



甾体激素类制药废水处理中试研究

陈海川¹, 朱桂平¹, 郭芳玮², 李胜华²

(1. 北京盖雅环境科技有限公司, 北京 100080; 2. 河南利华制药有限公司, 河南安阳 455000)

[摘要] 目前甾体激素类制药废水的处理研究主要集中在特定药品废水处理、特征污染物减量化或专项处理工艺方面, 对相关的全类废水达标处理和工程设计指导方面的报道较为少见。对此, 采用初沉池-微电解/Fenton-水解酸化-厌氧-缺氧-好氧-一级固定化微生物曝气生物滤池(G-BAF)-微电解/Fenton-二级(G-BAF)组合工艺对某甾体激素类制药厂的综合废水进行中试处理研究, 中试装置设计处理规模为 24 L/d, 工艺单元设计总水力停留时间为 239.3 h。实际运行结果表明, 经组合工艺处理后, 废水中 COD、NH₃-N、TN 的去除率分别为 99.1%、96.9%、95.4%, 出水指标分别为 220、35、50 mg/L, 满足河南省《化学合成类制药工业水污染物间接排放标准》(DB 41/756—2012) B 级标准。

[关键词] 制药废水; 甾体激素; 中试

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0094-06

Pilot scale study on treatment of steroid hormone pharmaceutical wastewater

CHEN Haichuan¹, ZHU Guiping¹, GUO Fangwei², LI Shenghua²

(1. Beijing Gaia Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100080, China;

2. Henan Lihua Pharmaceutical Co., Ltd., Anyang 455000, China)

Abstract: At present, the research on steroid hormone pharmaceutical wastewater mainly focuses on the treatment of specific drug wastewater, the reduction of characteristic pollutants and the special treatment process. There were few reports on the standard treatment of all kinds of wastewater and the engineering design guidance. In this paper, the pilot-scale treatment of comprehensive wastewater from a steroid hormone pharmaceutical company was studied by using the combined process of primary sedimentation tank-micro-electrolysis/Fenton-hydrolytic acidification-anaerobic system-anoxic system-aerobic system-first-stage immobilized microorganism biological aerated filter(G-BAF)-micro-electrolysis/Fenton-second-stage(G-BAF). The designed treatment capacity of the pilot plant was 24 L/d, and the designed total hydraulic retention time of the process unit was 239.3 h. The actual operation results showed that, after the combined process, the removal rates of COD, NH₃-N and TN were 99.1%, 96.9% and 95.4%, respectively. The effluent COD, NH₃-N and TN were 220, 35 and 50 mg/L, respectively, which met the grade B standard of Indirect Discharge Standard of Water Pollutants in Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry(DB 41/756—2012) in Henan Province.

Key words: pharmaceutical wastewater; steroid hormone; pilot test

甾体激素药物是指分子结构中含有甾体结构的激素类药物。近年来, 由于原料优势明显、生产工艺水平不断提升, 中国已逐渐成为全球甾体原料药和中间体的生产基地^[1]。甾体激素药物生产过程中会产生发酵及合成废水, 内含大量未反应的原辅料、中间体及溶剂, 使之具有污染物种类多、毒性强、浓度高、含盐量高的特点, 若经过有效预处理而直接对其进行生物降解, 会导致处理效果差, 出水指标无法

满足现行国家相关排放标准要求。目前, 高浓废水处理工艺主要有微电解/Fenton^[2]、物化+生化^[3]、臭氧催化氧化^[4]等。本研究结合已报道的含四氢呋喃^[5-6]和吡啶^[7]的废水处理技术的相关研究成果, 提出采用“初沉池-微电解/Fenton-水解酸化-厌氧-缺氧-好氧-一级固定化微生物曝气生物滤池(G-BAF)-微电解/Fenton-二级(G-BAF)”的组合工艺对甾体激素类制药废水进行处理, 并通过中试实验考

察了组合工艺对废水 COD、NH₃-N、TN 的去除效果,为未来甾体激素类制药废水处理项目的工程设计提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 实验用水

