



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107973498 A

(43)申请公布日 2018.05.01

(21)申请号 201810029098.1

(22)申请日 2018.01.12

(71)申请人 上海齐国环境科技有限公司

地址 200437 上海市杨浦区纪念路8号1号楼101室

(72)发明人 秦杉杉

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

C02F 103/34(2006.01)

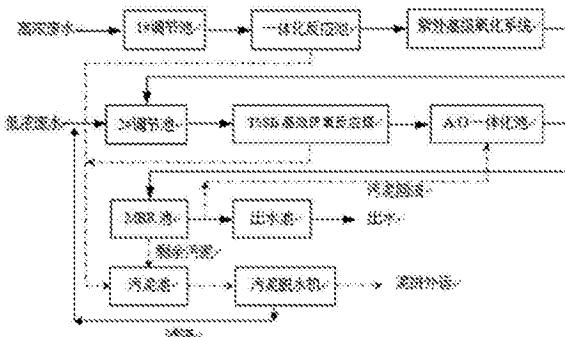
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种高浓度难降解制药废水的处理工艺及其处理系统

(57)摘要

本发明公开了一种高浓度难降解制药废水的处理工艺及其处理系统，包括：废水收集；混凝沉淀，去除废水中的SS和胶体物质；紫外高级氧化，去除废水的毒性，去除部分COD；预处理后的高浓废水，与低浓废水充分混合后进入后续的生化处理系统；高效厌氧反应器将废水中的大分子有机物转变成小分子的有机物，同时去除废水中大部分COD；废水在A/O池内进一步氧化降解有机物，同时实现硝化反硝化脱氮；混合液进入MBR池，进行泥水分离；系统产生的剩余污泥定期排入污泥池。利用本发明的处理系统实现的处理工艺耐冲击负荷高，处理能力强，工艺流程完备，处理效果好，运行费用低。



1. 一种高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将高浓废水收集在1#调节池,低浓废水收集在2#调节池,进行水量调节和水质均衡;

2) 高浓废水首先进入一体化反应池,在该一体化反应池中投加混凝剂与助凝剂,去除废水中难以沉淀的胶体物质和悬浮物;

3) 所述一体化反应池出水,进入紫外高级氧化系统,调节废水pH至2~3,并投加双氧水和助剂;

4) 预处理后的高浓废水,与低浓废水,在2#调节池充分混合后,进入后续的生化处理系统;

5) 在高效厌氧反应塔中,借助该高效厌氧反应塔中甲烷菌的作用进行厌氧消化,将废水中大部分的有机物转化为沼气;

6) 厌氧出水自流进入A/O一体化池,进一步氧化降解有机物,同时实现硝化反硝化脱氮;

7) 出水进入MBR池,进行泥水分离,上清液经泵抽吸,排入出水池;混合液部分回流至所述A/O一体化池;

8) 产生的污泥定期排入污泥池,与所述一体化反应池和高效厌氧反应塔的污泥,充分混合后,经污泥脱水机脱水后,滤液回到所述2#调节池,处理达标后排放,泥饼外运处置。

2. 根据权利要求1所述的高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤2)中混凝剂为聚合氯化铝铁,其投加量为1000~1200mg/L;助凝剂为高分子絮凝剂聚丙烯酰胺,其投加量为50~80mg/L。

3. 根据权利要求1所述的高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤2)中一体化反应池设有混凝区,絮凝区和沉淀区,混凝区和絮凝区设有立式搅拌机,充分混合药剂和废水,所述聚合氯化铝铁投加在混凝区,所述聚丙烯酰胺投加在絮凝区,在所述立式搅拌机的作用下,产生较大的矾花,进入沉淀区进行泥水分离。

