水。该废水浓度高、污染物种类多, 含有较多的硫酸盐及

难生物降解物质^[1]。其中, 原料罐清洗废水瞬间 COD 峰值高达 30 000 mg/L, 且色度非常高; 发酵、过滤过程中产生的冲洗废水瞬间 COD 峰值为 19 000 mg/L, pH 值 = 3。因此, 这些废水需要选择合适的工艺处理才能最大限度地减少对环境的污染。综合考虑半合成青霉素原料生产废水的水质特

点及相关物化、生化处理工艺的特点,采用微电解 + Fenton + UASB + A/O + 砂滤组合工艺进行处理,同时对运行参数进行优化调整,出水水质需达到《发

酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008)中新建企业水污染物排放限值,再排入开发区污水厂进一步处理。废水水质和处理目标见表 1。

表 1 废水水质及处理目标

Tab. 1 Influent quality and discharge standard

项 目	COD/(mg · L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/(mg · L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg · L ⁻¹)	色度/倍
原料罐冲洗废水	15 000 ~ 30 000	7 500 ~ 12 000	120 ~ 180	6 ~ 7	800 ~ 1 000
发酵、过滤废水	7 000 ~ 19 000	3 500 ~ 7 600	220 ~ 300	2 200 ~ 3 400	500 ~ 600
冷却循环及冲洗水	60 ~ 100	20 ~ 30	1.26 ~ 5.57	6 ~ 7.5	50 ~ 80
生活污水	200 ~ 350	100 ~ 160	12.5 ~ 25.8	6.5 ~ 7.5	20 ~ 30
综合废水	8 000 ~ 12 000	3 600 ~ 5 000	108 ~ 220	2 000 ~ 3 300	300 ~ 450
处理目标	120	40	40	—	60

工艺流程见图 1。

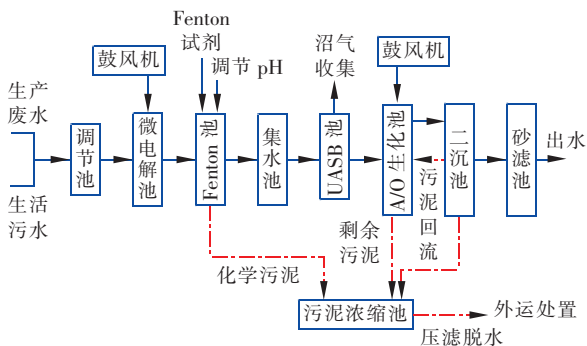


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

2 主要构筑物及设计参数

① 调节池

由于生产阶段的不同,生产废水的水质水量会有较大的变化。通过设置调节池,使其同时接纳厂区内生活污水及冷却循环水,达到调节进水水质及水量的目的,保障处理工艺的稳定运行。调节池有效容积为 300 m³,HRT = 12.0 h,钢筋混凝土结构。池内设混合预曝气装置 1 套、超声波液位计 1 台、pH 在线监测仪 1 台、耐腐蚀氟塑料提升水泵 2 台(1 用 1 备), $Q = 25 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 100 \text{ kPa}$, $N = 2.2 \text{ kW}$ 。

② 微电解反应池

设微电解反应池 1 座,钢筋混凝土内防腐结构,池体尺寸为 8 m × 5 m,有效水深为 2.5 m,HRT 为 4.0 h。池内投加新型催化活性微电解填料 40 m³,该填料采用高电位差的金属合金融合催化剂并经高温微孔活化技术冶炼而成,可高效去除废水 COD、降低色度^[2-4]、提高可生化性,处理效果稳定,同时又可避免填料钝化、板结等现象。设曝气系统 1 套,

pH 调节药剂投加系统 1 套。

③ Fenton 氧化池

微电解反应池出水重力流进入 Fenton 氧化反应池时投加硫酸,使废水 pH 值保持在 4 左右,由于在微电解反应阶段产生大量的 Fe²⁺,经试验,只需按 0.1% ~ 0.15% 的加药量补充投加 FeSO₄ · 7H₂O,然后按 0.3% 的加药量投加 30% H₂O₂,经过混合反应后在絮凝沉淀池投加 NaOH,回调 pH 值到 8,形成 Fe(OH)₃ 沉淀,此时经过一系列的化学反应,废水中的有毒及生物不可降解污染物在 · OH 的作用下得到降解^[5,6],便于后续生化处理。

设 Fenton 氧化池 1 座,钢筋混凝土内防腐结构,尺寸为 6 m × 5 m,有效水深为 3.5 m,分两格,一格为 Fenton 氧化反应池,一格为絮凝沉淀池。Fenton 氧化反应池设计流量为 25 m³/h,HRT = 1.0 h,设置 pH 计 1 台、药剂投加系统 1 套。絮凝沉淀池设计流量为 25 m³/h,沉淀时间为 2.0 h,设置污泥泵 1 台、斜管沉淀系统 1 套。

