

微电解/芬顿/水解/接触氧化/混凝处理制药废水

万金保¹, 付煜¹, 刘峰¹, 邓觅¹, 王建永²

(1. 南昌大学资源环境与化工学院 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 江西 南昌 330047;
2. 江西弘毅环境工程有限公司, 江西 南昌 330029)

摘要: 采用微电解/芬顿/水解酸化/生物接触氧化/混凝工艺处理化学合成类制药废水, 处理规模为 100 m³/d。运行结果表明, 该工艺处理效率高, 抗冲击负荷能力强, 对 COD、BOD₅、NH₃-N、SS 的去除率分别达到 98.5%、98.7%、84.0%、97.0%, 出水 COD、BOD₅、NH₃-N、SS 浓度分别为 77、13、8、9 mg/L, 最终出水水质达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。

关键词: 制药废水; 微电解; 芬顿; 水解酸化; 生物接触氧化; 混凝

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)02-0109-05

Treatment of Pharmaceutical Wastewater by Micro-electrolysis/Fenton/Hydrolysis Acidification/Biological Contact Oxidation/Coagulation Process

WAN Jin-bao¹, FU Yu¹, LIU Feng¹, DENG Mi¹, WANG Jian-yong²

(1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization <Ministry of Education>, School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China; 2. Jiangxi Hongyi Environmental Engineering Co. Ltd., Nanchang 330029, China)

Abstract: The combined process of micro-electrolysis, Fenton, hydrolysis acidification, biological contact oxidation and coagulation was applied to treat chemical synthetic pharmaceutical wastewater. The treatment capacity was 100 m³/d. The running results showed that the combined process had high treatment efficiency and strong resistance to shock loading. The effluent concentrations of COD, BOD₅, NH₃-N and SS were 77 mg/L, 13 mg/L, 8 mg/L and 9 mg/L with the remove rate of 98.5%, 98.7%, 84.0% and 97.0% respectively. The final effluent water quality could meet the *Discharge Standards of Water Pollutants for Pharmaceutical Industry Chemical Synthesis Products Category* (GB 21904-2008).

Key words: pharmaceutical wastewater; micro-electrolysis; Fenton; hydrolysis acidification; biological contact oxidation; coagulation

江西某科技公司从事精细化工产品的研发和生产, 主要产品有吡啶氢氟酸盐、N-氟代双苯磺酰胺、三乙酰氧基硼氢化钠等化学合成类药物。在生

产过程中产生了大量的制药废水, 其成分复杂、有机物含量高、毒性大、色度深、可生化性差, 属于高浓度难降解的有机废水^[1-2]。目前常规的预处理工艺不

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(71161017); 江西省教育厅科技落地计划项目(GJJ12433); 南昌市对外科技合作与成果转化推广计划项目(2013HZCG001)

通信作者: 万金保 E-mail: jbw@ncu.edu.cn

能有效提高废水的可生化性,单一的生物处理工艺存在出水水质不稳定且难以达标等缺点,亟待寻找一套有效的组合工艺对化学合成类废水进行处理^[3]。研究表明,微电解-芬顿氧化组合工艺作为预处理对难降解有机废水具有良好的处理效果,可有效去除废水中的重金属离子并提高废水的可生化性^[4-5]。水解酸化工艺利用产酸菌的水解和产酸作用改变有机物的结构,可进一步提高 B/C 值,同时具有构造简单、污泥产量少等优点^[6-7]。生物接触氧化工艺具有容积负荷高、耐冲击负荷、去碳脱氮效果佳等优点^[8]。混凝工艺可通过絮凝剂产生的压缩

双电层、吸附架桥和网捕等作用进一步去除水中悬浮物质,保障出水水质^[9]。经综合技术经济分析并结合公司的实际生产情况,本项目采用微电解/芬顿/水解酸化/生物接触氧化/混凝工艺处理制药废水,使得最终出水水质达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。

1 废水水质

制药废水主要包括生产过程中各种结晶、转相等母液废水;反应容器、过滤机械、催化剂载体等冲洗废水;吸附、副产品等残液废水;辅助过程排水和少量生活污水。废水水量、水质及排放标准见表1。

