

# 铁炭微电解/生物组合工艺处理制药废水研究

周 健, 齐建华, 何 强, 陈 焱, 胡 斌  
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

**摘 要:** 采用曝气铁炭微电解滤池/两级水解酸化/厌氧/好氧组合工艺处理麻醉药原料生产废水。结果表明:当控制铁炭微电解单元的进水 pH 值为 3、反应时间为 2 h、Fe:C(体积比)为 1:1、气水比为 10:1,一级水解酸化、二级水解酸化、厌氧及好氧单元的 HRT 分别为 2 d、2 d、2 d 及 1 d 时,铁炭微电解及二级水解酸化单元废水的可生化性得到较大改善, BOD<sub>5</sub>/COD 值由 0.11 提高到 0.50。该条件下的最终出水 COD 为 176 mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为 7 mg/L,色度为 5 倍,总去除率分别为 99.18%、99.13% 和 99.41%,出水水质达到了《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; 铁炭微电解; 生物组合工艺

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)21-0109-04

## Combined Process of Ferrie-carbon Micro-electrolysis and Biological Technology for Treatment of Pharmaceutical Wastewater

ZHOU Jian, QI Jian-hua, HE Qiang, CHEN Ya, HU Bin

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract** The combined process of aerated ferrie-carbon micro-electrolysis, two-stage hydrolysis acidification and anaerobic/aerobic units was used to treat the wastewater from production of narcotic materials. The results show that when the influent pH value of ferrie-carbon micro-electrolysis unit, the reaction time, the volumetric ratio of Fe/C, the air-water ratio are 3, 2 h, 1:1 and 10:1 respectively, and the HRTs of first-stage hydrolysis acidification, second-stage hydrolysis acidification, anaerobic and aerobic units are 2 d, 2 d, 2 d and 1 d respectively, the biodegradability of the wastewater can be greatly improved and BOD<sub>5</sub>/COD value can be increased from 0.11 to 0.50. The effluent COD, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and color are 176 mg/L, 7 mg/L and 5 times respectively, and the total removal rates are 99.18%, 99.13% and 99.41% respectively, which can reach the *Discharge Standards of Water Pollutants for Pharmaceutical Industry Chemical Synthesis Products Category* (GB 21904-2008).

**Key words** pharmaceutical wastewater; ferrie-carbon micro-electrolysis; biological combined process

目前,处理难降解废水主要采用臭氧氧化、Fenton 氧化以及湿式氧化等高级氧化工艺<sup>[1-3]</sup>,上述工

艺虽对废水中有机物的去除及可生化性的改善有较好的效果,但普遍存在投资及处理成本高等问题。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07315-005)

近年来开发的铁炭微电解法具有处理效能高、成本低及操作管理方便等优点,并具有较强的改善废水可生化性的能力<sup>[4~7]</sup>,已成为难降解废水领域的研究热点,但仍缺乏处理高氮废水的相关研究。

笔者以某医药化工公司麻醉药原料的生产废水为研究对象,针对其高氮、高有机物浓度和难降解的特征以及现有处理技术存在的问题,提出采用曝气铁炭微电解滤池/两级水解酸化/厌氧/好氧组合工艺处理该类废水,并考察了组合工艺对 COD、硝态氮和色度等的去除效能及对废水可生化性的改善效果,得出组合工艺的关键参数,旨在为处理该类高氮、难降解废水提供技术支持。

## 1 试验装置及方法

### 1.1 试验装置及工艺流程

组合工艺流程见图 1。

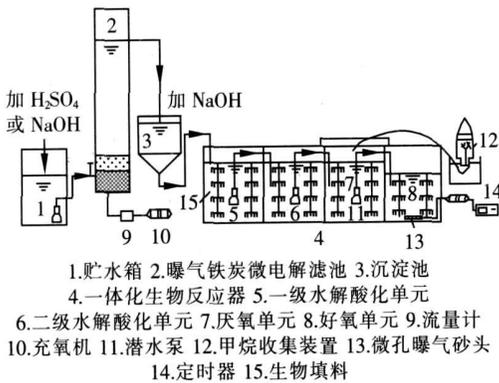


图 1 组合工艺流程

Fig. 1 Flow chart of combined process

曝气铁炭微电解滤池的有效容积为 3.8 L,铁炭填充率为 80%,填充体积为 3.0 L。一级水解酸化、二级水解酸化、厌氧和好氧单元的有效容积分别为 5.5、5.4、2 L,各单元内设组合填料,挂膜密度分别为 50%、50%、50%及 35%,均采用序批式运行,运行工况:进水 0.5 h/反应 48 h/沉淀和排水 1 h。

