

O₃/H₂O₂ 氧化预处理高浓度 抗生素制药废水研究

印献栋¹, 段 锋^{2*}

(1. 石药集团中诺药业(石家庄)有限公司, 河北 石家庄 050051;
2. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190)

摘要:采用 O₃/H₂O₂ 氧化预处理抗生素制药废水, 系统考察 pH、温度、固体催化剂对污染物去除效果的影响, 并研究氧化预处理对厌氧生化工艺的影响, 通过气相色谱-质谱分析氧化前后有机物的变化。结果表明, 提高温度和降低 pH 对 O₃/H₂O₂ 氧化有利, 添加 MnO₂ 增强了催化氧化效果, 而添加活性炭反而不利。氧化预处理降低了难生物降解有机物的浓度, 使得厌氧生化工艺对 COD 去除效果由 70.4% 提高到 81.9%。

关键词: 抗生素制药废水; O₃/H₂O₂ 氧化; 预处理; 厌氧生化工艺

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0121-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.026

Study on oxidation pretreatment of high-concentration wastewater from antibiotics production by ozone/hydrogen peroxide

YIN Xian-dong¹, DUAN Feng^{2*}

(1. Zhongnuo Pharmaceutical (Shijiazhuang) Co., Ltd., Shijiazhuang Pharmaceutical Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050051, China; 2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100190, China)

Abstract: Wastewater from antibiotic production is pre-treated by O₃/H₂O₂ oxidation process. The influence of pH, temperature and solid catalyst on removal effect to COD pollutants is examined carefully and systemically. Meanwhile, the impact of O₃/H₂O₂ oxidation pretreatment on anaerobic biochemical process is also studied, and GC/MS is utilized to characterize organic pollutants before and after the pretreatment. Results show that both higher temperature and lower pH are beneficial to the oxidation by O₃/H₂O₂. For the catalyst, the addition of MnO₂ can enhance the oxidation process while the addition of activated carbon weakens it. O₃/H₂O₂ oxidation pretreatment drops the concentration of refractory pollutants, which helps anaerobic biochemical process to increase the removal efficiency of COD from 70.4% to 81.9%.

Key words: wastewater from antibiotics production; ozone/hydroxide oxidation; pretreatment; anaerobic biochemical process

抗生素制药废水是一种含有毒性物质和难降解物质的高浓度有机废水, 对微生物的抑制作用强、可生化性差, 而且由于水质复杂且波动性大, 对生化处理冲击大, 有必要进行预处理^[1-2]。

有机废水的预处理方法主要包括内电解^[3]、Fenton 氧化^[4]、O₃ 氧化^[5]等, 其中内电解和 Fenton 氧化方法的应用实例很多^[6-8], 但是这两种方法在反应过程中需要加入酸碱调节 pH, 而且产生大量含铁污泥。O₃ 氧化技术过程清洁、基本无二次污染、处理效率高、可以提高废水可生化性能^[9], 而且基于 O₃ 催化氧化^[10]、O₃/UV^[11]、O₃/H₂O₂^[12-13]等技术可进一步提高废水 COD 的去除效果, 因此在废水

处理领域的应用前景看好^[14-15]。彭人勇等^[16]研究结果表明, 对高浓度嘧啶制药废水进行 O₃/H₂O₂ 预处理后, COD、TOC 和色度的去除率分别达到 66.12%、70.34% 和 96.67%, B/C 由 0.05 提高到 0.33。杨文玲等^[17]研究制备了 CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂, 用于催化 O₃/H₂O₂ 氧化制药二级生化出水, COD 去除率达到 63%。

本文针对头孢类抗生素高浓度制药废水分质预处理难题, 研究采用 O₃/H₂O₂ 氧化预处理废水, 系统考察了 pH、温度、固体催化剂对污染物去除效果的影响, 揭示反应前后有机物种类的变化, 并进一步研究了后续厌氧生化效果, 以期评价 O₃/H₂O₂ 氧化

收稿日期: 2020-04-15; 修回日期: 2020-07-07

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07402003)

作者简介: 印献栋(1984-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为制药废水及异味相关治理技术, yinxiandong99@163.com; 段锋(1988-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为工业废水治理技术, 通讯联系人, 20haoduanfeng@163.com。

预处理的实际效果。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

本文研究水样为某头孢类抗生素化学合成制药过程产生的高 COD 废水, COD 20 000~24 000 mg/L, TOC 7 500~9 400 mg/L, 氨氮 60~100 mg/L, 电导率 21.8~25.0 mS/cm, pH 3.0~4.0。