表1 废水水量、水质及排放标准

Tab.1 Wastewater quantity, quality and discharge standard

项目	水量/(m ³ ·d ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	pH 值
制药废水	100	4 800 ~ 5 000	900 ~ 1 000	20 ~ 50	280 ~ 300	7 ~ 8
排放标准	—	≤120	≤25	≤25	≤50	6 ~ 9

2 工艺流程及说明

2.1 废水处理工艺流程

制药废水经过格栅去除大块杂物后自流入调节池,均衡水质、水量。调节池出水通过提升泵送入 pH 调节池,加入 H₂SO₄ 调节废水 pH 值至 2~3 以满足后续微电解的反应条件。pH 调节池出水自流入微电解池,在酸性条件下通过铁碳颗粒之间形成无数个原电池,发生电化学反应氧化分解复杂的有机物。微电解池出水自流入芬顿池,投加 H₂O₂ 使废水中的 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 产生链式反应,生成羟基自由基进一步氧化分解难降解物质。芬顿池出水自流入中和絮凝池,在池中投加 NaOH,将废水调至弱碱性并投加絮凝剂降低悬浮物和色度,以利于后续生物处理。中和絮凝池出水自流入初沉池进行固液分离。初沉池出水自流入水解酸化池,经水解酸化作用改善废水可生化性。水解酸化池出水自流入生物接触氧化池,进一步降解有机物和脱氮并去除部分

SS。同时生物接触氧化池混合液部分回流至水解酸化池,进行反硝化脱氮。生物接触氧化池出水自流入二沉池进行固液分离。二沉池出水自流入混凝池,投加絮凝剂(PAC、PAM)使废水中的悬浮物形成絮体,同时进一步降低 COD 和 SS 的浓度。混凝池上层液溢流进入终沉池,进行固液分离,进一步去除 SS 后流入清水池,再排入园区污水处理厂。组合工艺中污泥浓缩池主要收集初沉池、二沉池和终沉池的污泥。污泥浓缩池部分污泥回流至生物接触氧化池,保持池内活性污泥浓度。污泥浓缩后经过厢式压滤机降低污泥含水率,污泥浓缩池上清液和厢式压滤机的滤液回流至调节池。本组合工艺平均泥饼产生量为 65.4 kg/d,均外运至具有相应资质的处理单位进行最终的污泥处置。

废水处理工程设计水量为 100 m³/d,各构筑物设计进水流量均为 5 m³/h(以 20 h 计算),工艺流程见图1。

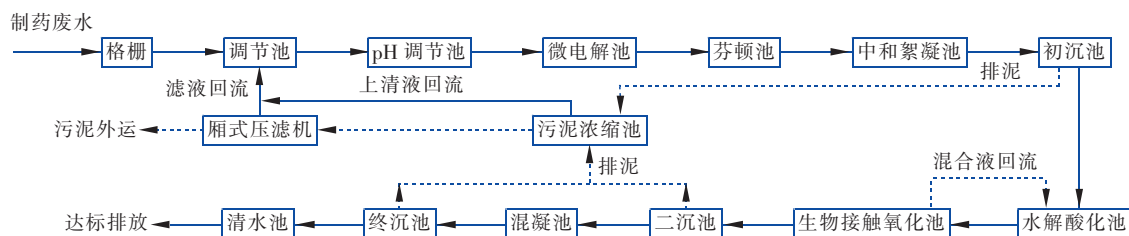


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

2.2 主要构筑物及设备

2.2.1 调节池

1座,尺寸为18.4 m×4.0 m×3.0 m(长×宽×高,下同),有效高度为2.0 m,有效池容为147.2 m³,水力停留时间(HRT)为20 h。采用地下式钢筋混凝土结构,内壁防腐。配套设备:1台罗茨风机, $Q=2.62\text{ m}^3/\text{h}$, $P=0.03\text{ MPa}$, $N=2.2\text{ kW}$;1套空气搅拌系统;2台提升泵, $Q=5\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=0.75\text{ kW}$;1台液位控制器;1台电磁流量计。

