

内电解-混凝组合技术对合成制药废水的预处理^{*}

孙亮 王灿^{**} 季民 王郭城

(天津大学环境科学与工程学院, 天津, 300072)

摘 要 采用多级内电解反应器与混凝沉淀组合技术预处理典型合成制药废水. 研究表明, 组合技术对制药废水的 COD 去除率高于单一混凝技术和单一内电解技术; 以 PAM 作为混凝剂的处理效果优于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 在 PAM 投加浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 8 的条件下, 内电解与混凝沉淀组合技术对制药废水 COD 的去除率可达到 30%. 同时, 组合技术可显著改善废水的可生化性和削减废水的生物毒性, 处理后制药废水 BOD_5/COD 从 0.21 提高至 0.28, 生物毒性由 $4.5 \text{ mgZn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $1.8 \text{ mgZn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词 制药废水, 内电解, 混凝沉淀, 组合技术, 生物毒性.

化学合成制药废水是一类环境危害大、处理难度大的工业废水, 主要水质特点为: 污染物浓度高、成分复杂、毒性大、可生物降解性差. 国内外学者对于该类废水的处理技术进行了大量研究. 其中, 一种比较可行的处理途径是先采用物化技术进行预处理, 以降低污染物浓度, 同时提高废水的可生化性. 在此基础上, 再采用生物技术进行处理(某些情况下还采用深度处理技术), 最终排放. 其中, 预处理效果的好坏是废水能否达标排放的关键之一.

目前, 常用的预处理技术有混凝、化学氧化、活性炭吸附、超声波、萃取、吸附、内电解等. 其中, 内电解技术由于采用的原料为废铁和焦炭, 材料简便易得、成本低廉. 此外, 该技术相对其它技术还具有适用范围广、占地面积小、装置易于定型化和工业化等优点^[1-3]. 近年来, 内电解技术被广泛应用于制药废水^[3-4]、化工废水^[5-6]和造纸废水^[7]的处理. 但同时一些研究者也指出, 内电解技术对某些工业废水的处理效果不佳, 所需水力停留时间较长(4—6 h), 且可能产生具有较大毒性的副产物^[8-9]. 因此, 如何提高内电解技术的去除效果, 降低其所带来的生态风险, 是一个重要的研究课题.

开发基于内电解的组合技术可能是解决上述问题的一个途径. 因此, 本研究采用内电解-混凝沉淀组合技术, 研究其对典型化工合成制药废水 COD 的去除性能, 并进一步考察组合技术对废水可生化性和生物毒性的影响.

1 试验方法

1.1 废水水质

试验水样取自天津某制药厂, 主要含有 1-氯-4-甲氧基苯、苯并噻唑等苯环类化合物, 主要的水质指标为: COD 为 5000—8000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, BOD_5/COD 为 0.21—0.25, 急性生物毒性为 $4.5—7.1 \text{ mgZn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 4—5.

1.2 试验装置与材料

(1) 多级内电解反应器: 反应器中主体填料分 3 层, 每层填料高度 8.5 cm, 直径 12 cm, 填料总体积为 7.85 L, 如图 1 所示. 填料由废铁屑和焦炭混合而成, 铁炭质量比为 2:1, 反应器中水力停留时间为 100 min.

(2) 铁屑: 取自天津大学金工实习车间, 多为螺旋状. 在试验前进行预处理活化: 首先使用 3%—5% NaOH 溶液浸泡 120 min, 去除表面油污. 然后用清水冲洗至中性, 再用 1% HCl 浸泡 120 min, 去除表面氧化物.

2010 年 8 月 29 日收稿.

^{*} 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07314-001)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 022-27406057; E-mail: wangcan@tju.cn

(3) 焦炭: 颗粒状, 粒径约为 2—3 mm, 为了消除焦炭的吸附作用, 在试验之前用待处理废水浸泡, 使其对污染物的吸附达到饱和.

(4) 混凝剂: 阴离子型聚丙烯酰胺 (PAM)^[14], 相对分子质量 $> 3 \times 10^6$.

