

Study on the Influence of Temperature on the “SH-A” Process of Atorvastatin Calcium Pharmaceutical Wastewater

Sun Feng, Dawei Pan, Chunfang Zheng, Shucheng Wang

University of Science and Technology Liaoning, Anshan
Email: sunfeng0947@163.com

Received: Jan. 19th, 2013; revised: Feb. 16th, 2013; accepted: Feb. 26th, 2013

Abstract: In this paper, the effect of using SH-A process to treat Atorvastatin Calcium pharmaceutical wastewater is studied. This study mainly focuses on the effect of temperature on the SH-A process. The experimental results show that: the SH-A process has an effective removal of COD and NH_4^+ -N; temperature is key factor of the treatment effects. Under the given conditions, the COD removal efficiency improved significantly with the increasing system temperature; the maximum COD removal rate occurred when the temperature reached 35°C; continued to rise system temperature, COD removal rate decreased. In terms of the NH_4^+ -N, with the increase of the system temperature, the removal rate was significantly improved; when the temperature reached 29°C, NH_4^+ -N removal rate reached 100%; continued to rise the temperature, the removal rate remained unchanged. According to the experimental results, the optimal temperature for SH-A process to treat the Atorvastatin Calcium pharmaceutical wastewater should be 35°C.

Keywords: Temperature; Atorvastatin Calcium; Pharmaceutical Wastewater; SH-A

温度对“SH-A”工艺处理阿托伐他汀钙制药废水的影响研究

孙 锋, 潘大伟, 郑春芳, 王树成

辽宁科技大学, 鞍山
Email: sunfeng0947@163.com

收稿日期: 2013 年 1 月 19 日; 修回日期: 2013 年 2 月 16 日; 录用日期: 2013 年 2 月 26 日

摘 要: 本文采用 SH-A 工艺对处理阿托伐他汀钙制药废水的效果进行了研究, 重点研究了温度对 SH-A 工艺处理阿托伐他汀钙制药废水的影响。实验结果显示: 采用 SH-A 工艺处理阿托伐他汀钙制药废水, 能够有效去除废水中的 COD 和 NH_4^+ -N; 温度对 SH-A 工艺处理阿托伐他汀钙制药废水具有较大的影响。在给定条件下, 对于 COD, 随着系统温度的升高, COD 的去除率明显提高, 当温度达到 35°C, COD 去除率达到最大值, 继续升高温度, COD 去除率有所降低; 对于 NH_4^+ -N, 随着系统温度的升高, 其去除率亦明显提高, 当温度达到 29°C, NH_4^+ -N 去除率达到 100%, 继续升高温度, 去除率保持不变。根据实验结果, 应选择 35°C 作为本工艺处理阿托伐他汀钙制药废水的最佳温度。

关键词: 温度; 阿托伐他汀钙; 制药废水; SH-A

1. 引言

制药水组成复杂, 毒性大、污染严重、含盐量大。化学合成制药污水中有机物主要含有多种含氮官能团的芳香族及醚类, 可生化性差, 是难处理的工业污

水之一, 若处理不当则会造成严重的环境污染^[1-4], 因此, 制药废水处理实验室研究就有重要的意义。

本制药水主要成分为阿托伐他汀钙, 其结构式如下图 1, 为含有羟基、羧基、含氮官能团的长链芳香

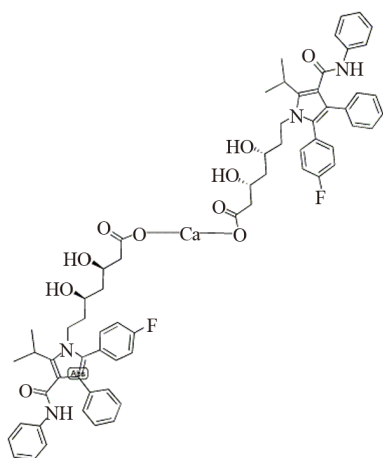


Figure 1. Chemical structures of atorvastatin calcium
图 1. 阿托伐他汀钙结构式

族有机物，结构稳定，可生化性差。郑春芳等利用“好氧-厌氧-好氧”三段活性污泥强化除碳工艺结合化学氧化、混凝处理阿托伐他汀钙制药废水取得了良好的效果^[5]。

本实验主要考察温度对微生物活性的影响，通过 COD、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 等指标的去除率来表征微生物的活性。