### 1.2 原水水质

原水取自某医药化工有限公司的麻醉药原料生产废水,其水质如下: COD、BOD<sub>5</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 分别为 (20 000~22 500)、(2 200~2 475)、(750~853) mg/L,色度为 800~900 倍, pH 值为 7.0~7.5。

### 1.3 运行参数

铁炭微电解单元的运行参数:进水 pH 值为 3,反应时间为 2 h, Fe:C(体积比,下同)为 1:1,气水比为 10:1,铁屑和炭屑的粒径均为 16 目。

生物处理单元的运行参数:一级水解酸化、二级水解酸化、厌氧、好氧单元的排水比均为 2/5,温度均为 30℃;其中,前三个单元的 HRT 均为 2 d, pH 值均为 6.8~7.5,好氧单元的 HRT 为 1 d, pH 值为 6.5~7.5。

## 2 结果与分析

### 2.1 组合工艺对 COD 的去除效能

组合工艺对 COD 的去除效果见图 2。

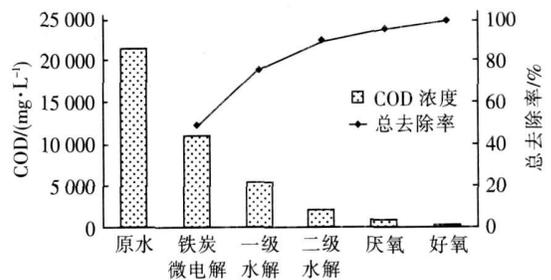


图 2 组合工艺对 COD 的去除效能

Fig. 2 Removal efficiency of COD by combined process

由图 2 可知,铁炭微电解、一级水解酸化、二级水解酸化、厌氧、好氧单元的平均出水 COD 浓度分别为 11 000、5 350、2 175、775 和 176 mg/L,对 COD 的总去除率分别为 48.84%、75.12%、89.88%、96.40%及 99.18%,各工艺单元对 COD 的去除贡献率分别为 49.24%、26.50%、14.89%、6.57%、2.81%。分析认为,曝气铁炭微电解系统中具有大量的微原电池,其电极产物具有极强的氧化还原性,能分解去除废水中的难降解污染物,并通过曝气促进微电解系统中的阳极反应,使产生的原电池电动势增高,从而提高了对有机物的去除率。在铁炭微电解滤池对废水可生化性改善的基础上,水解酸化反应器取得了较高的 COD 去除率,主要是由于该工艺单元采用生物膜水解酸化方式,附着在填料上的生物膜厚度大,由内向外构成了多层次的微环境,在生物膜外层形成的缺氧区以水解酸化菌和反硝化菌为主,由反硝化去除的 COD 占 14.17%,而在生物膜内部形成的厌氧区域以甲烷菌为优势菌群,承担了 85.83% 有机物的去除。厌氧及好氧生物膜单元,由于曝气铁炭微电解单元及二级水解酸化单元对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 及 COD 的高效去除,避免了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 对厌氧微生物的抑制,有利于绝氧环境的构成,提高了产甲烷菌的活性。

### 2.2 组合工艺对硝态氮的去除效能

组合工艺对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除效果见图 3,可

知, 铁炭微电解、一级水解酸化、二级水解酸化、厌氧及好氧工艺单元出水  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的平均浓度分别为 450、137、15、8 和 7 mg/L, 对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的总去除率分别为 43.75%、82.88%、98.13%、99.00%、99.13%, 各单元对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的去除贡献率分别为 44.14%、39.47%、15.38%、0.88% 及 0.13%。分析认为, 在铁炭微电解单元中铁单质与微电解的协同作用是去除硝态氮的主要原因。在与硝态氮的氧化还原过程中, 除了作为电子供体的 Fe 以外, 微电解系统在酸性条件下产生的新生态  $[\text{H}]$  和  $\text{Fe}^{2+}$  同样能作为电子供体与硝态氮发生还原反应, 使硝态氮转变成还原态而被去除。水解酸化及厌氧反应器对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的去除主要是由于铁炭单元出水中具有大量可利用的碳源, 通过生物反硝化实现的。由于出水中氮的形态只有硝态氮, 故出水 TN 即为 7 mg/L, 达到了《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904-2008)。

