



移动扫码阅读

刘晓微,韩延波.物化联合预处理工艺处理高浓度中成药浓缩废水效能研究[J].能源环境保护,2022,36(3):46-50.  
LIU Xiaowei,HAN Yanbo. Study on the treatment efficiency of high concentration Chinese patent medicine concentrated wastewater by physico-chemical combined pretreatment process[J]. Energy Environmental Protection, 2022,36(3):46-50.

# 物化联合预处理工艺处理高浓度中成药浓缩 废水效能研究

刘晓微<sup>1</sup>,韩延波<sup>2</sup>

(1.北京国环清华环境工程设计研究院有限公司,北京 100084;  
2.北京蓝源恒基环保科技有限公司,北京 100011)

**摘要:**针对中成药浓缩液粘稠度高、色度高、有机物含量高的问题,开发了“铁碳微电解+芬顿(Fenton)氧化+混凝沉淀”预处理工艺。结果表明:在 pH 为 2、反应时间为 2 h 的条件下,铁碳微电解工艺的 COD<sub>Cr</sub>去除率达到 54.5%;在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为 1.0%、反应时间为 2 h 的条件下,芬顿工艺段的 COD<sub>Cr</sub>去除率达 55.8%。混凝沉淀工艺进一步提高了 COD<sub>Cr</sub>去除效果,联合预处理工艺对 COD<sub>Cr</sub>的总去除率达到 88.9%,出水 COD<sub>Cr</sub>浓度小于 3 000 mg/L,废水可生化性由 0.12 提高至 0.32。

**关键词:**物化联合预处理;中成药浓缩废水;铁碳微电解;芬顿(Fenton)氧化;混凝

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)03-0046-05

## Study on the treatment efficiency of high concentration Chinese patent medicine concentrated wastewater by physico-chemical combined pretreatment process

LIU Xiaowei<sup>1</sup>,HAN Yanbo<sup>2</sup>

(1.Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design and Research Institute Co.,Ltd.,Beijing 100084, China;2.Beijing Lanyuan Hengji Environmental Protection Technology Co.,Ltd.,Beijing 100011,China)

**Abstract:** In order to treat the Chinese patent medicine concentrated wastewater, which had the characteristics of high viscosity, high color, strong odor and high organic content, the process of "iron-carbon micro-electrolysis + Fenton oxidation + coagulation precipitation" was developed. The results showed that when the pH was 2 and the reaction time was 2 h, the removal rate of COD<sub>Cr</sub> could reach 54.5%. In Fenton process, when the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage was 1.0%, and reaction time was 2 h, the removal rate of COD<sub>Cr</sub> could reached 55.8%. Coagulation and precipitation process further improved the removal effect of COD<sub>Cr</sub>. The total removal rate of COD<sub>Cr</sub> by the combined pretreatment process was 88.9%, ensuring that the effluent COD<sub>Cr</sub> concentration was less than 3 000 mg/L, and the biodegradability of wastewater was increased from 0.12 to 0.32.

**Key Words:** Physico-chemical combined pretreatment; Chinese patent medicine concentrated wastewater; Iron-carbon microelectrolysis; Fenton oxidation; Coagulation