2. 废水水质的确定及分析

2.1. 废水水质的确定

该药厂的产品生产属于化学合成过程，主要由 THF、庚烷、二酮、氨酯、新戊酸、甲苯、乙醇、正己烷、醋酸钙等成分经过缩合、酸解、碱解和成钙盐四步反应，再经过转晶，经精烘得到产品。

该药厂产生的废水主要来自生产过程中原料中间体制备过程的合成、分离、浓缩精制等生产工艺产生的废水及残液、设备管道清洗废水、纯水装置的排污水以及车间地面冲洗水等。

最终废水的主要污染因子为 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 。

2.2. 废水水质分析

本实验用水取自辽宁某制药厂阿托伐他汀钙生产所产生的废水，将从现场带回的废水进行分析，结果见表 1。

2.3. 实验中用到的分析方法

测定方法均根据国家环保总局《水和废水监测分

析方法》(第四版)中的方法进行。具体的水质分析方法如表 2 所示。

本实验中用到的活性污泥取自辽宁科技大学水环境动态处理实验室，为已经培育成熟的强化脱碳除氮菌种，具有较高的污泥活性。

3. 处理方案的确定

实验采用专利技术“短程硝化厌氧氨氧化(SHARON-ANAMMOX)工艺”简称“SH-A”工艺^[6]即“好氧-厌氧-好氧”三段活性污泥强化除碳工艺对制药废水中有机物进行降解，主要是通过专项菌属的强力开环断链作用，破坏阿托伐他汀钙中的芳香环结构，再将长链结构断开，进行生物降解，从而降低污水中的有机物、氮素等污染物的含量^[7,8]，使其达到国家规定的出水水质指标要求。

4. 实验流程

本实验采用“SH-A”工艺对制药水进行处理研究，即 SH-A 1#反应器为一段好氧池，SH-A 2#反应器为厌氧池，SH-A 3#反应器为二段好氧池，具体工艺流程见图 2。各个生物反应池的控制参数见表 3。

5. 实验结果与分析

温度是影响微生物生命活动的重要因素，它主要是通过影响微生物体内某些酶的活性进而影响微生物的生长速率及其对基质的代谢速率。随着温度的不断增加，细胞的生长速度也不断提高，但当温度超过其生存上限时，细菌便会停止生长，甚至死亡。

Table 1. Quality of experiment wastewater
表 1. 实验废水水质指标

COD_{Cr} (mg/L)	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ (mg/L)	BOD_5 (mg/L)	碱度 (mg/L)	凯氏氮 (mg/L)	pH
17313	68	4948	12790	506	10.0

Table 2. Analytical methods
表 2. 分析方法

测定项目	测定方法	测定项目	测定方法
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	酸碱滴定法	pH	玻璃电极法
COD	重铬酸钾法	生物相	显微镜观察法
$\text{NH}_3 \text{-N}$	戴氏合金还原法	碱度	酸碱滴定法 (以 CaCO_3 计)
$\text{NH}_2 \text{-N}$	N-(1-萘基)-乙二胺 分光光度法		

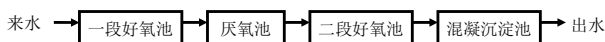


Figure 2. Process chart
图 2. 工艺流程图

Table 3. Controllable parameter of each biological reactor
表 3. 生物池的控制参数

控制参数	停留时间(h)	pH(无量纲)	SV (%)	DO (mg·L ⁻¹)
SH-A 1#反应器	36	6~9	30~35	2~3
SH-A 2#反应器	24	6~9	15~20	0
SH-A 3#反应器	24	6~9	30~35	2~3

本实验着重研究常温下，温度对 COD 处理效果的影响，以及微生物活动的极限低温。

5.1. 温度对 COD 处理效果影响分析

在下述各温度条件下，实验期间 SH-A 工艺各段进出水 COD 的变化及去除率情况见表 4。

为考察温度对 COD 去除率具体影响，对 SH-A 工艺各段反应器的 COD 去除率作图，见图 3。

由表 4 和图 3 可以看出：

SH-A 1#反应器：在 11℃~35℃之间，COD 去除率随着温度的升高而逐渐增加。当温度大于 35℃时，COD 去除率有略微的下降，在 35℃时达到最大，为 73.4%，可以认为 35℃是 1#好氧反应器的最佳温度。同时，在温度 20℃~35℃之间，脱碳菌的生长代谢比较快，COD 去除率可达 60%以上，当温度在 11℃~20℃时，COD 去除率就会快速的从 25.8%升高到 56.9%，这说明温度过高或者过低都会抑制微生物的活性，影响处理效果。

