文章编号:1008-1542(2010)01-0052-05

高盐度化学制药废水预处理试验研究

李再兴[1],李　萍[1],苗志加[1],杨景亮[1],严　伟[2]

(1.河北科技大学环境科学与工程学院,河北石家庄　050018;2.河北省农业机械化研究所有限公司,河北石家庄　050051)

摘　要:采用"蒸馏+铁炭内电解+絮凝"工艺对某制药企业排放的废水进行预处理。经过蒸馏脱盐后,综合废水盐度(质量分数,下同)由 7.4%降至 0.15%;再采用"铁炭内电解+絮凝"工艺进行处理,内电解试验最佳工艺条件:进水 pH 值为 3.0、铁炭比为 4∶1(体积比)、停留时间为 6 h,COD 去除率达到 26.5%;絮凝试验最佳 pH 值为 9.0,COD 去除率达到 1.5%。废水经过预处理后,COD 去除率达到 28.0%,出水 COD 质量浓度(下同)降至 20 988 mg/L,$\rho(BOD)_5/\rho(COD)$由 0.28 提高至 0.41。预处理出水厌氧可生化性试验表明,当进水 COD 质量浓度为 9 000 mg/L 左右时,容积负荷(COD)为 1.0 kg/(m^3·d),出水 COD 质量浓度降低至 2 100 mg/L 左右,COD 去除率达到 75.0%。说明该制药废水经过预处理后可生化性显著提高,为后续的生化处理创造了有利条件。

关键词:化学制药废水;高盐度;预处理;脱盐;铁炭内电解;絮凝;可生化性

中图分类号:X703　　**文献标识码**:A

Pretreatment of chemical pharmaceutical wastewater with high salinity

LI Zai-xing[1], LI Ping[1], MIAO Zhi-jia[1], YANG Jing-liang[1], YAN Wei[2]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Hebei Research Institute of Agricultural Mechanization Company Limited, Shijiazhuang Hebei 050051, China)

Abstract: The chemical pharmaceutical wastewater was pretreated by "distillation+ ferric-carbon microelectrolysis+ flocculation" process. The results indicate that the salinity of the integrated wastewater falls from 7.4% to 0.15% after distillation. Then it was treated by "ferric-carbon microelectrolysis + flocculation", and the optimized conditions of ferric-carbon microelectrolysis are pH=3.0, $V(Fe)/V(C)=4:1$ and HRT=6 h. COD removal rate is 26.5%. The optimized pH value of flocculation are 9.0 and COD removal rate are 1.5%. After these pretreatment processes, COD removal rate reaches 28.0%, COD is decreased to 20 988 mg/L, and the ratio of BOD_5/COD of wastewater increased from 0.28 to 0.41. Then the effluent of the pretreatment process was treated by anaerobic digestion. The results show that COD decreases from 9 000 mg/L to 2 100 mg·L^{-1} and COD removal rate is 75.0%, The volumetric COD loading rate is 1.0 kg/(m^3·d). Then it could be concluded that after pretreatment, the biodegradability of the chemical pharmaceutical wastewater is improved and suitable for the following biotreatment.

Key words: chemical pharmaceutical wastewater; high salinity; pretreatment; desalination; ferric-carbon microelectrolysis; flocculation; biodegradability

