

制药废水预处理方法的研究进展

谢云飞

(安徽省巢湖市污水处理工程有限公司,安徽巢湖 238000)

摘要 制药废水成分复杂、有机物含量高、毒性大、色度深、可生化性差,在传统的处理工艺之前需进行预处理。介绍了难降解制药废水几种预处理方法的原理、试验效果及其最新进展,对制药废水预处理方法的选择具有重要的参考价值。

关键词 制药废水;预处理;可生化性

中图分类号 X787 文献标识码 A 文章编号 1007-5739(2009)11-0288-03

Current Situation and Prospect of Pretreating Pharmaceuticals Wastewater XIE Yun-fei

(Chaohu Wastewater Treatment Engineering CO., Ltd., Chaohu Anhui 23800)

Abstract Pharmaceuticals wastewater need to be pretreated before the traditional treatment because of its complex composition, high organic content, toxicity, depth color, and bad biodegradability. In this paper, theories, progress and effects about some pretreatment methods of pharmaceuticals wastewater were introduced, which provided some valuable references to choose the pretreatment way of refractory pharmaceuticals wastewater.

Key words pharmaceuticals wastewater; pretreatment; biodegradability

制药废水大多数具有有机物浓度高、色度高、含难降解和对微生物有毒性的物质、水质成分复杂、可生化性差等特点。废水中的残留抗生素和高浓度有机物使传统生物处理法很难达到预期的处理效果,因残留抗生素对微生物的强烈抑制作用使好氧菌中毒,造成好氧处理困难;而厌氧处理高浓度的有机物又难以满足出水达标,还需进一步处理。制药废水的复杂性与常规生化处理工艺的高耗、低效率,是导致当前大量制药废水难以处理和不易达标排放的最直接原因。因此,在采用厌氧生化处理和厌氧、好氧生化组合的传统工艺之前,对制药废水进行有效的预处理,破坏或降解其中的残留药物分子及抗生素活性,使其中难以生物降解的物质转化为易于生物降解的小分子物质,即消除其对微生物的抑制作用,提高废水的可生化性,可以使后续生物处理的难度大大减少。

1 制药废水的预处理方法

1.1 化学氧化法

化学氧化是通过 O_3 、 ClO_2 、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 等氧化剂产生的 HO-等强氧化基将无机物和有机物转化成微毒、无毒物质或易于分解形态的方法。通过选择氧化剂、控制投加量和接触时间,化学氧化法几乎可以处理所有的污染物。

O_3 氧化预处理 COD 为 685mg/L、TOC 质量浓度为 199mg/L 的青霉素生产废水,在 pH 值为 11.5 的条件下,投加 1 670mg/L 的 O_3 (吸收率为 33%),氧化 40min, COD 和 TOC 去除率分别为 34%和 24%,使 BOD_5 值由 16mg/L 升至 128mg/L。增加 O_3 用量能有效提高 COD 去除率。比较原废水和经 O_3 氧化预处理的废水分别进行生物处理的效果,发现原青霉素废水几乎不能被降解,制药综合废水因含青霉素废水也难以降解;而经 O_3 预处理后的青霉素废水生化性能大大增强,制药综合废水得以完全氧化^[1]。

以活性炭为催化剂结合臭氧氧化法对兰州某制药厂的生产车间外排水进行预处理,水质情况如下:COD 为 5 500~

7 000mg/L, BOD_5 为 600~700mg/L, pH 值为 4~5。结果表明,在 pH 值为 9.0、活性炭的投加量为 3g、臭氧流量为 2.4mg/min 时, COD_{Cr} 去除率达 72.57%。可见采用活性炭催化臭氧氧化对制药废水进行预处理,可很好地去除一些难降解有机物,减少有毒物质的浓度,显著提高废水的可生化性,有利于进一步进行生化处理,是十分有效的预处理手段^[2]。

1.2 光催化氧化法

将光催化法作为预处理工艺是光催化法处理制药废水最早应用形式。研究普遍表明,光催化预处理制药废水可以有效地去除部分反应底物和 TOC,并使结构稳定、生物毒性大、可生化性差的有毒有害残留药剂转化为可降解性大、毒性低的小分子中间产物,再结合常规生物法后续处理工艺即可达到很好的处理效果。

