

“蒸发-电催化-A/O”组合工艺处理 扑热息痛制药废水的研究

魏 朋,王海玲*,朱兆连,郑为升,姚 远
(南京工业大学环境科学与工程学院,江苏 南京 211816)

摘要:采用“蒸发-电催化-A/O”组合工艺处理高浓度扑热息痛制药废水,实验结果表明:蒸发脱盐阶段,pH 影响不大,COD 去除率达到 80%以上,全盐去除率达到 99%以上,色度由 100 倍降为 10 倍;电催化氧化阶段,pH 为 7,反应时间为 2 h,电流为 2 A 时,COD 去除率达到 45%;生化处理阶段,当生化进水 COD 控制在 2 000 mg/L 左右时,生化体系对该废水的去除率为 80%,其中缺氧阶段为 30%,好氧阶段为 70%;最后出水 COD \leq 500 mg/L。满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级排放标准的要求。

关键词:扑热息痛;蒸发;电催化;生化处理

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0149-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.035

Treatment of paracetamol wastewater by evaporation-electrocatalysis-A/O combination process

WEI Peng, WANG Hai-ling*, ZHU Zhao-lian, ZHENG Wei-sheng, YAO Yuan

(School of Environmental Sciences and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The high concentration wastewater from paracetamol production is treated by a combination process of evaporation-electrocatalysis-A/O biochemical treatment. The experiments show the following results: In the evaporative desalination stage, pH has small influence, the COD removal rate exceed 80%, the total salt removal rate is above 99%, and the chroma of wastewater decreases from 100 times to 10 times; In the electrocatalytic oxidation stage, the COD removal rate reaches 45% when the pH is 7, the reaction time lasts for 2 h and the electric current is 2 A; In the biochemical treatment stage, when the COD of influent wastewater is controlled around 2 000 mg·L⁻¹, the total COD removal rate in the biochemical system is 80%, of which the anoxic section contributes 30% and the aerobic section occupies 70%. The COD content of final effluent is not more than 500 mg·L⁻¹, which meets the requirements of the Grade Three discharge standard specified in the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978—1996).

Key words: paracetamol; evaporation; electrocatalysis; biochemical treatment

制药废水具有有机污染物浓度高、含盐高、成分复杂、悬浮物质量分数高、对微生物具有毒害作用等特点^[1],通常可生化性较差,处理比较困难,采用单一的物化工艺很难处理达标,同时也不能直接进行生化处理。部分难降解高浓度制药废水往往需要物化预处理后才能利用生物法处理,因此,急需研究开发高效的难降解高浓度制药废水处理组合工艺。目前,国内多采用物化-生化组合的方式对制药化工废水进行预处理,取得了不错的效果^[2-5],然而,在高盐、高 COD、高色度的制药化工废水处理上,水质的复杂性加大了预处理的难度。扑热息痛(对乙酰氨基苯酚, AAP)作为优良的感冒药等退热止痛的原料,是一种典型的制药化合物,其生产和使用过程中还产生大量酚类中间体,被美国环境保护署列入 129 种优先控制污染物黑名单中^[6],所以,研究扑热息痛制药废水治理技术具有一定的现实意义^[7]。

针对衡水市某制药公司扑热息痛制药废水,由于其生产过程中主要涉及的物质有对氨基酚、对硝基酚、对氨基乙酰胺、对氯苯酚等,盐分组成为氯化钠和硫酸钠,笔者通过蒸发-电催化预处理工艺去除其高 COD、高盐,然后用 A/O 生化工艺进行深度处理,使处理后出水 COD 达到国家排放标准。

1 实验部分

1.1 实验材料、试剂和仪器

实验废水取自衡水市某制药有限公司;实验所用污泥取自江苏省盐城市响水县陈家港污水处理厂;体积分数为 30%的 H₂O₂、NaOH、H₂SO₄、FeSO₄·7H₂O、浓硫酸等,化学纯。

雷磁 pHS-3C pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;CJJ79-1 磁力加热搅拌器,上海君竺仪器制造有限公司生产;JJ-1 精密增力电动搅拌器,

收稿日期:2017-05-17

作者简介:魏朋(1991-),男,硕士研究生,研究方向为化工废水处理,m15062285175@163.com;王海玲(1976-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制与资源化,通讯联系人,wanghailing@njtech.edu.cn。

金坛市医疗器械厂生产;RXN 305D 大功率直流稳压电源,深圳兆信电子仪器设备有限公司生产;TC-15 套式恒温器,海宁市新华医疗器械厂生产;自制好氧反应器($\Phi 110\text{ mm}\times 300\text{ mm}$),反应器沿轴向安装 1 个导流筒($\Phi 65\text{ mm}\times 200\text{ mm}$);自制水解反应器($\Phi 110\text{ mm}\times 300\text{ mm}$,带保温夹套 $\Phi 110\text{ mm}\times 300\text{ mm}$);YZ2515 型齐力蠕动泵。