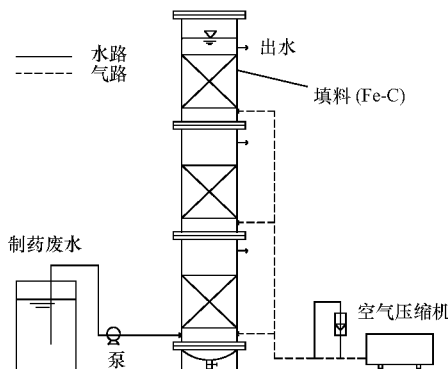


图 1 多级 Fe-C 内电解反应器试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

1.3 试验方法

多级内电解反应器运行方式为连续流, 利用蠕动泵控制进水流量, 利用空气压缩机向填料层曝气.

混凝沉淀过程为烧杯模拟试验, 取 200 mL 的内电解反应器出水于 500 mL 烧杯中, 加入适量药剂, 先以 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 1 min, 然后以 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速缓慢搅拌 15 min, 静置沉淀 30 min, 取上清液测定. 混凝沉淀过程主要考察不同 pH、不同药剂、不同投加量对制药废水处理效果的影响.

1.4 分析方法

采用重铬酸钾标准回流法测定 COD_{Cr} ^[11]; 采用稀释倍数法测定色度^[12]; 采用发光细菌法^[13] (GB/T15441—1995) 测定生物毒性.

2 结果与讨论

2.1 组合技术与单一技术的处理效果比较

试验比较了单一混凝沉淀、单一内电解和内电解-混凝沉淀 3 种技术对制药废水 COD 的处理效果, 结果如图 2 所示.

在进水 COD 为 $6500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 混凝沉淀阶段废水起始 pH 值为 8 的条件下, 单纯投加聚丙烯酰胺 (PAM) (投加药剂后, 废水中 PAM 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), COD 的去除率仅为 1%, 且在混凝沉淀过程中生成少量矾花; 而单一的内电解技术对制药废水的 COD 去除率也仅为 10%, 而采用内电解-混凝沉淀组合技术, 废水 COD 去除率可以提高至 20%. 这是因为, 在内电解过程中产生了一定量的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 在 PAM 的作用下, 生成了金属有机络合物胶体和沉淀物, 这些物质所形成的絮体具有较强的网捕和吸附作用, 可以进一步去除废水中的有机物^[14].

2.2 混凝剂种类对混凝沉淀效果的影响

混凝剂种类对组合技术处理效果具有重要影响. 本研究以两种常用药剂 PAM 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为主要研究对象, 比较不同药剂对 COD 的去除效果, 结果如图 3 所示.

在混凝沉淀阶段废水起始 pH = 8 时, 分别向内电解出水中投加 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PAM 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 组合技术总的 COD 去除率分别达到 20% 和 18%. 在混凝沉淀过程中, PAM 较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成的矾花数量更多, 沉降性能更好. 这是因为, PAM 是一种高分子聚合物, 分子量大, 能将废水中分散的悬浮物、胶体颗粒及其它杂质通过电性中和等作用形成较大的矾花沉淀下来. 而低分子量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成的矾花较少, 沉淀效果相对较差^[15], 所以本研究的组合技术采用 PAM 作为混凝剂.

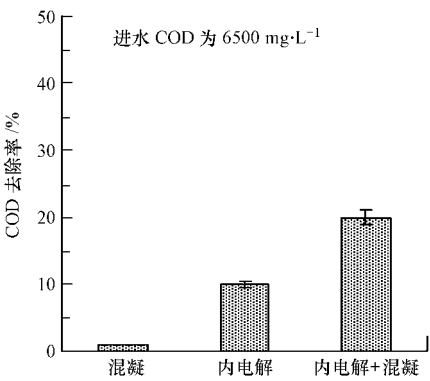


图 2 不同技术对废水 COD 处理效果的比较

Fig.2 The results of COD removal by different technologies

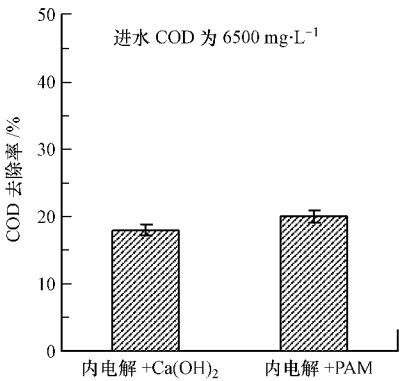


图 3 不同药剂对废水 COD 去除率的影响

Fig.3 The results of COD removal by different coagulants

2.3 pH 对混凝沉淀效果的影响

pH 是混凝沉淀过程中另一个重要的影响因素. 试验考察了混凝沉淀阶段废水不同起始 pH 对处理效果的影响,结果如图 4 所示.