氨噻肟酸和三嗪环均是合成头孢菌抗生素制剂的中间体[1,2],其生产过程中排放的废水盐度高、有机物

收稿日期:2009-01-09;修回日期:2009-04-28;责任编辑:王海云

作者简介:李再兴(1973-),男,四川内江人,副教授,博士,主要从事水污染治理方面的研究。

浓度高且成分复杂，可生化性差，属于高盐度、难生物降解的化学制药废水[3,4]。若是直接进入生化处理系统，会给生化处理带来很大难度[5,6]。

本试验拟采用“蒸馏＋铁炭内电解＋絮凝”[7,8]工艺对某制药企业排放的氨噻肟酸和三嗪环生产废水进行预处理，提高废水的可生化性，为后续生化处理奠定基础。

1　试验部分

1.1　试验用水

试验采用某制药企业生产氨噻肟酸和三嗪环过程中排放的废水作为试验用水，废水水质见表 1。

表 1　废水水质

Tab. 1　Wastewater properties

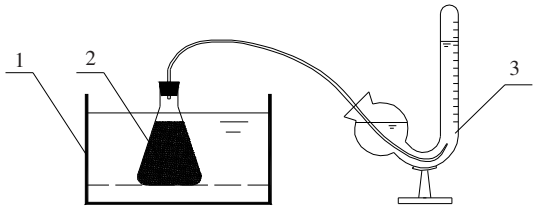
废水种类	水量/($m^3 \cdot d^{-1}$)	pH 值	ρ(COD)/($mg \cdot L^{-1}$)	盐度(质量分数)/%
肟化洗水	20.4	—	12 467	8.9
溴化洗水	13.2	—	63 722	5.9
环合洗水	7.2	6.0	20 086	0.032
酸化母液	18.0	2.0	9 696	4.05
硫脲残液	1.6	11.0	30 476	0.016
硫脲洗水	8.0	7.0	37 402	0.043
精制母液	16.0	—	27 705	13.75

1.2　试验材料及装置

1)蒸馏试验：采用常压蒸馏装置。

2)内电解试验：内电解试验在烧杯中进行。其中，铁屑取自某机械加工厂，用质量分数 10%的碱液浸泡除油后，用体积分数为 5%的稀盐酸浸泡 10 min 去除表面氧化物，最后用清水冲净待用。焦炭取自石家庄焦化厂，粒径为 0.5～2 mm。

3)可生化性试验：采用厌氧消化试验装置，见图 1。其中消化瓶有效容积为 500 mL，反应温度为 35 ℃，接种污泥取自处理淀粉废水的厌氧颗粒污泥，污泥接种量(VSS)为 21.3 g/L(质量浓度)。



1－恒温水浴；2－厌氧消化瓶；3－史氏发酵管

图 1　厌氧消化试验装置

Fig. 1　Anaerobic digestion device

1.3　测定方法[9]

pH 值：采用 pHS-2 型精密酸度计测定；COD：采用重铬酸钾法测定；盐度：采用重量法测定；BOD_5：采用接种稀释法测定。

1.4　试验方法

1) 蒸馏试验：将肟化洗水、溴化洗水、酸化母液与精制母液 4 股高盐废水按比例混合后，进入蒸馏装置中进行蒸馏。测定馏出液 pH 值、ρ(COD)以及盐度。

2) 内电解试验：馏出液与环合洗水、硫脲残液、硫脲洗水按比例混合，配制成试验水样。取一定量的试验水样置于烧杯中，用 NaOH 调节 pH 值后加入铁屑和焦炭，搅拌并反应一段时间。测定废水 pH 值、ρ(COD)及ρ(BOD_5)。

3) 絮凝试验：在内电解试验出水中加入 NaOH，调节 pH 值，待絮凝体沉淀 30 min 后，取上清液测 pH 值、ρ(COD)及 ρ(BOD_5)。

4) 可生化性试验：每日在厌氧消化瓶取出一定体积的上清液，加入同体积的综合废水，摇匀，并定期摇动。同时测定厌氧消化上清液 pH 值和 ρ(COD)。

2 结果分析

2.1 蒸馏试验结果与分析

肟化洗水、溴化洗水、酸化母液与精制母液 4 股高盐废水按比例混合后，在蒸馏装置中进行蒸馏脱盐，处理效果见表 2。废水经过蒸馏，体积减少为原来的 85%。馏出液进入内电解试验装置继续处理。

表 2 蒸馏试验结果

Tab. 2 Results of distillation test

项目	蒸馏前	蒸馏后	去除率/%
pH 值	0.1	0.2	—
ρ(COD)/(mg·L^{-1})	24 935	22 857	8.0
盐度(质量分数)/%	18	0	100

由表 2 可见，馏出液中 COD 质量浓度变化较小，主要是由于废水中低沸点的有机成分较多。随着蒸馏的进行，这些成分与水蒸气共同被冷凝，随着冷凝管流出来。

2.2 内电解试验结果与分析

氨噻肟酸和三嗪环生产废水中 4 股高含盐废水经过蒸馏脱盐处理后，馏出液与其余未经处理的废水按比例混合，进行内电解试验。内电解试验用水水质指标如下：pH 值为 0.6，ρ(COD)为 29 150 mg/L，盐度为 0.15%(质量分数)，$\rho(BOD_5)/\rho$(COD)为 0.28。