4. 根据权利要求1所述的高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,所述助剂为三氯化铁。

5. 根据权利要求1所述的高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤3)中紫外高级氧化系统设有UV反应釜和紫外反应器,废水首先在UV反应釜内,投加酸,调节pH至2~3,经UV循环泵至紫外反应器,进行光催化氧化反应,降解废水中毒性物质,在循环管路上投加所述双氧水和助剂三氯化铁,反应完成后,回调pH至中性,经UV循环泵排水至下一处理单元。

6. 根据权利要求1所述的高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,所述助剂三氯化铁的投加量为200~400mg/L。

7. 根据权利要求1所述的高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤3)中双氧水被紫外光催化成高强度的羟基自由基,将废水中的大分子有机物进行一系列的开环、断链反应,最终将有机物转化成小分子的羧酸,从而去除废水的毒性,提高废水的可生化性,同时去除部分COD。

8. 根据权利要求1所述的高浓度难降解制药废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤5)中,所述沼气从所述高效厌氧反应塔顶部排除,并可回收利用。

9. 一种实现以上权利要求1-8中任一项所述的处理工艺的处理系统,其特征在于,包括

收集高浓度废水的1#调节池，收集低浓度废水的2#调节池，所述1#调节池的出水依次经一体化反应池和紫外高级氧化系统进入所述2#调节池，所述2#调节池的出水依次经高效厌氧反应塔、A/O一体化池进入具有泥水分离功能的MBR池，所述MBR池的出水通过出水池排水，MBR池的剩余污泥与所述一体化反应池和高效厌氧反应塔内的污泥进入一污泥池内充分混合后经一污泥脱水机脱水。

## 一种高浓度难降解制药废水的处理工艺及其处理系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理领域,具体地说是一种高浓度难降解制药废水的处理工艺及其处理系统。

### 背景技术

[0002] 制药废水是一类成分复杂、有机物含量高、色度深、含多种抑制菌物质、生物毒性大,难以生物降解的高浓度有机废水。COD、氨氮、总磷高,pH波动范围大。

[0003] 制药废水中残留的药物如抗生素、卤素化合物、醚类化合物、硝基化合物、硫醚及砜类化合物、某些杂环化合物和有机溶剂等,大多属于生物难以降解的物质,如在达到一定浓度后会对微生物产生抑制作用。此外,卤素化合物、硝基化合物、有机氮化合物、具有杀菌作用的分散剂或表面活性剂等对微生物是有较大的毒害作用的,给制药废水的生化处理带来了很大困难。

[0004] 目前对制药废水的成熟处理技术是采用分水分质处理,通过预处理提高废水的可生化性并初步去除污染物,再结合生化以至后续处理达到排放指标。由于生化处理有一定的限度,对于高浓度难降解的制药废水,若直接进行生化处理既降低效率,也会加大成本,甚至达不到排放要求。

[0005] 常用的预处理工艺主要有以下几种:混凝沉淀,吸附,微电解,Fenton氧化,湿式氧化等。这些物化预处理技术均或多或少的存在局限性。混凝沉淀产生污泥,二次污染严重;吸附效率低,污染物并没有得到降解,填料更换频繁,运行费用高;微电解,效率不高,反应速度不快,易板结,铁屑补充劳动强度大;Fenton氧化使用的药剂量多,反应时间长,二次污染严重;湿式氧化反应条件苛刻,高温高压,设备要求高,一次性投资高。

[0006] 中国专利CN 106927628 A的《微电解—芬顿—EGSB—A/O—BCO—BAF—混凝处理制药废水工艺》,主要工艺为高浓度制药废水依次通过隔油池、调节池、微电解反应池、芬顿催化氧化塔、平流式初沉池、综合调节池、水解酸化池、膨胀颗粒污泥床(EGSB),缺氧/好氧池(A/O),两级生物接触氧化池(BCO),二沉池,曝气生物滤池(BAF),混凝池,气浮池和终沉池。其中微电解反应池,需要投加大量铁屑,同时存在填料钝化、板结等问题,最终导致出水“返色”,处理效率低下等问题;另外,反应过程需不断补充铁屑,造成劳动强度大,操作环境恶劣。并且存在处理工艺复杂,操作繁琐等缺点。