SH-A 2#反应器：COD 去除率随着温度的升高而增加，COD 去除率从 15.9%升高为 43.5%，说明在常温下，厌氧反应器的温度越高越好。

SH-A 3#反应器：11℃~20℃在之间，COD 去除率随温度升高而升高，在 20℃~38℃之间，COD 去除率随温度升高而降低。这说明在 11℃~20℃之间，微生物的活性随着温度的升高而增加，代谢加快，COD 去除率升高。但是在 20℃~38℃之间，COD 去除率不但没有随着温度的升高而升高，反而有所降低，这是因为在 11℃~20℃，温度比较低，1#和 2#反应器中的微生物活性受到抑制，容易被降解的有机物没有被降解完全而进入到 3#反应器，被 3#反应器内微生物所降解，此时 3#反应器充当着 1#反应器的角色继续降解

Table 4. Changes of COD in various periods of SH-A quality
表 4. SH-A 各段 COD 的变化

温度 (°C)	SH-A 1#反应器			SH-A 2#反应器			SH-A 3#反应器			总去除率 (%)
	进水	出水	去除率%	进水	出水	去除率%	进水	出水	去除率%	
11	3680	2730	25.8	2730	2295	15.9	2295	1489	35.1	59.5
14	3548	2292	35.4	2292	1879	18.0	1879	1112	40.8	68.7
17	3500	1904	45.6	1904	1509	20.7	1509	820	45.6	76.6
20	3487	1502	56.9	1502	1140	24.1	1140	602	47.8	81.4
23	3537	1326	61.5	1326	949	28.4	949	478	49.6	86.5
26	3691	1280	65.3	1280	869	32.1	869	464	46.5	87.4
29	3692	1160	68.5	1160	771	33.5	771	444	42.4	88.0
32	3510	1022	70.8	1022	663	35.1	663	400	39.7	88.6
35	3778	1005	73.4	1005	615	38.8	615	376	38.7	90.0
38	3676	1227	66.6	1227	693	43.5	693	450	35.0	87.8

(注：单位：mg/L)

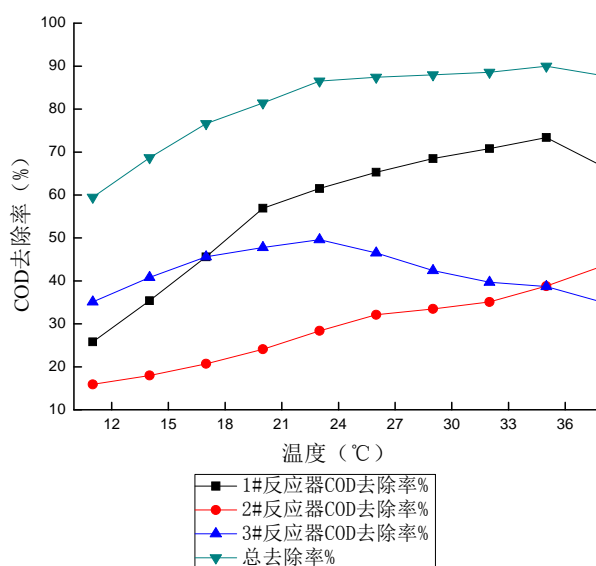


Figure 3. COD removal rates of every periods of SH-A in different temperatures

图 3. 不同温度下 SH-A 工艺各段 COD 去除率

有机物，使得 COD 的去除率有所增加。当温度较高时，容易降解的有机物在 1#和 2#反应器中被降解完全，3#反应器只能降解比较少的有机物。

综上所述：要想保持一定的 COD 去除效果，即使在常温下，也要保持温度在 20℃以上，使整个生化阶段的 COD 总去除率在 81.4%以上。SH-A 工艺整体运行的最佳温度是 35℃，可使整个生化系统的 COD 去除率达到 90.0%。

Table 5. The effect of temperature on NH_4^+ -N removal in SH-A
表 5. 温度对 SH-A 工艺 NH_4^+ -N 去除效果的影响