根据内电解试验原理，影响内电解净化效果的因素主要有铁炭比(V(Fe)/V(C))、进水 pH 值、反应时间等。

2.2.1 铁炭比对净化效果的影响

调节废水 pH 值至 3.0，考察不同停留时间、铁屑投加量对废水净化效果的影响。设计了 V(Fe)/V(C)为 1∶1，4∶1，9∶1，12∶1 的一组试验，试验结果见图 2。

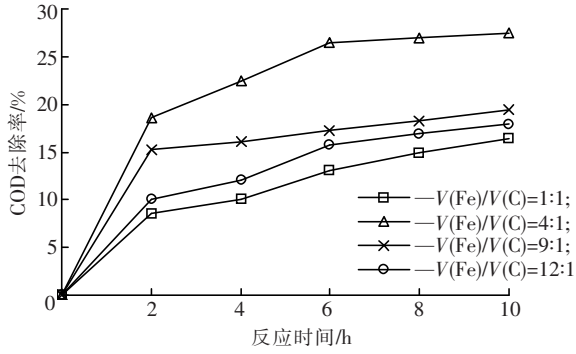


图 2 铁炭比不同对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Influence of V(Fe)/V(C) on COD removal

由图 2 可见，铁屑和焦炭投加比例的不同，废水 COD 的去除率也不同。铁屑的投加量过多或过少，都不利于微电池的形成，从而影响处理效果。废水 pH 值为 3 时，V(Fe)/V(C)为 4∶1，净化效果最好。反应完成后废水 pH 值提升至 6.0，出水 COD 质量浓度为 21 335 mg/L，COD 去除率达到 26.5%。

2.2.2 进水 pH 值对净化效果的影响

为考察不同进水 pH 值对净化效果影响，确定 V(Fe)/V(C)为 4∶1，设计试验废水进水 pH 值为 0.6，2.0，3.0，4.0 的一组试验，试验结果见图 3。

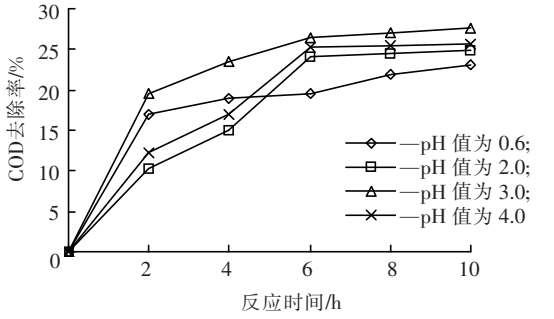


图 3 进水 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 3 Influence of pH value on COD removal

由电极反应可知，氧的标准电极电位在酸性介质中高，而在中性介质中低。降低废水 pH 值可提高氧的电极电位，加大内电解的电位差，促进电极反应的发生。同时，pH 值越小，阳极溶解出的铁就越多，出水 Fe^{2+} 浓度越高，后续处理加碱调整 pH 值后，生成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的胶体越多，絮凝作用越明显。但是，在进行试验时，该废水 pH 值越小，反应时间越长，反应剧烈且耗铁量大。由图 3 可以看出，进水 pH 值为 3.0 时，净化效果最好，出水 COD 质量浓度为 21 350 mg/L，COD 去除率为 26.5%。

2.2.3　反应时间对净化效果的影响

考察不同反应时间对净化效果的影响，设计了反应时间为 2，4，6，8，10 h 的一组试验，试验结果见图 4。

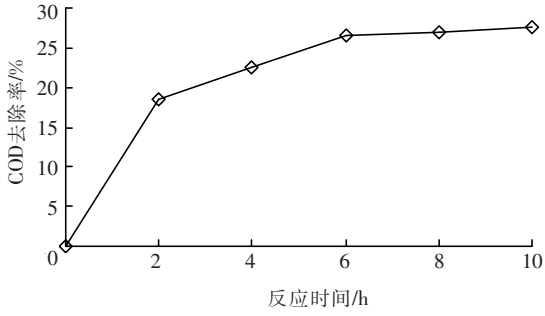


图 4　COD 去除率随反应时间的变化

Fig. 4　Relation between HRT and removal of COD

由图 4 可见，内电解反应随着反应时间的延长，COD 去除率逐渐增加，当反应时间为 6 h 时，COD 去除率为 26.5%，处理后废水的 COD 质量浓度为 21 436 mg/L。此后，COD 去除率增长缓慢，到 10 h 时，COD 去除率达到 27.5%，与 6 h 相比仅提高了 1%。