NaOH、硫酸、 H_2O_2 (质量分数 30%) 等药剂均为分析纯, 购于西陇化工公司; TiO_2 (Degussa P25) 购自德国 Evonik Degussa 公司; 椰壳活性炭 (20~40 目) 购自承德冀北燕山活性炭公司; MnO_2 根据文献 [18] 制备。

O_3 由 COM-AD-01 型臭氧发生器产生 (德国 Anseros); O_3 气体浓度由 GM-6000-OEM 型在线臭氧分析仪测定 (德国 Anseros); pH 采用 FE20 型 pH 计分析 (Mettler Toledo); COD 采用 5B-3B (V8) 型多参数测定仪分析 (连华科技); TOC 由 TOC-V_{CPH} 型总有机碳分析仪测定 (日本岛津)。

1.2 实验方法

O_3 和 O_3/H_2O_2 氧化实验: 原水经滤纸过滤, 取 250 mL 废水用酸或者碱调节 pH, 加入或者不加入 10 mL/L H_2O_2 , O_3 通过砂芯头曝气进入废水中, 控制 O_3 气体浓度约 120 mg/L, O_3 气体流速为 0.1 L/min, 反应一定时间后取水样过滤, 分析 COD 和 TOC 的变化情况。研究 pH (pH = 4.7、6.4、8.6) 和温度 (25、40、60℃) 对反应的影响。

O_3/H_2O_2 /催化剂催化氧化实验: 研究了 3 种固体催化剂 TiO_2 、 MnO_2 和活性炭 (AC) 对 O_3/H_2O_2 氧化效果的影响, 固体催化剂投加量为 1 g/L, 在通入 O_3 前将固体催化剂与溶液搅拌 15 min 以去除吸附的影响, 然后通入 O_3 开始反应。

厌氧生化反应实验: 采用摇瓶实验方法, 溶液体积 350 mL, 污泥为制药企业污水处理厂厌氧污泥, 污泥接种量为 15 g/L, pH 控制为 7~8, 温度控制为 37℃, 振荡床转速为 120 r/min, 每批次反应 5 d。

水样的气相色谱-质谱联用分析 (GC-MS): 将原水水样和经过氧化预处理的水样进行 GC-MS 分析, 首先采用二氯甲烷萃取, 参考文献 [19] 的方法, 水样分别在 pH = 7、pH < 2、pH > 12 条件下萃取, 将所有萃取相混合收集后加过量无水硫酸钠干燥, 将干燥后的有机相在 40℃ 下氮吹浓缩至 1.0 mL 左右。气相色谱条件: 色谱柱型号 19091S-433 HP-5MS, 进样口温度 250℃, 进样量 1 μ L, 分流比 10:1, 载气

为 99.99% 氮气。升温条件: 起始温度 40℃ 保持 6 min, 以 5℃/min 升温至 80℃ 保持 5 min, 再以 10℃/min 升温至 250℃ 保持 2 min。质谱条件: 全扫描模式, 质量数范围 35~550, 四级杆温度 150℃, 离子源温度 230℃。

2 结果与讨论

2.1 O_3/H_2O_2 氧化和 O_3 氧化效果对比

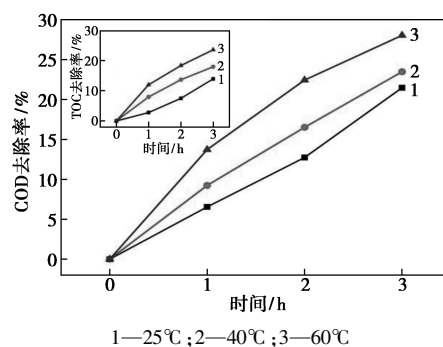
表 1 为 O_3/H_2O_2 氧化和 O_3 氧化的效果对比, 其中反应温度为 25℃, pH = 6.4, H_2O_2 投加量为 10 mL/L, 反应时间为 3 h。结果表明, 当初始 COD 为 24 000 mg/L 时, O_3/H_2O_2 氧化对 COD 的去除率为 21.5%, 比 O_3 氧化高 5.1%; 当原水稀释一倍, 初始 COD 为 12 000 mg/L 时, O_3/H_2O_2 氧化对 COD 的去除率为 34.3%, 比 O_3 氧化高 12.9%。说明 H_2O_2 的投加对 O_3 氧化过程起到一定的促进作用, H_2O_2/O_3 氧化在 COD 较低时相对 O_3 氧化有更明显的优势。分析认为, H_2O_2 可能与 O_3 发生反应形成羟基自由基, 促进了有机物的降解。

