

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.06.019

# 抗生素生产废水处理工程实例

曾慧卿, 古志豪, 王白杨, 田宪锋, 李庆  
(南昌大学 资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031)

**摘要:** 某制药公司通过化学合成法生产抗生素原料药,其废水中有机物含量高且难生物降解,原有处理工艺出水水质无法满足排放标准。根据废水特性,对原有处理工艺进行改进,用铁碳微电解+芬顿+混凝沉淀组合工艺对高浓度废水进行预处理,再与综合废水混合后进入生化处理段。运行结果表明,该处理系统对抗生素废水降解性能良好,预处理段COD去除率达到50.23%,生化段COD去除率达到94.2%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均去除率为79%以上,出水水质符合园区污水厂纳管标准。

**关键词:** 抗生素废水; 微电解; 芬顿工艺; 生化处理

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)06-0099-04

## Case Study of an Antibiotic Wastewater Treatment Project

ZENG Hui-qing, GU Zhi-hao, WANG Bai-yang, TIAN Xian-feng, LI Qing  
(School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** A pharmaceutical company produces active pharmaceutical ingredients (APIs) for antibiotic through chemical synthesis. Its wastewater contains high organic matter and is difficult to biodegrade. The original treatment process whose effluent quality cannot meet the discharge standards was improved according to the characteristics of wastewater. The high-concentration wastewater is pretreated by the combined process of iron-carbon micro-electrolysis, Fenton, coagulation sedimentation, and then mixed with the comprehensive wastewater into the biochemical treatment section. The operating results show that the treatment system has good degradation performance for antibiotic wastewater. The COD removal rate in the pretreatment section reached 50.23%, the removal rate of COD in the biochemical section reached 94.2%, and the average removal rate of  $\text{NH}_3\text{-N}$  was above 79%. The effluent quality meets the influent standards of the sewage plant in the industrial park.

**Key words:** antibiotic wastewater; micro-electrolysis; Fenton process; biochemical treatment

## 1 工程概况

### 1.1 废水水质、水量

江西某制药公司年产以青霉素为主的抗生素原料药300 t,产生的废水具有COD含量高、有机物种类复杂、可生化性差、生物毒性大等特点。随着生产工艺升级,制药规模增大,出水水质已经无法达到排放标准,因此需要改造现有的处理设施,使出水水质满足当地化工产业园区污水处理厂纳管标准。

废水水质、水量及排放标准见表1。

表1 废水水质、水量及排放标准

Tab.1 Wastewater quality, capacity and discharge standards

项目	水量/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	pH值	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3\text{-N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
高浓度废水	50	4~5	40 000~45 000	80~120
综合废水	450	6~9	4 000~5 000	100~150
排放标准		6~9	500	35

该工程设计处理水量 500 m<sup>3</sup>/d, 高浓度废水来自生产工艺的提取液和废母液, 综合废水主要为洗漆水、冷却水和生活废水。废水的排放执行园区污水厂纳管标准, 经处理后排入园区污水处理厂。

## 1.2 工艺流程及主要构筑物

本工程污水经微电解+Fenton 氧化+混凝沉淀<sup>[1]</sup>预处理后, 再进行生化处理。工艺流程见图 1。

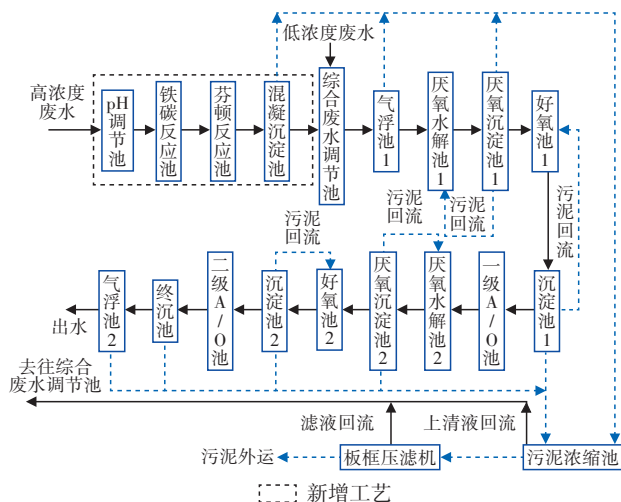


图1 改造后的废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process after reconstruction

