

多效蒸发-生化组合工艺处理甲硝唑工业废水

方丽萍¹, 莫文艳¹, 孙杰¹, 杨文斌²

(1. 中南民族大学催化材料科学教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉市森泰环保工程有限公司, 湖北 武汉 430073)

摘要: 采用多效蒸发-生化组合工艺, 设计并建造了处理水量 400 m³/d 的甲硝唑工业废水污水处理设施。对该工程各单元设施的运行状况进行了 8 次采样分析。运行结果表明: 该工艺组合合理, 耐负荷冲击性强, 处理效率高。最终排放口出水平均化学需氧量(COD_{Cr})质量浓度为 73 mg/L, 氨氮质量浓度为 13.8 mg/L, 出水水质完全达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中一级排放标准的要求。

关键词: 制药废水; 多效蒸发; 氨氮吹脱; 水解酸化; A/O 工艺

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0081-04

Treatment of metronidazole-containing wastewater by multi-effect evaporation combined with biochemical process

FANG Li-ping¹, MO Wen-yan¹, SUN Jie¹, YANG Wen-bing²

(1. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of Ministry of Education, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China; 2. Wuhan Sentai Environmental Protection Engineering Company, Wuhan 430073, China)

Abstract: Multi-effect evaporation combining with biochemical process is designed and founded to treat wastewater from metronidazole production with water treatment capacity of 400 m³/d. In order to gain further information on the running status of each unit, eight times of sampling analysis have been carried out. The running results show that it can reach higher treatment efficiency for treating this kind of wastewater, and the treatment efficiency of the technology is stable and tolerable in shock load. The mass concentration of average COD_{Cr}, ammonia nitrogen effluent at the final outlet are 73 mg/L, 13.8 mg/L, respectively. The quality of effluent can completely meet the requirement of class 1 of Comprehensive Discharge Standard of Sewage GB 8978—1996.

Key words: pharmaceutical wastewater; multi-effect evaporation; ammonia nitrogen stripping; hydrolytic acidification; A/O method

制药废水中的抗生素工业废水是一类高色度、含难降解和生物毒性物质多的高浓度有机废水。据统计, 国内 300 多家企业生产占世界产量 20% ~ 30% 的 70 多个品种的抗生素^[1], 废水排放量大, 严重危害了水体环境。湖北罗田县某化学原料药公司生产工艺以化学制药为主, 该公司在生产过程中大量使用各类有机原料, 经多步反应, 综合了物理、化学等诸多工艺, 因而造成生产废水水质十分复杂, 水量波动大, 其中主要污染物为有机物、氨氮、盐类等难生物降解物质和微生物抑制剂, 不利于后续生化处理。鉴于可持续发展和当地的环境质量要求, 湖北宏源化学原料药有限公司决定新建 1 套污水处理设施, 以解决该公司的污水排放问题。针对该厂甲硝唑废水含盐量高和可生化性差的特点, 设计采用“物化-生化”法处理该厂废水, 结果表明处理效果

稳定, 处理后废水能达标排放。

1 废水水质、水量及处理要求

设计废水最大处理量为 400 m³/d, 其中包括硝化废水 300 m³/d, 成品废水 100 m³/d, 硝化废水及成品废水经过三效蒸发器后的水量损失按 20% 计算, 则进入混合调节池的总水量为 320 m³/d, 废水水质及排放标准见表 1。污水处理厂出水执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级标准。

表 1 废水水质及排放标准

| | pH | COD _{Cr} 质量浓度/ 氨氮质量浓度/ 盐分质量 | | |
|------|-----|--------------------------------------|--------------------|----------------------|
| | | mg·L ⁻¹ | mg·L ⁻¹ | 浓度/g·L ⁻¹ |
| 成品废水 | 2~6 | 120000 | 340 | 150 |
| 硝化废水 | 3~6 | 8500 | 3144 | 9 |
| 排放标准 | 6~9 | ≤100 | ≤15 | — |