实验用水取自河南某制药厂,该厂主要生产醋酸泼尼松、泼尼松龙、氢化可的松等甾体激素类药品。废水由低浓度生产废水、高浓度生产废水和生活污水3部分组成,其特征污染物主要有醇类、酮类、酯类、有机酸类、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃、吡啶等有机污染物和无机盐。根据地方及国家要求,出水 COD、NH₃-N、TN 需满足河南省《化学合成类制药工业水污染物间接排放标准》(DB 41/756—2012)B 标准要求。具体进出水水质见表 1。

此外,根据生产物料计算书对废水中毒性特征污染物的最大质量浓度进行推算,结果见表 2。

1.1.2 试剂和仪器

G-BAF 单元生物载体及菌种均购自北京盖雅环境科技有限公司。载体为聚氨酯基填料,呈疏水性,密度大;菌种为 BCP 高效生物菌种,固态粉状形式。

实验试剂:98% 硫酸、30% 双氧水、阴离子聚丙烯酰胺(PAM)、氢氧化钠、碳酸钠、硫酸铵、硝酸钠、乙酸钠,以上试剂均为分析纯。

表 1 进出水水质				
Table 1 Influent and effluent water quality				
项目	COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	盐/ (mg·L ⁻¹)
低浓度生产废水	18 000~35 000	100~800	100~1 000	15 000~25 000
高浓度生产废水	80 000~120 000	100~800	100~1 000	18 000~30 000
生活废水	400~1 000	75~150	80~160	—
出水要求	<220	<35	<50	—

表 2 毒性特征污染物指标			
Table 2 The index of the toxic characteristic pollutant			
项目	四氢呋喃/(mg·L ⁻¹)	吡啶/(mg·L ⁻¹)	DMF/(mg·L ⁻¹)
低浓度生产废水	450	150	500
高浓度生产废水	300	500	950

烯酰胺(PAM)、氢氧化钠、碳酸钠、硫酸铵、硝酸钠、乙酸钠,以上试剂均为分析纯。

实验仪器:雷磁 JPB-607A 型便携式溶氧测定仪、雷磁 PHSJ-3F 型 pH 计、PerkinElmer Lambda365 型分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 工艺流程

中试实验工艺流程见图 1。

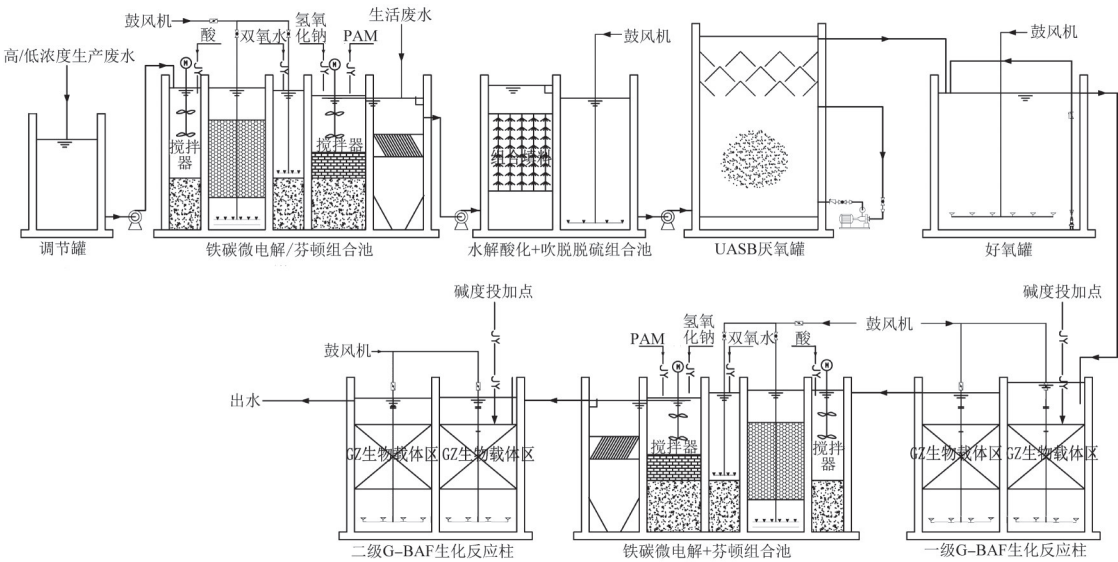


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of wastewater treatment process