1.2 废水水质

实验用水为衡水市某制药有限公司生产的扑热息痛制药废水,该废水具有高 COD、高盐分、高色度等特点,可生化性非常差,不能直接进行生化处理,水质指标如表 1 所示。

表 1 废水水质参数

指标	水量/ m^3	COD/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	B/C	pH	全盐/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	色度/ 倍
数据	500	33926	0.12	7.75	275880	100

1.3 实验方法

1.3.1 物化预处理实验

由于生化系统对废水的盐分承受能力有限,盐分太高的废水直接进入生化系统会严重抑制微生物的活性,甚至造成微生物的死亡,因此,全盐太高的废水必须经过预处理才能进入生化系统。将高盐废水进行蒸发脱盐后再采用电催化或者芬顿处理,一方面可以有效降低废水中的有机物浓度;另一方面也可以提高废水的可生化性^[8]。另外,当 1 种预处理方法不能满足废水预处理要求时,需要采用多种预处理工艺联用的方法,以获得更好的处理效果,满足后续生化处理的要求^[9]。

笔者拟采用“蒸发+电催化”预处理工艺对此化工废水进行预处理,电催化工艺可以将废水中的有机物氧化更彻底,且不易产生毒的中间产物,无需后续处理,对难降解的污染物的处理效果更好^[10-11]。实验方法如下:

(1)蒸发脱盐:取 250 mL 水样倒入圆底蒸馏瓶中,调节 pH 后,在自来水冷凝的情况下加热。当废水沸腾后,记录实验现象,然后测定馏出液的 COD 和盐分。

(2)电催化氧化:取蒸发处理后的水样 250 mL 于 500 mL 烧杯中,通过控制 pH、电流及反应时间,记录实验现象,氧化后的水样过滤后测定其 COD。

实验结束后分析比较各工艺的 COD 去除率,确定最佳的物化预处理工艺条件。

1.3.2 生化处理实验

在化工厂废水处理中,由于单一物化工艺的处理成本太高,故通常是在物化处理阶段后加上生化处理,从而使废水达到排放标准。因此,拟采用 A/O 组合工艺进行物化处理后再进行废水的生化处理^[10]。实验方法如下:

采用连续流 A/O 反应器,操作流程如下:

A 段:600 mL 污泥与 1 400 mL 自来水(共 2 L)中加入 4 g 葡萄糖,每天定时测定 COD,然后加入适量葡萄糖,控制 COD 在 2 000 mg/L 左右。

O 段:600 mL 污泥与 1 400 mL 自来水(共 2 L)中加入 2.0 g 葡萄糖,曝气处理,每天定时测定 COD,然后加入适量葡萄糖,控制 COD 在 1 000 mg/L 左右。

连续操作 1 周后,将蒸发-电催化后的废水适量进入厌氧反应器 A 中,同时 A 中出水进入好氧反应器 O 中,每天增加进水量(最终每天进水量为 2 L),连续操作 40 d,观察实验效果,每天测定 COD。

实验结束后,分析比较各个阶段的 COD 去除效果,确定最优工艺参数。

1.4 分析方法^[13]

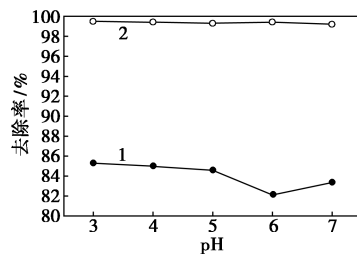
pH 采用 pH 计测定;COD 采用重铬酸钾法(GB 11914—1989)测定;全盐的测定采用重量法(HJ/T51—1999);色度的测定采用稀释倍数法(GB 11903—89)。

2 结果与讨论

2.1 蒸发脱盐实验研究

通过加热的方式使含盐废水沸腾,收集蒸发出来的馏出液,废水中的盐分及高沸点的不挥发性有机物均被留在底液中^[14]。采用蒸馏的方式进行脱盐主要受 pH 的影响,因此,主要讨论 pH 对蒸发脱盐处理效果的影响。