## 0 引言

某中成药厂生产采用间歇投料、成批流转的方式,制药过程中废水来源主要包括设备清洗水、下脚料废液清洗水、提取工段废水、辅助工段清洗

水等。下脚料清洗废液具有高浓缩性、水量低,有机物浓度高,成分复杂、可生化性差等特点,是最难处理的废水之一。

目前,处理此类高浓度有机废水最为经济且高效的技术仍为生物法,但生物法往往难以承受

高浓度有机废水直接排入而产生的冲击负荷。因此,对高浓度中成药浓缩废水进行预处理,以满足生化处理要求是非常必要的<sup>[1]</sup>。对于此类高浓度废水主要采用的预处理技术包括铁碳微电解技术<sup>[2-4]</sup>、芬顿(Fenton)氧化技术<sup>[3]</sup>、臭氧催化氧化技术<sup>[5]</sup>。其中,铁碳微电解技术由于具有运行成本低、操作简单、处理效果好等优点,常被用于作为高浓度有机废水的预处理工艺,但处理效率低成为制约其应用的瓶颈问题。铁碳微电解反应后会产生  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ,向其中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  可发生芬顿(Fenton)氧化反应,能够进一步去除废水中有机污染物,但单独使用存在产泥量大的问题。因此,针对高浓度中成药浓缩废水,采用“铁碳微电解+芬顿氧化”联合技术是一种高效且经济的预处理工艺<sup>[6-7]</sup>。同时,充分利用芬顿(Fenton)氧化反应产物  $\text{Fe}^{3+}$ ,生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,协同 PAM 絮凝剂生成的絮状物形成沉淀,使废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  得到进一步去除。

因此,本研究通过采用“铁碳微电解+芬顿(Fenton)氧化+混凝沉淀”预处理工艺对某制中药厂高浓度中成药浓缩废水进行处理,考察铁碳微电解反应初始 pH 及反应时间,芬顿(Fenton)氧化反应  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量及反应时间等因素对工艺的影响,

验证该预处理工艺的可行性,为后续此类制药废水的预处理设计提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验用水

试验用水为某制中药厂下脚料废液清洗水,废水具有高粘稠度,高色度,强烈刺激性气味的特点。经测定,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  高达  $2.46 \times 10^6$  mg/L,  $\text{BOD}_5$  为  $2.95 \times 10^5$  mg/L, B/C 为 0.12, pH 为 3~4, 色度(稀释倍数)为 900。

### 1.2 试验材料

硫酸(98%)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)、氢氧化钠(浓度10%溶液)、聚丙烯酰胺(阴离子 PAM, 浓度 1.0% 溶液),均为分析纯;铁碳填料为工业级。

### 1.3 试验方法

试验过程如图 1 所示。取废水样 5 mL,按照 1:100 比例进行稀释,将稀释后的 500 mL 水样转入 1#烧杯(容量 1 000 mL);向 1#烧杯中投加硫酸并搅拌,将 pH 调节为酸性后,向其中投加一定量的铁碳填料,并进行曝气,此过程为铁碳微电解反应,考察不同 pH、反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果。将反应后的水样倒入 2#烧杯(容量 1 000 mL),逐滴加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,同时对水样进行搅拌,此过程为芬

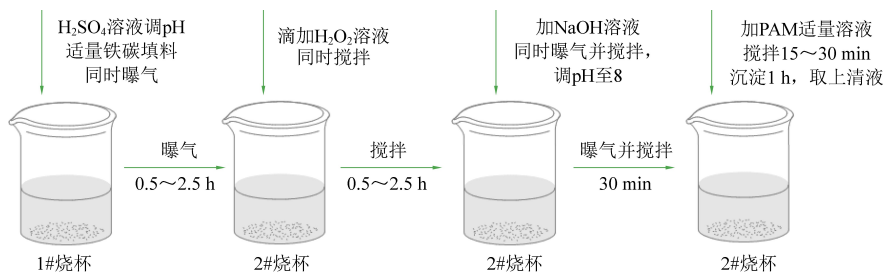


图 1 试验过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the test process

顿(Fenton)氧化反应,考察不同 pH、反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果。向 2#烧杯中继续加入适量 NaOH 溶液,同时曝气并搅拌 30 min,将溶液 pH 调整至 8 后,向 2#烧杯中加入适量 PAM 溶液,搅拌并反应 15~30 min,直至出现明显絮体后停止搅拌,将其静止沉淀 1 h,取上层清液测定其  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度,此过程为混凝沉淀反应。

### 1.4 分析方法

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度采用重铬酸钾法测定(HJ 828—2017),  $\text{BOD}$  采用五日生化需氧量( $\text{BOD}_5$ )的测定稀释与接种法(HJ 505—2009), pH 测定采用 PHS-3CA 型酸度计。