[0007] 中国专利CN 107162318 A的《一种高浓度、难降解有机制药废水处理装置》,其基本流程包括:废水收集、高浓废水的预处理和综合废水的生化处理系统。预处理系统采用芬顿氧化系统,需要投加大量的硫酸亚铁和双氧水,产生大量的污泥,二次污染严重。同时,还存在工艺流程冗长,操作复杂等缺点。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种高浓度难降解制药废水的处理工艺及其处理系统,以解决上述背景技术中提出的问题。

- [0009] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:
- [0010] 一种高浓度难降解制药废水的处理工艺,包括以下步骤:
- [0011] 1)将高浓废水收集在1#调节池,低浓废水收集在2#调节池,进行水量调节和水质均衡;
- [0012] 2)高浓废水首先进入一体化反应池,在该一体化反应池中投加混凝剂与助凝剂,去除废水中难以沉淀的胶体物质和悬浮物;
- [0013] 3)所述一体化反应池出水,进入紫外高级氧化系统,调节废水pH至2~3,并投加双氧水和助剂;
- [0014] 4)预处理后的高浓废水,与低浓废水,在2#调节池充分混合后,进入后续的生化处理系统;
- [0015] 5)在高效厌氧反应塔中,借助该高效厌氧反应塔中甲烷菌的作用进行厌氧消化,将废水中大部分的有机物转化为沼气;
- [0016] 6)厌氧出水自流进入A/O一体化池,进一步氧化降解有机物,同时实现硝化反硝化脱氮;
- [0017] 7)出水进入MBR池,进行泥水分离,上清液经泵抽吸,排入出水池;混合液部分回流至所述A/O一体化池;
- [0018] 8)产生的污泥定期排入污泥池,与所述一体化反应池和高效厌氧反应塔的污泥,充分混合后,经污泥脱水机脱水后,滤液回到所述2#调节池,处理达标后排放,泥饼外运处置。
- [0019] 其中,所述步骤2)中混凝剂为聚合氯化铝铁,其投加量为1000~1200mg/L;助凝剂为高分子絮凝剂聚丙烯酰胺,其投加量为50~80mg/L。
- [0020] 其中,所述步骤2)中一体化反应池设有混凝区,絮凝区和沉淀区,混凝区和絮凝区设有立式搅拌机,充分混合药剂和废水,所述聚合氯化铝铁投加在混凝区,所述聚丙烯酰胺投加在絮凝区,在所述立式搅拌机的作用下,产生较大的矾花,进入沉淀区进行泥水分离。
- [0021] 其中,所述助剂为三氯化铁。
- [0022] 其中,所述步骤3)中紫外高级氧化系统设有UV反应釜和紫外反应器,废水首先在UV反应釜内,投加酸,调节pH至2~3,经UV循环泵至紫外反应器,进行光催化氧化反应,降解废水中毒性物质,在循环管路上投加所述双氧水和助剂三氯化铁,反应完成后,回调pH至中性,经UV循环泵排水至下一处理单元。
- [0023] 其中,所述助剂三氯化铁的投加量为200~400mg/L。
- [0024] 其中,所述步骤3)中双氧水被紫外光催化成高强度的羟基自由基,将废水中的大分子有机物进行一系列的开环、断链反应,最终将有机物转化成小分子的羧酸,从而去除废水的毒性,提高废水的可生化性,同时去除部分COD。
- [0025] 其中,所述步骤5)中,所述沼气从所述高效厌氧反应塔顶部排除,并可回收利用。
- [0026] 本发明还公开一种实现以上所述高浓度难降解制药废水的处理工艺的处理系统,包括收集高浓度废水的1#调节池,收集低浓度废水的2#调节池,所述1#调节池的出水依次经一体化反应池和紫外高级氧化系统进入所述2#调节池,所述2#调节池的出水依次经高效厌氧反应塔、A/O一体化池进入具有泥水分离功能的MBR池,所述MBR池的出水通过出水池排水,MBR池的剩余污泥与所述一体化反应池和高效厌氧反应塔内的污泥进入一污泥池内充

