

物化/生化协同处理医药化工废水

沙昊雷¹, 谢国建², 孙秀萍³, 刘亚芹⁴, 何凡¹, 沈家辰¹

(1. 浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315100; 2. 杭州市萧山区人民政府南阳街道办事处, 浙江 杭州 311227; 3. 杭州经济技术开发区环境监测站, 浙江 杭州 310018; 4. 浙江联强环境工程技术有限公司, 浙江 杭州 310014)

摘要: 医药化工废水 BOD₅ 和 COD 浓度高, 盐度高, 难生物降解。采用微电解 - Fenton - 气浮 - A/O 工艺处理医药化工废水, 处理量为 300 m³/d, 废水 COD 为 8 000 ~ 11 000 mg/L, 盐分为 16 000 ~ 21 000 mg/L。运行实践表明, 物化/生化协同处理医药化工废水效果显著, 对 COD 的去除率达到 94%, 出水 COD < 500 mg/L, 对盐分的去除率达到 85.6%, 水质指标达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的三级纳管标准。

关键词: 医药化工废水; 物化处理; 微电解; 高级氧化; 接触氧化

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2018)18 - 0082 - 04

Physicochemical/Biochemical Synergistic Treatment of Pharmaceutical and Chemical Wastewater

SHA Hao-lei¹, XIE Guo-jian², SUN Xiu-ping³, LIU Ya-qin⁴, HE Fan¹,
SHEN Jia-chen¹

(1. College of Biological & Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China; 2. Nanyang Street Agency of Xiaoshan District People's Government in Hangzhou, Hangzhou 311227, China; 3. Hangzhou Economic and Technological Department Area Environmental Monitoring Station, Hangzhou 310018, China; 4. Zhejiang Lianqiang Environmental Engineering & Technology Co. Ltd., Hangzhou 310014, China)

Abstract: Pharmaceutical and chemical wastewater is characterized by high concentration of BOD₅ and COD, high salinity and difficult biodegradation. The combined process of micro-electrolysis, Fenton, air floatation, and A/O is adopted, with the treating capacity of 300 m³/d. The concentration of influent COD is 8 000 - 11 000 mg/L, and the concentration of influent salinity is 16 000 - 21 000 mg/L. The operation results showed remarkable effect of physicochemical/biochemical synergistic treatment process for the pharmaceutical and chemical wastewater. The COD removal efficiency reached 94% with the effluent concentration of COD less than 500 mg/L, and the salinity removal efficiency reached 85.6% after bio-treatment. All the quality indexes of treated water reach the third level of *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996).

Key words: pharmaceutical and chemical wastewater; physicochemical treatment; micro-elec-

trolysis; advanced oxidation; contact oxidation

近年来,随着医药化学工业的快速发展,医药化工废水对环境的污染也日益凸显,其特点是 BOD₅ 和 COD 浓度高,盐度高,污染物成分复杂、结构稳定、难生物降解,对环境和人体健康危害较大^[1~3]。该类废水的治理一直是水环境治理领域的一大难题,目前,处理此类废水常采用物化与生化联用的方法,通过催化湿式氧化、光化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化、声化学氧化、Fenton 氧化等工艺单独或共同预处理,再经过生化处理后排放^[4~7]。

浙江某医药化工有限公司主要生产环丙胺,生产工艺包括氯化、环合、氨化、降解等工序,废水量合计 300 m³/d,废水排出车间前回收了部分有机溶剂,但有机物浓度仍然较高。根据该公司废水水质的调研结果,参照类似废水的处理案例^[8~12],采用微电解 - Fenton - 气浮 - A/O 工艺进行处理,取得了较好的效果,出水达到纳管排放标准。

1 废水水质及处理要求

废水来源于生产车间,要求处理后出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准后纳管排放。废水水质及排放标准见表 1。

表 1 废水水质及排放标准

Tab. 1 Wastewater quality and discharge standard

项目	pH 值	COD/ (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)	盐分/ (mg · L ⁻¹)
原始废水	6~9	8 000~ 11 000	2 000~ 3 000	800~ 1 200	16 000~ 21 000
排放标准	6~9	500	300	400	—

2 工艺流程及主要构筑物

2.1 工艺流程

医药化工废水处理的工艺流程如图 1 所示。

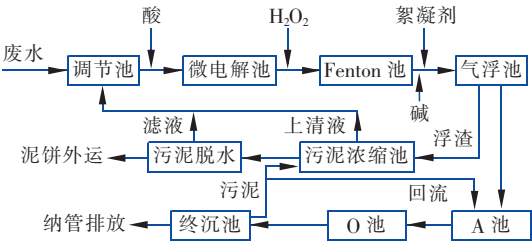


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

废水首先进入调节池进行水质和水量的调节,

然后被提升至微电解池,在微电解池前端将废水的 pH 调至酸性,通过铁碳微电解反应将部分有机物氧化,同时生成 Fe²⁺,为后续的 Fenton 氧化反应提供亚铁催化剂;在 Fenton 池中加入 H₂O₂,发生 Fenton 氧化反应,将废水中的有机物进一步氧化。废水在进入气浮池前,pH 值应调至中性,并加入絮凝剂,经过两级氧化后的废水在气浮池中进行固液分离。最后经气浮池处理后的废水通过 A/O 池生化处理,并经终沉池沉淀后纳管排放。