在不同 pH 的条件下进行蒸馏实验,考察废水 pH 对 COD 去除率的影响,结果如图 1 所示。



1—全盐去除率;2—COD 去除率

图 1 蒸发脱盐中 pH 对 COD 去除率的影响

从图1中可以看出,在不同pH条件下,蒸发对废水COD的去除率差异不大,且去除率均在80%以上,说明该废水中非挥发性有机物较多,对于残留在底液中的非挥发性组分,在工程上可以采用焚烧进行处理。同时也说明pH对于蒸发效果的影响不大,因此,在蒸发脱盐阶段,不需要调节废水的pH便能达到较高的COD去除率。除此之外,蒸发后废水的全盐小于1000 mg/L,全盐去除率达到99%以上,所以,后续的物化及生化处理工艺中无需考虑高盐的影响。

废水经过第1步蒸发后其COD也有很高的去除效果,有机物去除率达到了80%以上,全盐去除率达到99%左右;另外,考虑蒸发成本,处理成本大约在500元/t,成本虽然偏高,但是考虑到水质较为复杂,含盐量太高,而蒸发对于全盐和COD都有较好的去除效果,因此,综合考虑,第1步物化方法选用蒸发比较适合。

2.2 电催化氧化处理废水实验研究

电催化氧化法是借助电流来进行化学反应的过程,在电解槽中通入一定电压的直流电,让废水通过电解槽,使废水中电解质的阴离子移向阳极,并在阳极失去电子而被氧化;阳离子移向阴极,并在阴极得到电子而被还原,利用这种反应使污染成分生成不溶于水的沉淀物或生成气体从水中逸出,使废水得到净化^[15]。电催化氧化过程中,通过高压电流产生·OH自由基去氧化大分子物质,使之开环、降解,生成易生化的小分子物质,从而达到去除COD的效果。

实验中所采用电极为石墨电极,主要考虑pH、电流(因为实验中采用稳流的方式控制功率,暂不单独考虑电压的影响)、反应时间对废水COD去除率的影响。

2.2.1 pH对COD去除率的影响

电催化电流控制为2 A,反应时间为2 h,考察pH对COD去除率的影响,结果如图2所示。

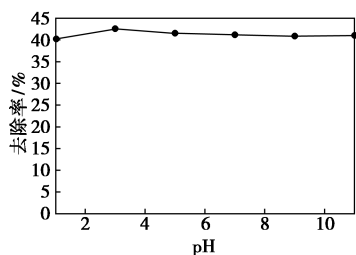


图2 电催化中pH对COD去除率的影响

从图2中可以看出,电催化氧化过程中,对于该

废水的去除率均在40%以上,说明电催化氧化对于该废水中的有机物氧化效果较强。随着pH的上升,COD去除率没有明显的改变,说明pH对电催化去除COD影响作用较小,但考虑到对设备的腐蚀及运行成本问题,实验中选择pH为7时进行电催化氧化较为合适。

2.2.2 电流对COD去除率的影响

电催化反应pH为7,反应时间为2 h,考察电流对COD去除率的影响,结果如图3所示。

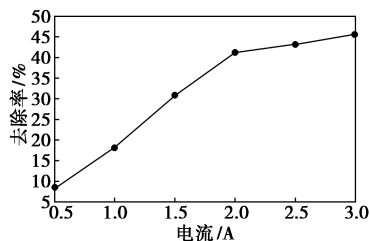


图3 电催化中电流大小对COD去除率的影响

从图3中可以看出,在电流较小时,电催化氧化效果不明显,随着电流的增加,电催化对废水COD的去除率明显增加,因为随着电流的增大,将产生更多的·OH自由基,而原水中主要为苯环类有机物,大量的·OH自由基对于有机物的氧化效果明显提升,对废水中有机物的氧化作用更强,所以COD的去除效果更好,但在工程实际中,考虑到高功率导致成本的增加,选用电流为2 A较为合适。

2.2.3 反应时间对COD去除率的影响

电催化反应pH控制为7,电流设为2 A,考察反应时间对COD去除率的影响,结果如图4所示。

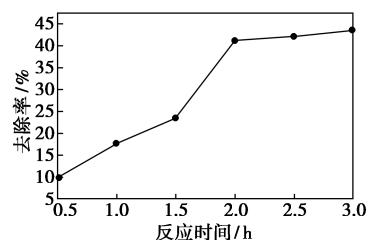


图4 电催化中反应时间对COD去除率的影响

从图4中可以看出,随着反应时间的增加,反应中产生越来越多的·OH自由基,电催化的效果明显上升,在0~2 h内,COD去除率呈直线上升,超过2 h后,COD去除率上升较缓慢,这是因为在电催化氧化的前期,随着反应时间的增加,更多的·OH自由基使水中的有机物开环断裂,被氧化成小分子,此时废水的COD下降较为明显,但是随着反应时间的增加,水中的小分子越来越多,此时电催化的氧化效

