

45—60%，丙、丁酸各占 20—25%（摩尔比），而其它有机酸很少，属乙酸型发酵。

3. 甲烷相颗粒污泥床常温处理中等浓度的麦芽汁酸化液（COD 约 1750 mg/L）时，效果显著，有机负荷可达 $18 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ ，相应水力停留时间 2.7 h，溶解性 COD 去除 86%。其原因是反应器截留了大量活性高、沉降性好的颗粒污泥，同时基质酸化给产甲烷菌提供了更适宜的基质。

4. 污泥产率随污泥负荷变化，平均约 $0.10 \text{ g VSS/g COD}_{\text{去除}}$ ，甲烷产量约 $0.29 \text{ L CH}_4/\text{g COD}_{\text{去除}}$ 。

5. 颗粒污泥活性高，常温达 $367 \text{ ml CH}_4/\text{g VSS} \cdot \text{d}$ 及 $1.24 \text{ g COD/g VSS} \cdot \text{d}$ （25℃，麦芽汁酸化液为基质）。颗粒污泥外表生长

着一定数量的产酸菌（取决于污泥负荷及基质酸化程度），而内部基本上是产甲烷菌，是一个平衡的生态系统，相分离有利于保持这种系统的平衡稳定，从而使颗粒污泥更稳定，也增加反应器的运行稳定性。

6. 啤酒废水有相当一部分来自糖化车间，因此本实验结果对啤酒废水处理有很好的实用价值。相对于好氧生物处理，啤酒废水厌氧生物处理负荷高十多倍，水力停留时间也完全可与好氧比拟，是今后的发展方向。

参 考 文 献

- [1] 严月根等，中国沼气，6(3)，8(1988)。
[2] 严月根等，环境科学，9(5)，6(1988)。

（收稿日期：1989 年 1 月 4 日）

制药废水处理组合工艺系统研究

张仲燕 姚振淮 陈玉莉 朱蓉芬 周增桐*

（上海工业大学）

摘要 本实验所用水样为含多种水溶性有机物的制药废水，其成份为（mg/l）： COD_C 1750—3346、 BOD_5 756—1443、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 93—114、 pH 3—5。试验中采用化学法多种工艺系统和生物接触氧化-凝聚法进行了对比小试，并确定以生物接触氧化-凝聚法为最佳工艺进行扩大中试。结果表明：生物接触氧化-凝聚法工艺系统处理制药废水是一种有效的方法，只要严格控制最佳工艺条件，可获得 COD 去除率为 91—92%，BOD 去除率为 96—97% 的良好效果。

前 言

制药厂在生产过程中排放大量的工业废水。其主要特点是污染物种类多、色度高，因此治理难度较大。目前，国内外治理制药废水的方法有氧化-凝聚法，水解-活性炭吸附法和生化法等，但由于缺乏组合系统工艺条件的研究，应用效果较差。本文以生产抗生素和化学合成药为主的多种药品工厂排放废水为对象，采用化学法和生化-化学法两种系

统进行对比试验，取得了较佳的处理工艺和合理的工程设计参数，为制药厂高浓度有机废水的治理提供了经济有效的组合工艺系统。

实 验 方 法

一、废水来源与水质

废水来源于化学合成药厂排放出的混合

* 参加试验的还有马佩芳、邱剑杰等。

表 1 废水水质成份

试样号	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	SS (mg/L)	pH	备注
1	1445	802	90	123	2.2	供小试用
2	3346	1443	114	527	5—6	供小试用
3	1750—2700	756—1093	70—93	180—235	3.2	供中试用

废水,废水中主要污染物为各种钠盐、铵盐、醋酸及醋酸盐、醇类、多种脂类和丙烯腈等,水质如表 1 所示。

该废水的特点为:

1. 废水的 COD、BOD 和 NH₃-N 含量都较高、强酸性, BOD₅/COD_{Cr} = 0.35—0.55, 可生化性较好, 可用生化法或化学法处理。