2.2 主要构筑物及设计参数

① 调节池。有效容积为 150 m³,停留时间为 12 h,主体尺寸为 10 m×5 m×3.5 m,钢混结构,并做防渗、防腐处理。进口处设格栅 1 台,池内设潜水搅拌机 1 台。

② 微电解池。有效容积为 75 m³,停留时间为 6 h,主体尺寸为 5 m×5 m×3.5 m,钢混结构,并做防渗、防腐处理。池内设 PVC 曝气装置 1 套。

③ Fenton 池。有效容积为 37.5 m³,停留时间为 3 h,主体尺寸为 5 m×3 m×3 m,钢混结构,并做防渗、防腐处理。池内设 PVC 曝气装置 1 套。

④ 气浮池。有效容积为 12.5 m³,停留时间为 1 h,主体尺寸为 2.5 m×2 m×3 m,钢混结构,并做防渗、防腐处理。配套德国多相流溶气泵,流量为 3~5 m³/h,功率为 5.5 kW。浮渣排入污泥浓缩池。

⑤ A 池。有效容积为 450 m³,停留时间为 36 h,主体尺寸为 10 m×8 m×6 m,钢混结构,并做防渗、防腐处理。底部安装潜水搅拌机 2 台,推动水流,实现泥水混合。

⑥ O 池。有效容积为 450 m³,停留时间为 36 h,主体尺寸为 20 m×5 m×5 m,钢混结构,并做防渗、防腐处理。底部安装空气曝气系统,配 2 台罗茨风机(1 用 1 备)。

⑦ 终沉池。竖流式,有效深度为 5 m,主体尺寸为 4 m×4 m×5.5 m,表面负荷为 0.78 m³/(m² · h),钢混结构,并做防渗、防腐处理。设污泥回流泵 2 台(1 用 1 备)。部分污泥回流至 A 池,剩余污泥排入污泥浓缩池。

⑧ 污泥浓缩池。主体尺寸为 4 m×5 m×5.5 m,2 座,单座有效容积为 100 m³,钢混结构,并做防渗、防腐处理。设上清液排放和底部排泥系统。污

泥处理采用厢式压滤机脱水,配2台螺杆泵。上清液排入调节池,脱水后泥饼外运。

3 经济技术指标及处理效果

本工程占地面积约450 m²,总投资为70万元,其中土建费36万元,设备材料费24万元,技术指导费10万元;运行费为6.4元/m³,其中药剂费5.5

元/m³、电费0.4元/m³、人工费0.5元/m³。

经过2个月的工程调试与运行,对各工艺段出水水质进行了监测,发现医药化工废水的出水水质能达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级排放标准。

主要污染物的处理效果见表2。

表2 主要污染物的处理效果

Tab.2 Treatment effect of main pollutants

项目	pH 值	COD/(mg · L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg · L ⁻¹)	SS/(mg · L ⁻¹)	盐分/(mg · L ⁻¹)
原始废水	6 ~ 9	8 000 ~ 11 000	2 000 ~ 3 000	800 ~ 1 200	16 000 ~ 21 000
微电解池出水	4.5 ~ 5.5	6 340 ~ 7 050	1 540 ~ 2 560	700 ~ 900	13 000 ~ 17 000
Fenton 池出水	4.5 ~ 5.5	2 500 ~ 3 500	1 120 ~ 1 380	660 ~ 850	8 560 ~ 9 450
气浮池出水	8.35 ~ 9.22	2 350 ~ 2 860	920 ~ 1150	540 ~ 670	7 620 ~ 8 440
A/O 池出水	7.14 ~ 8.25	442 ~ 487	236 ~ 255	740 ~ 870	2 240 ~ 2 350
终沉池出水	7.23 ~ 8.17	425 ~ 471	222 ~ 248	155 ~ 170	2 150 ~ 2 290
排放标准	6 ~ 9	500	300	400	—

由表2可以看出:医药化工废水经过微电解、Fenton 氧化、气浮和 A/O 生化处理后,对 COD 的去除率>94%,对 BOD₅ 的去除率达到88%,对 SS 的去除率达到78%,对盐分的去除率达到85.6%。出水 pH、COD、BOD₅、SS 已满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级纳管标准,且较为稳定。此外,因本工程医药化工废水的盐分含量较高,在驯化生化段的微生物时,驯化时间比处理普通低盐废水长一周左右。

4 结语

采用铁碳微电解和 Fenton 试剂的双重氧化,使医药化工废水中的难生物降解有机物在高盐环境下断链分解、降解,并提高废水的 B/C 值,同时大大降低含盐量,经气浮处理后的废水进行厌氧和好氧生物处理。在工程调试过程中结合高盐废水的特点,驯化了耐盐微生物菌种,因此生化段的有机物去除效果可观,出水水质满足排放标准。实践证明,采用物化/生化协同工艺处理医药化工废水是可行的,运行稳定且效果良好。

参考文献:

- [1] 王大勋. 化工废水处理技术与发展研究[J]. 黑龙江科学,2014,5(1):53-53.
Wang Daxun. Research on technology and development of chemical wastewater treatment[J]. Heilongjiang Science,2014,5(1):53-53(in Chinese).
- [2] 林光辉,吴锦华,李平,等. 零价铁与双氧水异相 Fenton

降解活性艳橙 X-GN[J]. 环境工程学报,2013,7(3):913-917.