2.2.2 微电解池

1座,尺寸为3.0 m×3.0 m×4.5 m,有效高度为4.0 m,HRT为2 h,有效容积为36 m³。池体内填充10 m³铁碳组合填料。池体采用半地上式钢筋混凝土结构,内壁防腐。配套设备:1套空气搅拌系统,气源由生物接触氧化池的罗茨风机提供。

2.2.3 芬顿池

2座,并联运行,单座尺寸为1.4 m×1.4 m×2.5 m,有效高度为2.0 m,有效容积为7.48 m³,HRT为1.5 h。采用半地上式钢筋混凝土结构,内壁防腐。配套设备:1套H₂O₂投加装置,1台H₂O₂加药泵($Q=90\text{ L/h}$, $N=0.25\text{ kW}$);2组曝气搅拌装置,气源由生物接触氧化池的罗茨风机提供。

2.2.4 中和絮凝池

投加NaOH调节pH值至8.0~8.5,投加PAM、PAC以减小SS和色度。2座,并联运行,单座尺寸为1.4 m×1.4 m×2.5 m,有效高度为2.0 m,有效容积为7.48 m³,HRT为0.7 h。采用半地上式钢筋混凝土结构,内壁防腐。配套设备:2套NaOH投加装置(含搅拌装置),1台NaOH加药泵($Q=90\text{ L/h}$, $N=0.25\text{ kW}$);2组曝气搅拌装置,气源由生物接触氧化池的罗茨风机提供。

2.2.5 水解酸化池

1座,尺寸为4.0 m×11.6 m×4.5 m,有效高度为4.0 m,有效池容为185.6 m³,HRT为37.0 h,溶解氧为0.2~0.5 mg/L。池内设置140 m³、规格为 $\varnothing 150\text{ mm}$ 的生物填料,池体采用半地上式钢筋混凝土结构,内壁防腐。配套设备:1台潜水搅拌机,直径260 mm, $N=0.85\text{ kW}$;2组曝气搅拌装置,气源由生物接触氧化池的罗茨风机提供。

2.2.6 生物接触氧化池

2座,并联运行,单座尺寸为4.0 m×11.6 m×4.5 m,有效高度为4.0 m,有效容积为371.2 m³,

HRT为74.0 h,DO为2~4 mg/L,污泥浓度为4 000 mg/L。池内设置280 m³、规格为 $\varnothing 150\text{ mm}$ 的生物填料,容积负荷为0.62 kgBOD₅/(m³ 填料·d),采用半地上式钢筋混凝土结构,内壁防腐。配套设备:2台(1备1用)罗茨鼓风机, $Q=11\text{ m}^3/\text{min}$, $N=15\text{ kW}$, $P=0.05\text{ MPa}$;200套微孔曝气器,规格为II型D215,服务面积为0.30~0.50 m²/套,空气流量为1.5~3.0 m³/(套·h)。

2.2.7 二沉池

1座,尺寸为3.5 m×3.5 m×4.5 m,有效水深为4.0 m,有效容积为49 m³,水力表面负荷为0.41 m³/(m²·h)。采用半地上式钢筋混凝土结构。配套设备:1套PVC材质的溢流堰,1套中心导流管,DN350,1套气提排泥泵。

2.2.8 混凝池

1座,尺寸为1.65 m×1.5 m×2.5 m,有效高度为2.0 m,有效容积为4.95 m³,HRT为1 h。采用半地上式钢筋混凝土结构。配套设备:1套PAM投加装置(含搅拌装置),2台PAM加药泵($Q=50\text{ L/h}$, $N=0.25\text{ kW}$)。1套PAC投加装置,1台PAC加药泵($Q=90\text{ L/h}$, $N=0.25\text{ kW}$)。1组曝气装置,气源由生物接触氧化池的罗茨风机提供。

2.2.9 污泥浓缩池

1座,尺寸为1.65 m×3.4 m×4.5 m,有效高度为4.0 m,有效容积为22.5 m³,HRT为12 h。采用半地上式钢筋混凝土结构。配套设备:2台螺杆泵(1备1用), $Q=5\text{ m}^3/\text{h}$, $P=0.6\text{ MPa}$, $N=3.0\text{ kW}$;1台厢式压滤机,过滤面积30 m², $N=1.5\text{ kW}$ 。