赵梦月等^[3]采用光催化降解法和生物降解法联合处理有机磷废水,将光催化技术作为预处理,使废水 COD 得到部分去除,并大大提高废水的可生化降解性,使后续生物降解效果提高。采用本工艺, COD 的去除率达到 90%以上,有机磷的去除率达 100%。用自然光代替紫外光照射时,虽然处理效率略有下降,但仍可做到达标排放。但预处理工艺控制失当,会产生大量毒性更大、稳定性更强的难降解中间产物而使后续生物处理工艺更难进行^[4]。为较好地满足后续生化处理工艺对废水可生化性要求,对预处理条件和程度的控制至关重要。此外,废水的初始浓度对 COD 去除率影响较大,适当稀释合成生产废水可显著提高预处理效果。

关于光催化预处理改善制药废水可生化性研究, Tusnelda 等^[5]通过光催化预处理四类典型医药废水污染物(carbama-zepine, clofibracacid, iomeprol 和 iopromide)进行了进一步研究。通过系统分析主要反应中间产物的种类、浓度、结构稳定性、生化毒性和对反应底物降解反应动力学的影响后证实,中间产物的生成大大改善原废水的可生化性和生物毒性,完全达到预改性要求。

1.3 微电解法

铁碳微电解工艺的电解材料一般采用铸铁屑和活性炭或者焦炭,当材料浸没在废水中时,发生内部和外部两方面

作者简介 谢云飞(1974-),男,安徽巢湖人,工程师,主要从事污水处理及环境影响评价等方面的工作。

收稿日期 2009-10-10

的电解反应。一方面铸铁中含有微量的碳化铁,碳化铁和纯铁存在明显的氧化还原电势差,这样在铸铁屑内部就形成了许多细微的原电池,纯铁作为原电池的阳极,碳化铁作为原电池的阴极;此外,铸铁屑与其周围的炭粉又形成了较大的原电池,因此利用微电解进行废水处理的过程实际上是内部和外部双重电解的过程,或者称之为存在微观和宏观的原电池反应^[6]。电极反应生成的产物(如新生态的 H^+)具有很高的活性,能够跟废水中多种组分发生氧化还原反应,许多难生物降解和有毒的物质都能够被有效地降解;同时,金属铁能够和废水中金属活动顺序排在铁之后的重金属离子^[7]发生置换反应。其次,经铁碳微电解处理后的废水中含有大量的 Fe^{2+} ,将废水调至中性曝气之后则生成絮凝性极强的 $Fe(OH)_3$,能够有效吸附废水中的悬浮物及重金属离子如 Cr^{3+} ^[8],其吸附性能远远高于一般的 $Fe(OH)_3$ 絮凝剂^[9]。铁碳微电解就是通过以上各种作用达到去除水中污染物的目的。

李再兴等^[10]采用铁碳微电解工艺对制药废水进行预处理,试验装置为铁碳内电解柱($\Phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$),柱内装填铁屑和炭粒,焦炭粒径为 $0.5\sim 23.0\text{mm}$ 。废水排放量为 $150\text{m}^3/\text{d}$,pH值为 $3.5\sim 4.5$, $\rho(\text{COD})$ 为 $27\ 000\sim 32\ 000\text{mg/L}$, $\rho(\text{BOD})_5$ 为 $13\ 000\sim 15\ 000\text{mg/L}$, $\rho(\text{SS})$ 为 $1\ 500\sim 1\ 800\text{mg/L}$,AVM残留效价为 $195\sim 215\mu\text{g/L}$ 。研究结果表明,在不稀释原水的情况下,铁炭比为 $1:1$ 、停留时间为 30min ,COD和AVM的去除率分别达到 19.55% 和 68.50% ,AVM残留效价由 $204\mu\text{g/L}$ 降至 $65\mu\text{g/L}$,有效去除了AVM和有机物,为后续生化处理创造了有利条件。

另外,李欣、石建军、夏静芬、史敬伟等对含有硝基苯、氯硝柳胺、草甘膦、抗生素的制药废水利用铁碳微电解法进行处理^[11-14],结果表明,铁碳微电解法对各种成分的制药废水COD、色度都有较好的去除效果,同时B/C有所提高。