如图 1 所示,高/低浓度生产废水首先经过初沉池降低废水悬浮物,避免影响后段高级氧化单元处

理效果,初沉池出水通过微电解/Fenton 工艺进行氧化处理,处理后有机负荷降低,处理过程中难降解有

有机物发生断链开环,在降低生物毒性同时提高了废水的可生化性。氧化阶段的出水与生活废水掺混,在进生化系统前通过生活废水的稀释作用降低无机盐浓度。混合后的废水被输送至水解酸化/脱硫/UASB厌氧系统,通过水解酸化作用将大分子有机物转化为有机酸,并进一步在碱性发酵阶段转化为甲烷、氢气等,同时通过氨化作用将有机氮转化为无机氮,保证后段脱氮反应的高效进行。厌氧阶段出水进入缺氧/好氧/一级G-BAF,在缺氧单元利用反硝化菌将硝态氮转化为氮气,达到脱氮效果,同时部分有机物作为反硝化作用的碳源被协同降解,反硝化作用产碱满足硝化作用降解 $\text{NH}_3\text{-N}$ 耗碱的需求;在好氧单元,利用游离态的活性污泥去除大部分有机物及 $\text{NH}_3\text{-N}$;在一级G-BAF单元(包含缺氧、好氧单元),利用固定化微生物的作用,去除废水中残留的可降解有机物,同时进行深度脱氮。一级G-BAF出水进入深度处理单元,该单元包括微电解/Fenton、二级G-BAF,其作用是继续深度降解废水中难降解的有机污染物,直至出水COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN满足处理要求。

1.2.2 工艺单元设计参数

(1)微电解/Fenton单元:微电解反应时间为1.4 h, Fenton/中和/沉淀反应时间分别为3、1、4 h。微电解填料选用规格为2 cm×3 cm、孔隙率大于65%的铁碳复合填料;反应所需药剂为98%硫酸溶液、30%双氧水溶液、20%氢氧化钠溶液、0.1%PAM溶液;进水pH调控至2~3,两级单元中双氧水投加质量分别为废水质量的0.5%、0.2%。

(2)水解酸化/脱硫/厌氧/缺氧/好氧单元:各单元反应停留时间分别为17.5、2、60、48、38 h;水解酸化系统填装组合填料。

(3)G-BAF单元:G-BAF为缺氧/好氧生化系统,该技术通过采用聚氨酯基生物固定化载体^[8],配合接种微生物,使系统生物种类提高,生物链增长,形成具有结构层次的生态系统,适用于低 BOD_5/COD 和高盐高氮废水的处理。该系统填料和微生物分别采用生物载体和固定化高效微生物菌种。一级停留时间为52 h(缺氧单元22 h、好氧单元30 h),二级停留时间为5 h。

1.2.3 启动与中试运行

(1)接种与驯化:水解、厌氧、缺氧、好氧单元接种同类型制药厂对应工艺系统的活性污泥,G-BAF接种高效微生物菌种。采用低浓度生产废水和生活废水按比例配制进水,并逐步提高负荷驯化培养;低浓度生产废水所占配水的质量分数依次为0%、20%、40%、60%、

80%、100%,至系统出水COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN达到设计要求,即表明装置启动完成。接种与驯化周期为20 d。

(2)中试运行:利用已经接种和驯化完成的中试装置,全流程考察各工艺单元COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN处理效果,评价周期为41 d。第1天至第15天,考察系统对单一低浓度生产废水的处理效果;16 d后在进水解酸化系统前按质量比5:2的比例掺混生活废水,并通过外加硫酸铵和硝酸钠方式将进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN逐步分别提高至800、1 000 mg/L,即设计最大值;31 d后考察高、低浓度生产废水和生活废水混合后的处理效果,按照高、低浓度生产废水质量比1:1的比例混合配水,生活废水掺混条件不变。

1.3 分析方法

采用便携式溶氧仪测定DO;采用pH计测定废水pH;采用重铬酸钾法测定COD;采用纳氏试剂光度法测定 $\text{NH}_3\text{-N}$;采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定TN;采用重量法测定TDS^[9]。