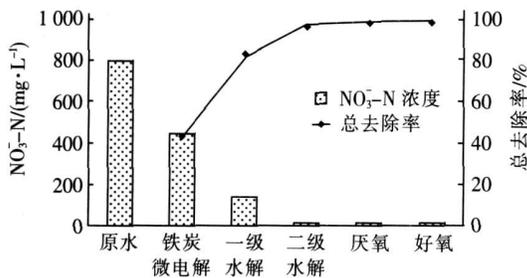


图 3 组合工艺对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的去除效果

Fig 3 Removal efficiency of  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  by combined process

### 2.3 组合工艺对色度的去除效果

由试验结果可知, 铁炭微电解、一级水解酸化、二级水解酸化、厌氧、好氧工艺的平均出水色度分别为 50、25、25、10、5 倍, 总去除率分别为 94.12%、97.06%、97.65%、98.82% 和 99.41%, 各单元对色度的去除贡献率分别为 94.67%、2.96%、0.59%、1.18% 和 0.59%。

相关研究表明<sup>[8]</sup>, 形成废水高色度的主要原因是废水中含有大分子难降解有机物, 当难降解有机物被去除或者被转化为易降解有机物时, 废水的色度也就得到了去除。分析认为, 铁炭微电解系统对色度的去除率较高, 主要是因为铁炭微电解系统将大分子有机物降解为小分子、无色有机物, 同时还原产生的  $[\text{H}]$  能与废水中许多组分发生氧化还原作用, 破坏发色、助色基团的结构, 使偶氮键断裂, 从而

达到了脱色的目的; 水解酸化对色度的去除也是通过改变有色物质的化学结构, 使大分子有机物转变为易生物降解的小分子、无色有机物而实现的; 厌氧及好氧工艺单元则是通过进一步降解有机物而去除色度。

### 2.4 组合工艺对水质可生化性的改善

组合工艺中铁炭微电解单元和两级水解酸化单元对废水的可生化性改善显著, 其中铁炭微电解单元的出水  $\text{BOD}_5 / \text{COD}$  值由 0.11 提高到 0.50 (提高了 0.39), 表明铁炭微电解系统对废水的可生化性改善效果显著。分析认为, 在原电池的作用下, 铁炭微电解系统产生的具有较强化学活性的新生态  $[\text{H}]$  以及  $\text{Fe}^{2+}$  改变了废水中难降解有机物的化学结构和特性, 使之发生断链、开环, 将难降解有机物转变成易降解有机物。一级、二级水解酸化单元的出水  $\text{BOD}_5 / \text{COD}$  值分别为 0.53、0.50。虽然表现数据显示两级水解酸化单元出水的  $\text{BOD}_5 / \text{COD}$  值较铁炭微电解单元出水的  $\text{BOD}_5 / \text{COD}$  值并未进一步提高, 但由于该废水中有较高浓度的硝态氮, 一级、二级水解酸化单元去除的硝态氮量分别为 313、122 mg/L, 被反硝化过程利用而去除的 COD 量分别为 895、345 mg/L。由图 2、3 可知, 水解单元通过厌氧及反硝化去除了部分 COD, 一级水解酸化单元共去除 COD 量为 5650 mg/L, 单元去除率为 51.36%, 其中厌氧降解去除的 COD 量为 4750 mg/L, 占单元去除的 84.07%, 反硝化去除了 900 mg/L, 占单元去除率的 15.93%; 二级水解酸化单元共去除 COD 量为 3175 mg/L, 单元去除率为 59.34%, 其中厌氧降解去除了 2824 mg/L, 占单元去除率的 88.95%, 反硝化去除了 351 mg/L, 占单元去除率的 11.05%。根据计算, 实际  $\text{BOD}_5 / \text{COD}$  值应分别为 0.77 和 0.80 左右, 即两级水解酸化单元对废水可生化性可进一步改善。

### 3 结论

① 当控制铁炭微电解单元的进水 pH 值为 3, 反应时间为 2 h,  $\text{Fe} : \text{C}$  为 1 : 1, 气水比为 10 : 1 时, 该单元对 COD、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和色度的去除率分别为 48.84%、43.75% 和 94.12%,  $\text{BOD}_5 / \text{COD}$  值由 0.11 提高到 0.50, 可生化性显著改善。