1.4 化学絮凝法

化学絮凝是目前国内外普遍采用的、提高废水处理效率的一种既经济又简便的固液两相体系分离的水处理方法,作为预处理、中间处理或深度处理的手段已成功应用于制药废水处理中。一般认为,化学絮凝对制药废水的抑菌有明显削减作用,主要是因为复合絮凝剂中高价金属离子如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 及其氢氧化物和有机聚合物等与残留药物分子的活性基团结合形成了难溶复合体;并在无机胶体和有机聚合物之间进行架桥,形成复合胶体网链且产生粘结、吸附和卷扫等聚沉分离作用,从而使药物分子丧失其生物活性,废水药物效能被去除,COD得到同步去除。

夏远东等^[15]采用由微生物絮凝剂发酵液与改性硫酸铝构成的新型絮凝剂,处理COD的质量浓度为 $15\ 300\text{mg/L}$,pH值为 6.8 的麻黄素和土霉素生产的混合废水,加入量为 500mg/L ,COD的质量浓度可降为 $4\ 545\text{mg/L}$,去除率达到 60.30% ,废水的颜色由棕黑色变为黄色。

曾常华等^[16]采用铁屑内电解絮凝沉淀工艺处理生产黄体酮醋酸酯类医药中间体混合生产废水,废水COD的质量浓度为 $5\ 480\text{mg/L}$ 处理后,COD下降 30% 左右,同时废水的

可生化性显著提高。

化学絮凝法预处理制药废水需要注意的是,经处理后的水质特性发生了根本性改变,为后续处理的顺利进行奠定了基础;但絮凝反应产生大量脱水性和可调理性均较差的絮凝污泥,处理起来十分棘手,所以在实际处理过程中要给予充分重视。

1.5 氧化组合工艺

氧化组合工艺是以产生高浓度 HO^{\cdot} 来加速有机污染物的分解反应,如Fenton法、类Fenton法、 O_3/H_2O_2 法、UV/ O_3 法等,降解各类有毒有机污染物较单独氧化工艺更有效。

Fenton法的实质是在酸性条件下, H_2O_2 被 Fe^{2+} 催化产生 HO^{\cdot} 和 HO_2^{\cdot} ,从而引发和传播自由基链反应,加快有机物和还原性物质的氧化。宋军等^[17]利用芬顿试剂预处理西咪替丁制药废水,水质情况为:水量为 $5\text{m}^3/\text{d}$,pH值为 $7\sim 9$, $\rho(\text{COD})$ 为 $150\ 000\sim 490\ 000\text{mg/L}$, $\rho(\text{BOD})_5$ 为 $100\ 000\sim 220\ 000\text{mg/L}$, $\rho(S^{2-})$ 为 $200\sim 500\text{mg/L}$, $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 $21\ 100\text{mg/L}$ 。结果表明,当 H_2O_2 投量的质量浓度为 $3\ 000\text{mg/L}$, $FeSO_4$ 投量的质量浓度为 750mg/L ,氧化反应时间为 3h ,pH值为 3 ,反应温度为 70°C 时,COD的去除率最高可以达到 $70\%\sim 80\%$ 。

类Fenton法是将紫外光(UV)、氧气等引入Fenton法中,可增强Fenton试剂的氧化能力,同时节约 H_2O_2 的用量,其反应机理与Fenton法极相似,故称为类Fenton法。类Fenton试剂氧化PPG废水,pH值为 3 、Fe浓度为 1.5mmol/L 、 H_2O_2 浓度 25mmol/L 时,无光照降解 30min , COD_G 去除率达 44% ,TOC去除率 35% , $\text{BOD}_5/\text{COD}_G$ 从 0.1 升至 0.24 ;而用紫外光辐照相同时间, COD_G 去除率升至 56% ,TOC去除率升至 42% , $\text{BOD}_5/\text{COD}_G$ 从 0.1 升至 0.45 。毒性测试表明,UV/Fenton法能完全去除PPG毒性并将其部分氧化^[18]。