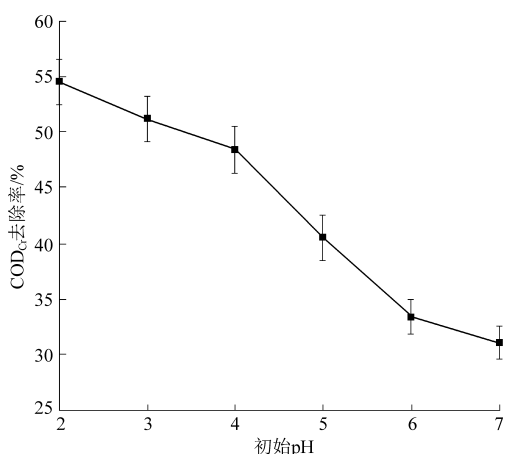
## 2 结果与讨论

### 2.1 铁碳微电解反应对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

#### 2.1.1 初始 pH 对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

pH 是铁碳微电解比较关键的因素,直接影响废水的处理效果。较低的 pH 有利于反应快速进行,但 pH 的降低会改变产物的存在形式,如破坏反应后生成的絮体,而产生有色的  $\text{Fe}^{2+}$  会使处理效果变差。故需考察不同 pH 对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。该部分设置反应 pH 为 2~7,该条件下,搅拌反应 2 h,试验结果如图 2 所示。

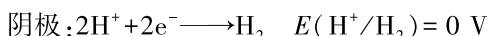
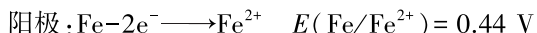
由图 2 可知,随着反应初始 pH 值升高,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$

图2 初始 pH 对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响Fig.2 Effect of initial pH on COD<sub>Cr</sub> removal rate

去除率逐渐降低。当 pH 小于 4 时,下降速率较小,大于 4 时,下降速率较大。在 pH 为 2 时, COD<sub>Cr</sub> 去除率达到最大,为 54.5%,而 pH 为中性条件时,去除率低于 30%,主要原因在于反应初始 pH 值越低,铁与碳之间形成的原电池电位差越大,形成的高活性 [H] 越多,越利于发生氧化还原反应,从而能够有效降解或彻底氧化去除难降解有机污染物<sup>[8]</sup>。为保证反应具有较高的 COD<sub>Cr</sub> 去除率,选择铁碳微电解反应初始 pH 为 2 作为最佳反应条件。

铁碳微电解的反应原理如下:

(1) 当废水与铁碳接触后发生电化学反应:



(2) 当有氧存在时,阴极发生反应如下:

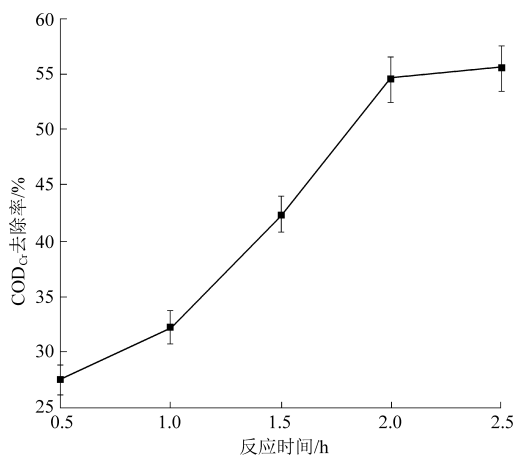


0.41 V

### 2.1.2 反应时间对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响

控制反应初始 pH 为 2 的条件下,分别在 0.5、1、1.5、2、2.5 h 反应时间下反应,考察反应时间对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响。试验结果如图 3 所示。

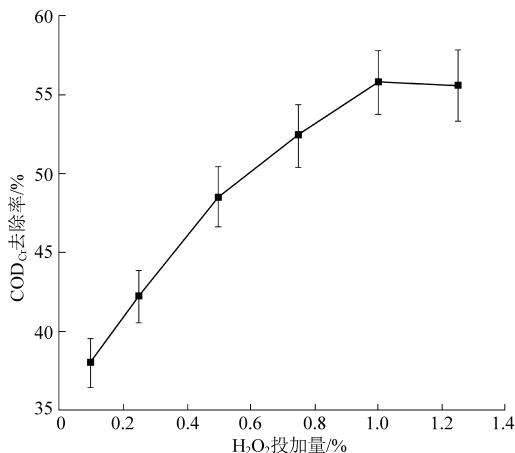
由图 3 可知,随着反应时间延长, COD<sub>Cr</sub> 的去除率逐渐升高,但当反应时间超过 2 h 后, COD<sub>Cr</sub> 去除率变化不大,说明整个反应已达到平衡状态。继续增加反应时间对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响很小。相反,反应时间延长,铁碳微电解填料会在有氧环境中发生钝化反应,阻碍铁碳微电解反应的继续进行,从而导致 COD<sub>Cr</sub> 去除率略有下降<sup>[9]</sup>。因此,确定铁碳微电解最佳反应时间为 2 h。