④ UASB 池

设 UASB 池 2 座,碳钢防腐结构,采用聚氨酯泡沫保温,单池有效容积为 230 m³,单池尺寸为 Ø7 m × 6.5 m,容积负荷为 3.3 kgCOD/(m³ · d)(35 ℃),上升流速为 0.65 m/h;单座 UASB 池设置 1 台电磁流量计、1 台 pH 计、1 台温度计及 1 台内回流泵、1 台水封罐、1 套三相分离器、1 套排泥系统。为了保证进入 UASB 池的废水为 35 ℃ 左右,在进入 UASB 池前的集水池利用厂内现有锅炉蒸汽进行加热。

实际工程运行中,少量的硫酸盐有利于厌氧反应的进行,但当 COD/SO₄²⁻ < 3 时,COD 和 SO₄²⁻ 去除率会明显降低^[7]。经测定,本工程实际进入

UASB 的废水 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} > 3$ 。在厌氧反应器中, pH 值会影响硫化物在水中的存在状态, 当 $\text{pH} = 6$ 时, 约 90% 的硫化物以 H_2S 状态存在; 当 $\text{pH} = 7$ 时, 只有约 50% 的硫化物以 H_2S 状态存在; 当 $\text{pH} = 8$ 时, 则主要以 HS^- 状态存在。为了尽可能减少硫化物对厌氧的抑制作用, 在废水进入 UASB 池时将 pH 值调整至 8 左右。UASB 池处理效果见表 2。

表 2 UASB 池进、出水水质

Tab. 2 Influent and effluent quality of UASB

项目	流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
		进水	出水	进水	出水
2011 年 4 月	475	2 480	650	1 180	390
2011 年 5 月	522	2 410	627	1 140	370
2011 年 6 月	530	2 320	615	1 100	352
2011 年 7 月	525	2 380	618	1 120	348
2011 年 8 月	556	2 400	620	1 140	340
2011 年 9 月	568	2 310	586	1 100	325
平均	529	2 383	619	1 130	354

⑤ A/O 生化池

设 A/O 生化池 1 座, 钢筋混凝土结构, 有效容积为 600 m^3 , 尺寸为 $20 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 6.5 \text{ m}$, COD、 NH_3 -N 容积负荷分别为 0.63 、 $0.14 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, MLSS 为 4 g/L ; A 段 $\text{HRT} = 6.0 \text{ h}$, 设潜水搅拌器 2 台、内回流泵 3 台, 内回流比为 $200\% \sim 300\%$, DO 仪 1 台; O 段 $\text{HRT} = 18.0 \text{ h}$ 。采用微孔曝气器, 工作气量为 $2 \sim 2.5 \text{ m}^3/\text{h}$, 单个服务面积为 $0.25 \sim 0.8 \text{ m}^2$, 空气由鼓风机通过曝气器系统形成微小气泡, 为微生物提供足够的氧气。采用 2 台罗茨风机 (1 用 1 备), 风量为 $7.66 \text{ m}^3/\text{min}$, 风压为 58.8 kPa , 电机功率为 15 kW , 同时设置溶解氧仪 1 台。

A/O 池进、出水水质见表 3。

表 3 A/O 池进、出水水质

Tab. 3 Influent and effluent quality of A/O tank

项 目	流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		BOD ₅ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
		进水	出水	进水	出水
2011 年 4 月	475	650	150	390	40.8
2011 年 5 月	522	627	127	370	37.6
2011 年 6 月	530	615	115	352	34.2
2011 年 7 月	525	618	118	348	33.8
2011 年 8 月	556	620	120	340	32.0
2011 年 9 月	568	586	113	325	30.5
平均	529	619	124	354	34.8

⑥ 二沉池

A/O 池的出水混合液以重力流进入二沉池, 依靠重力作用实现泥水分离, 沉淀污泥部分回流至 A/O 系统以维持系统内的污泥浓度, 剩余污泥排放出系统, 污泥回流比为 $50\% \sim 100\%$ 。二沉池为平流式, 钢筋混凝土结构, 共 1 组, 表面负荷为 $1.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 池体平面尺寸为 $10.0 \text{ m} \times 2.0 \text{ m}$, 有效水深为 6.0 m ; 池内设刮泥机 1 台、污泥泵 2 台。

⑦ 砂滤池

二沉池出水自流进入砂滤池。砂滤池具备吸附、截留的功能, 作为深度处理的手段, 可以确保出水水质达到设计要求。砂滤池为钢筋混凝土结构, 共 2 组 (1 用 1 备), 设计滤速为 5 m/h , 平面尺寸为 $3.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$, 滤料厚度为 2 m ; 设反冲洗泵 1 台。