当废水起始 pH 值在 4—8 的范围内,COD 去除率随 pH 值的增大而显著提高;当 pH 值在 8—10 的范围内,COD 去除率与 pH 值的变化曲线趋于平缓. 在混凝沉淀阶段,废水中 Fe^{3+} 及其水解产物主要以络合反应与体系中的有机污染物结合,形成尺寸较小的溶解性金属有机络合物. 由于溶解性金属有机络合物在酸性环境下不能有效地从体系中去,故无法降低废水中的 COD. 但随着 pH 值的升高,金属有机络合物形成较大的胶体和沉淀物,并发生网捕和吸附作用^[4],“带出”部分其它溶解性 COD,从而增强了系统去除 COD 的能力.

2.4 PAM 投加量对混凝沉淀效果的影响

试验进一步考察了 PAM 投加量对制药废水处理效果的影响,结果如图 5 所示. 当 PAM 浓度从 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,COD 的去除率得到显著提高,最大的 COD 去除率达到 23%.

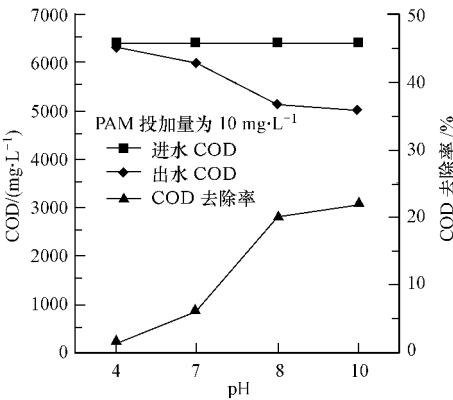


图 4 不同 pH 对废水 COD 处理效果的影响

Fig.4 The results of COD removal under different pH

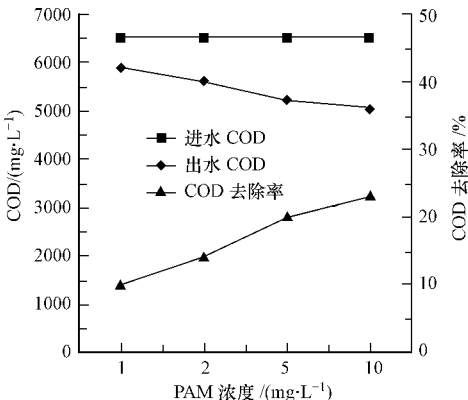


图 5 不同浓度 PAM 对废水 COD 处理效果的影响

Fig.5 The results of COD removal under different PAM concentrations

2.5 不同处理技术对制药废水可生化性的改善效果

图 6 的结果表明,制药废水通过 3 种技术处理后,其 BOD_5/COD (B/C) 值均有显著提高,说明上述 3 种技术均可以提高制药废水的可生化性. 这主要是因为内电解反应过程中产生的活性自由基 $[\text{H}]$ 将废水中的苯环破坏,生成了新的含有羟基或羧基的物质. 这些物质通常被认为更容易被微生物降解^[7-18].

比较不同技术对废水可生化性的改善效果. 图 6 的结果表明,单一内电解技术将废水的 B/C 值由 0.21 提高到 0.3,提高率为 40%;内电解 + PAM 组合技术出水 B/C 值为 0.28(进水 B/C 为 0.21),提

高率为 30%, 而内电解- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝沉淀技术出水 B/C 为 0.24, 提高率仅为 10%。这是因为, 投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后, 内电解反应生成的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 这些沉淀通过吸附等作用将一些易降解的可溶性有机物一起“带出”^[9]; 而阴离子型 PAM 混凝剂具有电性中和作用, 促进了金属离子形成的络(螯)合物的网捕和吸附架桥作用, 主要去除了水中分子量比较大的有机物, 这一部分物质主要以难降解物质为主。因此内电解 + PAM 组合技术对废水 B/C 的提高幅度大于内电解 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 组合技术。