2 结果与讨论

2.1 COD去除效果

2.1.1 微电解/Fenton单元

微电解/Fenton单元对废水COD的去除效果见图2。

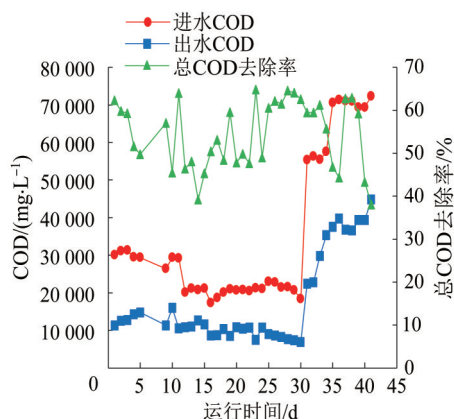


图2 微电解/Fenton单元对废水COD的去除效果

Fig. 2 Removal effect of COD in wastewater by micro-electrolysis / Fenton

由图2可知,对于低浓度生产废水,进水COD为17 322~31 300 mg/L,处理后出水COD为6 875~16 000 mg/L,COD去除率为39.2%~64.8%,平均去除率为55.6%;对于高、低浓度生产废水与生活废水的混合废水,进水COD为55 380~72 312 mg/L,处理后出水COD为22 450~44 832 mg/L,COD去除率为38%~59.5%,平均去除率为46.9%。COD去除率的波动主要受进水水质变化影响,除个别数据外,微电解/Fenton单元对COD的总去除率

保持在45%以上,减轻了后续生化单元的处理负荷。

通过付国徽^[10]关于某制药废水中毒性污染物对生化系统微生物呼吸抑制作用的研究可知,吡啶、DMF、四氢呋喃的质量浓度分别超过370、760、300 mg/L时,污泥生化呼吸量接近零,毒性抑制明显。微电解/Fenton单元处理可消除毒性特征污染物对生化系统的抑制作用,保障后续处理工艺的高效运行。

2.1.2 水解酸化/厌氧单元

水解酸化/厌氧单元对COD的去除效果见图3。

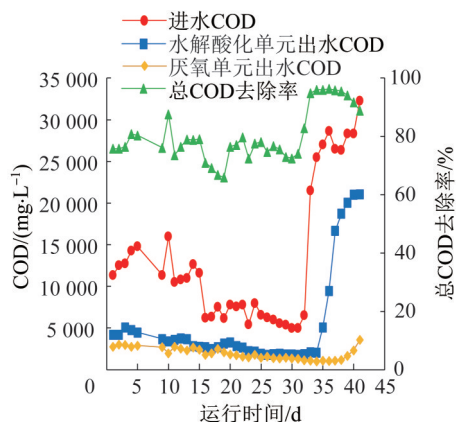


图3 水解酸化/厌氧单元对废水COD的去除效果

Fig. 3 Removal effect of COD in wastewater by hydrolytic acidification/anaerobic system

由图3可知,对于低浓度生产废水及其与生活废水的混合进水,水解酸化单元对COD的去除率为48.5%~78.7%,平均去除率65.8%,厌氧单元对COD去除率为5.8%~43.8%,平均去除率28.5%,水解酸化/厌氧对COD的平均总去除率为75.8%。对于高浓度生产废水、低浓度生产废水和生活废水混合进水,水解酸化单元对COD的去除率为25.8%~91.9%,平均去除率56.5%,厌氧单元对COD去除率为27.7%~93.7%,平均去除率为71.3%,水解酸化/厌氧对COD的平均总去除率为91.5%。虽然各单元对COD去除率波动较大,但水解酸化/厌氧对COD的总去除率较为稳定。造成波动主要原因是该厂药剂产品种类较多,不同品种药剂生产时排水中有机物组分不同,不固定的生产周期导致进水污染物组分不同。如进水中污染物以低碳链烷、醇等有机物为主,其在水解酸化单元可作为营养物质被消耗掉,相应地水解酸化单元对COD的去除率就较高;而当进水中污染物以苯类或大分子有机物为主时,则需要先通过水解酸化单元酸性发酵的开环断链作用将其转化为有机酸等反应中间体,再经过厌氧单元碱性发酵产甲烷作用将其去除,此时厌氧单元对COD的去