高浓度废水进入 pH 调节池后, 加酸将 pH 值由 4~5 调节至 3~4, 进入铁碳反应池进行曝气搅拌。铁碳反应池装填铁碳填料, 利用铁碳微电解系统的氧化还原作用提高废水的可生化性, 并减轻抗生素废水中某些物质对微生物生长的抑制作用<sup>[2]</sup>。经过铁碳微电解处理后, 出水 pH 值升高, 在芬顿反应池将 pH 值调回 3~4, 再按比例投加硫酸亚铁和双氧水, 生成具有强氧化性的羟基自由基, 从而降解废水中的难降解有机物<sup>[3]</sup>。芬顿池出水投加片碱调节 pH 值至 7~8 后进入混凝沉淀池, 投加 PAC 和 PAM 进行混凝沉淀, 去除大部分 SS 和小部分有机污染物<sup>[4]</sup>。混凝沉淀池出水与低浓度废水在综合调节池混合, 用泵提升至气浮池 1, 通过产生的大量微小气泡带动油类及悬浮物上浮, 再由刮渣机刮除。气浮池出水自流至厌氧池, 利用厌氧微生物的水解酸化作用, 去除一部分有机污染物, 并提高 B/C 值, 厌氧池出水进入好氧池, 继续去除一部分污染物, 好氧池出水进入 A/O 池, 经过反硝化、硝化反应去除总氮和氨氮, 并降低废水的 COD。A/O 池出水再经过串联的二级“厌氧-好氧-A/O”工艺处理, 使污染物得到进一步去除, 经终沉池沉淀后上清液进入气浮池 2, 除去剩余少量悬浮物, 保证出水水质达标, 进入园区污水管网。主要构筑物及设计参数见表 2。

表2 主要构筑物及设计参数

Tab.2 Main structures and design parameters

构筑物	尺寸/(m × m × m)	设计参数	数量/座	结构	备注
铁碳池	11.5 × 4.75 × 5	有效容积为 255 m <sup>3</sup> , 停留时间为 12.2 h, 铁碳填料填充率约 70%, 设空气搅拌系统、pH 自动控制仪、加药装置各 1 套	1	钢混(防腐)	新增
芬顿池	11.5 × 4.75 × 5	有效容积为 255 m <sup>3</sup> , 停留时间为 12.2 h, 设空气搅拌系统、pH 自动控制仪、加药装置各 1 套	1	钢混(防腐)	新增
混凝沉淀池	5.0 × 2.0 × 3.5	停留时间为 1.4 h	1	钢混(防腐)	新增
综合调节池	28.0 × 16.0 × 5	有效容积 2 000 m <sup>3</sup> , 最大调节时间为 96 h	1	钢混(防腐)	原有
气浮池	7.2 × 2.4 × 2.2	最大处理量为 30 m <sup>3</sup> /h, 装机功率为 6.5 kW	2	单体碳钢	原有
厌氧水解池	22.0 × 9.0 × 5.5	HRT 为 48 h, 有效容积 1 000 m <sup>3</sup>	2	钢混	改造
厌氧沉淀池	9.0 × 3.0 × 5.5	HRT 为 6.5 h, 有效容积 135 m <sup>3</sup>	2	钢混	原有
好氧池	20.0 × 9.0 × 5.0	HRT 为 38.9 h, 控制 DO 为 2 ~ 4 mg/L	2	钢混	原有
二沉池	7.0 × 6.0 × 5.0	设计表面负荷为 0.5 m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·h)	2	钢混	原有
A 池	9.0 × 7.0 × 5.0	HRT 为 14.2 h, 控制 DO 为 0.2 ~ 0.5 mg/L	2	钢混	原有
O 池	14.0 × 9.0 × 5.0	HRT 为 28.8 h, 控制 DO 为 2 ~ 4 mg/L	2	钢混	原有
终沉池	9.0 × 4.0 × 5.0	设计表面负荷为 0.58 m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·h)	2	钢混	原有

## 2 调试运行

### 2.1 调试

#### 2.1.1 铁碳-芬顿预处理

废水进入铁碳反应池前, 加酸调节 pH 值至 3~

4, 再进入铁碳反应池进行曝气搅拌、微电解反应。该废水盐度较高, 电导率提升有助于微电解反应的进行。由于经过微电解反应后 pH 值会略微提高, 故在进入芬顿反应池前需先将 pH 值调回至 3~4, 以

