

治 理 技 术

制药废水有机污染物特性分析与处理

范举红¹, 刘 锐¹, 王文东², 陈吕军^{1,3}

(1. 浙江清华长三角研究院 生态环境研究所 浙江 嘉兴 314006; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 3. 清华大学 环境科学与工程系 北京 100084)

[摘要] 分析了某制药企业废水生物处理站进出水中有机污染物的相对分子质量分布和气相色谱-质谱图谱, 提出了根据废水水质特性有针对性地确定制药废水处理工艺的新思路。实验结果表明: 进出水中的有机污染物主要是相对分子质量小于 1 000 的物质, 且主要来源于车间 5 排放的 COD 比重大、水量小的工段废水; 采用旋转蒸馏预处理法处理车间 5 废水, 可使废水站进水 COD 降至 2 500 ~ 3 500 mg/L, 出水 COD 小于 800 mg/L, 达到入网排放要求。

[关键词] 制药废水; 相对分子质量分布; 气相色谱; 质谱; 分析; 废水处理

[中图分类号] X703.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1006-1878(2011)04-0332-06

Characterization and Treatment of Organic Pollutants in
Pharmaceutical WastewaterFan Juhong¹, Liu Rui¹, Wang Wendong², Chen Lijun^{1,3}(1. Institute of Ecological Environment, Yangtze Delta Region Academy of Tsinghua University, Jiaxing Zhejiang 314006, China;
2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an Shaanxi 710055, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The relative molecular mass distribution and GC-MS spectrum of the organic pollutants in the influent and the effluent of the biological treatment plant of a pharmaceutical factory were analyzed. It is put forward that the treatment process choice should be based on the wastewater quality. The experimental results show that: The organic pollutants in the influent and effluent are mainly substances with less than 1 000 of relative molecular mass, most of the pollutants are from the high COD-small quantity wastewater discharged from workshop-5; The workshop-5 wastewater was pretreated by revolving distillation process with COD decreased from 2 500 - 3 500 mg/L to 800 mg/L, which can meet the requirements for discharge into the biological treatment system.

Key words: pharmaceutical wastewater; relative molecular mass distribution; gas chromatography; mass spectrum; analysis; wastewater treatment

制药工业产品种类多、生产工艺复杂,生成的废水具有成分复杂、有机物含量高、毒性大、颜色深、含盐量高和可生化性差等特点,生物处理难度大^[1]。目前制药废水的处理工艺可分为好氧工艺、厌氧工艺和厌氧-好氧组合工艺^[1-7],但效果均不理想。浙江某化学制药企业位于国家级精细化工园区内,生产过程中产生大量高 COD、高盐度的有机废水,企业废水经“好氧-水解酸化-膜生物反应器”组合工艺处理后,COD 难以稳定达标,废水处理问题在节能减排和国际“绿色壁垒”双重压力

下成为该企业发展的瓶颈。

本工作以该企业废水为研究对象,深入探讨了制药废水中有机污染物的相对分子质量分布特征

[收稿日期] 2011-02-23; [修订日期] 2011-03-28。

[作者简介] 范举红(1982—),男,湖北省咸丰县人,大学,工程师,主要研究水和废水处理工程技术。电话 0573-82582728,电邮 hustfanjuhong@163.com。联系人:刘锐,电话 0573-82582728,电邮 liuruitsinghuazj@gmail.com。

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BAC02A16);浙江省钱江人才 D 类计划。

以及难降解组分的构成与来源,在此基础上提出了该企业废水达标排放的处理措施,为制药废水的水质分析与处理方法选用提供一种新的思路。

1 实验方法

1.1 材料、试剂和仪器

试验用水取自制药企业废水处理站“好氧—水解酸化—膜生物反应器”工艺的系统进水。进水 COD 4 000 ~ 6 000 mg/L、pH 7.0 ~ 9.0、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 3 600 ~ 8 000 mg/L、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 4 000 ~ 4 500 mg/L、 $\rho(\text{氨氮})$ 50 ~ 100 mg/L、TN 100 ~ 300 mg/L。