图3 铁碳微电解反应时间对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响Fig.3 Effect of iron-carbon micro-electrolysis reaction time on COD<sub>Cr</sub> removal rate

## 2.2 Fenton 氧化反应对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响

### 2.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响

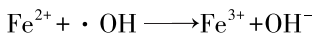
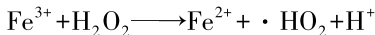
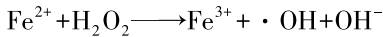
铁碳微电解过程会产生大量的 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>, 在铁碳微电解反应后的上清液中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 会发生 Fenton 氧化反应, 可以进一步氧化水中有机污染物, 提高废水的处理效果。在初始 pH 为 2, 反应时间为 2 h 条件下发生铁碳微电解反应后, 考察 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 (与废水体积比) 分别为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1.0% 及 1.25% 条件下反应 2 h, 考察 Fenton 氧化反应 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响。试验结果如图 4 所示。

图4 Fenton 氧化反应 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响Fig.4 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on COD<sub>Cr</sub> removal rate in Fenton oxidation reaction

由图 4 可知, COD<sub>Cr</sub> 去除率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量增加而逐渐升高, 在投加量为 1.0% 时, 达到最大去除率为 55.8%。投加量大于 1.0% 时, 呈下降趋势。主要因为投加量较小时, 增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量会产生较多的 ·OH, 加快了有机物氧化反应速度, 有

较好的处理效果。当反应达到平衡时,继续增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量,将与废水中的有机物污染物竞争  $\cdot\text{OH}$ ,从而对有机污染物的去除产生影响<sup>[10-11]</sup>。同时,加入过多的  $\text{H}_2\text{O}_2$  也会使运行成本大幅提高。因此,确定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的最佳投加量为 1.0%。

Fenton 氧化反应机理如下:



$\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  催化下生成的  $\cdot\text{OH}$  自由基,具有很高的电负性或亲电性其电子亲和能力,其氧化能力仅次于氟。因此,Fenton 试剂能有效去除难降解有机废水中的污染物质,将大分子有机物降解为小分子有机物,最终降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无机物。

### 2.2.2 氧化反应时间对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

在初始 pH 为 2、反应时间为 2 h 条件下发生铁碳微电解反应后,控制  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为 1.0%,分别在 0.5、1、1.5、2、2.5 h 反应时间下反应,考察 Fenton 氧化反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。试验结果如图 5 所示。

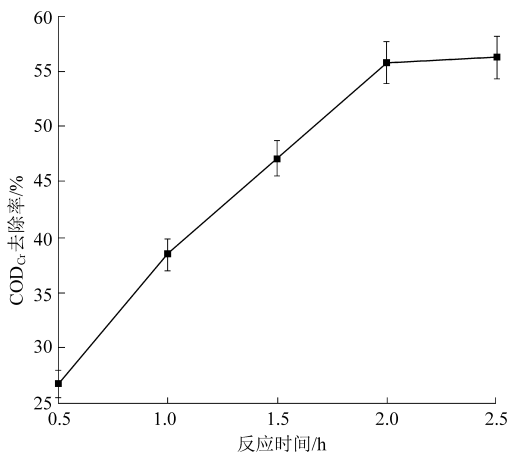


图 5 Fenton 氧化反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

Fig.5 Effect of Fenton oxidation time on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate

由图 5 可见,随着反应时间延长, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率逐渐提高,但当反应时间超过 2 h 后, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率基本不变。主要原因在于反应初期,溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\cdot\text{OH}$  浓度较高,随着反应时间的延长, $\text{Fe}^{2+}$  和  $\cdot\text{OH}$  不断消耗,且溶液中 pH 值不断增加,抑制了反应的进行,使反应趋于平衡,即  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率趋于平稳。此时,继续延长反应时间,对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响不是很大,但对反应设备或构筑

物投资的影响却很大。因此,确定 Fenton 氧化反应最佳反应时间为 2 h,此时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为 55.8%。

### 2.3 联合预处理过程对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除研究

在上述确定的最佳反应条件下,对各工艺反应后废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率进行测定。在 pH 为 2 条件下进行铁碳微电解反应 2 h,然后投加 1.0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液进行 Fenton 氧化反应 2 h,最后投加 NaOH 溶液,同时曝气并搅拌 30 min,将 pH 调至 8 后,投加 PAM 溶液后进行搅拌 15~30 min,进行混凝沉淀反应,直至混合液出现明显絮体后,静置沉淀 1 h。各工艺  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率测定结果如表 1 所示。

表 1 各工艺去除率测定表

Table 1 Determination results of removal rate of each process

序号	工艺段	$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除率/%
1	原水	$2.46 \times 10^6$	—
2	原水稀释 100 倍	24 600	—
3	铁碳微电解反应	1 h 后	16 658
		2 h 后	11 194
4	Fenton 氧化反应	1 h 后	6 885
		2 h 后	4 943
5	混凝沉淀	3 945	20.2
	中和曝气反应 混凝沉淀	2 726	44.8
6	工艺总去除率	—	88.9

铁碳微电解反应 1 h 后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为 32.3%,继续反应 1 h 后提升至 54.5%。Fenton 氧化反应 1 h 后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为 38.5%,继续反应 1 h 后提升至 55.8%。混凝沉淀反应中和曝气对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为 20.2%,发生混凝沉淀反应后去除率达到 44.8%。联合预处理总去除率为 88.9%。

铁碳微电解反应和 Fenton 氧化反应在 1 h 和 2 h 的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率相差较大,说明随着反应时间延长  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率逐渐提高,反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率影响较大。铁碳微电解反应产生的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  可作为 Fenton 氧化反应的反应物参与反应,反应后通过中和曝气和混凝沉淀使废水中的絮状物形成沉淀,使废水进一步得到净化。

### 2.4 联合预处理工艺对废水可生化性的提升效果

在最佳反应条件下反应后,对出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  测定的同时测量  $\text{BOD}_5$ 。联合预处理工艺反应前后废水 B/C 详见表 2。

表2 联合预处理工艺反应前后废水水质表

Table 2 Wastewater quality before and after the combined pretreatment process

水质参数	COD <sub>Cr</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	B/C 值
反应前	24 600	2 950	0.12
反应后	2 726	872	0.32

由表2可见,联合预处理工艺反应前后废水的B/C值由0.12提高至0.32。主要原因在于预处理工艺中铁碳微电解反应和Fenton氧化反应均能将废水中的大分子物质降解为小分子物质,从而提高了废水的可生化性。

### 2.5 预处理工艺吨水处理直接成本

预处理工艺处理直接成本主要包括电费、药剂费等。电费为4.82元/m<sup>3</sup>(按1.2元/kWh计),药剂费为2.85元/m<sup>3</sup>,总计7.67元/m<sup>3</sup>(不含人工费)。

### 2.6 预处理工艺对比

吴兵<sup>[12]</sup>将光催化氧化法用于制药废水的预处理,可以使废水中的COD<sub>Cr</sub>降低的同时提高废水的可生化性。该工艺运行费用较高,同时在实际工程中应用较少。

何延青等<sup>[13]</sup>研究混凝法对高浓度制药废水预处理,最佳条件下COD<sub>Cr</sub>由10 350 mg/L降至4 000 mg/L以下,去除率高达60.52%。但该工艺不能提高废水的可生化性,故对可生化性差的废水,一般与其他能提高废水可生化性的工艺组合应用。