2.6 不同预处理技术对制药废水生物毒性的削减作用

目前, 内电解组合技术处理工业废水的研究多集中在去除 COD 或提高 B/C 方面, 而对废水生物毒性的影响报道较少。有研究表明, COD 的去除并不意味着工业废水对生态环境和人体健康风险的降低, 一些目标污染物在处理过程可能会产生更具毒性的中间产物^[2]。因此, 本研究采用发光细菌毒性检测方法, 考察了制药废水预处理前后的生物毒性变化情况, 结果如图 7 所示。

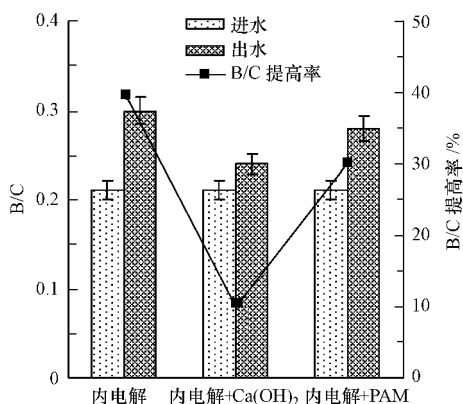


图 6 不同技术对废水 B/C 的处理效果的比较

Fig. 6 The results of B/C by different technologies

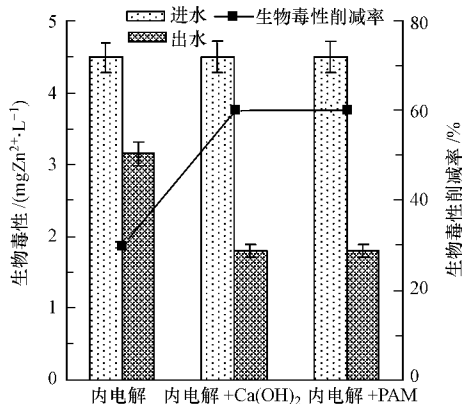


图 7 不同预处理技术对废水急性生物毒性的处理效果

Fig. 7 The improvement of acute biotoxicity by pretreatment processes

图 7 的结果表明, 内电解-混凝沉淀组合技术对于制药废水的生物毒性有较好的去除作用, 废水的急性生物毒性由 $4.5 \text{ mgZn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $1.8 \text{ mgZn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, 削减率达 60%, 大大降低了制药废水对环境的生态风险。

内电解反应器中铁电极本身及其反应产生的新生态 $[\text{H}]$ 和二价铁离子都具有很大的活性, 可与废水中的有机物和无机物发生氧化还原反应, 从而降低废水的生物毒性^[21-22]; 电极反应产生的 H_2 也可以通过催化加氢将毒性较大的物质还原为毒性较低的物质, 内电解反应下生成的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在混凝沉淀过程中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 混凝体, 具有较强的吸附能力, 可以通过混凝沉淀去除废水中的某些有机物, 从而降低废水的毒性^[23]。

3 结论

- (1) 内电解-混凝沉淀组合技术对制药废水的 COD 去除率高于单一混凝沉淀和单一内电解技术。
- (2) 内电解-混凝沉淀组合技术选择的混凝剂为 PAM, 在 PAM 投加浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 混凝沉淀过程 pH 值为 8 的条件下, 组合技术对制药废水 COD 的去除率可达到 30% 左右。
- (3) 经组合技术处理后的制药废水 B/C 提高率为 30%, 废水可生化性得到明显改善; 同时组合技术可有效削减废水的生物毒性, 废水的急性生物毒性由 $4.5 \text{ mgZn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $1.8 \text{ mgZn}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, 削减率为 60%。

参 考 文 献

- [1] 刘利, 蒋进元, 王俊钧, 等. 内电解法处理含 N, N-二甲基乙酰胺工业废水 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 269-272
- [2] 于军, 秦霄鹏, 高磊, 等. 内电解技术处理有机废水的应用进展 [J]. 中国给水排水, 2009, 25(12): 12-15