内电解试验最佳工艺条件如下：$V(Fe)/V(C)$为 4∶1，进水 pH 值为 3.0，停留时间为 6 h。该条件下的出水 COD 质量浓度为 21 436 mg/L，COD 去除率达到 26.5%。

2.3　絮凝试验结果与分析

由于内电解出水 Fe^{2+} 浓度较高，本试验拟投加 NaOH 使其生成具有絮凝性质的 $Fe(OH)_2$ 胶体，对废水进行进一步净化。为考察不同 pH 值条件下絮凝沉淀反应对 COD 去除率的影响，将废水 pH 值分别调整至 7.0，8.0，9.0，10.0，11.0 进行试验，结果见图 5。

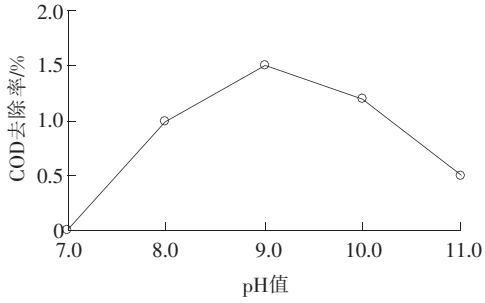


图 5　絮凝沉淀 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 5　Influence of flocculation and precipitation pH on COD removal

由图 5 可见，在不同 pH 值条件下，对内电解出水进行絮凝处理，废水 COD 去除率在 1.0%左右，均无明显净化效果。为减少 Fe^{2+} 对后续生物处理单元的影响，絮凝沉淀的最佳 pH 值为 9.0，去除率达 1.5%，出水 COD 质量浓度为 20 988 mg/L。

2.4　预处理后废水生化处理可行性试验结果与分析

采用“蒸馏＋铁炭内电解＋絮凝”工艺对氨噻肟酸和三嗪环生产排放的废水进行预处理，综合处理效果见表 3。

表 3　预处理对废水的综合处理效果

Tab. 3　Total effect of the pretreatment process on wastewater

水样	pH 值	ρ(COD)/(mg·L^{-1})	盐度(质量分数)/%	$\rho(BOD_5)/\rho$(COD)
原水	0.6	29 150	7.4	0.28
预处理出水	6.0	20 988	0.15	0.41
去除率/%	—	28.0	98.0	—

从表 3 可以看出，经过预处理，废水的含盐量大大降低，$\rho(BOD_5)/\rho$(COD)由 0.28 提高到 0.41。为进一步考察预处理出水的可生化性，对预处理出水进行厌氧可生化性试验，试验结果见图 6。

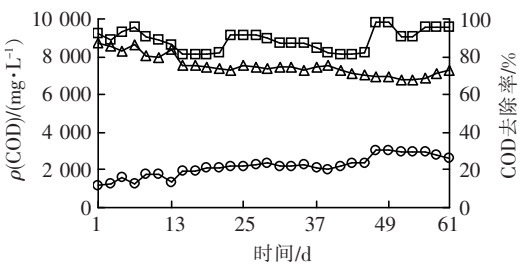


图 6　厌氧可生化性试验结果

Fig. 6　Results of anaerobic digestion test

由图 6 可见，经过 60 d 的运行，厌氧消化进水 ρ(COD)为 9 000 mg/L 左右，容积负荷(COD)为 1.0 kg/(m^3·d)，出水 ρ(COD)降低至 2 100 mg/L 左右，COD 去除率达到 75.0%。

说明氨噻肟酸和三嗪环生产废水经过预处理后，可生化性显著提高，为后续的生化处理创造了有利条件。

3 结 论

采用“蒸馏＋铁炭内电解＋絮凝”工艺对某制药企业排放的氨噻肟酸和三嗪环生产废水进行预处理。结论如下。

1）采用蒸馏方法对 4 股高盐废水脱盐处理后，废水 pH 值为 0.6，ρ(COD)为 29 150 mg/L，盐度(质量分数)由 7.4%降低至 0.15%。

2）蒸馏后的废水采用“铁炭内电解＋絮凝”工艺进行处理，试验表明，内电解试验最佳工艺条件：进水 pH 值为 3.0、V(Fe)/V(C)为 4∶1、停留时间 6 h，COD 去除率为 26.5%；絮凝试验最佳 pH 值为 9.0，COD 去除率达到 1.5%。废水经过预处理后，COD 去除率达到 28.0%，出水 ρ(COD)降至 20 988 mg/L，$\rho(BOD_5)/\rho$(COD)由 0.28 提高至 0.41。