达到最佳处理效果,再按一定比例投加硫酸亚铁和双氧水。前期试验确定芬顿反应的最佳反应条件为:pH值3~3.5、反应时间2.5 h、30%双氧水的投加量为2 mL/L、双氧水和亚铁离子的物质的量之比为3:1。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=3:1$ 时,COD去除率较高且铁泥生成量在合理范围,若 $\text{Fe}^{2+}$ 量过多会消耗部分双氧水,降低羟基自由基的量,并增加铁泥的生成量,增大运行成本;若 $\text{Fe}^{2+}$ 量较少则会降低双氧水的有效利用率,降低反应效果。综合芬顿反应效果和运行成本分析,取3:1作为双氧水和 $\text{Fe}^{2+}$ 的物质的量之比。实际药剂投加量根据水量、水质变化调整。

### 2.1.2 厌氧-好氧处理

主要包括厌氧和好氧处理单元的调试。接种污泥来自南昌某污水厂好氧池剩余污泥,用泥浆泵将泥水混合液提升至厌氧池,再逐渐流入好氧池。采用低负荷间歇进水,污泥回流比控制在40%,保持好氧池溶解氧为2.0~4.0 mg/L,逐步增大进水有机负荷和水量,调试期间加强对各项水质指标的监测。经过两个月的调试,一期厌氧-好氧系统COD去除率达到50%,污泥颗粒大且呈灰褐色, $\text{SV}_{30}$ 达到30%,表明单元系统启动成功。

### 2.1.3 A/O处理工艺

该废水处理系统采用两级A/O工艺,启动初期A/O池接种污泥占有效池容的10%,保持较低的容积负荷,闷曝3 d,使微生物逐步适应水质,恢复活性。再逐步增大进水负荷,至污泥量有明显增长。当 $\text{SV}_{30}$ 增至30%、MLSS为3 000~4 000 mg/L时,系统启动成功<sup>[5]</sup>,即可按设计流量进水,正常运行。控制A池溶解氧在0.5 mg/L以内,O池溶解氧保持在2~4 mg/L,污泥回流比保持在60%,硝化液回流比为200%。为了保持A/O工艺的氨氮去除效果,需要在O池补充碱度,保证pH值为7~7.6。

## 2.2 实际运行效果

经过近3个月的调试后,在以设计水量进水且稳定运行情况下,对各处理单元进、出水水质进行了为期两个月的监测。

### ① 铁碳+芬顿段

铁碳+芬顿对COD的去除效果见图2。由图2可知,高浓度废水进入铁碳芬顿预处理段前的COD为40 000~45 000 mg/L,平均值为41 729 mg/L,经预处理后出水COD降至25 000 mg/L以下,平均值为

20 768 mg/L,预处理段COD总去除率达到50.23%,表明铁碳芬顿对高浓度抗生素废水的COD有较好的去除效果,可以有效减轻后续生化系统的压力。测得预处理出水B/C $\geq 0.35$ ,比进水B/C值有所提升,表明通过铁碳芬顿处理可以提高废水的可生化性,为后续生物处理创造良好的条件<sup>[6]</sup>。

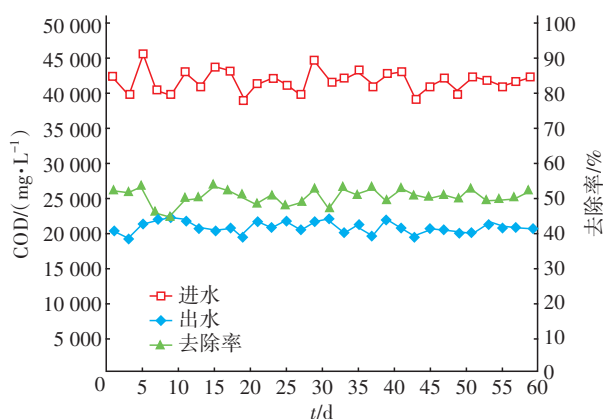


图2 铁碳芬顿预处理段对COD的去除效果

Fig.2 COD removal effect of iron-carbon and Fenton pretreatment

### ② 生化处理系统

生化处理系统对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果见表3。

表3 生化处理系统对COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

Tab.3 Removal effect of biochemical treatment system on COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$

日期	COD			$\text{NH}_3\text{-N}$		
	进水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除率/%	进水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除率/%
10月1日	6 440	480	92.5	108.0	22.4	79.3
10月5日	7 200	440	93.9	112.9	30.4	73.1
10月10日	7 160	360	95.0	117.8	27.5	76.7
10月15日	6 760	369	94.6	123.3	16.9	86.3
10月20日	5 960	320	94.7	102.2	24.7	75.8
10月25日	6 720	395	94.1	118.3	19.8	83.3
10月30日	6 280	345	94.5	125.5	24.4	80.6