收稿日期: 2010-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20807057); 湖北省自然科学基金资助项目(2008CDB374)

作者简介: 方丽萍(1987-), 女, 硕士生; 孙杰(1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为有机废水处理理论与应用, 通讯联系人, jetsun@mail.scuec.edu.cn。

2 废水处理工艺流程

在废水处理站工艺设计时,经过多方案的技术经济对比和已有工程实践,提出如图1所示的工艺路线。

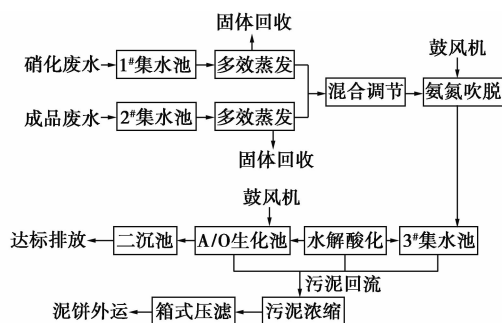


图1 废水处理工艺流程图

首先成品废水和硝化废水经多效蒸发去除大部分盐分和对微生物具有毒性且难于生物降解的污染物^[2], 然后进行氨氮吹脱, 将废水中的游离氨吹脱掉, 最后进行生化处理。生化处理单元工艺选用“水解酸化+缺氧/好氧(A/O)法”。水解酸化能将难降解和大分子的有机物分解成易降解、小分子的有机物, 为微生物摄取有机物提供有利条件, 提高废水的可生化性, 改善生化处理效果^[3-4]。A/O工艺将缺氧反硝化反应池置于好氧池之前, 使脱氮过程一方面能直接利用进水中的有机碳源而省去外加碳源, 另一方面通过曝气池的混合液回流, 使其中的

NO_3^- 在脱氮池内反硝化, 使氮得以去除。同时该工艺对 COD_{Cr} 也有较高的去除能力。

3 主要构筑物及设备

处理工艺的主要构筑物有集水池、多效蒸发系统、氨氮吹脱系统、混合调节池、水解酸化池、A/O及二沉池, 具体参数见表2。主要设备参数见表3。

表2 主要构筑物设计参数

| 主要构筑物 | 有效容积/ m^3 | 停留时间/h | 处理量/ m^3 |
|---------|--------------------|--------|-------------------|
| 1#集水池 | 48 | 2.7 | 300 |
| 2#集水池 | 16 | 2.4 | 100 |
| 多效蒸发 | — | — | 400 |
| 混合调节池 | 352 | 13.8 | 400 |
| 氨氮吹脱 | 2.9 | 500.0 | 400 |
| 3#集水池 | 80 | 2.9 | 400 |
| 水解酸化 | 234 | 9.3 | 400 |
| A/O工艺A段 | 99 | 3.7 | 400 |
| A/O工艺O段 | 180 | 10.7 | — |
| 二沉池 | 162 | — | — |

表3 主要设备及其参数

| 主要设备 | 型号 | 数量 | 功率/kW |
|---------|-------------------|----|-------|
| 污水提升泵 | CP52.2—65 | 8 | 2.2 |
| pH自控系统 | — | 1 | — |
| STCI布水器 | STCI500 | 1 | — |
| 在线溶氧仪 | DC5100 | 1 | — |
| 混合液回流泵 | G33—80 | 2 | 2.2 |
| 微孔曝气器 | KBG ϕ 69—580 | 60 | — |

(上接第80页)

参考文献

- [1] 曹伟, 宋雪梅, 王波, 等. 碳纳米管的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21: 77—82.
- [2] Popov V N. Carbon nanotubes: Properties and application[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 43: 61—102.
- [3] Paradise M, Goswami T. Carbon nanotubes: Production and industrial applications[J]. Materials and Design, 2007, 28: 1477—1489.
- [4] Zeng Qun, Li Zhenhua, Zhou Yuhong. Synthesis and application of carbon nanotubes[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2006, 16(3): 235—246.
- [5] 董鑫, 梁雪莲, 周金梅, 等. 煤基醇醚燃料催化合成的研发进展[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2008, 47: 4—8.
- [6] See C H, Harris A T. A comparison of carbon nanotube synthesis in fixed and fluidised bed reactors[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(2): 267—269.
- [7] De Jong K P, Geus J W. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications[J]. Catalysis Reviews, 2000, 42(4): 481—510.
- [8] Philippe R. Aurore Morancas, Massimiliano Corrias Catalytic, et al.