除率就有所提升。

水解酸化单元COD去除率高的另一个原因是废水中含有大量的硫酸盐,且存在酸性发酵产物乳酸、丙酮酸等,在此条件下硫酸盐还原菌成为系统内活跃菌群,乳酸、丙酮酸作为电子受体保证了硫酸盐还原反应的进行,发酵产物直接被消耗掉,COD去除率较高。此过程产生的硫化氢等含硫酸性气体通过曝气吹脱方法去除,保障了厌氧系统所需的稳定的pH环境。

2.1.3 缺氧/好氧/一级G-BAF单元

缺氧/好氧/一级G-BAF单元对COD的去除效果见图4。

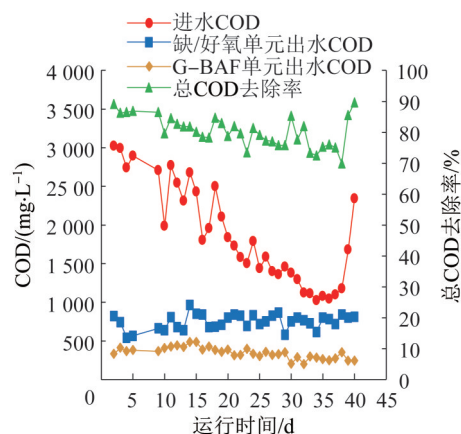


图4 缺氧/好氧/一级G-BAF单元对废水COD的去除效果

Fig. 4 Removal effect of COD in wastewater by anoxic/aerobic /first stage G-BAF system

由图4可知,该单元进水COD为1 024~3 589 mg/L,经缺氧/好氧处理后,出水COD为541.5~963 mg/L,平均去除率为55.6%;好氧单元出水经一级G-BAF单元处理后,出水COD为201.6~486 mg/L,平均去除率为53.1%,缺氧/好氧/G-BAF组合单元对COD的平均总去除率为80.4%。由图4还可以看出,进水条件的不同会造成进水COD的波动,但是实际出水COD是比较稳定的,说明该组合工艺系统的耐冲击能力较强。

2.1.4 深度处理单元

废水经过前几段工艺单元处理后,可降解有机物被去除,剩余难降解有机物进入深度处理单元继续处理。深度处理工艺中首先通过微电解/Fenton单元去除有机物并提高废水BOD₅/COD,再通过二级G-BAF单元将废水处理至达标。深度处理单元对COD的去除效果见图5。

由图5可知,从第11天开始,单元出水COD保持在200 mg/L以下,最低可达到56 mg/L,平均总去除率为59%。

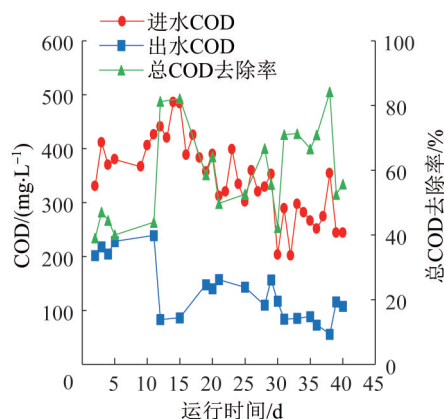
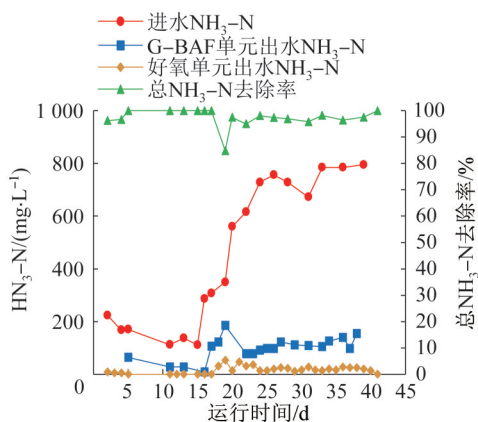


图5 深度处理单元对COD的去除效果

Fig. 5 Removal effect of COD after advanced treatment

2.2 脱氮效果

实验废水中的TN主要包括化合态铵根离子形式的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、吡啶、DMF等含氮有机物中的氮,以及少量硝态氮。微电解/Fenton-水解-厌氧单元的氧化和氨化作用可将有机氮转化为无机 $\text{NH}_3\text{-N}$,之后通过好氧系统的硝化作用将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化为硝态氮,最后通过缺氧系统的反硝化作用将硝态氮转化为氮气排出系统,最终实现脱氮过程。本实验重点考察厌氧系统之后的生化工艺单元的脱氮效果。其中,好氧/一级G-BAF组合工艺对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果见图6。

