

头孢类制药废水处理工艺设计

黄昊, 伍仕芬, 张云彬, 李云海
(广东立国制药有限公司, 广东 河源 517447)

[摘要] 分析了某制药公司高浓度制药废水的水质特点, 及其水质对生物降解的影响。确定了制药废水处理的工艺流程、主要处理构筑物和设计参数。

[关键词] 头孢类; 制药废水; 处理工艺; 设计

[中图分类号] X5

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2011)09-0132-02

Design of Cephalosporin Pharmaceutical Wastewater Treatment Process

Huang Hao, Wu Shifen, Zhang Yunbin, Li Yunhai
(Titan Enterprises Co., Ltd., Heyuan 517447, China)

Abstract: By analyzing the quality characteristics of high concentration pharmaceutical wastewater from a pharmaceutical company, the influence of water quality on biological degradation was discussed. The pharmaceutical wastewater treatment process, main processing structures and design parameters was determined.

Keywords: cephalosporin; pharmaceutical wastewater; processing project; design

制药废水属于难处理的工业废水之一, 因药物种类不同、生产工艺不同, 废水的成分差异较大, 其特点是组分复杂, 污染物含量高, COD 浓度高, 固体悬浮物浓度高, 难降解物质多。而且制药厂的废水通常为间歇排放, 产品的种类和数量变化较大, 导致废水的水质、水量及污染物的种类变化较大, 给治理带来困难。

广东某制药公司主要从事头孢类原料药的研发和生产, 该公司排放的废水主要为头孢类药物的生产废水, 具有有机物浓度高, 悬浮物浓度高, 氯离子含量高, 可生化性差等特点, 是一种难降解的工业废水。

该公司现采用好氧工艺对生产废水进行处理, 现有的废水处理设施已经不能够适应该公司废水水质水量变化的要求, 需新建一套废水处理系统, 进而减轻排放废水对环境的污染。

1 废水处理工艺

1.1 废水水质

该公司废水来源主要有两种, 高浓度废水和低浓度废水, 高浓度浓废水量约为180 m³/d, 低浓度废水量约为1200 m³/d, 废水的总量约为1380 m³/d。水中污染物主要是多环芳烃等难以降解的大分子物质。由于药物品种的多样性, 导致生产废水成份复杂多变, 而且废水存在大量的氯离子, 不利于微生物对水中有机的生物降解。

根据废水的水质监测报告, 并参照类似工程, 需要进行治理的水污染物主要为COD_{Cr}、BOD₅、NH₃-N, 总磷和氯离子等。要求处理达到广东省地方标准《水污染物排放限值》(DB44/26-2001) 第二时段一级标准后排放。废水的水质和排放标准如表1所示。

表1 废水的进水水质和排放标准(除 pH 外其余均以 mg/L 计)

Tab.1 Qualities and emission standards of raw water

项目	COD _{Cr} /(mg·L) ⁻¹	BOD ₅ /(mg·L) ⁻¹	SS/(mg·L) ⁻¹	总磷(以 P 计)/(mg·L) ⁻¹	NH ₃ -N/(mg·L) ⁻¹	Cl ⁻ /(mg·L) ⁻¹	pH
高浓度废水	100000~200000	≤48000	≤2000	≤950	≤110	≤5500	2.0~4.0
低浓度废水	≤2000	≤720	≤450	≤0.3	≤50	≤530	6.8~7.2
排放标准	≤90	≤20	≤60	≤0.5	≤10	-	6.0~9.0

1.2 处理工艺选择

目前, 应用于高浓度制药废水的方法有多种, 如物化处理法、生物处理及多种方法的联合工艺^[1]。

由表1可知, 废水的COD_{Cr}浓度较高, BOD₅/COD_{Cr}较小, SS和盐分高, 因此在生化处理之前需进行预处理, 以除去悬浮物和提高废水的可生化性。预处理后的废水可根据水质需要采用好氧、厌氧或厌氧-好氧联合工艺进行处理。生物处理后的废水如若不能达到排放要求, 则需要进行深度处理, 主导工艺路线为预处理-厌氧-好氧-深度处理联合工艺。

1.3 工艺流程

通过对上述各种废水工艺的分析^[2-3], 结合目前国内制药废水处理普遍采用的工艺^[4-5], 确定了工艺流程为: 浓废水经过“铁-碳微电解+芬顿氧化”预处理后与低浓度废水进行混合, 然后经过“混凝沉淀+水解酸化+接触氧化+曝气生物滤池+芬顿氧化”处理工艺。

