

陈 前,陈 建. 强化铁碳微电解处理含苯系物制药废水[J]. 江苏农业科学,2016,44(3):339-341.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.03.096

强化铁碳微电解处理含苯系物制药废水

陈 前¹,陈 建²

(1. 南通科技职业学院,江苏南通 226007; 2. 大恒环境工程有限公司,江苏南通 226007)

摘要:苯系物是制药废水中常见的特征污染物,影响了污水处理系统的稳定运行。利用外加直流电源和催化剂来强化铁碳微电解工艺,能有效去除废水中的苯系物,同时能改善废水的生化性。试验结果表明:针对各项污染物浓度均为 50 mg/L 的含苯系物废水,常温条件下,pH 值 = 3.5,反应 1 h 后,总量去除率能达到 93.7%;反应 1.5 h 后,BOD/COD 能从 0.13 稳定到 0.35;反应 2.5 h 后,7 种苯系物均下降到 1 mg/L 以下,反应过程中生成大量小分子新物质。

关键词:废水处理;强化铁碳微电解;苯系物;可生化性

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)03-0339-03

某制药企业在生产氟尿吡啶等药品的过程中,车间必须以甲苯作为环合反应的溶剂才能取得较高的得率,进而产生以含甲苯为主的苯系物废水。为了保障后续生化处理的稳定运行,决定通过加强点源车间的预处理,强化降解苯系物,以减轻后续生化负担,确保生化系统正常运转。苯系物(benzene、toluene、ethybenzene、xylene、BTEX),是指包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯等在内的一类易挥发的单环芳香烃类化合物^[1]。因具有“三致效益”,苯系物被世界卫生组织确定为强

致癌物质,已被列入我国水中优先控制污染物黑名单^[2]。含苯系物类废水需严格控制达标后才能排放。作为工业溶剂及生产原料,苯系物在化工行业如制药行业被广泛应用,在使用过程中产生了极大的环境毒性。此外,苯系物可能对废水处理系统产生一定的影响,水中高浓度的苯系物会对生化系统中的微生物也将产生一定的生物毒性,常常导致废水降解率低、污泥解体等异常,进而影响废水处理系统运行的稳定性。因此,废水处理时,预处理阶段应尽可能实现预先对含苯系物废水分质降解,降低其毒性后再合并其他废水综合处理。

在污水处理工艺过程中,该企业采用铁碳微电解-芬顿工艺为其废水预处理手段,后接两段 A-O 生化工艺。铁碳微电解作为传统的预处理手段,已广泛用于处理燃料、制药、电镀、石油化工等行业产生的难生化废水^[3]。但传统的铁碳微电解降解率低,该企业经过预处理去除率仅为 20% 左右,

收稿日期:2016-01-26

基金项目:催化铁碳微电解强化处理制药废水的技术研究与应用示范(编号:KY018009001)。

作者简介:陈 前(1977—),女,江苏南通人,硕士,讲师,主要从事环境类教学和废水污染控制技术研究。E-mail: chenqiannt@sina.com。

式,将危害降到最低。

参考文献:

- [1] 王慧珍,张清敏. 污泥处理及有效利用[J]. 城市环境与城市生态,2001,14(4):42-44.
- [2] 陈同斌,黄启飞,高 定,等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 环境科学学报,2003,23(5):561-569.
- [3] 莫测辉,蔡全英,吴启堂,等. 城市污泥中有机污染物的研究进展[J]. 农业环境保护,2001,20(4):273-276.
- [4] 郝卓莉,刘亚敏. 污泥中重金属的生物淋滤[J]. 石家庄职业技术学院学报,2009,21(2):17-20,23.
- [5] 王 梅,毛玉芬,张 媛. 堆肥对城市污泥重金属的影响[J]. 广州化工,2011,39(24):110-112,120.
- [6] 唐景春,张冠辉,王如刚,等. 污泥在堆肥及油污土壤修复中重金属形态的研究[J]. 环境科学与技术,2009,32(12):13-17,26.
- [7] 李 捷,熊必永,张 杰. 城市污水处理厂污泥的处置与农业的可持续发展[J]. 给水排水,2003,29(9):23-26.
- [8] 胡月明. 我国红壤资源农业利用研究进展[J]. 土壤与环境,1999,8(1):53-57.
- [9] 黄国勤,赵其国. 红壤生态学[J]. 生态学报,2014,34(18):

5173-5181.