Lin Guanghui, Wu Jinhua, Li Ping, et al. Effective degradation of reactive brilliant orange X-GN by heterogeneous Fenton reaction using zero-valent iron and H₂O₂ [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013,7(3):913-917(in Chinese).

- [3] Luis A D, Lombra J I, Varona F, et al. Kinetic study and hydrogen peroxide consumption of phenolic compounds oxidation by Fenton's reagent[J]. Korean J Chem Eng, 2009,26(1):48-56.
- [4] 刘兴,林振锋,陈茂林,等. 微电解-催化氧化-A/O 法处理医药化工废水[J]. 工业水处理,2013,33(5):84-86.
Liu Xing, Lin Zhenfeng, Chen Maolin, et al. Treatment of wastewater from medicine by micro-electrolysis-catalytic oxidation-A/O process[J]. Industrial Water Treatment, 2013,33(5):84-86(in Chinese).
- [5] 鲁秀国,王林妹,刘艳. 水解酸化-铁炭微电解-好氧生化工艺处理印染废水[J]. 环境污染与防治, 2009,31(3):99-101.
Lu Xiuguo, Wang Linmei, Liu Yan. Treatment of printing and dyeing wastewater by hydrolytic acidification-iron carbon micro electrolysis-aerobic biochemical process [J]. Environmental Pollution & Control, 2009,31(3):99-101(in Chinese).
- [6] 王方园,叶群峰,郭婷,等. Fenton-UASB-A/O 工艺处理医药化工中间体生产废水实例[J]. 给水排水, 2010,36(4):64-66.

- Wang Fangyuan, Ye Qunfeng, Guo Ting, *et al.* Case study on the Fenton - UASB - A/O to treat medicine intermediate wastewater[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2010, 36(4): 64 - 66 (in Chinese).
- [7] 任健, 马宏瑞, 王宝和. Fe/C 微电解 - Fenton 氧化 - 混凝沉淀 - 生化法处理染料母液废水[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(7): 1457 - 1462.
- Ren Jian, Ma Hongrui, Wang Baohe. Treatment of mother liquor of dyeing wastewater with Fe/C electrolysis - Fenton oxidation - coagulation sedimentation - biochemical process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(7): 1457 - 1462 (in Chinese).
- [8] 任永强, 李建军. CASS 工艺在处理制药废水工程中的应用[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(4): 48 - 50.
- Ren Yongqiang, Li Jianjun. Application of CASS process in treatment of pharmaceutical wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(4): 48 - 50 (in Chinese).
- [9] 沙昊雷, 王艳芳, 於建明. 物化/水解/接触氧化工艺处理医药化工废水[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(12): 62 - 65.
- Sha HaoLei, Wang Yanfang, Yu Jianming. Treatment of pharmaceutical and chemical wastewater by physico-chemical/hydrolysis/contact oxidation process[J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(12): 62 - 65 (in Chinese).
- [10] 田丽娟, 纪振, 陈莉. 混凝/水解/好氧/气浮工艺处理高浓度医药化工废水[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(18): 73 - 76.
- Tian Lijuan, Ji Zhen, Chen Li. Treatment of high-concentration medical and chemical wastewater by coagulation/hydrolysis/aerobic oxidation/air flotation process[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(18): 73 - 76 (in Chinese).
- [11] 宋欣欣, 应乐, 朱润晔, 等. 声电与生物氧化联合处理医药化工废水[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(22): 90 - 92.
- Song Xinxin, Ying Le, Zhu Runye, *et al.* Application of ultrasound/electrocatalysis combined with biological oxidation process for treatment of pharmaceutical and chemical wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(22): 90 - 92 (in Chinese).
- [12] 戴启洲, 蔡少卿, 王家德, 等. 臭氧/生物法处理制药废水[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(10): 122 - 125.
- Dai Qizhou, Cai Shaoqing, Wang Jiade, *et al.* Ozone/biological technology for pharmaceutical wastewater treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(10): 122 - 125 (in Chinese).



作者简介:沙昊雷(1981 -), 男, 浙江宁波人, 硕士, 高级实验师, 主要从事水环境污染防治、大气污染防治等的教学和研究工作。

E-mail: hlsha@zww.edu.com

收稿日期:2018 - 06 - 12

珍惜资源, 保护环境, 建设美丽中国