2. 废水中的污染物种类多, 成份复杂, 除少量不溶性有机物外, 大部分是以醇类和脂类为主的水溶性有机物, 因此其处理难度较大。

二、实验方法及试剂

根据废水水质和处理要求, 采用化学法和生物接触氧化-凝聚法两种工艺进行小型对比试验, 确定最佳工艺后进行扩大中试。

化学法小试是在 78-1 型磁力搅拌器搅拌下进行的, 溶液 pH 值用 pHS-3 型数字显示酸度计和精密试纸测量。每次试验水样为 500 mL, 最佳条件稳定试验为 1000 mL。凝聚剂和氧化剂均用滴管计量加入。生化法小试采用的生物接触氧化池和沉淀池均为有机玻璃管制作, 管径 100 mm, 高 1000 mm, 有效高度 900 mm, 有效体积 7.07 L, 内填直径为 120 mm 的软性填料, 填料层高度 700 mL。采用筛板式小气泡曝气器进行计量充氧曝气。

试验所用无机凝聚剂为聚合硫酸铁, 石灰, PAC, FeCl₃ 和 FeSO₄, 均为工业级, 浓度为 8%。氧化剂采用 NaClO 浓度为 4%。

试验过程中水样的 COD_{Cr}、BOD₅ 和 pH 值均采用标准监测方法分析。

结果与讨论

一、化学法工艺系统的处理效果

化学法采用了 8 种组合工艺。凝聚剂采用聚铁和三氯化铁两种。氧化剂采用次氯酸钠。吸附剂采用活性炭。试验结果如表 2 所示。

小试结果表明, 采用上述几种化学工艺系统处理水溶性有机物制药废水, COD_{Cr} 去除效果都不理想。虽然, 水解-氧化凝聚-吸附工艺 COD_{Cr} 去除率为 75.1%, 但药剂费用昂贵难以推广应用。值得一提的是酸性凝聚对废水中生物难降解有机物如醇、脂类等一些水溶性高分子有机化合物有一定的效果。因此酸性凝聚-氧化工艺系统对制药废水可能是一种有前途的处理方法, 值得深入研究。

二、生物接触氧化-凝聚法的处理效果

1. 生物接触氧化法

本试验采用处理生活污水的活性污泥为菌种, 用同步法进行培菌驯化和挂膜。经过一周后, 生物膜生长良好, 然后进入正常连续运转试验。试验结果如表 3 所示。

试验结果表明:

(1) 微生物对含有醇、脂类制药废水的降解速度较慢。当氧化池停留时间为 5—15 h、气水比为 140—292:1 的条件下, 出水溶解氧几乎为 0, BOD₅ 去除率仅为 85%, COD_{Cr} 去除率 < 50%。

(2) 生物接触氧化法的处理效果, 除受菌种的驯化和温度的影响外, 停留时间和气水比亦是重要的影响因素。当氧化池的停留

表 2 化学法工艺系统处理效果

流程号	工艺流程 (I)			工艺流程 (II)		工艺流程 (III)		
	水解 ↓ 氧化 ↓ 凝聚	水解 ↓ 凝聚 ↓ 吸附	水解 ↓ 氧化凝聚 ↓ 吸附	氧化 ↓ 凝聚	氧化 ↓ 凝聚 ↓ 吸附	酸性凝聚 ↓ 氧化	碱性凝聚 ↓ 氧化	酸性凝聚 ↓ 氧化 ↓ 吸附
COD _{Cr} 去除率(%)	36.5	65.6	75.1	46.9	55.6	53	28	58.2
试剂耗费 (元/t 废水)	0.28	0.81	1.25	0.29	0.85	0.25	0.22	0.92