二氯甲烷:分析纯。

MSC-300 型杯式超滤器:上海摩速科学器材有限公司;7890 A 型气相色谱-质谱分析(GC-MS)仪:安捷伦公司;TOC-V_{CSN} 型总有机碳(TOC)分析仪:日本岛津公司。

1.2 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定^[8]; $\rho(\text{氨氮})$ 采用纳氏试剂分光光度法测定^[8]; pH 采用便携式 pH 计测定^[8]; TOC 采用 TOC 分析仪测定; TN 采用过硫酸钾氧化分光光度法测定^[8]。

将连续 7 d 采集的水样等体积混合,作为相对分子质量分布测定及 GC-MS 分析的实验水样。相对分子质量分布采用滤膜逐级过滤法。水样经 0.45 μm 微滤膜过滤去除悬浮物后,放入超滤器中,在压力为 0.2 MPa 的高纯氮气驱动下逐级通过截留相对分子质量 30 000、5 000、1 000 的滤膜,测试不同滤膜出水的 TOC,利用差值法计算不同相对分子质量区间内 TOC 分布情况。滤膜使用前先用高纯水清洗 2 次,之后浸泡在高纯水中于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。每一级过滤操作前过滤 120 mL 高纯水清洗滤膜孔,再进行水样过滤。

废水的 GC-MS 分析参照美国环境保护署挥发性半挥发性有机物分析方法(EPA625 法)。水样分别在 pH 呈中性(pH = 7)、碱性(pH $\geq$ 12)和酸性(pH $\leq$ 2)条件下用二氯甲烷各萃取 3 次,等体积混合液作为 GC-MS 的试样。GC-MS 测试条件:HP-5 毛细管柱 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ; 氮气载气流量 1.0 mL/min; 柱前压 50 kPa; 分流比 10:1; 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱温 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min(溶剂延迟),以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率程序升温至 130 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,最后升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。MS 采用电子电离源(EI),质荷比(m/z)为 45 ~

465 检测器温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 生物处理对 COD 的去除效果

该废水经“好氧—水解酸化—膜生物反应器”工艺处理后排入园区污水收集管网。2009 年 3 月~6 月,企业连续正常生产,“好氧—水解酸化—膜生物反应器”工艺废水站日均处理水量为 2 400 t/d,废水处理站进出水 COD 变化见图 1。由图 1 可见,膜生物反应器池出水 COD 为 900 ~ 1 200 mg/L,浓度较高,难以稳定达到园区入网 800 mg/L 的排放标准。

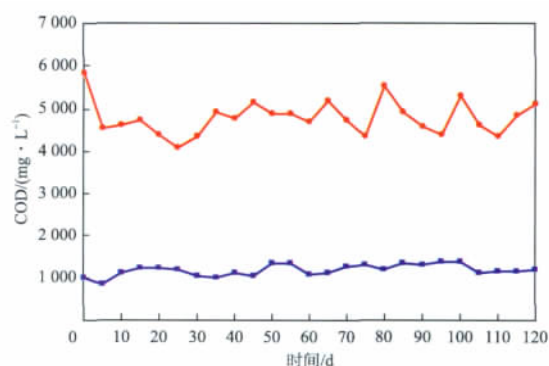


图1 废水处理站进出水 COD 变化

● 进水; ■ 出水

2.2 废水中有机污染物的相对分子质量分布和 GC-MS 谱图分析

生物处理工艺进出水中有机物的相对分子质量分布见图 2。由图 2 可见,进水和出水中相对分子质量小于 5 000 的物质分别占 95% 和 100%,且以相对分子质量小于 1 000 的为主,分别占总 TOC 的 87% 和 78%。