光催化臭氧法(O_3/UV)是将臭氧与紫外光辐射相结合的一种高级氧化过程,主要利用臭氧在紫外光照射下分解产生的活泼的次生氧化剂来氧化有机物。朱兆文^[19]利用该法处理某制药公司提供的部分高浓度废水,废水水质COD为 $54\ 800\text{mg/L}$, BOD_5 为 156mg/L ,pH值为 8.9 ,可生化性(BOD_5/COD)为 0.0028 ,属于不可生化废水。废水的生化性低主要是由于废水中含大量杀菌剂,具有一定的毒性。结果表明,光催化臭氧法(O_3/UV)对含有杀菌剂等的高浓度毒性化工制药废水的解毒效果明显,可明显提高废水的可生化性(BOD_5/COD)。经过 O_3/UV 处理后,废水的 BOD_5/COD 从 0.0028 提高至最大 0.32 ,达到生化系统所需的要求,并有效降低了废水对生化系统的毒性。臭氧化产物主要是一元醛、二元醛、醛酸、一元竣酸、二元竣酸等有机小分子,这部分有机小分子通常是可生化的,适合于生化处理。用 O_3/UV 处理废水后,在去除部分有机物的同时,破坏了毒性物质的结构,防止毒性物质对后续微生物的毒性作用。

2 结论

综上所述,对于高难降解的制药废水,如果预处理方法得当,废水中的COD浓度和生物毒性都可大幅度降低,

B/C 提高,使得后续的好氧生化处理易于进行。因此,废水生化前预处理的好坏,直接关系到后续的生物处理效果及出水水质。为此大力开展废水预处理技术研究,开发新的处理技术,对于有效提高废水的可生化性、降低处理成本、提高工业废水的排放达标率有着重要的意义。

从上面的分析中可以看出,氧化组合工艺以其优良的降解效果、简便的操控条件在众多方法中脱颖而出,成为目前研究的热点。但其处理废水成本较高,因此降低处理成本,同时达到预期处理效果是当前制药废水预处理领域亟需解决的重要问题之一。

另外,在上述各方法中加入催化剂或金属离子进行改进,也是目前研究的一个重要方向。如在化学絮凝法中加入一些高价金属离子,与氧化法相结合,扬长避短,能更好地提高制药废水的可生化性。

任何预处理技术的选择都必须建立在广泛试验的基础上。对不同的处理方案进行全方位比较,选择方案时不仅要做到技术的可行性,还要做到经济的可行性,使工程实践中所选择的方案更加切实可行。

3 参考文献

- [1] EMINE U C. Biodegrad ability improvement of penicillin formulation effluent by ozonation[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2004, 13(10): 1-4.
- [2] 王茂玉. 活性炭-臭氧氧化法预处理制药废水[J]. 兰州交通大学学报, 2008, 27(6): 60-62.
- [3] 赵梦月, 陈士夫, 陶越武. 光催化及生物降解法处理有机磷农药废水[J]. 化工环保, 1995, 15(2): 115-116.
- [4] 李涛, 谭庆, 任俊革. 光催化氧化-生物法处理有机磷农药废水[J]. 河

(上接第 286 页)

5 参考文献

- [1] 丁元, 周树高. AD-AS 模型、IS-LM 模型与宏观经济形势分析[J]. 广大职业技术师范学院学报, 2002(1): 73-77.
- [2] 段宗志. IS-LM 模型与制约当前我国宏观经济政策效果的因素分析[J]. 统计研究, 2003(9): 60-63.
- [3] 赵卫亚. 计量经济学教程[M]. 上海: 上海财经大学出版社, 2003.
- [4] 龙志和. 宏观经济学教程[M]. 天津: 西南交通大学出版社, 1991.

(上接第 287 页)

验认识真理性的唯一标准, 相比而言集体专业承包能更好的促进农村生产力的发展。

4 解决三农问题的措施

唯物辩证法指出, 内因是决定事物发展的根本, 外因是事物发展变化的条件。要解决“三农”问题, 必须深入调查了解“三农”产生的根本原因, 即必须从农村内部找原因。

从我国农村组织结构演变历史来看, 我国农村组织结构是由松散逐渐走向紧凑, 以改革开放为分水岭, 又逐步走向分散。自 20 世纪初, “三农”问题由轻到重, 日本侵华期间达到高峰。1949 年后“三农”问题由重变轻到消失, 1982 年之后“三农”问题逐渐出现, 到 20 世纪 90 年代末逐渐变得严重。

我国农村组织化程度高的历史时期没有“三农”问题存在。现在实行集体承包的村庄, 因其组织化程度高, 也不存在“三农”问题。同时, 两委班子强的村“三农”问题轻, 否则就重。因此, 提高农村组织化的程度和两委班子的战斗力是解决“三农”问题的根本。

南科技大学学报(自然科学版), 2005, 26(1): 75-78.