表 1 O_3/H_2O_2 氧化和 O_3 氧化效果对比

项目	原水 COD/(mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%
O_3	12000	21.4
O_3	24000	16.4
O_3/H_2O_2	12000	34.3
O_3/H_2O_2	24000	21.5

2.2 温度和 pH 对 O_3/H_2O_2 氧化效果的影响

固定 pH 为 6.4, 研究反应温度对 O_3/H_2O_2 氧化去除有机物效果的影响, 结果见图 1(a)。当温度为 25、40、60℃ 时, 氧化反应 3 h, COD 去除率分别为 21.5%、23.5% 和 28.0%, TOC 去除率分别为 14.0%、17.9% 和 23.6%, 说明温度越高对去除有机物越有利。固定反应温度为 60℃, 研究初始 pH 对 O_3/H_2O_2 氧化去除 COD 效果的影响, 结果见图 1(b)。当 pH 为 4.7、6.4、8.6 时, 氧化反应 3 h, COD 去除



(a) 温度的影响

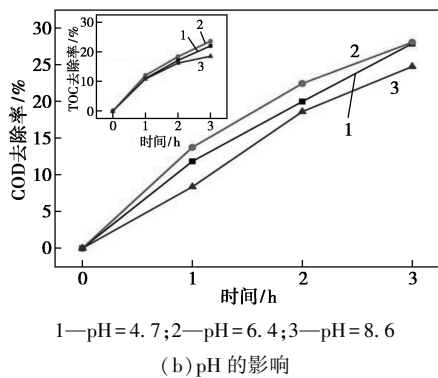
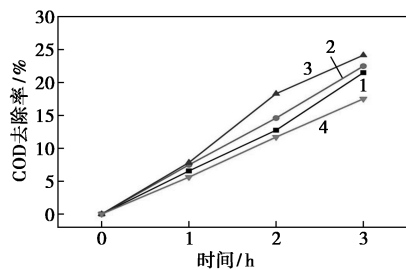


图1 温度和 pH 对 O_3/H_2O_2 复合氧化处理
制药废水效果的影响

率分别为 27.8%、28.0% 和 24.8%, TOC 去除率分别为 22.0%、23.6% 和 18.5%, 说明 pH 为中性或者弱酸性对去除有机物有利。

2.3 固体催化剂对 O_3/H_2O_2 氧化效果的影响

研究了 3 种固体催化剂 TiO_2 、 MnO_2 和 AC 对 O_3/H_2O_2 氧化效果的影响, 结果见图 2, 其中反应温度固定为 $25^\circ C$, $pH=6.4$ 。由图 2 可知, 反应 3 h, 添加 TiO_2 、 MnO_2 、AC 固相催化剂时, COD 去除率分别为 22.5%、24.1% 和 17.5%, 不添加固体催化剂的 COD 去除率为 21.5%, 表明添加 TiO_2 、 MnO_2 有助于提高 O_3/H_2O_2 氧化的效果, 但是添加 AC 反而不利。固相催化剂对 O_3/H_2O_2 氧化的作用可能为催化剂吸附机理、表面配位络合机理和自由基反应机理^[17,20], 但是具体机理需要进一步研究确认。



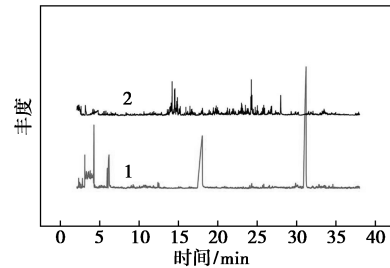
1— O_3/H_2O_2 ; 2— $O_3/H_2O_2+TiO_2$; 3— $O_3/H_2O_2+MnO_2$;
4— O_3/H_2O_2+AC

图2 固体催化剂对 O_3/H_2O_2 氧化效果的影响

2.4 O_3/H_2O_2 氧化处理前后废水有机物变化以及对厌氧生化反应的影响

针对原水和 O_3/H_2O_2 氧化反应后的废水进行 GC-MS 分析, 结果见图 3。两者的 GC-MS 总离子流图差别较大, 分析表明, 原水中的有机物种类多, 而 O_3/H_2O_2 氧化处理后的废水中有机物种类少。原水中主要包括含氮含硫杂环化合物[如 4,5,6-三氯-2(3H)-苯并咪唑酮、喹唑啉酮、蝶呤-6-羧酸、