温度(°C)	进水 NH_4^+ -N (mg/L)	出水 NH_4^+ -N (mg/L)	去除率(%)
20	85.0	13.9	83.6
23	86.3	11.7	86.4
26	90.0	5.3	94.1
29	90.0	0	100.0
32	85.6	0	100.0
35	84.8	0	100.0
38	89.7	0	100.0

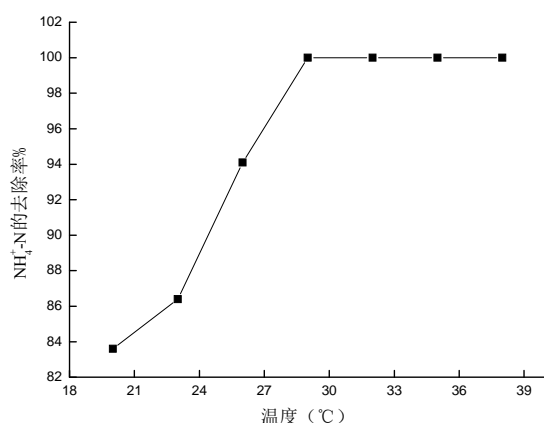


Figure 4. NH_4^+ -N removal rates of SH-A in different temperatures
图 4. 不同温度下 SH-A 工艺 NH_4^+ -N 去除率

5.2. 温度对 NH_4^+ -N 处理效果影响分析

考虑到 COD 的去除率，所以以下重点考虑在温度 20°C~35°C 之间，SH-A 反应器对 NH_4^+ -N 的去除效果如表 5 所示。

为考察温度对 NH_4^+ -N 去除率具体影响，对 SH-A 工艺各段反应器的 COD 去除率作图，见图 4。

从上表可以看出：随着温度的升高， NH_4^+ -N 的去除率也在升高。但是由于进水的 NH_4^+ -N 就不高，当温度在 29°C 时，就能达到 100% 的去除率，但当温度在 26°C 及以下时，不能达到 100% 的去除率，说明微生物的活性下降。

6. 结论

根据以上研究结果，可以得出：

1) 采用 SH-A 工艺处理阿托伐他汀钙制药废水，能够有效去除废水中的 COD 和 NH_4^+ -N；

2) 温度对 SH-A 工艺处理阿托伐他汀钙制药废水具有较大的影响。在给定条件下，对于 COD，随着系统温度的升高，COD 的去除率明显提高，当温度达到 35°C，COD 去除率达到最大值，继续升高温度，COD 去除率有所降低；对于 NH_4^+ -N，随着系统温度的升高，其去除率亦明显提高，当温度达到 29°C， NH_4^+ -N 去除率达到 100%，继续升高温度，去除率保持不变。根据以上实验数据，应选择 35°C 作为本工艺处理阿托伐他汀钙制药废水的最佳温度。

7. 致谢

本文是在潘大伟老师的亲切关怀下和悉心指导下完成的，整篇论文凝聚着潘老师的心血。由于潘老师无私的指导和帮助，我才能完成本文。

感谢本文中所涉及到的各位学者。有了数位学者的研究文献，得到各位学者的研究成果的帮助和启发，我最终完成本篇论文的写作。

感谢我的同学和朋友，在实验过程中，有了他们的帮助，我才能克服困难，完成本论文。

参考文献 (References)

- [1] 李向东, 冯启言, 于洪锋. 气浮-水解-好氧工艺处理制药废水[J]. 环境工程, 2005, 23(4): 17-18.
- [2] 赵庆良, 蔡萌萌, 刘志刚等. 气浮-活性污泥工艺处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2006, 22(1): 77-79.
- [3] 相会强, 刘良军, 胡宇庭. 水解酸化-两段生物接触氧化工艺处理制药废水[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(1): 92-93.
- [4] 齐嵘, 杨敏, 马文林. 水解酸化-厌氧-好氧法处理 NF 合成制药废水研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(8): 57-59.
- [5] 郑春芳, 单明军, 刘辉等. 阿托伐他汀钙制药废水处理工艺的研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2012, 35(1): 28-21.
- [6] 单明军. 节能型焦化废水脱氮工艺 [P]. 中国专利: 200510047393.2, 2006-5-31.
- [7] 陆杰, 徐高田, 张玲. 制药工业废水处理技术[J]. 工业水处理, 2001, 21(10): 1-4.
- [8] 单明军, 胡筱敏, 王旭等. SH-A 工艺处理焦化废水的工业应用[J]. 环境工程, 2008, 26(1): 30-32.