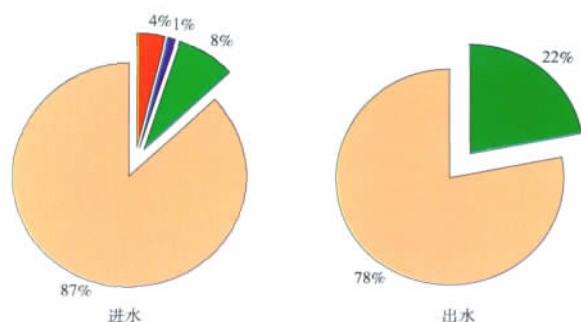
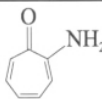
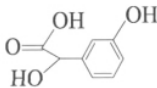
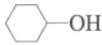
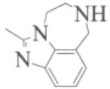
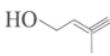
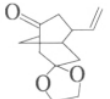
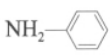
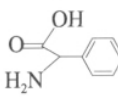
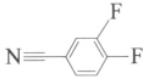
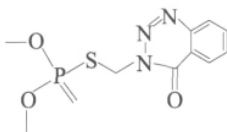
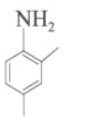
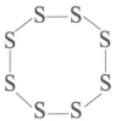
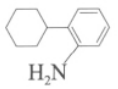
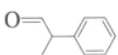
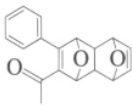
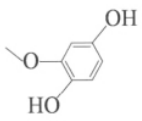
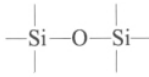
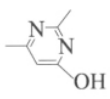
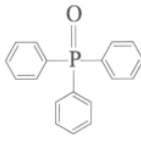
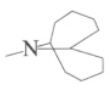
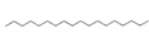
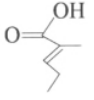
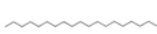
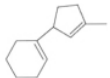


图2 进水和出水中有机污染物的相对分子质量分布

■ 大于 30 000; ■ 5 000 ~ 30 000; ■ 1 000 ~ 5 000; ■ 小于 1 000

针对该制药废水有机成分以小分子物质为主、挥发性强的特点,采用 GC-MS 定性分析了有机物的构成,结果如表 1 所示。

表 1 进出水中主要有机污染物构成

化合物	化学结构式	分析结果		化合物	化学结构式	分析结果	
		进水	出水			进水	出水
二甲基吡啶		+	-	酰胺类		-	+
环己酮		+	-	羧酸类		+	-
环己醇		+	-	N-杂环类		+	-
烯炔醇		+	-	烯酮类		+	-
苯胺		+	+	2-氨基苯乙酸		+	-
N,N-二甲基乙酰胺		-	+	3,4-二氟代重氮苯		+	-
2,3,6-三甲基吡啶		+	+	N-杂环类衍生物		-	+
2,4-二甲基苯胺		-	+	硫代冠醚		+	+
对乙烯环己酮		+	-	2-环己基苯胺		-	+
2-甲基苯乙醛		+	-	酮类		+	-
2-甲氧基对苯二酚		+	-	六甲基硅醚		+	+
胸腺嘧啶类		+	+	三苯基磷		-	+
乌洛托品类		-	+	十八烷		+	+
2-甲基戊烯酸		+	-	十九烷		+	-
烯烃类		+	+	二十烷		+	+

续表 1

化合物	化学结构式	分析结果		化合物	化学结构式	分析结果	
		进水	出水			进水	出水
烯酸		+	-	二十二烷		+	+
烯醛类		-	+	二十三烷		+	+
2-环己基环己酮		+	-	二十四烷		+	-
烯酮类		+	-	二十六烷		+	+
2-异丙基噻唑		-	+	二十七烷		+	+
2,5-二叔丁基邻苯二酚		+	-	二十八烷		+	+

注：“+”代表检出；“-”代表未检出。

由表 1 可见：进水中检测出 33 种有机物，包括吡啶类、苯胺类、酰胺类、烯烃、烯酸、酮、醇、醚、烷烃类以及其他一些杂环化合物；出水中检测出 22 种有机物，其中有 12 种物质在进水中被检出，包括苯胺、吡啶类、烯烃类、冠醚类、烷烃类等；9 种物质在进水中没有检出，分别为酰胺、乌洛托品、烯醛、三苯基膦、噻唑等。出水中新增的有机物主要有 2 个来源：（1）微生物分解产生的中间产物；（2）进水中某些物质之间化学反应的合成新物质。