Production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD[J]. Mido-Pyrenees Chemical Vapor Deposition, 2007, 13(9): 447—457.

- [9] 清华大学. 一种连续化制备碳纳米管的方法及其反应: 中国, 1327943A[P]. 2001—12—26.
- [10] 中国科学院成都有机化学研究所. 一种连续制备碳纳米管的反应装置和工艺: 中国, 454838A[P]. 2003—11—12.
- [11] Zavarukhin S G, Kuvshinov G G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst[J]. Applied Catalysis, 2004, 272(1/2): 219—227.
- [12] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. 甲烷催化裂解烷烃法制备碳纳米管[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1996, 35(1): 61—66.
- [13] 周金梅, 王毅, 汤培平, 等. 甲烷在流态化催化剂床裂解生长多壁碳纳米管[J]. 应用化学, 2005, 22(2): 117—122.
- [14] 刘宝春, 唐水花, 高利珍, 等. 利用沸腾床反应器制备碳纳米管[J]. 催化学报, 2001(2): 151—153.
- [15] Zavarukhin S G, Kuvshinov G G. Mathematic modeling of the process of production of nanofibrous carbon from methane in an isothermal reactor with a fixed bed of the Ni- Al_2O_3 catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 120(3): 139—147. ■

4 系统处理效果及运行情况分析

4.1 原水水质分析

为掌握在制药生产中系统废水进水水质,在不同时间对原水取样试验测定。测试数据及分析结果见表4。

表4 混合废水水质参数

| 样品编号 | 氨氮 质量浓度/ mg·L ⁻¹ | 电导率/ mS·cm ⁻¹ | COD _{Cr} 质量浓度/ mg·L ⁻¹ | BOD ₅ 质量浓度/ mg·L ⁻¹ | pH |
|------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|
| 1 | 2942 | 85.7 | 32720 | 5562.4 | 2.7 |
| 2 | 1985 | 88.0 | 41910 | 7124.7 | 3.3 |
| 3 | 1815 | 89.6 | 42160 | 7588.8 | 3.8 |
| 4 | 2871 | 85.4 | 34070 | 6132.6 | 3.4 |
| 5 | 2160 | 93.1 | 28660 | 4585.6 | 3.8 |
| 6 | 2310 | 92.6 | 30800 | 3080.0 | 4.4 |
| 7 | 2565 | 97.6 | 35610 | 4985.4 | 4.7 |
| 8 | 3578 | 94.1 | 31130 | 5292.1 | 4.2 |
| 平均值 | 2528 | 90.76 | 34632 | 5543.9 | 3.79 |

混合废水水质分析:由表4中废水水质数据看,在稳定运行阶段,成品废水和硝化废水2股废水混合后,COD_{Cr}值很高,氨氮值较高,含盐量极高,废水的可生化性差,属于高难度处理废水。

4.2 系统处理效果

该工程自运行后,通过对整个污水处理工艺正常运行期间的原水以及不同处理阶段的污水取样测定其相关参数并对实验结果进行分析,发现系统运行情况良好,处理效果可靠。

4.2.1 多效蒸发工艺

废水经过集水池调节水质水量后提升至三效蒸发器,经三效蒸发器处理可去除大部分盐分和对微生物具有毒性的难降解有机污染物。

经检测,成品废水和硝化废水混合后的进水COD_{Cr}质量浓度为28 660~42 160 mg/L,氨氮质量浓度为1 815~3 578 mg/L,电导率为85.7~97.6 mS/cm。经多效蒸发段后出水COD_{Cr}、氨氮质量浓度以及电导率分别为3 632~6 096 mg/L,256~472 mg/L,1.35~2.53 mS/cm。该阶段COD_{Cr}平均去除率为87.2%,氨氮平均去除率为85.0%,盐分平均去除率为97.0%。pH为2.7~4.7,平均为3.58。