分混合后经一污泥脱水机脱水

[0027] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:利用本发明的处理系统实现的处理工艺具有耐冲击负荷,处理能力强,工艺流程完备,处理效率好的特点,可以去除制药废水中含有的四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷、二甲基亚砜、水合肼等有毒性物质,同时,UV高级氧化处理阶段,不产生二次污染,自动化程度高,模块易扩充,运行方式灵活。本发明的工艺采取物化预处理+生化处理的工艺相结合方式进行处理该废水,确保处理出水达标排放。

## 附图说明

[0028] 图1为本发明高浓度难降解制药废水的处理工艺的流程图

## 具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 如图1所示,本发明的一种高浓度难降解制药废水的处理系统,包括收集高浓度废水的1#调节池,收集低浓度废水的2#调节池,1#调节池的出水依次经一体化反应池和紫外高级氧化系统进入2#调节池,2#调节池的出水依次经TSSB高效厌氧反应塔(异向流高效厌氧污泥床)、A/O一体化池进入进行泥水分离的MBR池(膜生物反应器),MBR池的出水通过出水池达标排放,MBR池的污泥一部分回流到A/O一体化水池,补充活性污泥以及将充分硝化好的混合液,回流到A池进行反硝化脱氮,MBR池的剩余污泥与一体化反应池和高效厌氧反应塔内的污泥进入一污泥池内充分混合后经一污泥脱水机脱水。

[0031] 实施例1

[0032] 以某生物制药公司的废水为例,具体进水水质水量如下表所示:

[0033] 表1废水水质

[0034]

项目	水量 (m <sup>3</sup> /d)	pH	CODcr(mg/L)	备注
生产废水	50	1~2	100000	高浓废水
其他废水	300	6~9	200~500	低浓废水
汇总	350			

[0035] 请参阅图1,本发明实施例中,包括以下步骤:

[0036] 1)根据清污分流的原则,将高浓废水收集在1#调节池,低浓废水收集在2#调节池,进行水量调节和水质均衡;

[0037] 2)高浓废水首先进入一体化反应池,该一体化反应池设有混凝区,絮凝区和沉淀区,混凝区和絮凝区设有立式搅拌机,充分混合药剂和废水,在混凝区投加聚合氯化铝铁,由于水质波动,实际运行的投加量在1000mg/L,在絮凝区投加聚丙烯酰胺,投加量在50mg/L,在立式搅拌机的作用下,产生较大的矾花,进入沉淀区进行泥水分离,去除废水中难以沉

淀的胶体物质和悬浮物；

[0038] 3) 一体化反应池出水,进入紫外高级氧化系统,该紫外高级氧化系统设有UV反应釜和紫外反应器,废水首先在UV反应釜内,投加酸,调节pH至2,经UV循环泵至紫外反应器,进行光催化氧化反应,降解废水中毒性物质,在循环管路上投加双氧水和助剂三氯化铁,本实施例中双氧水分三次投加完成,分别投加20L/m<sup>3</sup>,30L/m<sup>3</sup>,20L/m<sup>3</sup>,共计70L/m<sup>3</sup>,助剂三氯化铁投加200mg/L,反应完成后,回调pH至中性,经UV循环泵排水至下一处理单元,双氧水被特殊波长和强度的紫外光催化成高强度的羟基自由基,将废水中的大分子有机物进行一系列的开环、断链反应,最终将有机物转化成小分子的羧酸,从而去除废水的毒性,提高废水的可生化性,同时去除部分COD;

[0039] 4) 预处理后的高浓废水,与低浓废水,在2#调节池充分混合后,进入后续的生化处理系统;