废水的工艺流程如图1。集水井为地下式钢筋混凝土结构, 内壁做防腐处理, 尺寸为2.0 m×2.0 m×2.5 m, 配置人工格栅1台和自吸式离心泵3台(2用1备), 格栅栅距为10 mm, 安装角度为60°。

2 主要构筑物及设备参数

2.1 高浓度废水集水井

2.2 高浓度废水调节池

废水自集水井提升至高浓度废水调节池, 在调节池内进行水质水量的调节, 使不同时间产生的废水能够充分混合, 调节时间48 h。调节池为地上式钢筋混凝土结构, 内壁做防腐处理, 尺寸为Φ7.6 m×8.1 m。配置搅拌机1台、耐腐蚀卧式离心泵3台(2用1备)和加药装置1套。

2.3 铁-碳反应器

废水用泵从调节池提升至铁-碳反应器, 从底部进水, 反应器为钢制结构, 处理量8 m³/h, 内装微电解填料, 反应停留时间1.1 h。

铁-碳反应器的原理主要为铁碳微电解, 是基于金属材料的腐蚀电化学原理。具有不同电极电位的铁屑和碳粒相接触时, 铁屑作为阳极, 其表面发生腐蚀电化学反应, 生成了大量新生态的Fe²⁺和[H], 这两种物质具有很高的化学活性, 可以改变废水中许多有机物的结构和特性, 使有机物发生断链、开环等作用; 电极周围的电场效应可使溶液中的带电离子和胶体富集并沉积在电极上而除去; 电极反应产生的Fe²⁺、Fe³⁺及其水合物具有强烈的吸附絮凝活性, 特别在碱性条件下生成的Fe(OH)₂及氧化后得到的Fe(OH)₃沉淀具有非常强的吸附絮凝作用, 其活性高于一般药剂水解所得到的Fe(OH)₂和Fe(OH)₃, 它们可以将废水中的悬浮物和微电池反应中产生的不溶物及一些有色物质通过吸附-共沉淀除去。

铁碳微电解法是集絮凝、吸附、架桥、卷扫、共沉、电沉积、电化学还原等多种作用与一身的综合效应, 对于难生物降解的高浓度废水的预处理有很好的效果, 可降低废水中的有机物含量, 并将难生物降解的大分子有机物转化为易降解的小分子有机物。

2.4 1#芬顿氧化装置

废水从铁-碳反应器自流入芬顿氧化装置。尺寸为4.0 m×2.0 m×2.5 m, 分为pH调节池、芬顿氧化槽和中和池三个区域。废水进入芬顿装置后, 在pH调节池中调节pH至酸性后进入芬顿氧化槽, 进行催化氧化反应, 反应完全后自流入中和池, 投加NaOH调节pH至中性。配回流泵4台(2用2备), 搅拌机3台和加药装置4套。

芬顿氧化主要是利用Fe²⁺和H₂O₂发生氧化还原反应产生具有强氧化能力的·OH, 它能氧化废水中的绝大部分有机物, 其中Fe²⁺在反应中主要起激发和传递作用, 使反应能持续进行下去, 直至H₂O₂完全参与反应。芬顿氧化对于溶解性的有机物处理效果较好, 对于不溶性的有机物处理效果较差。

2.5 低浓度废水集水井

地下式, 钢筋混凝土结构, 内壁做防腐处理, 尺寸为6.0 m×2.0 m×2.5 m, 配置人工格栅1台(栅距为10 mm, 安装角度为60°)、机械格栅1台

[收稿日期] 2011-05-21

[作者简介] 黄昊(1973-), 男, 上海人, 本科, 工程师, 主要研究方向为污水处理技术应用及运行管理。

(栅距为 5 mm, 安装角度为 75°)和自吸式离心泵 2 台(1 用 1 备)。

2.6 事故池

半地上式, 钢筋混凝土结构, 内壁做防腐处理, 尺寸为 20.0 m×10.0 m×7.8 m, 配离心泵 2 台(1 用 1 备)。

2.7 低浓度废水调节池

废水自低浓度集水井并提升至调节池, 在调节池内进行水质水量的调节, 使不同时间产生的废水能够充分混合, 调节时间为 75 h。调节池为地上式钢筋混凝土结构, 内壁做防腐处理, 尺寸 20.0 m×10.0 m×7.8 m, 池中设搅拌机 2 台和卧式离心泵 3 台, 2 用 1 备。