从分析数据及图2可以得知,在稳定运行阶段原水通过多效蒸发后主要污染物指标:COD_{Cr}、氨氮和含盐量均能得到较高的去除效果。但多效蒸发后

平均B/C比仍为0.16,可生化性差,需进一步处理以提高废水的可生化性。

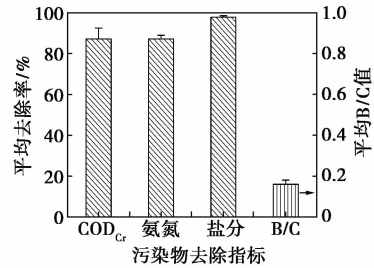


图2 多效蒸发中各污染物的处理效率和可生化性的变化

注:差示棒代表相应最大值与平均值之差,下同。

4.2.2 氨氮吹脱

经过多效蒸发的混合废水选用氨氮吹脱塔对其进行氨氮吹脱。该方法是利用鼓风机使水作为不连续相与空气接触,利用水中组分的实际浓度与平衡浓度之间的差异,使氨氮转移至气相而去除。废水中的氨氮通常以铵离子(NH₄⁺)和游离氨(NH₃)的状态保持平衡而存在(NH₄⁺ + OH⁻ → NH₃ + H₂O)。将废水pH调节至碱性时,离子态铵转化为分子态氨,然后通入空气将氨吹脱出。

经检测,氨氮吹脱塔入水的氨氮质量浓度为256~472 mg/L,电导率为0.687~1.650 mS/cm,出水氨氮质量浓度为37.9~69.0 mg/L,电导率为0.834~1.380 mS/cm,氨氮去除率为85.7%~89.2%,通过向调节池中加入药剂使入水pH上升到10.7~12.2,平均pH为11.5,氨氮吹脱后出水pH为8.3~9.5,平均约为8.8。

由以上运行数据可知,在稳定运行阶段,在pH调至强碱性的条件下,氨氮吹脱塔对氨氮有较好的去除率。而盐分在氨氮吹脱前后并无明显变化。同时由于多效蒸发后废水进入调节池中被稀释,由试验知在氨氮吹脱塔前后COD_{Cr}并无明显变化。出水B/C为0.16~0.23,平均值为0.21。

4.2.3 水解酸化

废水在水解酸化池中通过厌氧微生物的作用,可将难降解的复杂有机污染物分解为易降解的简单有机物,以提高废水的生化降解能力^[5]。

经检测,水解酸化段的入水COD_{Cr}质量浓度为568~852 mg/L,出水COD_{Cr}质量浓度为349~560 mg/L,去除率为28.2%~57.5%,平均去除率为44.2%。入水和出水氨氮质量浓度分别为37.9~72.5 mg/L和22.0~29.3 mg/L,去除率为35.9%~59.6%,平均去除率为47%。入水电导率

为 0.83 ~ 1.38 mS/cm, 出水为 0.672 ~ 0.975 mS/cm, 盐分平均去除率为 22.2%。出水 pH 为 5.2 ~ 6.9, 平均值为 6.1。

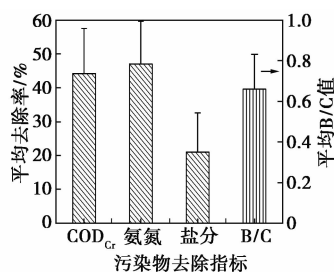


图3 水解酸化中各污染物的处理效率和可生化性的变化

从检测数据及图3分析可知,在稳定运行阶段水解酸化池对 COD_{Cr}、氨氮以及盐分均有一定程度的去除率。特别是平均 B/C 值通过水解酸化工艺由开始的 0.16 左右变为 0.60 左右,使得废水的可生化性大大提高。