3 调试运行情况

3.1 调试情况

废水处理工程从2016年4月开始调试,经过大约60 d完成调试,各反应器启动成功。

① 物化调试

物化调试包括pH调节池、微电解池、芬顿池、中和絮凝池和混凝池。向pH调节池投加质量分数为98%的H₂SO₄,将废水pH值调至3~4。微电解池内填充10 m³铁碳组合填料,铁碳填料平均粒径为2.5~3.5 cm、铁碳体积比为1:1、反应时间为2 h,气水比为10:1。芬顿池投加30%的H₂O₂,控制反应时间和pH值变化。在中和絮凝池投加絮凝剂(PAC、PAM)和10%的NaOH(片碱),根据废水水质确定混凝剂和NaOH的投加比例,以pH值在8.0~

8.5 和混凝沉淀效果良好为标准。混凝池投加絮凝剂(PAC、PAM),根据进水量同比例调整絮凝剂投加量,每日需排泥一次,当处理水量和去除效果达到设计要求时,即标志调试完成。

② 生化调试

生化调试包括水解酸化池和生物接触氧化池。接种污泥均取自园区内某药厂废水处理站的脱水污泥,接种污泥体积均为30%池容。水解酸化池内置140 m³组合填料,将污泥投入反应器中,加满用自来水1:1稀释后的制药废水。控制调试阶段pH值为7.0~8.0,温度为20~30℃、DO为0.2~0.5 mg/L, BOD₅: N: P = (300~500): 5: 1。启动初期控制进水流量为设计值的1/3,容积负荷为0.5 kgCOD/(m³·d),培养驯化一段时间,当COD去除率达70%左右时,逐步提高进水流量和容积负荷。经过60 d左右,各反应器进水流量和容积负荷均达到设计要求,COD去除率在80%左右,处理效果稳

定。池内填料表面附着一层黑色生物膜,质感粘稠,基本完成挂膜。生物接触氧化池内置280 m³组合填料,控制调试阶段的pH值为6.0~8.5,DO值为2~4 mg/L, BOD₅: N: P = 100: 5: 1。启动初期采用间歇进水。将接种污泥投入反应器中,加满1:4稀释后的制药废水,进行曝气。每天更换1/3池容的废水,待填料上的生物膜由黑色转为黄褐色后,改为连续进水。进水流量为设计值的1/3。当COD去除率稳定在70%以上时,逐步提高进水流量和容积负荷。经过40 d左右,填料表面出现一层褐色的生物膜,显微镜下可见草履虫、肾形虫和累枝虫等。挂膜阶段结束,可认为调试完成。

3.2 运行效果

系统调试完毕后投入运行。各单元处理效果见表2。稳定运行结果表明,废水经该工艺处理后,最终出水水质达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。

表2 各单元处理效果

Tab.2 Treatment effect of each unit

项 目		COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	pH 值
调节池 + pH 调节池	进水	5 000	1 000	50	300	7~8
	出水	4 930	983	47	270	2~3
微电解池 + 芬顿池	出水	1 972	541	38	252	3~4
中和絮凝池 + 初沉池	出水	1 560	470	35	138	8.0~8.5
水解酸化池	出水	1 420	418	35	95	7~8
生物接触氧化池	出水	150	35	12	26	7~8
二沉池	出水	120	27	10	21	7~8
混凝池	出水	85	18	9	12	7~8
终沉池	出水	77	13	8	9	7~8

3.3 出现的问题及解决办法

①水解酸化池调试运行时,出现过出水pH值过低的问题。对此可及时加大投碱量,减少或暂停进水以减轻污泥负荷,待出水正常后继续加大负荷至设计值,同时应严密监控pH值变化。②由于该化学合成类药物废水属于间歇排放,水质和水量波动较大。对此可适当延长废水在调节池中的停留时间,减少后续工艺的冲击负荷。

4 技术经济分析

本工程总投资为112.50万元,其中直接费用包括土建费用61.50万元、设备费用50.30万元;间接费用为19.70万元。运行费用包括电费、药剂费及人工费。废水处理站总装机容量为43.5 kW,运行容量为25.1 kW,电耗为388.9 kW·h/d。电价以