在进水和出水中同时检出的物质可认为是难生物降解物质。这些物质多为环状结构，尤其是含苯环类物质，并有各类取代基、杂环原子、多环组分共同与苯基构成了极其稳定的结构，难于被微生物所降解。出水中新增的有机物酰胺、乌洛托品、烯醛、硅醚、三苯基膦、噻唑等，也有稳定的苯环和杂环结构，化学性质相当稳定，成为改善废水处理系统出水水质的瓶颈。

2.3 有机污染物溯源

该废水的排放涉及 8 个生产车间的数十个工段。GC-MS 分析显示该废水生化处理进水中含有很多含苯环和杂环结构的物质。清洁生产物料衡算结果表明，进水中这些含苯环和杂环结构的物质集中来源于车间 4 和车间 5 的两个工段。这两个工段的废水排水量仅占企业废水排放总量的 3%，但 COD 排放量占企业 COD 排放总量的 40%。

各车间废水日排放 COD 情况见图 3。由图 3 可见，车间 4 和车间 5 废水排放的 COD 大大高于其他车间，即该厂废水中排放的 COD 主要来源于车间 4 和车间 5。车间 4 主要使用的原料包括环己酮、甲醇、醋酐、丙酮、二氯甲烷等多种小分子原料，部分原料还具有一定的生物毒性；车间 5 主要使用的原料包括甲苯、苯胺、脱氧核糖、胸腺嘧啶、甲醛、乙醚、石油醚、丙酮、二氯甲烷、乙炔、液氨、乙酰氯等多种小分子原料，部分原料难以生物降解或具有一定的生物毒性。两车间主要采用小分子原料为主，且产品也是低相对分子质量的小分子物质，与前述相对分子质量分布以小分子为主的结论一致。

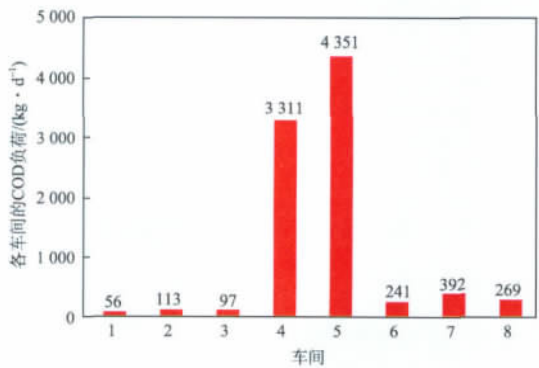


图 3 各车间废水日排放 COD 情况

2.4 处理方法

由于该废水中污染物以小分子为主，混凝沉淀

处理方法对 COD 的去除效果可能不佳,宜选择生物降解或吸附方法去除污染物。根据 GC-MS 分析结果判断废水的可生化性,由于含有极其稳定的杂环结构,难于被微生物所利用,宜选择吸附等物理处理方法。

有研究表明^[9] 混凝能有效去除相对分子质量大于 10 000 的大分子有机污染物,对相对分子质量在 10 000 以下的有机污染物去除效果不理想。刘成等^[10] 的研究结果显示,活性炭吸附和旋转蒸馏对相对分子质量 1 000 以下的有机物去除效果较好。经试验确认,以混凝沉淀法处理该厂废水对改善出水水质基本无效果,而活性炭吸附和旋转蒸馏对 COD 的去除效果很好。

因此,为进一步降低系统出水 COD,实现达标排放,一方面可以通过控制车间 4 和车间 5 难生物降解原料使用量,加大生产过程中难降解中间体产物的回收率,有效从源头上减少排入废水中有机污染物的量;另一方面,应有针对性地对工段废水进行有效预处理,特别是对车间 5 排放 COD 比重大、水量小的工段废水进行有效的预处理。实验室内配水模拟实验结果表明:对车间 4 和车间 5 的高 COD 废水通过旋转蒸馏预处理后,废水处理站进水 COD 降低至 2 500 ~ 3 500 mg/L,进一步采用“好氧—水解酸化—膜生物反应器”工艺处理,可使出水 COD 达到小于 800 mg/L 的入网要求。连续稳定运行 60 d 的废水处理站进出水 COD 变化情况见图 4。