2.8 混凝沉淀池

废水自低浓度废水调节池和 1#芬顿氧化装置提升至混凝沉淀池, 进行絮凝和沉淀反应。混凝沉淀池分为混凝反应池和沉淀池两个部分, 为地上式钢筋混凝土结构, 混凝反应池尺寸为 9.0 m×1.5 m×3.5 m, 沉淀池的尺寸为 9.0 m×8.0 m×5.5 m, 配置污泥泵 2 台, 1 用 1 备。

2.9 ABR 反应器

厌氧水解酸化工艺, 地上式, 钢筋混凝土结构, 尺寸为 34 m×16.5 m×7.3 m, 有效容积 3885 m³, 水力停留时间 72 h, 容积负荷为 1.3 kgCOD/(m³·d)。

废水进入 ABR 反应器后, 进行水解酸化反应, 可将废水中一些难以生物降解的大分子物质转化成易于生物降解的小分子物质, 而且, 当将厌氧反应控制在水解酸化阶段时, 可为好氧工艺提供良好的进水水质(即提高废水的可生化性)条件, 提高好氧处理的效能和处理速度, 同时还可利用产酸菌种类多, 生长快及对环境条件适应性强的特点, 便于控制运行条件和缩小处理设施容积。

2.10 生物接触氧化池

利用原有的构筑物改建。

ABR 的反应器出水自流至生物接触氧化池, 生物接触氧化池中布满弹性立体填料(生物载体), 池底进行微孔曝气。废水通过好氧微生物膜及活性污泥的两相多点接触, 有机物大量被分解吸收。同时, 微生物新陈代谢过程吸收大量的碳、氮和磷, 合成新的微生物, 老化生物膜脱落成为污泥, 最终被排除到系统外。

2.11 二沉池

半地上式, 钢筋混凝土结构, 辐流式沉淀池工艺, 尺寸为 Φ6.0 m×5.0 m, 配置污泥泵 2 台(1 用 1 备)。

2.12 曝气生物滤池

生物滤池与清水池合建, 半地下式, 钢筋混凝土结构, 曝气生物滤池尺寸为 8.8 m×8.8 m×5.5 m, 有效容积 810 m³, 填料负荷为 0.8 kgBOD₅/(m³滤料·d); 清水池尺寸为 8.8 m×6.0 m×5.0 m, 有效容积 237.6 m³。配置曝气装置 1 套, 过滤装置 1 套, 鼓风机 2 台, 反冲洗泵 2 台, 1 用 1 备。

废水由二沉池自流进入曝气生物滤池, 池内装填高比表面积的颗粒填料, 以提供微生物生长的载体, 在微生物的作用下, 污水中的有机污染物被分解, 同时池内的填料可起到物理过滤作用, 进一步净化废水, 提高处理效果。

曝气生物滤池的出水如果达标, 则可直接排放, 如果无法达标, 则需要深度处理。

2.13 2#芬顿氧化装置

半地上式, 钢筋混凝土结构, 分为 pH 调节区、芬顿氧化槽和中和区, 尺寸为 8.8 m×2.0 m×4.5 m, 设置回流泵 4 台(2 用 2 备)。

曝气生物滤池中未达标的废水自流入 2#芬顿氧化装置, 在芬顿氧化槽中进行催化氧化反应, 充分反应后进入沉淀池沉淀, 出水达标后排放。

2.14 沉淀池

半地上式, 钢筋混凝土结构, 为斜管沉淀池, 与 2#芬顿氧化装置合建, 尺寸为 8.8 m×8.0 m×5.5 m, 水力负荷为 0.8 m³/m²·h, 配置污泥泵 2 台(1 用 1 备)。