表 3 生物接触氧化法的试验结果

停留时间 (h)		5	10	15	20	24
气水比		140:1	140:1	29:1	133:1	200:1
运转温度(°C)		<5	<5	5—8	10	15
进水 DO (mg/L)					2.73	2.73
进 水	pH	7	7	7	7	7
	COD _{Cr} (mg/L)	3346	3346	2840	2840	2735
	BOD ₅ (mg/L)	1443	1443	1226	1226	1093
	流量 (ml/min)	23.3	12	7.8	6.5	4.8
出 水	COD _{Cr} (mg/L)	2200	1787.5	1419.7	743.1	687.8
	BOD ₅ (mg/L)		220		30	29.6
	DO(mg/L)	0	0	3.0	4.5	2.6
	pH	7	7	7	7	7
去 除 率 (%)	COD	34.25	46.52	50.10	73.66	74.85
	BOD		14.95		96	95.7

表 4 生化出水凝聚法最佳条件试验结果

编 号	生化出水		凝聚条件			处理后水质			去除率(%)		总去除率(%)	
	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	添加量 mg/L 废水	pH	时间 (min)	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH	COD _{Cr}	BOD ₅	COD _{Cr}	BOD ₅
1	761.8		160	9	15	587		9	22.9		79.3	
2	761.8	28.5	160	10	15	483	24.4	9	36.5	14.4	83.0	98
3	761.8		160	10	15	490		9			82.7	
4	876	29.1	160	9	15	593	25.3	9	32.2	13.1	79.1	97.6
5	876		160	10	15	591		9.1	35.5		79.2	
6	876		160	10	15	542		9.1	38.1		80.9	

时间大于 20 h 和较大的气水比条件下,可以获得较高的 COD 和 BOD 去除效果。

2. 化学凝聚法

生物接触氧化法出水的 COD_{Cr} 一般仍有 700—880 mg/L, 需要进一步处理。本试

验采用以 FeSO₄ 为凝聚剂的化学凝聚法处理,其结果如表 4 所示。

从表 4 可知,采用 FeSO₄ 凝聚法处理生化出水对 COD 有明显的去除效果,而且具有矾花大,沉降速度快的优点,在沉速 $u_0 = 0.5$

表 5 工艺系统小试对比效果

工艺系统		酸性凝聚-氧化	生物接触氧化-凝聚法
进水水质	COD _{Cr} (mg/L)	3273	2840
	BOD ₅ (mg/L)	1443	1226
主要工艺条件		酸性凝聚 pH = 4-5 8% FeCl ₃ , 添加 4 mg/L 废水 氧化剂 4% NaClO 添加 1 mL/L 废水 氧化 pH = 5-5.5	停留时间 20 h 气水比 15-200:1 凝聚 pH = 9 FeSO ₄ 160ppm 凝聚反应时间 15 min
出水水质	COD _{Cr} (mg/L)	1510	483-542
	BOD ₅ (mg/L)		25.3
去除率 (%)	COD _{Cr}	53	80-83
	BOD ₅	58.4	98
试剂费(元/t 废水)		0.25	0.06

表 6 生物接触氧化法中试效果

试验号	进水量 (L/h)	停留时间 (h)	气水比	进水水质			出水水质				去除率 (%)	
				COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	DO (mg/L)	pH	COD _{Cr}	BOD ₅
1	48	15	60:1	1959	816.2	7.2	552.6	165.4	0	7.3	67.4	79.7
2	48	15	60:1	1959	816.2	7.2	736.2		0	7.2	62.4	
3	34.5	20	60:1	900		7.5	372		1.8	7.9	58.67	
4	34.5	20	60:1	1750	64.5	7.5	484.2	52.9	0.8	7.7	72.3	91.8
5	34.5	20	60:1	1750	756	7.5	386.0	74.6	0.8	7.5	77.9	90.1
6	35.0	20	60:1	1750	756	7.7	476.9	72.9	0.5	7.8	72.8	90.4
7	35.2	20	60:1	1690		7.7	362.0		0.8	7.5	79.3	
8	35.2	20	60:1	1750	742.3	6.4	487.3	70.3	0.8	7.9	72.2	90.5