果逐渐下降,所以 COD 去除率上升缓慢。因此,在工程实际中,考虑功率耗电量的问题,反应时间选用 2 h 最为合适。

综上所述,采用蒸发-电催化的物化预处理工艺,对制药化工废水的 COD 去除率可以达到 90% 以上,COD 从 33 926 mg/L 降至 2 113 mg/L,全盐质量浓度从 275 880 mg/L 降至 960 mg/L,除此之外,经过电催化处理后,废水的 B/C 变为 0.35 (大于 0.3),可生化性明显提高,为后续生化反应提供了条件。

2.3 A/O 生化工艺研究

为进一步探究生化组合的有机物去除效果,本研究段拟采用 A/O 生化组合来探究各个生化阶段的 COD 去除效果,结果如表 2 所示。

表 2 A/O 生化反应处理效果

物化出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	A 段出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/ %	O 段出水 COD/ (mg·L ⁻¹)	生化段 COD 总去 除率/%
2245	1506	32.9	465	79.2
2136	1302	39.0	396	81.5
2034	1420	30.2	426	79.1
2352	1356	42.3	402	82.9
2013	1257	37.6	345	82.8
2265	1365	39.7	432	80.9

由表 2 中可以看出,对经过蒸发+电催化预处理之后的废水进行 A/O 生化处理 6 周左右后,反应器 A 段对该废水的去除率比较好,达到 30% 以上。说明该废水的可生化性比较好,反应器 A 段出水进入好氧阶段后,好氧 24 h 的去除率高达 70% 左右,说明好氧对该废水的效果非常好。同时也证明了经过物化预处理后的出水具有很好的可生化性,与原废水相比,可生化性大大提高。

综上所述,在生化阶段,采用 A/O 生化组合工艺,对物化后废水的总去除率可达到 80% 以上,出水 COD ≤ 500 mg/L,色度小于 10 倍,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准,因此,采用这种生化组合处理该废水,能够达到比较理想的去除效果。

3 结论

针对上述高盐、高 COD、高色度制药废水,采用

“蒸发+电催化+A/O”组合工艺进行处理,得出以下结论:

(1)在物化预处理阶段,采用蒸发-电催化物化工艺,COD 去除率为 93.7%,盐分去除率能达到 99% 以上,出水色度由 100 倍降为 10 倍,B/C 从 0.12 变为 0.35,可生化性明显提高。

(2)在生化处理阶段,采用缺氧-好氧生化组合工艺,对该废水的总去除率可达到 90% 以上,最终废水的 COD ≤ 500 mg/L,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准要求。

参考文献

- [1] Kim S D, Cho J, Kim I S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in south korean surface, drinking, and wastewater [J]. *Water Res*, 2007, 41: 1013-1021.
- [2] 何小霞,李向东,呼佳宁,等.微电解-Fenton 试剂氧化-A/O 工艺处理制药废水[J].*化工环保*, 2016, 36(1): 64-67.
- [3] 王进,李克勋,于洁,等.Fenton 试剂氧化-SBR 工艺处理阿莫西林制药废水生化处理出水[J].*化工环保*, 2012, 32(3): 242-246.
- [4] 邓睿,汪晓军.Fenton 试剂氧化-曝气生物滤池工艺深度处理制药废水[J].*化工环保*, 2012, 32(6): 526-529.
- [5] 李萌,海热提,杨林燕,等.碳纤维水解酸化-A/O 组合工艺处理制药废水研究[J].*水处理技术*, 2013, 39(11): 63-72.
- [6] Moyers B, Wu J S. Removal organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation [J]. *Water Research*, 1985, 19(3): 309-314.
- [7] Xu G L, Guan B H. A preliminary research on acetaminophen wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 1999, 25(3): 178-182.
- [8] Guo H Ch. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. *Sep Purif Technol*, 2004, 38: 11-41.
- [9] 聂春红,赵洪波,迟彩霞.电催化组合工艺降解有机废水的研究进展[J].*安徽农业科学*, 2011, 09: 5203-5204.
- [10] 周珊,邓代举.电-Fenton 法处理苯酚废水的实验研究[J].*化学与生物工程*, 2004(4): 34-35.
- [11] Mckinzi A M, Dichristina T J. Microbially driven fenton reaction for transformation of pentachlorophenol [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 8629-8634.
- [12] 张英.电催化-生化组合工艺处理 OB 酸废水的试验研究[D].成都:西南交通大学, 2011.
- [13] 国家环境保护总局.《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [14] 郑闲助,戴艳,谢敏.高浓度含盐化工废水蒸发脱盐回收处理的试验研究[J].*污染防治技术*, 2009, 22(4): 5-7, 127.
- [15] 周明华.难生化降解芳香化合物废水的电催化处理[J].*环境科学*, 2003, 24(3): 121-124. ■