2.15 污泥浓缩池

地上式, 钢筋混凝土结构, 尺寸为 Φ7.0 m×5.0 m, 配置中心传动浓缩机 1 套。

2.16 生物除臭装置 1 套

除臭装置主要用于除去高浓度、低浓度制药废水集水井和调节池及厌氧反应器中的臭气, 装置的处理风量为 5000 m³/h。

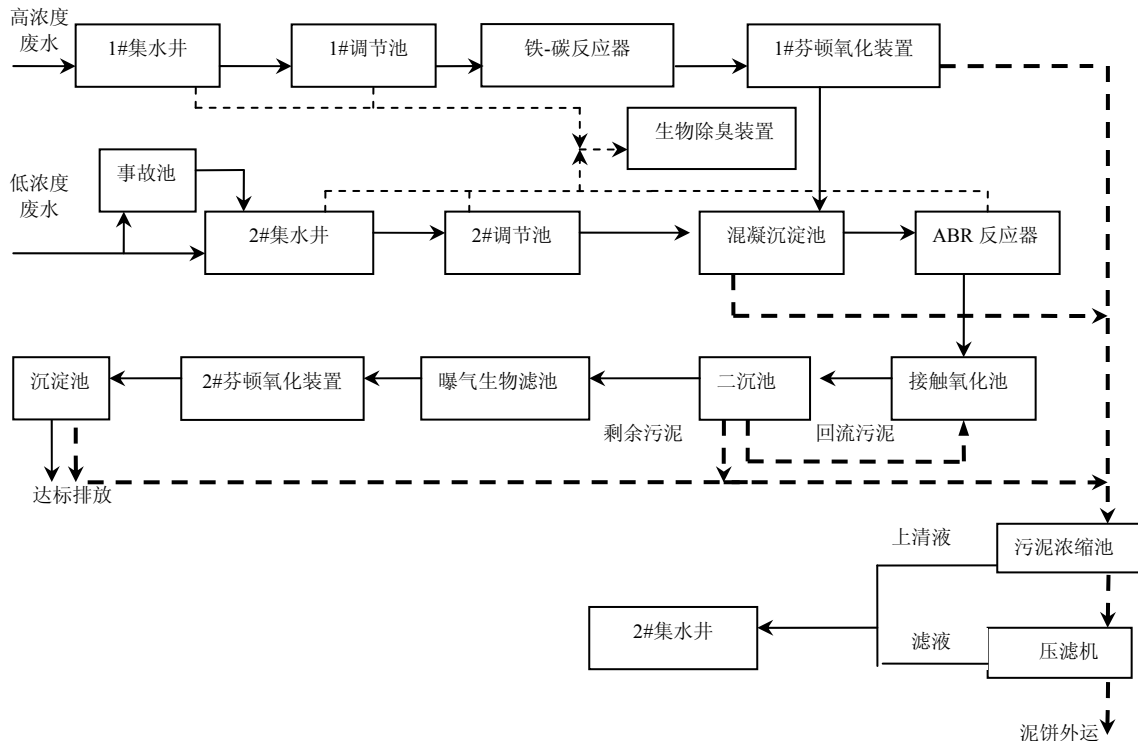


图 1 废水的工艺流程
Fig.1 Process of wastewater

3 效益分析

本工程建设投资约为 1384 万元, 其中设备投资为 738 万元, 土建投资为 440 万元, 设备安装及其他投资 206 万元。

污水处理站每日实际运行大约需要耗电 2388 kWh, 按照平均水量 1380 m³/d 计, 则能耗为 1.73(kWh/m³), 按平均去除 BOD₅ 为 7908 kg/d 计, 即每 1 kg BOD₅ 耗能为 0.42 kWh, 能耗相对于较低水平。废水处理设施运行后, 每年可处理废水 50 万 m³, 大

大减轻了水体污染, 产生了良好的社会效益和环境效益。

4 结语

(1)采用“铁-碳微电解+芬顿氧化”对高浓度废水进行单独预处理之后再与低浓度废水混合进行生物处理的处理方法是可行的, 而且水解酸化-接触氧化联合处理工艺对废水水质变化的适应性较强。

(2)本处理工艺原理简单, 操作、管理方便, 自动化程度较高。
(下转第 136 页)

Fe²⁺浓度就越高, 其对 Cr⁶⁺/Cu²⁺的还原程度就更加彻底, Cr⁶⁺被还原为 Cr³⁺, 而 Cu²⁺则被还原为 Cu。另外, 反应中释放的 OH⁻也相应增加, 加上出水中对水样调节 pH 至 9.0, 使生成 Cr(OH)₃/Cu(OH)₂ 与 Fe(OH)₂ 与 Fe(OH)₃ 形成共沉淀, 有利于处理效果。但影响并不十分明显, 为节省酸碱用量, 可采用较高 pH。