2-甲基-2-噻唑啉]、芳香族化合物(如苯醚)、环硫乙烷、乙酸等; 经过氧化处理后有机物主要包括含氮杂环化合物(咪啉、4,6-二氯-5-氨基咪啉、2-巯基咪唑)、酮类(丙酮、一氯丙酮、4-甲氧基-3-戊烯-2-酮)、烷烃类(三氯甲烷、氯乙烷)、碳酸二甲酯、乙酸、三乙胺等。推测原水经过氧化处理后, 含氮含硫杂环化合物和芳香族化合物被氧化、开环, 导致小分子有机物增加。



1—处理后; 2—处理前

图3 废水处理前后 GC-MS 总离子流图

由于经过预氧化处理后, 废水 COD 仍然较高, 因此将废水稀释一定倍数, 接种厌氧污泥进行生化反应, 表 2 为原水和经 O_3/H_2O_2 氧化处理废水稀释后的厌氧生化处理效果。结果表明, 若直接进入厌氧生化处理, 经过 5 d 生化反应, COD 由 4160 mg/L 下降至 1230 mg/L , 去除率为 70.4%; 若废水首先经过 O_3/H_2O_2 氧化预处理, 再经过 5 d 厌氧生化反应, COD 由 4000 mg/L 下降至 725 mg/L , 去除率为 81.9%。结果间接证实氧化预处理降低了难生物降解有机物的浓度, 有利于厌氧生化反应的进行。

表2 不同预处理方式厌氧生化效果对比

项目	进水 COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	出水 COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD 去除率/ %
直接厌氧生化	4160	1230	70.4
O_3/H_2O_2 预处理+ 厌氧生化	4000	725	81.9

3 结论

本文采用 O_3/H_2O_2 氧化预处理头孢类抗生素制药废水, 研究了 pH、温度、固体催化剂对氧化效果的影响以及氧化预处理对厌氧生化工艺的影响, 并通过 GC-MS 分析氧化前后有机物的变化。结果表明, 氧化预处理降低了难生物降解有机物的浓度, 使得厌氧生化 COD 去除效果由 70.4% 提高到 81.9%。下一步研究重点在于筛选合适的催化剂, 进一步提高催化氧化预处理工艺 COD 脱除效果。

(下转第 127 页)

变弱变宽,这说明在超细粉碎的过程中部分由煤粉内部结构中氢键缔合的羟基被破坏,煤粉颗粒表面上不完整分子和裸露基团增多。此外,随着超细煤粉颗粒粒度的减小,颗粒比表面积增大,使得颗粒表面原子相对比例增大,表面效应显现,表面原子对煤粉颗粒性质产生影响,从而导致其红外光谱展宽。

3 结论

(1)煤颗粒经过超细粉碎处理,其热加工特性发生显著变化。TG曲线向低温方向平移,热解反应提前,DTG曲线分别在260和470℃左右出现两个热失重峰。同时DSC和DDSC曲线也在各温度段随着煤颗粒的热解析而起伏波动较大。

(2)在微观结构层面,超细煤颗粒因孔隙结构减少、比表面积和孔容积增大,显著增大了挥发分逸出界面的面积,降低了热解反应和逸出的难度,热解反应整体变得均匀和平缓,因而使超细煤颗粒各阶段的热解温度规律性地提前,DTG和DDSC曲线在较低温度段都有波动峰的增加。升温速率的影响分析也验证了热解反应受煤颗粒微观结构中物质扩散和热量传递影响较大。