- [10] 李 霞,李法云,荣湘民,等. 城市污泥改良沙地土壤过程中氮磷的淋溶特征与风险分析[J]. 水土保持学报,2013,27(4):93-97,102.
- [11] 林春野,董克虞,李 萍,等. 污泥农用对土壤及作物的影响[J]. 农业环境保护,1994,13(1):23-25,33.
- [12] 李广涛,周 光,王影影,等. 污泥农用对土壤环境的影响[J]. 四川环境,2011,30(5):75-79.
- [13] 刘廷良,高松武次郎,佐濑裕之. 日本城市土壤的重金属污染研究[J]. 环境科学研究,1996,9(2):47-51.
- [14] 孙贤斌. 淮南市土壤重金属污染生态研究[D]. 芜湖:安徽师范大学,2003:15-24.
- [15] Duarte- Davidson R, Jones K C. Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: II. The potential for transfers to plants and grazing animals[J]. The Science of the Total Environment,1996,185(1/2/3):59-70.
- [16] Wilson S C, Duarte- Davidson R, Jones K C. Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: I. The potential for downward movement to groundwaters[J]. The Science of the Total Environment,1996,185(1/2/3):45-57.

而且后续生化系统经常收到冲击,为确保达标,生化系统设计了两段 A-O 工艺。但冗长的处理工艺,处理效果仍然不尽如人意。为了促进生化处理系统的稳定运转,确保包含苯系物在内的有毒有害物质达标排放,有必要进行对铁碳微电解工艺进行改进。吕游等利用直流电源强化铁碳微电解处理拉开粉废水,能将 COD 去除率由 20% 提高到 50%^[4]。本研究在此基础上进一步利用直流电源和催化剂强化铁碳微电解工艺,并应用于该企业含苯系物制药废水,取得了理想的处理效果。

1 材料与方法

1.1 试验设备

因实际废水水质不够稳定,为了更全面考察铁碳微电解工艺和相应的强化铁碳工艺对各种苯系物的去除能力,所以试验用水为半模拟废水和实际废水 2 种。半模拟废水即取某该制药厂的综合废水,然后人为添加苯、甲苯、乙苯、二甲苯及苯乙烯等 7 种苯系物,添加量均控制在各 50 mg/L 左右。混合水质情况:COD 为 12 000 mg/L,BOD/COD 约 0.13 左右,淡黄色,有刺激性气味。实际废水即直接取该企业 5-氟尿吡啶车间废水。废水水质见表 1。

表 1 废水水质	
水质指标	检测结果 (mg/L)
COD	$1.1 \times 10^4 \sim 1.7 \times 10^4$
BOD	1 500 ~ 3 800
苯	2 ~ 5
甲苯	50 ~ 159
乙苯	<0.01
二甲苯	<0.01
pH 值	6 ~ 7

铁碳材料:本试验中选用的是合作企业原先所用的一体化铁碳球材料,约鹅卵石大小,烧结而成,表面可观察到均匀分布的细密小孔,具有良好的吸附性能。一体化铁碳填料较普通铁碳材料能减缓铁屑和活性炭作为填料带来的板结现象,处理效果更稳定持久。

表 2 改进前后的铁碳微电解工艺对废水中苯系物浓度的影响				
废水	污染物浓度(mg/L)			
	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
				对二甲苯 间二甲苯 邻二甲苯
原水中污染物质量浓度	41.71	45.00	45.03	47.68 45.28 46.12
常规铁碳微电解处理后	12.18	10.54	5.73	2.47 2.42 2.34
强化铁碳微电解处理后	4.56	4.51	2.43	2.36 2.26 2.19

2.2 反应时间对苯系物去除率的影响

作为有毒有害物质,苯系物的浓度将直接影响着对环境毒性的。大量的苯系物进入污水处理系统,会使活性污泥微生物的正常生命活动受到抑制而死亡,从而使得处理效率降低,甚至使活性污泥完全失去正常絮凝沉降性能,死泥随水流失,污水外排超标^[6]。所以,针对半模拟废水,进一步延长强化铁碳微电解的反应时间,以期进一步提高苯系物的去除率。含苯系物废水延长反应时间处理前后分析结果见图 1。通过分析结果可以看出,随着时间延迟,苯系物浓度进一