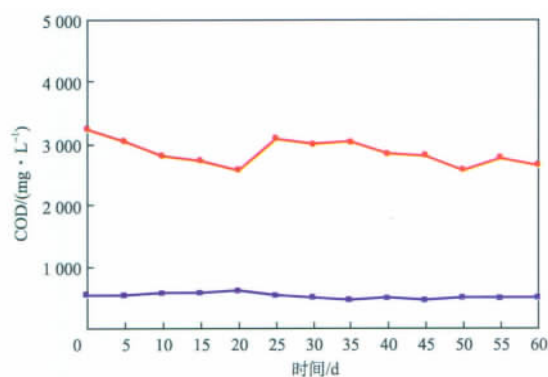


图 4 废水处理站进出水 COD 变化情况

● 进水; ■ 出水

另外,通过臭氧氧化、 H_2O_2 氧化等^[11] 技术对膜生物反应器的出水进行强化处理,使大分子难生物降解有机物向小分子可生物降解方向转化、小分子难生物降解有机物向无机物转化,进一步削减生化系统出水中的 COD。预备试验结果表明:采用

H_2O_2 预氧化—粉末活性炭吸附联用技术处理膜生物反应器出水,当 H_2O_2 加入量在 250 mg/L 以上、粉末活性炭加入量在 200 mg/L 以上时,膜生物反应器出水的 COD 去除率达到 30% 以上,处理后出水可达到排放要求。

3 结论

a) 本工作测定了某制药企业废水处理站进水中有机污染物的相对分子质量分布和 GC-MS 图谱:进水和出水中相对分子质量小于 5 000 的物质分别占 95% 和 100%,且以相对分子质量小于 1 000 的为主;进水中检测出 33 种有机物,出水中检测出 22 种有机物,其中有 12 种物质在进水中被检出,9 种物质在进水中没有检出。

b) 针对废水处理站进出水有机污染物相对分子质量多小于 1 000,且主要来源于车间 5 的特点,可采用旋转蒸馏预处理法处理车间 5 排放 COD 比重大、水量小的工段废水,从源头削减 COD 的排放量。实验结果表明,处理后废水处理站进水 COD 降低至 2 500 ~ 3 500 mg/L,出水 COD 小于 800 mg/L,实现达标排放。

参 考 文 献

- [1] 胡晓东. 制药废水处理技术及工程实例 [M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 3-5.
- [2] 邢书彬, 任立人. 制药工业废水污染控制技术研究 [J]. 节能减排, 2009, 17(3~4): 16-18.
- [3] 祁佩时, 李欣, 韩洪彬, 等. 复合式厌氧—好氧反应器处理制药废水的试验研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(6): 1721-1723.
- [4] 王淑利, 于恒雷, 官启义, 等. USFB—气浮—兼氧—接触氧化工艺处理高浓度制药废水 [J]. 给水排水, 2009, 35(8): 57-59.
- [5] 黎永坚, 胡晓东, 熊紫娟, 等. 高浓度氨氮对 SBR 工艺处理制药废水的影响 [J]. 中国给水排水, 2009, 25(13): 92-94.
- [6] Miranda G S Y, Sivasdas M. Biological treatment of a pharmaceutical wastewater [J]. Biological Wastes, 1989, 29(4): 299-311.
- [7] Chen Zhaobo, Ren Nanqi, Wang Aijie, et al. A novel application of TPAD-MBR system to the pilot treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater [J]. Water Res, 2008, 42(13): 3385-3392.
- [8] 国家环境保护局《水和废水检测分析方法》编委会. 水和废水检测分析方法 [M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 210-211, 276-279, 104, 236,

254-256.

- [9] 董秉直,李伟英,陈英,等.用有机物相对分子质量分布变化评价不同处理方法去除有机物的效果[J].水处理技术,2003,9(3):155-158.
- [10] 刘成,黄廷林,赵建夫.混凝粉末活性炭吸附对不同

相对分子质量有机物的去除[J].净水技术,2006,25(1):31-33.