[0040] 5) 在高效厌氧反应塔中,借助反应器中甲烷菌的作用进行厌氧消化,将废水中大部分的有机物转化为沼气,产生的沼气从顶部排除,根据实际情况,回收利用,本实施例中的沼气排入系统现有的废气处理系统;

[0041] 6) 厌氧出水自流进入A/O一体化池,进一步氧化降解有机物,同时实现硝化反硝化脱氮;

[0042] 7) 出水进入MBR池,进行泥水分离,上清液经泵抽吸,排入出水池。混合液部分回流至A/O一体化池,有效截留活性污泥及硝化细菌,延长泥龄,为系统的硝化效果提供基础保障;

[0043] 8) 系统产生的剩余污泥定期排入污泥池,与一体化反应池和高效厌氧塔的污泥,充分混合后,经污泥脱水机脱水后,滤液回到2#调节池,处理达标后排放,泥饼外运处置。

[0044] 经本工艺处理后的废水,满足《污水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010),表1污水排入城镇下水道质量等级标准B等级的水污染物排放限值。

[0045] 表2排水指标

[0046]

项目	水量 (m <sup>3</sup> /d)	pH	CODcr(mg/L)	备注
废水	350	6~9	<500	

[0047] 实施例2

[0048] 以某制药公司的废水为例,具体进水水质水量如下表所示:

[0049] 表3废水水质

[0050]

项目	水量 (m <sup>3</sup> /d)	pH	CODcr(mg/L)	备注
生产废水	200	3~11	26000	高浓废水
其他废水	200	6~9	3000	低浓废水
汇总	400			

[0051] 请参阅图1,本发明实施例中,包括以下步骤:

[0052] 1) 根据清污分流的原则,将高浓废水收集在1#调节池,低浓废水收集在2#调节池,进行水量调节和水质均衡;

[0053] 2) 高浓废水首先进入一体化反应池,该一体化反应池设有混凝区,絮凝区和沉淀区,混凝区和絮凝区设有立式搅拌机,充分混合药剂和废水,在混凝区投加聚合氯化铝铁,由于水质波动,实际运行的投加量在1200mg/L,在絮凝区投加聚丙烯酰胺,实际运行的投加量为80mg/L,在立式搅拌机的作用下,产生较大的矾花,进入沉淀区进行泥水分离,去除废水中难以沉淀的胶体物质和悬浮物;

[0054] 3) 一体化反应池出水,进入紫外高级氧化系统,该紫外高级氧化系统设有UV反应釜和紫外反应器,废水首先在UV反应釜内,投加酸,调节pH至3,经UV循环泵至紫外反应器,进行光催化氧化反应,降解废水中毒性物质,在循环管路上投加双氧水和助剂三氯化铁,本实施例中双氧水分三次投加完成,分别投加10L/m<sup>3</sup>,30L/m<sup>3</sup>,20L/m<sup>3</sup>,共计60L/m<sup>3</sup>,助剂三氯化铁投加400mg/L,反应完成后,回调pH至中性,经UV循环泵排水至下一处理单元,双氧水被特殊波长和强度的紫外光催化成高强度的羟基自由基,将废水中的大分子有机物进行一系列的开环、断链反应,最终将有机物转化成小分子的羧酸,从而去除废水的毒性,提高废水的可生化性,同时去除部分COD;

[0055] 4) 预处理后的高浓废水,与低浓废水,在2#调节池充分混合后,进入后续的生化处理系统;

[0056] 5) 在高效厌氧反应塔中,借助反应器中甲烷菌的作用进行厌氧消化,将废水中大部分的有机物转化为沼气,产生的沼气从顶部排除,根据实际情况,回收利用,本实施例中的沼气排入系统现有的废气处理系统;

[0057] 6) 厌氧出水自流进入A/O一体化池,进一步氧化降解有机物,同时实现硝化反硝化脱氮;