试验仪器:曝气装置、直流稳压电源。

1.2 强化铁碳微电解工艺流程

试验在常温下进行,以在 500 mL 的烧杯为反应器,烧杯底部放上曝气头,放入 20 多个铁碳球,然后加水至 500 mL,并调节废水 pH 值至 3.5,保证铁碳球的容积/水体积约为 1:1。试验过程中,较常规铁碳微电解不同,强化工艺还需另加外加直流电源,并投加催化剂,阴阳电极均选用钛板电极。充分反应后,回调 pH 值并沉淀,取上清液测水中 BOD、COD、苯系物。

1.3 试验条件和试验方法

化学需氧量 COD_{Cr}:GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》;生化需氧量 BOD₅:GB 7488—1987 稀释接种法;苯系物(BTEX):GB 11890—1989《水质苯系物的测定 气相色谱法》^[5]。

气相色谱仪(Agilent 7890B):具有 FID 检测器和石英毛细管色谱柱(DB-WAX),30 m×320 μm×0.5 μm;带有恒温水槽的振荡器;自动吸取进样。色谱条件:DB-WAX;柱温 72℃,气化室温度 240℃,检测器温度 260℃,载气:高纯氮气;气体流量:氮气 25 mL/min,氢气 25 mL/min,空气 400 mL/min;进样量:80 μL。

2 结果与分析

2.1 强化铁碳微电解和常规铁碳微电解比较性试验

在 pH 值=3.5,利用传统铁碳微电解对半模拟废水进行处理,并在同条件下,另外外加直流电源和催化剂对同一废水进行强化处理对比,电压为 10 V,反应时间均为 1 h。试验结果(表 2)表明:反应 1 h 后,利用铁碳微电解和强化铁碳微电解处理含苯系物废水,对苯系物均有一定的去除率。表现为去除率 $\eta_{\text{苯乙烯}} > \eta_{\text{二甲苯}} \approx \eta_{\text{乙苯}} > \eta_{\text{甲苯}} > \eta_{\text{苯}}$,其中最易去除的为苯乙烯,最难去除的为苯。反应 1 h,强化铁碳微电解工艺整体去除率明显强于常规铁碳微电解工艺(个别指标处理效率相当),总量去除率能达到 93.7%。其中针对难降解的苯,强化铁碳微电解去除率为 89.1%,明显高于常规铁碳微电解的去除率 80.5%。另外,在对比试验中,发现强化铁碳微电解工艺处理后废水较普通工艺明显 pH 值上升要快。

步缓慢下降,当反应时间为 2.5 h 时,7 种苯系物均下降到 1 mg/L 以下,其中最高残留浓度仍然是苯 0.62 mg/L,去除率为 97.6%。降解效率最高的为苯乙烯,去除率高达 99.7%。检出浓度仅为 0.18 mg/L,除苯(苯三级标准为 0.5 mg/L)外,其他苯系物均已符合《污水综合排放标准》三级标准。

另外,在研读气相色谱图谱时还发现:图谱前段 2.6 min 之前,出现了大量杂峰,说明预处理过程中有新物质生成,且新物质的相对分子量较小(有机物相对分子量越小,出峰越快)。对生化性的提高有益无害。经过 2.5 h 反应后,废水的