- [3] 贾仁勇,孙力平,王妍. 混凝-氧化-微电解-过滤法处理维生素 B₁ 生产废水 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(12): 88-91
- [4] 李欣,祁佩时. 铁炭 Fenton/SBR 法处理硝基苯制药废水 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(19): 12-15
- [5] 韩荣新,李彦锋,于凤刚,等. 内电解技术对高浓度化工废水的预处理 [J]. 环境工程, 2008, 26(3): 45-47
- [6] 张瑶,胡翔,李春喜,等. 铁炭微电解法降解 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [J]. 环境化学, 2010, 29(1): 92-95
- [7] 孙友勋,毕学军,赵建夫. 催化内电解法处理麦草浆造纸生化处理出水 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(13): 92-95
- [8] 王丽娟,林年丰,齐翀,等. 曝气微电解-混凝工艺预处理喹啉废水 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2008, 38(6): 1501-1504
- [9] 谢琴,孙力平,于静洁,等. 动态混合曝气-微电解预处理维生素 B₁ 生产废水 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(9): 1185-1188
- [10] 栾兆坤,宇振东. 高分子混凝剂的机理及其应用 [J]. 环境污染治理技术与设备, 1981, 2(3): 50-53
- [11] 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: 211-216
- [12] 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: 91-92
- [13] 王丽莎. 氯和二氧化氯消毒对污水生物毒性的影响研究 [D]. 清华大学博士论文, 2007
- [14] 刘霞,李少林,魏宏斌,等. 生化后置催化铁内电解工艺处理化工废水的研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(19): 59-61
- [15] 赵庆良,管凤伟. 不同混凝剂处理煤气废水生物出水的研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2010, 27(2): 233-236
- [16] Badawy M I, Ali M E M. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 961-966
- [17] 臧花运,卢平,伊洪坤,等. 松香废水处理技术及机理研究 [J]. 干旱环境监测, 2008, 22(4): 230-235
- [18] Shi Y, Liu H, Zhou X, et al. Mechanism on impact of internal-electrolysis pretreatment on biodegradability of yeast wastewater [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(12): 2124-2130
- [19] 王卫权,张彭义,王文娟. 造纸中段废水的混凝-臭氧氧化深度处理研究 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28(9): 686-689
- [20] Wang C, Xi J, Hu H Y. Chemical identification and acute biotoxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products [J]. Chemosphere, 2008, 73(8): 1167-1171
- [21] Tong S P, Wei H, Ma C A, et al. Rapid dechlorination of chlorinated organic compounds by nickel/iron bimetallic system in water [J]. Journal of Zhejiang University-Science A, 2005, 6(7): 627-631
- [22] Zhang X, Lin Y N, Shan X Q, et al. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3): 566-570
- [23] Eva K, Amit B, Jeong A C, et al. Perchlorate removal from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH) [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 159(1/3): 84-90

PRE-TREATMENT OF SYNTHETIC PHARMACEUTICAL WASTEWATER USING A COMBINED INTERNAL ELECTROLYSIS-COAGULATION TECHNOLOGY

SUN Liang WANG Can JI Min WANG Guocheng

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

ABSTRACT

A combined internal electrolysis-coagulation technology was used to treat synthetic pharmaceutical wastewater. Results showed that the combined technology presented higher COD removal efficiency than coagulation or internal electrolysis alone. Two common flocculants were compared in this study, and PAM (polyacrylamide) demonstrated better performance than Ca(OH)₂. Given 10 mg · L⁻¹ PAM and initial wastewater pH of 8, an overall COD removal efficiency as high as 30% was achieved by the combined technology. Furthermore, The B/C measurement and acute biotoxicity assay suggested that the combined technology remarkably improved biodegradability and reduced toxicity of the wastewater. The B/C values of the wastewater increased from 0.21 to 0.28, while the acute toxicity declined from 4.5 mgZn²⁺ · L⁻¹ to 1.8 mgZn²⁺ · L⁻¹ after treatment.

Keywords: pharmaceutical wastewater, internal electrolysis, coagulation, combined technology, acute biotoxicity.