表 7 生化出水凝聚气浮中试效果

编号	凝聚条件					气浮条件		排水水质			二级处理总去除率	
	废水量 (kg)	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	FeSO ₄ 量 (kg)	pH	溶气压力 (kg)	溶气水/废水	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	pH	COD _{Cr} (%)	BOD ₅ (%)
1	1000	386	56.5	0.16	9	3.6	0.38:1	90.1	25.3	8.9	94.9	96.5
2	1000	386		0.16	9	3.7	0.35:1	95.7		8.8	94.5	
3	1000	362		0.16	9	3.8	0.33:1	135.10		8.9	92.3	
4	1000	362	50.6	0.16	9	3.4	0.33:1	134.4	23.4	8.9	92.3	96.8
5	1000	362	50.6	0.16	9	3.7	0.32:1	147.9	23.6	8.9	91.5	96.6

mm/s 条件下,沉降效率可达 95%。

三、中试结果

从表 5 所示的小型对照试验结果可知,采用生物接触氧化-凝聚法工艺系统处理制药废水是适宜的,为此对该工艺系统进行扩

大中试。生物接触氧化池为方形推流式,其尺寸为 1000 × 600 × 1300 mm,软性填料为 0.504 m³,沉淀池容积为 0.5 m³。废水进入生物接触氧化池以前用石灰乳调节 pH 到 6.5-7。

氧化池生物膜的驯化共进行了 13 天。显微镜观察表明：生物膜微生物主要为球菌类、杆菌类和大量丝状菌。驯化初期，细菌呈游离态，以后逐渐集成为细菌的集落。到了中后期，开始出现丝状菌，穿插期间形成密集的微生物群体，而到了晚期形成了菌胶团。表 6 所示为生物接触氧化法中试结果。

从表 6 可知，当停留时间为 15 h 时 COD_{Cr} 和 BOD_5 的去除率都较低。当停留时间为 20 h，气水比为 60:1 时 COD_{Cr} 平均去除率为 73.28%， BOD_5 平均去除率为 90.7%。

生化后沉淀出水的混合废水送下一步进行凝聚气浮处理。凝聚气浮采用 $1 m^3$ 反应池和处理量为 $1 m^3/h$ 气浮槽。废水先在反应池内加入 $FeSO_4$ 凝聚剂，调节 pH 值，然后泵入气浮槽进行固液分离，试验结果如表 7。

生化出水经凝聚气浮后水质透明，无明显悬浮物， COD_{Cr} 为 134—148 mg/L， BOD_5 为 23—25 mg/L。

结 论

1. 对于含水溶性有机污染物为主的制药废水，采用化学工艺系统处理效果不理想，但酸性凝聚-氧化工艺值得进一步研究和完善。

2. 生物接触氧化-凝聚气浮工艺系统处理制药废水是有效的，技术可行，经济合理。只要严格控制运行条件，可获得较好的效果， COD 去除率为 91.5—92.3%， BOD 去除率为 96—97%。投加石灰和 $FeSO_4$ 两种药剂的费用为 0.04—0.05 元/吨废水。

3. 影响生物接触氧化法处理效果的主要因素是菌种的驯化，氧化池停留时间和气水比等。当氧化池停留时间为 20 h，气水比为 (90—100):1 时，可获得良好效果。

参 考 文 献

- [1] 古国冠, 上海环境科学, 6(7), 10—14(1987).
- [2] 郑元景等, 生物膜法处理污水, 第 297—320 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1983 年.
- [3] JENKINS, D. et al., *Water pollut. contr.*, 4(83), 455—472(1984).
- [4] 山本一郎等, *PPM*, 17(10), 50—65(1986).

(收稿日期: 1988 年 11 月 11 日)

• 环境信息 •

“啤酒工业废水厌氧生物处理技术研究”通过鉴定

该项课题系国家“七五”期间重点科技攻关任务，由清华大学环境工程系承担并已于 1989 年 4 月完成。7 月 18—19 日国家环保局科技攻关办公室主持鉴定。与会专家一致认为，该项技术研究深入细

致、内容丰富、数据完整、结论正确，达到并超过合同规定的技术指标。该成果具有重要的理论意义和广泛的应用前景。

井文拥 供稿