- [5] E D TUSNELDA, H F FRITZ. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbam azepine, clofibrac acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials-determination of intermediates and reaction pathways[J]. WaterRes, 2004, 38(5): 955-964.
- [6] 任拥政, 章北平, 张晓昱, 等. 铁碳微电解对造纸黑液的脱色处理[J]. 水处理技术, 2006, 32(4): 68-70.
- [7] 汤贵兰, 蓝伟光, 张焯, 等. 焦炭和废铁屑微电解预处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(11): 121-123.
- [8] 蒋蓉, 孙振亚, 吴吉权. 氢氧化铁在水处理及环境修复中的应用研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(8): 70-74.
- [9] 王敏欣, 朱书全, 李发生, 等. 微电解法用于模拟废水脱色的研究[J]. 黑龙江科技学院学报, 2001, 11(1): 6-10.
- [10] 李再兴, 杨景亮, 罗人明, 等. 铁炭内电解、厌氧、好氧工艺处理阿维菌素废水的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 528.
- [11] 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.
- [12] 石建军, 李治国, 严家平. 强化微电解法预处理氯硝柳胺生产废水的研究[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2006, 14(3): 78-80.
- [13] 夏静芬, 程灵勤. 铁炭微电解法处理草甘磷农药废水的研究[J]. 浙江万里学院学报, 2007, 20(5): 18-21.
- [14] 史敬伟, 杨晓东. 铁炭微电解法预处理制药废水的研究[J]. 辽宁化工, 2006, 35(4): 211-213.
- [15] 夏元东, 周立繁, 武鹏昆. 医药废水絮凝过滤预处理试验研究[J]. 青岛建筑工程学院学报, 2002, 23(4): 47-50.
- [16] 曾常华, 林波, 周百林. 内电解-两级生化法处理医药化工废水[J]. 工业水处理, 2007, 27(2): 84-85.
- [17] 宋军, 吕有良, 金奇庭. 利用芬顿试剂预处理西咪替丁制药废水[J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(3): 43-46.
- [18] GURSESA A F. Photo-Fenton-like and photo-Fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent[J]. Journal of Photo-chemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 165(3): 165-175.
- [19] 朱兆文. 光催化臭氧法对化工制药废水的解毒和降解研究[J]. 化学工程与装备, 2008(10): 143-147.

[5] 司春林, 王安宇. 宏观经济学[M]. 上海: 上海财经大学出版社, 2002.

- [6] 李文忠. 发挥土地“闸门”作用, 提高宏观调控效果[J]. 宏观经济管理, 2008(5): 27-29.
- [7] 宋红梅. 土地政策参与宏观经济调控的几点认识[J]. 现代农业科技, 2006(8): 197-199.
- [8] 殷凤娟. 当前宏观经济形势下的财政与货币政策搭配[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2006(2): 59-61.
- [9] 祁敬宇, 欧振坤. 科学发展观指导下的财政政策和货币政策的协调运用[J]. 广西金融研究, 2006(1): 22-24.

广大农民的聪明才智, 依靠广大农民的力量, 在党支部的统一领导下组织起来共同劳动。

摒弃以家庭承包为特征的小岗村模式, 而走以南街村、刘庄村为代表的集体专业承包模式。先由十几户到二十几户建立农业经济协会, 通过小心运作使协会成功。直到协会得到农民认可再走合作社的道路。将村庄内大部分农户纳入合作社。由于机械化的推广, 在农业合作社中可以仅用一小部分人从事农业。农业劳动力富余问题必须通过发展集体工业与商业来解决。利用农业积累、银行贷款或者集资等措施筹集资金先建立一个小企业。通过精心管理, 摸索经验, 逐步扩大, 建立大企业, 就可以吸纳富余劳力。这样一部分人从事农业, 一部分人从事工业, 一部分人从事商业。人尽其力, 物尽其用。统筹发展, 共同富裕。

为解决合作社中出工不出力的问题, 必须在持续不断的加强中国共产党的领导, 加强社会主义、集体主义教育。齐心协力, 自力更生, 艰苦创业。强化民主, 使劳动者享有四大民主(民主选举、民主管理、民主决策、民主监督), 让管理层参与劳动, 群众监督管理层, 从而消除腐败。