曾旭等<sup>[14]</sup>考察了采用均相催化剂对浓度高达30 000 mg/L的制药废水在高温和高压下进行湿式氧化反应,反应后COD<sub>Cr</sub>去除率能够达到54.6%。该工艺需要在高温高压下进行,故在工程实际应用中受限。

钱晖<sup>[15]</sup>分别研究比较了混凝法、Fenton氧化法、臭氧氧化法、电解法和微电解法对废水的预处理效果,得出混凝法不能有效去除废水中溶解性有机物;微电解法和Fenton氧化法对色度去除效果较好;臭氧氧化法、电解法和微电解法对有机物的去除有很好的效果;但臭氧氧化法和电解法由于氧化还原反应可能发生一些新的产物,会使废水的色度升高。以上几种处理方法,除混凝法外,其他方法均能提高废水可生化性。

综上所述,采用微电解法+Fenton氧化法组合处理工艺对废水中溶解性有机物和色度有较好的去除效果,同时在反应后采用混凝沉淀法,能够进一步提高处理效果。

## 3 结 论

某制中药厂下脚料废液清洗水采用“铁碳微

电解+Fenton氧化+混凝沉淀”预处理工艺是可行的,能够将COD<sub>Cr</sub>降至3 000 mg/L以下。同时,废水的可生化性由0.12提高至0.32。最佳反应条件:铁碳微电解反应最佳pH为2,反应时间2 h时,COD<sub>Cr</sub>去除率达54.5%;芬顿(Fenton)工艺段H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量1.0%,反应时间2 h,COD<sub>Cr</sub>去除率达55.8%。混凝沉淀工艺可进一步提高COD<sub>Cr</sub>的去除效果,联合预处理工艺对COD<sub>Cr</sub>的总去除率为88.9%。建议实际设计时采用厂内符合要求的低浓度清洗水对该高浓度中成药浓缩废水进行稀释,然后采用上述工艺进行预处理后,可满足与厂内其他废水一同进入后续生化处理系统的要求。

## 参考文献

- [1] 杜虎,戴建军,王文文,等. UASB+A/O工艺处理制药废水的启动与运行[J]. 中国给水排水, 2014(18): 112-115.
- [2] 周伟,庄晓伟,陈顺伟,等. 铁碳微电解预处理工业废水研究进展[J]. 工业水处理, 2017, 37(7): 5-9.
- [3] 陈坤,杨德敏. 铁碳微电解耦合H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺预处理抗生素制药废水试验研究[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(5): 14-18.
- [4] 王忠泉. 铁碳微电解法处理印染助剂废水的试验研究[J]. 能源环境保护, 2017, 31(2): 14-16.
- [5] 蔡少卿,戴启洲,王佳裕,等. 非均相催化臭氧处理高浓度制药废水的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1440-1449.
- [6] 陈前,沈晓东. 强化铁碳微电解预处理制药废水的试验研究[J]. 资源节约与环保, 2016(1): 56-57.
- [7] LAI B, ZHOU Y, QIN H, et al. Pretreatment of wastewater from acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin manufacturing by micro-electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 179: 1-7.
- [8] 杨德敏,夏宏,程方平,等. Fe/C微电解耦合H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化处理页岩气钻井废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6473-6478.
- [9] 姚咏歌,陈亚利,言海燕,等. 填料及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对微电解深度处理石化废水效果的影响[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(2): 28-31.
- [10] 吴志宇,黎建平,王怡璇,等. 三维电解-微电解-电芬顿氧化处理阳极氧化染色废水工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(7): 14-18.
- [11] 王宇峰,俞言文,杨尚源,等. 铁碳微电解耦合芬顿高级氧化技术对高盐废水COD去除性能的影响研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 65-67.
- [12] 吴兵. 高浓度制药废水预处理实例分析[J]. 科学论坛, 2019, 6: 786-787.
- [13] 何延青,吴永强,刘俊良. 混凝法预处理高浓度制药废水的研究[J]. 中国农村水利水电, 2008, 4: 66-68.
- [14] 曾旭,刘俊,赵建夫. 湿式氧化法预处理高浓度合成制药废水的研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(8): 78-80.
- [15] 钱晖. 高浓度制药废水预处理技术试验研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(7): 71-74.