② 组合工艺中两级水解酸化、厌氧、好氧生物组合单元对 COD、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和色度的去除率分别为 50.34%、55.38%、5.29%, 二级水解酸化出水

BOD<sub>5</sub>/COD 值可由铁炭微电解单元出水的 0.11 提高到 0.50 表现出较高的去除 COD 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 效能以及较强的可生化性改善能力。

③ 铁炭微电解/两级水解酸化/厌氧/好氧组合工艺在处理高氮、高浓度和难降解有机制药废水时表现出较高的效能,当进水 COD 为 20 000~22 500 mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为 750~853 mg/L, 色度为 800~900 倍时,最终出水 COD 为 176 mg/L, 硝态氮为 7 mg/L, 色度为 5 倍, 总去除率分别达到了 99.18%、99.13% 和 99.41%, 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] Huber M M, Gobel A, Joss A, *et al*. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study [J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39 (11): 4290-4299.
- [2] 李军, 王磊, 彭锋, 等. Fenton 氧化/混凝法后续处理垃圾渗滤液研究 [J]. *中国给水排水*, 2008, 24(3): 64-

67.

- [3] 吴云, 张宏伟, 刘迎春, 等. 铁炭微电解/Fenton 预处理对叔丁酚甲醛树脂合成废水 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(23): 88-91.
- [4] 李欣, 祁佩时. 铁炭/Fenton/SBR 法处理硝基苯制药废水 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22(19): 12-15.
- [5] 赖鹏, 赵华章, 王超, 等. 铁炭微电解深度处理焦化废水的研究 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(3): 15-20.
- [6] 孙华, 洪英, 高廷耀, 等. 铁炭床/复合生物反应器处理染料废水 [J]. *中国给水排水*, 2001, 17(5): 65-67.
- [7] 李德生, 王宝山. 曝气铁炭微电解工艺预处理高浓有机化工废水 [J]. *中国给水排水*, 2003, 19(10): 58-60.
- [8] 肖仙英, 陈中豪, 陈元彩. 微电解法脱除化学浆漂白 E 段废水色度的研究 [J]. *广西大学学报: 自然科学版*, 2004, 29(3): 252-256.

电话: (023) 66357572

E-mail: zhoujiant@126.com

收稿日期: 2010-06-15

(上接第 108 页)

较强,也进一步证明了系统已进入稳定运行。至此,可认为初步完成了 DPBs 的驯化。

### 3 结论

① 以污水处理厂 A<sup>2</sup>O 系统的回流污泥为种泥,以实验室配水为模拟废水,污泥先在 A/O 系统中培养,待培养驯化后再投加到 A<sub>2</sub>N 系统中进行厌氧/缺氧驯化,从而完成 DPBs 的富集。系统可以快速完成启动,实现对氮、磷的稳定去除。

② A<sub>2</sub>N 系统有较强的抗冲击负荷能力,并能保持出水磷浓度稳定。

③ 在 A<sub>2</sub>N 工艺中,反硝化聚磷菌利用单位电子转移时的平均吸磷量可达到 0.12 mol。

#### 参考文献:

- [1] Kuba T, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system [J]. *Water Res* 1996, 30(7): 1702-1710.
- [2] Kuba T, Smolders G, van Loosdrecht M C M, *et al*. Bio-

logical phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor [J]. *Water Sci Technol* 1993, 27(5-6): 241-252.

- [3] Merzouk i M, Bernet N, Deigenes J P, *et al*. Biological denitrifying phosphorus removal in SBR: effect of added nitrate concentration and sludge retention time [J]. *Water Sci Technol* 2001, 43(3): 191-194.
- [4] Kerm-Jespersen J P, Henze M. Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions [J]. *Water Res* 1993, 27(4): 617-624.
- [5] 竺建荣, 刘纯新, 何建中, 等. 厌-好氧交替工艺的生物除磷特性研究 [J]. *环境科学学报*, 1999, 19(4): 394-398.
- [6] 李军, 杨秀山, 彭永臻. 微生物与水处理工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] 邹华, 阮文权, 陈坚. 硝酸盐作为生物除磷电子受体的研究 [J]. *环境科学研究*, 2002, 15(3): 39-41.

电话: 13519102762

E-mail: yuan\_linjiang@163.com

收稿日期: 2010-05-12