0.80元/(kW·h)计,则电费为2.0元/m³;药剂包括H₂SO₄、NaOH、PAM、PAC和H₂O₂,正常情况下药剂费折合为0.53元/m³;废水站需安排2名工作人员,工资按2 000元/(月·人)计,折合人工费为1.33元/m³。总计运行费用为3.86元/m³。

5 结论

针对江西某科技公司生产吡啶氢氟酸盐、N-氟代双苯磺酰胺、三乙酰氧基硼氢化钠等化学合成类药物产生的大量制药废水,采用微电解/芬顿/水解酸化/生物接触氧化/混凝工艺处理。该工艺处理效果好,抗冲击负荷能力强。最终出水COD、BOD₅、NH₃-N、SS浓度分别为77、13、8、9 mg/L,出水水质达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。

参考文献:

- [1] 万金保,邹义龙,万莉,等. 化学合成制药废水处理工艺设计实例[J]. 中国给水排水,2014,30(24):133-136.
Wan Jinbao, Zou Yilong, Wan Li, *et al.* Design of treatment process of chemical synthesis pharmaceutical wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(24):133-136 (in Chinese).
- [2] 李亚峰,高颖. 制药废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术,2014(5):1-4,9.
Li Yafeng, Gao Ying. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2014(5):1-4,9 (in Chinese).
- [3] 汤薪瑶,左剑恶,余忻,等. 制药废水中头孢类抗生素残留检测方法与环境风险评估[J]. 中国环境科学,2014(9):2273-2278.
Tang Xinyao, Zuo Jiane, Yu Xin, *et al.* Residue analysis method and environmental risk assessment of cephalosporin antibiotics in pharmaceutical wastewater [J]. Chinese Environmental Science, 2014(9):2273-2278 (in Chinese).
- [4] 李胜海,程谣,许晓毅,等. 铁碳微电解预处理含吡啶的有机废水[J]. 水处理技术,2017(2):98-101,106.
Li Shenghai, Cheng Yao, Xu Xiaoyi, *et al.* Pretreatment of organic wastewater containing pyridines by iron-carbon micro-electrolysis [J]. Technology of Water Treatment, 2017(2):98-101,106 (in Chinese).
- [5] 程婷,李海松,王敏,等. 铁碳微电解/ H_2O_2 耦合类 Fenton 法深度处理制药废水[J]. 环境工程学报,2015(4):1752-1756.
Cheng Ting, Li Haisong, Wang Min, *et al.* Advanced treatment of pharmaceutical wastewater by iron-carbon micro-electrolysis combined with H_2O_2 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015(4):1752-1756 (in Chinese).
- [6] 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(3):1043-1048.
Feng Jinjin, Li Xiaohong, Zeng Ping, *et al.* Evaluation of pharmaceutical industrial wastewater treatment by

composite hydrolyze acidification - composite aerobic process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015(3):1043-1048 (in Chinese).

- [7] 伊学农,胡春风,范彦华. 水解酸化-生物接触氧化工艺在生物制药废水处理工程中的应用[J]. 水资源与水工程学报,2010(5):127-129.
Yi Xuenong, Hu Chunfeng, Fan Yanhua. Application of hydrolytic acidification - biocontact oxidization technique to the treatment of pharmaceutical wastewater [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2010(5):127-129 (in Chinese).
- [8] 潘碌亭,吴锦峰,罗华飞. 微电解-UASB-接触氧化处理羧甲基纤维素废水[J]. 化工学报,2010(5):1275-1281.
Pan Luting, Wu Jinfeng, Luo Huafei. Microelectrolysis - UASB - contact oxidation process for treatment of carboxymethyl cellulose production wastewater [J]. CIESC Journal, 2010(5):1275-1281 (in Chinese).
- [9] 徐丽,洪波. 混凝沉淀/臭氧/接触氧化工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水,2014,30(22):146-148.
Xu Li, Hong Bo. Flocculation sedimentation/ozonation/biological contact oxidation process for treatment of pharmaceutical wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(22):146-148 (in Chinese).



作者简介:万金保(1952-),男,江西南昌人,教授,博导,主要从事水污染控制及资源化研究。

E-mail: jbw@ncu.edu.cn

收稿日期:2018-05-30