- [11] 何苗.杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究[D].北京:清华大学环境科学与工程系,1995.
- (编辑 张艳霞)

• 专利文摘 •

一种钴掺杂改性 Beta - 氧化铋光催化剂的制备方法

该发明涉及环境科学与工程领域,具体为一种依靠可见光催化技术对水中有机污染物进行降解的钴掺杂改性 Beta - 氧化铋光催化剂的制备方法。该发明方法中利用溶剂热法合成钴掺杂改性 Beta - 氧化铋光催化剂,合成时将硝酸铋与硝酸钴的摩尔比控制在(10.0:1)~(16.7:1),煅烧温度控制在450~550℃。用氙灯模拟可见光源进行光降解反应。该发明方法制备的光催化剂可在1.5h内去除水体中50%以上的2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP)污染物(质量浓度为10mg/L)。同时光催化剂制备过程简单,颗粒尺寸大,方便回收和重复利用;制作成本低廉,周期短,效率高,因此具有很好的工业化应用前景。/CN102000584A,2011-04-06

草甘膦废水处理方法

该发明是对草甘膦生产中产生废水处理方法的改进,其特征在于首先加水稀释至盐质量分数小于等于4%,调节pH至7.5~9.5,在耐盐菌参与下进行厌氧生化破坏其中难降解有机物结构,出水调节至酸性,进行Fe-C微电解反应,加碱至中性或碱性加药混凝沉淀,出水加氧化剂曝气强氧化反应,出水调节pH至7~9,在耐盐菌存在下进行好氧生化。采用厌氧生化—物化—好氧生化处理流程,为草甘膦废水处理提供了一条工艺简单易行、高效可靠、尤其是低成本的处理工艺路线,可同时降低处理成本、提高处理效果,处理出水能达到GB8978—1996《国家废水综合排放标准》。/CN102001792A,2011-04-06

一种磷酸氢钙废水处理的方法

该发明涉及一种磷酸氢钙废水处理的方法,是将生产饲料级磷酸氢钙所产生的废水送入预混搅拌槽中,同时加入粉末硫酸亚铁药剂和石灰乳调整废水pH;药剂的加入量按硫酸亚铁与废水中的重金属中以砷计算,质量比为5~20,石灰乳调整废水pH为10~12;然后将预混后的废水溢流至曝气池曝气

处理30~60min;再曝气后的废水送入沉清池沉清处理;沉清后的清水送入pH返调池,采用硫酸返调后清水pH为6.5~7.5,调整pH合格后即得到系统可回收利用的清水。该发明不仅可保证废水经过处理完全达到系统回收利用的目的,且处理费用低廉。/CN102001771A,2011-04-06

利用黄孢原毛平革菌同时去除 废水中镉和二氯酚的方法

该发明公开了一种利用黄孢原毛平革菌同时去除废水中镉和二氯酚的方法,它包括以下步骤:向含镉和二氯酚的废水中添加黄孢原毛平革菌(*P. chrysosporium*)菌球,每升废水中的添加量以黄孢原毛平革菌菌球干重计为0.3~0.5g,然后调节废水的pH为3.5~8.5,于35~39℃恒温条件下进行吸附降解反应,反应时转速控制在140~160r/min,反应时间不少于36h,反应完成后滤除菌球,完成对废水中镉和二氯酚的同时去除。该发明具有操作简单、易于实施、应用范围广、所用菌球无需改造和预处理、成本低、微生物利用率高等优点。/CN102020359A,2011-04-20

一种不饱和聚酯树脂生产废水处理方法

该发明属工业废水处理技术领域,涉及一种不饱和聚酯树脂生产废水的处理方法,其特征在于:油水分离除去浮油后的水溶液,利用两次蒸馏技术,基本把废水与二元醇酸分开,第二次蒸馏残留液在不饱和聚酯树脂生产工艺中回用;第二次蒸馏液经集水池—中和池—絮凝沉淀池—调节池进行预处理,再经过兼氧池—接触氧化池生化处理,竖流沉降、砂滤和活性炭吸附物理处理,超滤膜—反渗透双膜系统处理,制备生产用循环冷却水。该发明利用不饱和聚酯树脂生产废水,蒸馏回收原料的同时制备不饱和聚酯树脂生产用的循环冷却水,具有废物综合利用、节能减排、节约废水处理成本、节约反应时间和符合环保要求等特点,适合于工业化生产。/CN102001794A,2011-04-06