3）采用厌氧可生化性试验考察预处理出水的可生化性。经过 60 d 的厌氧可生化性试验，进水 ρ(COD)为 9 000 mg/L 左右，容积负荷(COD)为 1.0 kg/(m^3 · d)，出水 ρ(COD)降低至 2 100 mg/L 左右，COD 去除率达到 75.0%。说明氨噻肟酸和三嗪环生产废水经过预处理后，可生化性显著提高，为后续生化处理创造了有利条件。

参考文献：

[1] 章思规. 精细有机化学品技术手册[M]. 北京：科学出版社，1991.

[2] 许思忠，陆履康，蒋以棣，等. 头孢三嗪合成研究[J]. 中国抗生素杂志(Chinese Journal of Antibiotics)，1994，19(2)：124-127.

[3] 周丽娜，张志军. 微电解法预处理利福平制药废水的试验研究[J]. 环境保护科学(Environmental Protection Science)，2008，34(3)：44-46.

[4] 邹士洋，张建平，伍俊荣，等. 生物技术处理高含盐废水的研究进展[J]. 工业水处理(Industrial Water Treatment)，2008，28(11)：1-4.

[5] 方 静，曾抗美. 含盐废水处理研究动态[J]. 工业水处理(Industrial Water Treatment)，2005，25(2)：1-4.

[6] 康 群，马文臣，许建民，等. 高盐浓度对工业废水生化处理的影响研究[J]. 环境污染治理技术与设备(Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control)，2005，6(8)：42-45.

[7] 马丽霞，赵仁兴. 铁屑电解法在废水处理中的应用研究进展[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology)，2003，20(1)：50-53.

[8] 罗 晓，张凤琴，王 婷，等. 微电解法预处理制药废水的研究进展[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology)，2008，25(5)：326-330.

[9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京：中国环境科学出版社，2002.

(上接第 47 页)

参考文献：

[1] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京：国防工业出版社，2000.

[2] 张立德. 纳米材料产业面临的转折和挑战[J]. 新材料产业(Advanced Materials Industry)，2007(6)：7-11.

[3] 徐宝财，王关兴，辛秀兰，等. 2，3-二甲基-N-氧化吡啶的合成[J]. 精细化工(Fine Chemicals)，2007，24(7)：682-683.

[4] 邓 南，蒋忠良，王 宇，等. 吡啶硫酮锌合成方法的改进[J]. 精细与专用化学品(Fine and Specialty Chemicals)，2005，13(6)：20-25.

[5] 郑占森，张建民，田 军. 双-(2-巯基吡啶-1-氧化物)锌螯合物的合成[J]. 化学世界(Chemical World)，1993，34(9)：437-440.

[6] 陈 煦，李永强，张 和，等. N-氧化-2-巯基吡啶的合成和测定[J]. 天津纺织工学院学报(Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology)，2000，19(4)：27-29.

[7] 于文国，王桂荣. 吡啶硫酮锌盐合成过程中的催化反应[J]. 河北化工(Hebei Chemical Engineering and Industry)，2005(6)：42-43.

[8] RALPH A O，COLERAINT H. Process for preparing pyridine N-oxide carbanion and derivatives[P]. US：3773779，1973-11-20.

[9] LAWRENCE E，KATZ O，RIOHARD H，et al. Process for oxidizing halopyridines to haloyridine-N-oxides[P]. US：4504667，1985-03-12.

[10] 黄 宁. 常用分析仪器在涂料用树脂研发中的应用(一)[J]. 涂料工业(Paint and Coatings Industry)，2007，37(11)：59-60.

[11] 汪敦佳，王国宏. N-氧化-2-巯基吡啶锌盐的合成[J]. 日用化学工业(China Surfactant Detergent and Cosmetics)，2003，33(5)：340-342.

[12] 张 萍，史兰香. 4-二甲氨基吡啶合成方法评述[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology)，1997，18(2)：23-25.

[13] 王云清，赵韵琪，段惠敏，等. 氯代甲酸异丙酯含量的测定方法研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology)，2001，22(2)：9-12.