(3)热加工处理使得煤颗粒中的环烷烃键、醚键、芳烃及苯环上的—CH键被破坏并转化为挥发分析出。超细粉碎处理使得煤颗粒表面由氢键缔合

的羟基、由氢键缔合的羰基以及—CH₂、—CH官能团被破坏,因此使得超细煤粉颗粒表面上不完整分子和裸露基团增多。

参考文献

- [1] 李凤生.超细粉体技术[M].北京:国防工业出版社,2000.
 - [2] 盖国胜.粉体工程[M].北京:清华大学出版社,2009.
 - [3] 陈镐.超细粉碎对煤直接液化中供氢反应的影响研究[D].上海:华东理工大学,2015.
 - [4] 任建军.超细粉碎及催化剂对煤热解性能的影响[D].上海:华东理工大学,2011.
 - [5] 陈镐,尹力,陈德炜,等.超细粉碎对煤直接液化中供氢反应的影响[J].中国粉体技术,2016,22(1):71-73,77.
 - [6] 高晋生.煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M].北京:化学工业出版社,2010.
 - [7] 赵丽红.煤热解与气化反应性的研究[D].太原:太原理工大学,2007.
 - [8] 王琳俊,马阳,刘加勋,等.超细煤粉热解特性及热解反应动力学研究[J].锅炉技术,2015,46(6):73-78.
 - [9] 李刚,凌开成.煤直接液化过程动力学阶段的划分与煤的高温快速液化[J].煤炭学报,2007,32(9):975-979.
 - [10] Zhang C Q, Jiang X M, Wei L H, et al. Research on pyrolysis characteristics and kinetics of super fine and conventional pulverized coal[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(3): 97-802.
 - [11] 翁诗甫,徐怡庄.傅里叶变换红外光谱分析[M].3版.北京:化学工业出版社,2016.■
- (上接第123页)
- ### 参考文献
- [1] 张昱,唐妹,田哲,等.制药废水中抗生素的去除技术研究进展[J].环境工程学报,2018,12(1):1-13.
 - [2] 谷永,田哲,唐妹,等.林可霉素制药废水的臭氧氧化处理[J].环境工程学报,2019,13(12):2789-2797.
 - [3] 秦哲,杨星环,梁淑轩.头孢类抗生素废水内电解预处理的强化技术研究[J].工业安全与环保,2014,40(4):1-3.
 - [4] 秦向春,陈繁忠,叶恒朋,等.超高浓度抗生素废水预处理试验[J].环境工程,2006,24(2):20-22.
 - [5] 秦伟伟,宋永会,程建光,等.O₃氧化工艺处理黄连素制药废水研究[J].环境工程学报,2011,5(12):2717-2721.
 - [6] 孔莹,齐高相,王建辉,等.化学合成类制药废水“分质物化预处理+生化处理”研究与工程应用[J].应用化工,2019,48(4):985-988.
 - [7] 朱湊花,王晓玘,刘苏苏,等.芬顿氧化+A/O+接触氧化处理化学合成类制药废水[J].中国给水排水,2017,33(18):99-102.
 - [8] 王金保,付煜,刘峰,等.微电解-芬顿-EGSB-A/O-接触氧化处理制药废水[J].中国给水排水,2017,33(20):104-108.
 - [9] Malik S N, Khan S M, Ghosh P C, et al. Treatment of pharmaceutical industrial wastewater by nano-catalyzed ozonation in a semi-batch reactor for improved biodegradability[J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 114-122.
 - [10] 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.
 - [11] 秦伟伟,肖书虎,宋永会,等.O₃/UV协同氧化处理黄连素制药废水[J].环境科学研究,2010,23(7):877-881.
 - [12] 彭人勇,杨秀娟.O₃和O₃/H₂O₂法氧化处理制药废水的研究[J].环境科学与技术,2011,34(3):85-89.
 - [13] 郭振江,付国徽,张先炳,等.制药废水处理技术与脱毒效能研究[J].水利水电技术,2012,43(8):107-109.
 - [14] 戴启洲,蔡少卿,王家德,等.氧/生物法处理制药废水[J].中国给水排水,2010,26(10):122-125.
 - [15] 曾滔,俞明东,姜辉,等.臭氧氧化-水解-厌氧消化-A/O工艺处理制药废水[J].中国给水排水,2017,33(2):99-101.
 - [16] 彭人勇,杨秀娟.O₃/H₂O₂预处理某制药厂嘧啶废水的研究[J].工业水处理,2010,30(12):73-76.
 - [17] 杨文玲,邵子兴,吴超,等.CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃/H₂O₂/O₃催化氧化深度处理制药二级生化出水[J].化工进展,2018,37(6):2399-2405.
 - [18] Murray J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide[J]. Journal of Colloid and Interface Surface, 1974, 46(3): 357-371.
 - [19] 高剑,刘永军,童三明,等.兰炭废水中有机污染物组成及其去除特性分析[J].安全与环境学报,2014,14(6):196-201.
 - [20] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等.臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J].化工进展,2014,33(4):1010-1014.■