图6 好氧/一级G-BAF组合工艺对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果Fig. 6 Removal effect of $\text{NH}_3\text{-N}$ by aerobic system/first-stage G-BAF

由图6可知,好氧单元进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在112~795.5 mg/L时,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为8.4~185 mg/L,平均去除率为82.1%;经过一级G-BAF处理后,除个别数据外,最终出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 均在25 mg/L以下,最低可达5 mg/L以下,平均去除率为82.7%;好氧/一级G-BAF单元对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均总去除率为96.9%。由于进水COD变化较大,

在好氧单元废水pH降至5且 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率明显降低的情况下,需要人工投加碳酸钠进行碱度补充。

实验还考察了缺氧/好氧/一级G-BAF组合工艺对TN的去除效果,结果见图7。

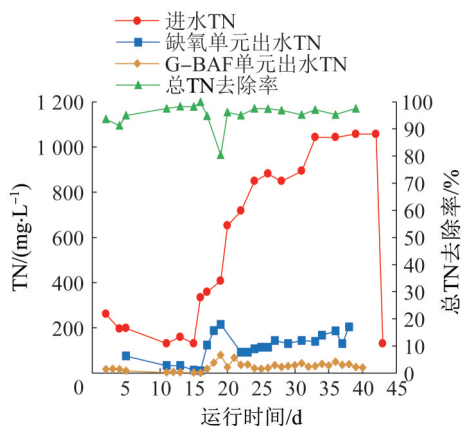


图7 缺氧/好氧/一级G-BAF组合工艺对TN的去除效果

Fig. 7 Removal effect of TN by anoxic/aerobic/first-stage G-BAF

由图7可知,缺氧单元进水TN在130.5~1056.8 mg/L,经处理后,出水TN为9.8~215.6 mg/L,平均去除率为80.8%;经过一级G-BAF处理后,除个别数据外,最终出水TN均在45 mg/L以下,平均出水TN为28.7 mg/L,平均去除率为77.9%;缺氧/好氧/一级G-BAF单元对TN的平均总去除率为95.4%。从第20天开始,由于进水TN增大的原因,导致缺氧单元进水COD无法满足反硝化作用对碳源需求,因此,需以COD和TN质量比为4.5:1的比例投加乙酸钠(未计入缺氧进水COD内)进行碳源补充。工程设计时,应适当缩短厌氧停留时间,提高缺氧单元进水COD,达到减少外加碳源量、节约药剂运行成本的效果。

2.3 运行结果小结

采用“初沉池-微电解/Fenton-水解酸化-厌氧-缺氧-好氧-一级(G-BAF)-微电解/Fenton-二级(G-BAF)”组合工艺对废水进行处理,各工艺单元污染物去除效果和运行停留时间见表3。

由表3可知,当系统趋于稳定后,出水COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN指标均可以达到设计处理要求。

3 结论

(1) 甾体激素制药废水经过“初沉池-微电解/Fenton-水解酸化-厌氧-缺氧-好氧-一级(G-BAF)-微电解/Fenton-二级(G-BAF)”组合工艺处理后,COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN的平均去除率分别为99.1%、96.9%、95.4%,出水COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN分别为220、

表3 工艺单元去除效果及设计参数
Table 3 Removal effect of process units and design parameters

项目	COD/(mg·L ⁻¹)	COD平均去除率/%	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N平均去除率/%	TN/(mg·L ⁻¹)	TN平均去除率/%	停留时间/h
进水	17 322~72 312	—	112~795.5	—	130.5~1 056.8	—	—
微电解/Fenton	6 875~44 832	54.4	—	—	—	—	9.4
水解酸化	1 776~21 082	62.1	—	—	—	—	17.5
厌氧系统	1 024~3 589	40.9	—	—	—	—	60
缺氧系统	541.5~963	55.6	—	—	9.8~215.6	80.8	48
好氧系统			8.4~185	82.1	—	—	38
一级 G-BAF	201.6~486	53.1	0~53.2	82.7	0.5~80	77.9	52
深度处理	56~239	59	—	—	—	—	14.4
合计	—	99.1	—	96.9	—	95.4	239.3