3.2 废水溶液的初始浓度对处理效果的影响

3.2.1 含 Cr⁶⁺废水溶液的初始浓度对处理效果的影响

试验条件: pH=4.0, 搅拌时间为 10 min, 出水调 pH 至 9.0, 静置 30 min, 抽取上清液, 测定 Cr⁶⁺浓度。含 Cr⁶⁺溶液的初始质量浓度分别取: 43 mg/L、87 mg/L、106 mg/L; 试验结果如表 3 所示。

表 3 初始浓度对 Cr⁶⁺废水处理效果的影响

Tab.3 Relations of inlet concentration and cleaning efficiency of Cr⁶⁺

水样 Cr ⁶⁺ /(mg·L ⁻¹)	进水 pH	出水 pH	调节 pH 至	出水 Cr ⁶⁺ /(mg·L ⁻¹)	去除率/%
43	4.0	5.3	9.0	0.18	99.58
87		5.8		0.39	99.55
106		6.5		0.52	99.50

3.2.2 含 Cu²⁺废水溶液的初始浓度对处理效果的影响

试验条件: pH=4.0, 搅拌时间为 10 min, 出水调 pH 至 8.5, 静

置 30 min, 抽取上清液, 测定 Cu²⁺浓度。含 Cu²⁺溶液的初始质量浓度分别取: 70 mg/L、90 mg/L、120 mg/L。试验结果如表 4 所示。

表 4 初始质量浓度对 Cu²⁺废水处理效果的影响

Tab.4 Relations of inlet concentration and cleaning efficiency of Cu²⁺

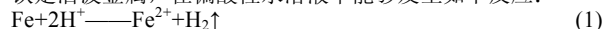
水样 Cu ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	进水 pH	出水 pH	调节 pH 至	出水 Cu ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	去除率/%
70	4.0	5.5	8.5	0.30	99.57
90		5.8		0.48	99.47
120		6.3		0.75	99.38

由实验结果可以看出, 在进水 pH 为 4.0 时, 进水 Cr⁶⁺质量浓度从 43 mg/L 到 106 mg/L, 都具有很好的去除效果, 其去除率均可高达 99% 以上, 而 Cu²⁺在 pH 为 4.0 时, 同样也具有很高的去除率, 去除效果明显。另外, 进水的 Cr⁶⁺/Cu²⁺初始质量浓度对处理效果也有一定影响。对于 Cr³⁺其与 OH⁻结合生成不溶性氢氧化物多少由电解中生成的 OH⁻浓度的决定, 而微电解反应器生成 OH⁻的浓度一定, 故 Cr³⁺的去除率随其浓度增大而降低。而对于 Cu²⁺, 质量浓度较低时, Cu²⁺移动到阴极表面的扩散速度是电解反应的控制步骤; 而随着质量浓度的增大, Cu²⁺移动到阴极表面的扩散速度逐渐加快, 由于电极反应进行的速度一定, 阴极表面的电极反应速度成为电解反应的控制步骤, 故随着浓度增大, 去除率下降。但由于本实验在反应之后抽取上清液, 调节 pH 至 9.0 左右, 因此 OH⁻的浓度已基本上满足 Cr³⁺/Cu²⁺与 OH⁻结合生成 Cr(OH)₃/Cu(OH)₂。

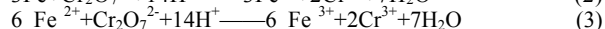
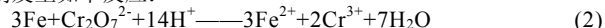
4 基本原理

微电解反应池是利用铁屑在废水中腐蚀形成原电池原理来处理废水的, 是电化学的氧化还原、电化学电对对絮体的电附集作用、以及电化学反应产物的凝聚、新生絮体的吸附和床层过滤等作用的综合效应, 其中主要是氧化还原和原电池反应及凝聚作用^[3-4]。

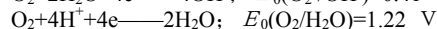
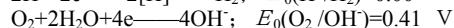
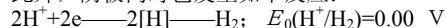
铁是活泼金属, 在偏酸性水溶液中能够发生如下反应:



当水中存在氧化剂时, Fe²⁺可进一步被氧化为 Fe³⁺。Cr(VI)在酸性条件下, E⁰(Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺)=1.36 V, 在碱性条件下, E⁰(CrO₄²⁻/Cr³⁺)=-0.20 V。因此, 在酸性条件下, Cr(VI)的电位高, 得电子能力较强, 因此较容易被还原, 即其氧化能力较强; 而在碱性条件下 Cr(VI)的氧化能力较弱。在酸性条件下, 铁与 Cr(VI)分别发生如下反应:



铬由毒性较强的氧化态 Cr₂O₇²⁻转化成毒性较弱的 Cr³⁺还原态。此外, 阴极同时也发生如下反应:

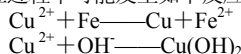


铁屑是铁和碳的合金, 当其浸没在含大量电解质的废水中时, 形成无数个微小的原电池, 在铁屑中加入焦炭后, 铁屑与焦炭粒接触进一步形成大原电池, 使铁屑在受到微原电池腐蚀的基础上, 又受到大原电池的腐蚀, 从而加快了电化学反应的进行, 既能提

高处理效果, 又可维持一定的空隙率, 防止铁屑结块板结, 保持较好的水力条件, 延长再生周期。

另外, 随着反应的进行, 在阴极不断释放 OH⁻, 其能跟所生产的 Cr³⁺反应生成 Cr(OH)₃ 沉淀, 以及能与 Fe²⁺和 Fe³⁺生成 Fe(OH)₂ 与 Fe(OH)₃ 形成共沉淀。有利于去除效果。

在金属活动顺序表中排在铁后面的金属有可能被铁置换出来而沉积在铁的表面上。Cu 在金属活动顺序表中排在铁后面, 因此在反应过程中可能发生如下反应而被铁置换出来, 使含 Cu²⁺得以去除。



5 结语

微电解法处理含 Cr⁶⁺与 Cu²⁺电镀废水, 采用廉价易得的工业废料为反应材料, 该系统具有多种功能于一体, 构造简单, 造价低, 能耗低的优点。pH 对处理效果有一定影响, 理论上酸性越强, 处理效果越好; 但由于影响并不十分明显, 为节省酸碱用量, 可采用较高 pH。随着初始浓度的升高, 去除率将有所下降。但在含 Cr⁶⁺溶液的初始质量浓度为: 43 mg/L、87 mg/L、106 mg/L; 含 Cu²⁺溶液的初始质量浓度为: 70 mg/L、90 mg/L、120 mg/L 的情况下, 仍具有很好的处理效果。在浓度低于 100 mg/L 的情况下, 处理后废水的 Cr⁶⁺与 Cu²⁺均可达 GB8978-96《污水综合排放标准》中的一级排放标准, 具有较好的工业应用前景。

参考文献

- [1]李天成, 李鑫钢, 王大为, 等. 微电解-生物膜法处理含 Cr³⁺有机废水[J]. 环境化学, 2002, 21(6): 599-603.
- [2]国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会.《水和废水监测分析方法》(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.
- [3]喻旗. 铁/炭微电解床处理电解锰生产钝化废水[J]. 中国锰业, 2002, 20(1).
- [4]周培国, 傅大放. 微电解工艺研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18-24.
- [5]张志, 赵永斌, 刘如意. 微电解-中和沉淀法处理酸性重金属矿山水下水的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2002(2): 45-47.
- [6]朱又春, 方战强, 夏志新. 废水微电解处理反应材料研究[J]. 膜科学与技术, 2001, 21(4): 56-60.

(本文文献格式: 黄树杰. 微电解-中和和沉淀法处理含 Cr⁶⁺与 Cu²⁺电镀废水的试验研究[J]. 广东化工, 2011, 38(9): 135-136)

(上接第 133 页)

(3)本工程可实现高浓度制药废水的净化, 降低制药废水的排放量, 体现良好的社会效益和环境效益。

参考文献

- [1]曾秋勇. 扑热息痛制药废水处理工程设计[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(5): 77-79.
- [2]霍明昕, 谢忠岩, 边德军, 等. 某冶炼企业含氨废水脱氨预处理工艺设

计方案[J]. 2011, 99(1): 39-42.

[3]胡晓东. 制药废水处理技术及工程实例[J]. 北京: 化工出版社, 2008.

[4]何志平. 高浓度生物制药废水处理工程简介[J]. 给水排水, 2010, 36(4): 62-63.

[5]李吉玉, 魏东, 朱继光, 等. UASB-生物接触氧化工艺处理制药废水实例[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(10): 103-105.

(本文文献格式: 黄昊, 伍仕芬, 张云彬, 等. 头孢类制药废水处理工艺设计[J]. 广东化工, 2011, 38(9): 132-133)