3 处理效果

本工程调试过程主要分为物化处理和生化处理两个阶段。物化处理主要是微电解反应和芬顿氧化反应。含微电解反应产生大量 Fe^{2+} 的废水流入 Fenton 池时, 投加硫酸将废水 pH 值调整到 4, 按 0.3% 的加药量投加 30% 的 H_2O_2 [6], 按 $0.1\% \sim 0.15\%$ 的加药量投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 此时芬顿去除污染物效果最佳。生化处理调试主要是培养厌氧和好氧污泥。UASB 池、A/O 反应池接种污泥取自某酒精厂 UASB 反应器的厌氧污泥和氧化沟好氧污泥。厌氧调试时, 向 UASB 池注入经过微电解和芬顿处理并稀释至 COD 为 $2\,000 \text{ mg/L}$ 左右的废水, 为了减小硫酸盐的干扰, 在进入 UASB 之前将废水 pH 值调整到 8, 然后接种污泥浓度为 10 gVSS/L 的厌氧污泥, 同时开启污泥回流循环系统; A/O 池调试时, 向 A/O 池注入稀释至 COD 为 600 mg/L 左右且 pH 值为 7 的生产废水, 接种污泥浓度为 3 gVSS/L 的好氧污泥, 闷曝 1 d 后更换 20% 的水量, 然后逐步加大进水量, 7 d 后连续进水; 连续进水 2 周后, 将 UASB 池出水引入 A/O 池进行处理; A/O 池调试期间保持 O 段 DO 在 $2 \sim 4 \text{ mg/L}$, 通过随时调整内回流比, 保持 A 段 DO 稳定在 0.5 mg/L 左右。污泥驯化期内采用间歇进水, 逐步提高负荷的方式进行, 直至连续运行。

经过近半年的调试运行, 该污水处理系统运行比较稳定 (见表 4), 具有较强的耐冲击负荷能力, 出水水质达到《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008) 中新建企业水污染物排放限值,

排入开发区污水处理厂进一步处理。

表 4 稳定运行期处理效果

Tab. 4 Effect of treatment process during stable operation

项目	进水	出水
COD	8 000 ~ 12 000	96 ~ 108
BOD ₅	3 600 ~ 5 000	26.5 ~ 35.3
NH ₃ - N	108 ~ 220	31.5 ~ 40.3

mg · L⁻¹

4 工程造价及运行费用

该工程总造价为 242 万元,占地 480 m²;运行费用主要包括电费、药剂费及人工费。其中,按电价为 0.70 元/(kW · h)计,则电费为 1.24 元/m³;运行过程中需投加硫酸、氢氧化钠、双氧水、硫酸亚铁、PAC、PAM 等药剂,药剂费约为 10.56 元/m³;人工费约 0.88 元/m³。合计运行成本为 12.68 元/m³。

5 结论

① 工程实践证明,采用微电解 + Fenton + UASB + A/O + 过滤工艺处理半合成青霉素生产废水效果良好,出水水质可以稳定达到《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008)中新建企业水污染物排放标准。

② 微电解 + Fenton 除了可以降低生化处理负荷以外,还能去除废水中的有毒有害物质,减少其对后续生化处理中微生物的毒害。

③ UASB 进水 pH 值调至 8 左右,可以有效防止硫酸盐还原的终产物——硫化物对产甲烷菌和其他厌氧细菌产生的直接毒害作用。

参考文献:

- [1] 徐鹏,韩洪军. UASB - 改良 A/O - MBBR - Fenton - BAF 处理煤化工废水[J]. 中国给水排水,2017,33(16):108 - 109.
Xu Peng, Han Hongjun. Treatment of coal chemical wastewater via UASB - Modified A/O - MBBR - Fenton - BAF process[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(16):108 - 109 (in Chinese).
- [2] 杨晓丹. 青霉素生产废水处理工程设计[D]. 太原:山西大学,2016.
Yang Xiaodan. Engineering Design on the Treatment of Penicillin Production Wastewater[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2016 (in Chinese).
- [3] 史敬伟,杨晓东. 铁炭微电解法预处理制药废水的研究[J]. 辽宁化工,2006,35(4):211 - 213.

Shi Jingwei, Yang Xiaodong. Study on treating pharmaceutical wastewater and furfural wastewater with Ferric-carbon microelectrolysis[J]. Liaoning Chemical Industry, 2006, 35(4):211 - 213 (in Chinese).

- [4] 付阳. 铁炭微电解法处理青霉素和磺胺类抗生素废水的研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2016.
Fu Yang. Study on the Treatment of Penicillin and Sulfonamide Antibiotic Wastewater by Iron Carbon Microelectrolysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [5] 黄昱. 电 - Fenton 法预处理青霉素废水的研究[D]. 长沙:湖南大学,2007.
Huang Yu. Pretreatment of Penicillin Wastewater by Electric-Fenton Method[D]. Changsha: Hunan University, 2007 (in Chinese).
- [6] 李宏,史巍,刘治林. Fenton 试剂法处理青霉素废水[J]. 环境科学与管理,2007,32(8):104 - 105.
Li Hong, Shi Wei, Liu Zhilin. Treatment of penicillin wastewater by Fenton's reagent[J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(8):104 - 105 (in Chinese).
- [7] 王开红,廉静,岳琳,等. UASB 反应器处理青霉素废水启动特性的研究[J]. 河北工业科技,2012,29(2):73 - 77.
Wang Kaihong, Lian Jing, Yue Lin, et al. Start-up of UASB reactor for treating penicillin wastewater[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2012, 29(2):73 - 77 (in Chinese).



作者简介:王新(1974 -),男,山东枣庄人,大学本科,高级工程师,从事市政排水及工业废水处理的研究、运行管理工作。

E-mail: h8510@163.com

收稿日期:2018 - 06 - 13