4.2.4 A/O 及二沉池

A/O 工艺处理过程包括硝化和反硝化 2 个阶段,通过硝化和反硝化菌的作用,将氨氮转化为亚硝态氮、硝态氮,再经过反硝化作用将硝态氮转化为氮气,去除废水中的氨氮,同时去除废水中的有机物^[6]。控制 A/O 的混合液回流比 R_N 为 230%,池内气/水体积比为 8:1;二沉池表面负荷为 0.91 m³/(m²·h),平均污泥质量浓度为 10.2 g/L。

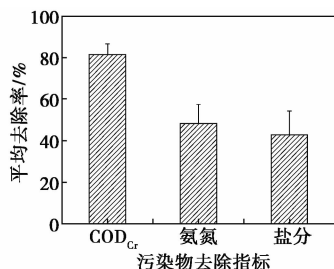
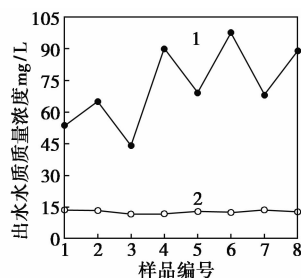


图4 A/O 工艺中各污染物指标的处理效率

由于水解酸化工艺充分提高了缺氧/好氧池入水的可生化性,A/O 工艺对废水中有机物的处理非常顺利。该段入水 COD_{Cr} 质量浓度为 349 ~ 560 mg/L,出水 COD_{Cr} 质量浓度为 44.0 ~ 97.6 mg/L, COD_{Cr} 去除率为 72.7% ~ 87.6%, 平均去除率为 81.5%。入水氨氮的质量浓度为 22.0 ~ 29.3 mg/L,出水质量浓度为 11.7 ~ 14.9 mg/L。入水的电导率为 0.672 ~ 0.975 mS/cm,出水的电导率为 0.390 ~ 0.540 mS/cm。出水 pH 为 6.7 ~ 7.6,平均

值为 7.3。



1—COD_{Cr};2—氨氮

图5 最终出水 COD_{Cr}和氨氮的浓度

从图4数据及图5分析可知,最终出水的 COD_{Cr}、氨氮浓度和 pH 完全达到国家一级排放标准 (GB8978—1996),说明本工艺对甲硝唑工业废水的处理是成功的。

5 结论

硝化废水和成品废水以 3:1 的比例混合经过多效蒸发后对 COD_{Cr} 的平均去除率约为 87%、对氨氮的平均去除率约为 87.2%、对盐分的平均去除率约为 97%,因此多效蒸发是本工艺成功的第 1 个关键因素。水解酸化池布水先进合理,水力停留时间设计的较长,充分提高了 A/O 池入水的可生化性,因此水解酸化是本工艺成功的第 2 个关键因素。

采用“多效蒸发—生化”工艺处理高盐高浓度的抗生素类制药废水具有良好的处理效果,处理效果稳定,出水水质可达《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准,对类似废水治理具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 张艳芳,霍莹,张莹,等.采用氧化-生化法处理制药废水[J].工业水处理,2004,24(11):63-65.
- [2] Chen Ziqian, Zheng Hongfei, He Kaiyan, et al. Steady-state experimental studies on a multi-effect thermal regeneration solar desalination unit with horizontal tube falling film evaporation[J]. Desalination, 2007, 207: 59-70.
- [3] 万金保,侯得印.水解酸化-SBR-接触氧化法处理制药废水[J].给水排水,2006,32(9):43-45.
- [4] 程艳坤,阎志谦,吴志强. O-A-O 组合工艺处理高浓度饮品工业废水[J]. 现代化工, 2002, 22(11): 47-52.
- [5] 王洪波,李梅,陈建和.水解-SBR-好氧工艺在制药废水处理中的应用[J].工业水处理,2006,24(2):74-74.
- [6] 张文静. HA-SBR 法在制药废水中的应用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(2): 122-124. ■