注:“—”表示未测指标或无法计算指标;除进水指标外,COD、NH₃-N、TN均为经单元处理后的出水指标。

35、50 mg/L,满足河南省《化学合成类制药工业水污染物间接排放标准》(DB 41/756—2012)B级标准。

(2)微电解单元采用铁碳复合填料,进水pH调控至2~3;Fenton单元采用30%双氧水作为氧化剂,前后两段双氧水投加量分别为废水质量的0.5%、0.2%。经过微电解/Fenton处理后,废水中毒性特征污染物对微生物的抑制作用被降低,保证了后续生化反应正常进行。

(3)由于废水中含有大量硫酸根,经过水解酸化单元处理后,产生的硫化氢等酸性气体通过曝气吹脱方法得以去除,保障了后续厌氧系统所需的稳定的pH环境。

(4)微电解/Fenton-(G-BAF)组合工艺作为COD深度处理单元,可进一步实现对COD的去除,使系统最终出水COD保持在200 mg/L以下。

参考文献

[1] 杨宁. 中国原料药企业的转型升级分析:以甾体激素行业为例[D]. 杭州:浙江工业大学,2017.
YANG Ning. Analysis on transformation and promotion of Chinese raw material pharmacy industry[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.

[2] 朱伟,赵丹,董延茂,等. 物化预处理含甾体激素合成类制药废水的研究[J]. 现代化工,2017,37(9):80-85.
ZHU Wei, ZHAO Dan, DONG Yanmao, et al. Study on physicochemical pretreatment of synthetic pharmaceutical wastewater containing steroid hormones[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(9): 80-85.

[3] 陈建发,刘福权. 微电解-生物滤池等耦合处理抗生素类混合工业废水[J]. 现代化工,2014,34(2):120-123.
CHEN Jianfa, LIU Fuqian. Treatment of antibiotics-based mixed industrial wastewater by microelectrolysis coupled biofilter[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(2): 120-123.

[4] 何锦焱,魏健,张嘉雯,等. 臭氧催化氧化-BAF组合工艺深度处理抗生素制药废水[J]. 环境工程学报,2019,13(10):2385-2392.
HE Jinyao, WEI Jian, ZHANG Jiawen, et al. Advanced treatment of

antibiotic pharmaceutical wastewater by catalytic ozonation combined with BAF process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2385-2392.

[5] 唐胜,吴其存. 含四氢呋喃化工废水处理工程实例[J]. 广东化工,2021,48(6):81-82.
TANG Sheng, WU Qicun. Engineering example of treatment of chemical wastewater containing tetrahydrofuran [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(6): 81-82.

[6] 摄丽鹏. 高级氧化法处理四氢呋喃废水的试验研究[D]. 西安:长安大学,2008.
SHE Lipeng. The experimental study on the THF wasted water by advanced oxidation processes(AOPs)[D]. Xi'an: Changan University, 2008.

[7] 陈灿,张海涛,陈明,等. 含吡啶废水的预处理研究[J]. 世界农药,2021,43(2):53-59.
CHEN Can, ZHANG Haitao, CHEN Ming, et al. Study on pretreatment of wastewater containing pyridines [J]. World Pesticides, 2021, 43(2): 53-59.

[8] 叶正芳,倪晋仁. 聚氨酯基生物固定化载体及污水处理方法:CN1587106 A[P]. 2005-03-02.
Ye Zhengfang, Ni Jinren. Polyurethane based biological immobilized carrier and wastewater treatment method: CN1587106A [P]. 2005-03-02.

[9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.
State Environmental Protection Administration. Water and exhausted water monitoring analysis method [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[10] 付国徽. Fenton-生化处理组合工艺处理制药废水的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
FU Guohui. Study on pharmaceutical wastewater treatment by FENTON-biochemical treatment combined process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.

[作者简介] 陈海川(1985—),工程师。E-mail:33850274@qq.com。
[收稿日期] 2022-08-20(修改稿)