经过对废水水质连续30 d的监测,高浓度废水与综合废水在调节池调节后的COD平均值为6 646 mg/L,经生化系统处理后,最终出水COD平均值为387 mg/L,COD去除率达到94.2%。进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值为115.4 mg/L,经生化系统处理后的出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均值为23.7 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均去除率为79%以上。

可见预处理后的高浓度废水与综合废水混合,经生化处理后出水水质能达到当地化工产业园区污水处理厂纳管标准。

### 3 经济分析

该改造工程废水处理量为 $500\text{ m}^3/\text{d}$ ,新增项目总投资为268万元,其中土建费用60万元,设备材料费用163万元,其他费用45万元。处理成本主要包括药剂费、人工费、电费、污泥处置费。其中,药剂费:改造前 $2.1\text{元}/\text{m}^3$ ,改造后 $9.6\text{元}/\text{m}^3$ ;人工费:改造前 $1.6\text{元}/\text{m}^3$ ,改造后 $2.0\text{元}/\text{m}^3$ ;电价按 $0.7\text{元}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 计,电费:改造前 $2.86\text{元}/\text{m}^3$ ,改造后 $3.36\text{元}/\text{m}^3$ ;污泥处置费:改造前 $0.4\text{元}/\text{m}^3$ ,改造后 $0.7\text{元}/\text{m}^3$ 。运行成本:改造前为 $6.96\text{元}/\text{m}^3$ ,改造后为 $15.66\text{元}/\text{m}^3$ 。

### 4 结论

采用铁碳微电解+芬顿+混凝沉淀+厌氧+好氧+A/O组合工艺处理抗生素废水,高浓度废水经铁碳芬顿预处理后COD去除率达到50.23%,后续生化处理系统对COD的去除率为94.2%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均去除率为79%以上,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均为 $23.7\text{ mg/L}$ ,废水处理工程整体运行稳定,去除效果良好,出水各项指标达到园区污水处理厂的纳管标准。

### 参考文献:

- [1] 何芳,胡晓东,邝博文. 抗生素生产废水的处理技术研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(2): 36-40.  
HE Fang, HU Xiaodong, KUANG Bowen. New progress in treatment techniques of antibiotic pharmaceutical wastewater[J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(2): 36-40 (in Chinese).
- [2] 李鸽,任宇婷,林衍. 铁碳微电解-UASB-A/O-混凝工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(2): 82-86.  
LI Ge, REN Yuting, LIN Yan. Treatment of pharmaceutical wastewater by combined process of iron-carbon micro-electrolysis, UASB, A/O, coagulation and sedimentation [J]. China Water &

Wastewater, 2017, 33(2): 82-86(in Chinese).

- [3] 马宁,段欣悦,赵全康. 铁碳微电解-Fenton氧化工艺预处理工业废水研究进展[J]. 环境科学与管理, 2018, 43(11): 71-75.  
MA Ning, DUAN Xinyue, ZHAO Quankang. Research progress on iron carbon micro electrolysis-Fenton oxidation combination technique in industrial wastewater pre-treatment [J]. Environmental Science and Management, 2018, 43(11): 71-75(in Chinese).
- [4] 王雄,李辉军,杨尧,等. 分质预处理-ABR-A/O工艺处理抗生素制药废水[J]. 中国给水排水, 2018, 34(24): 66-69.  
WANG Xiong, LI Huijun, YANG Yao, et al. Treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater by the separate pretreatment based on water quality-ABR-A/O process [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(24): 66-69 (in Chinese).
- [5] 王白杨,吴星,罗亚情,等. 物化+生化工艺在高氮高磷制药废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2015, 35(12): 93-95.  
WANG Baiyang, WU Xing, LUO Yaqing, et al. Application of the physical-chemical+biochemical process to the treatment of pharmaceutical wastewater containing highly concentrated nitrogen and phosphorus [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(12): 93-95 (in Chinese).
- [6] 万金保,付煜,刘峰,等. 微电解-芬顿-EGSB-A/O-接触氧化处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(20): 104-108.  
WAN Jinbao, FU Yu, LIU Feng, et al. Micro-electrolysis - Fenton - EGSB - A/O- biological contact oxidation process for treatment of pharmaceutical wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(20): 104-108 (in Chinese).

作者简介:曾慧卿(1974- ),女,江西上犹人,博士,副教授,主要从事农村环境水处理研究工作。

E-mail:hqzeng@126.com

收稿日期:2021-01-07

修回日期:2021-02-16

(编辑:衣春敏)