[0058] 7) 出水进入MBR池,进行泥水分离,上清液经泵抽吸,排入出水池。混合液部分回流至A/O一体化池,有效截留活性污泥及硝化细菌,延长泥龄,为系统的硝化效果提供基础保障;

[0059] 8) 系统产生的剩余污泥定期排入污泥池,与一体化反应池和高效厌氧塔的污泥,充分混合后,经污泥脱水机脱水后,滤液回到2#调节池,处理达标后排放,泥饼外运处置。

[0060] 经本工艺处理后的废水,同时满足《污水综合排放标准》(GB8978-1996)三级标准及《污水排入城镇下水道水质标准》(CJ343-2010)的相关要求。

[0061] 主要排放限值如下:

[0062] 表4排水指标

[0063]

排放标准	pH	悬浮物 (mg/L)	化学需氧量 (mg/L)	氨氮 (mg/L)
污水综合排放标准(GB8978-1996)三级标准	6-9	400	500	-
污水排入城镇下水道水质标准(CJ343-2010)	-	-	-	45

[0064] 本发明的工艺具有耐冲击符合高,处理能力强,工艺流程完备,处理效率好的特点。该种制药废水中含有四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷、二甲基亚砜、水合肼等有毒性物质。

[0065] 对于高浓度、色度深、成分复杂、难生化降解的制药废水处理达标排放是有一定难度的,本发明的工艺采取物化预处理+生化处理工艺相结合方式进行处理该废水,确保出水达标排放。对于水质水量变化较大、难处理的制药废水的处理具有一定的借鉴价值;处理该类废水,该工艺具有较大的创新发明意义。

[0066] 但是,上述的具体实施方式只是示例性的,是为了更好的使本领域技术人员能够理解本专利,不能理解为是对本专利包括范围的限制;只要是根据本专利所揭示精神的所作的任何等同变更或修饰,均落入本专利包括的范围。

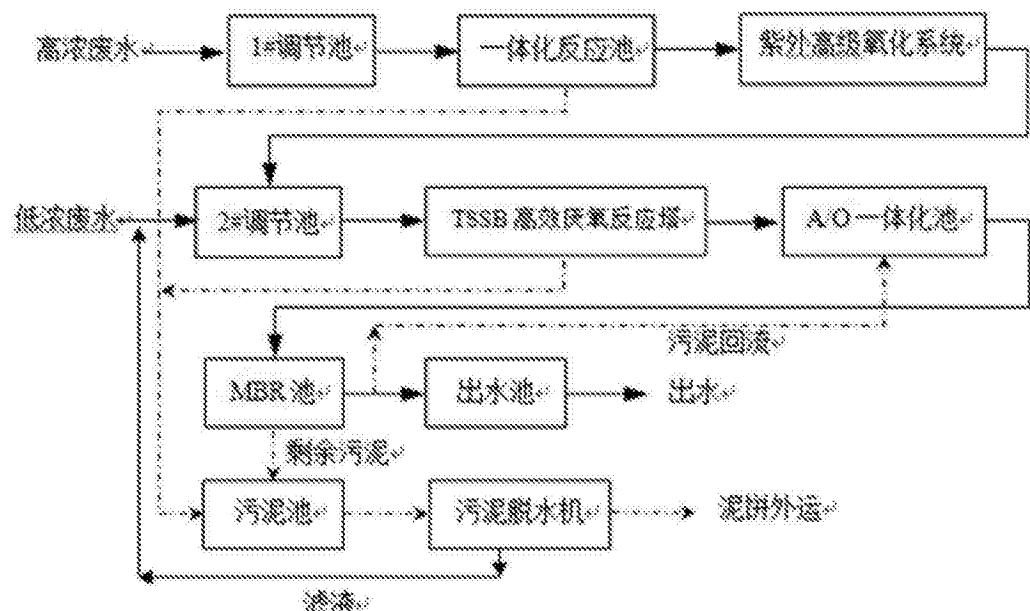


图1