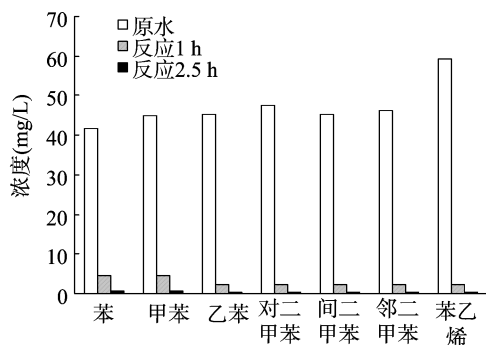


图1 处理前后废水中苯系物浓度变化

pH 值也由 3.5 上升到 6 左右。

2.3 强化铁碳微电解对生化性的影响

制药废水往往生化性较差,本次试验废水基本能反映制药废水的特点,BOD/COD 仅 0.13。利用强化铁碳微电解工艺处理后研究其对生化性影响,结果见图 2。试验反应 1 h 后,BOD 明显上升,从 1 519 mg/L 上升到 3 229 mg/L,但进一步延迟反应时间后,BOD 则保持了缓慢下降,最终稳定在 2 000 mg/L 左右。在试验中意外发现反应 1 h 后 COD 也有上升,可能是部分苯系物因难以氧化以隐性 COD 的形式存在,在强化铁碳预处理后生成大量小分子有机物。苯系物图谱中前段出现大量杂峰也验证了这种可能性。所以 COD 也出现小幅上升,然后再下降的现象,但超过 2.5 h 下降不明显,保持在 6 000 mg/L 左右。BOD/COD 在 1.5 h 后稳定在 0.35 左右。

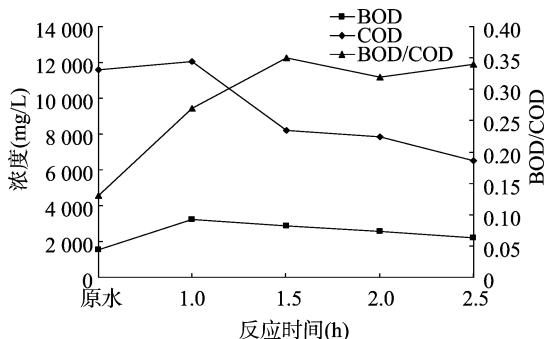


图2 反应时间对生化性的影响

2.4 强化铁碳微电解对实际含苯系物制药废水的试验研究

在实际生产过程中,制药行业废水的苯系物各种类的浓度并不均匀稳定,以甲苯和二甲苯多见,因其是制药行业中常用的溶剂,具体以生产实际使用为主。本制药企业生产氟尿吡啶时,以甲苯为溶剂;而生产另一种药品时,则以二甲苯为溶剂。甲苯作为氟尿吡啶车间废水的主要特征污染物,污染物浓度从 50 ~ 150 mg/L 不等,至于废水中所含少量的苯和二甲苯,可能是合成反应中生成的副产物,或工艺原料中带入的杂质。取不同质量浓度的实际废水分别进行强化铁碳微电解处理,结果见图 3。从图 3 可以看出,甲苯质量浓度在 100 mg/L 以内时,处理 2 h 后的甲苯浓度即能达到 1 mg/L,而当甲苯的浓度上升到 100 mg/L 以上,则需要延迟反应时间到 2.5 ~ 3 h 才能达到 1 mg/L。至于废水中所含少量的其他类型的苯系物,以 3 组废水中苯浓度最高的 1 次为例:苯进水浓度为 3.2 mg/L 则在反应时间为 1 h 时,检出浓度为

0.02 mg/L。二甲苯在反应 2.5 h 后已经达到检出限以下。考虑到成本和后续工艺还有一定的处理能力,同时确保后续生化系统的稳定,建议针对该车间废水强化铁碳微电解预处理反应停留时间为 2.5 h。

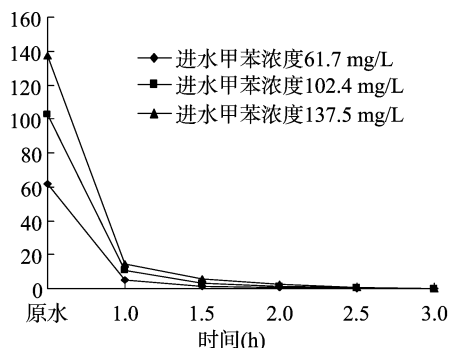


图3 强化铁碳微电解处理含不同浓度苯系物的废水

值得注意的是,随着进水苯系物浓度的变大,COD 的去除率是逐步降低的。估计与降解过程中生成的中间产物有关。

3 结论

铁碳微电解工艺和铁碳强化微电解工艺均对含苯系物制药废水有一定的去除效果,去除规律表现为去除率 $\eta_{\text{苯乙炔}} > \eta_{\text{二甲苯}} \approx \eta_{\text{乙苯}} > \eta_{\text{甲苯}} > \eta_{\text{苯}}$ 。同等环境条件下,当反应时间为 1 h,利用外加直流电源和催化剂强化铁碳微电解工艺,其对苯系物的降解效果明显优于常规铁碳微电解工艺。总去除率能达到 93.7%。

在 pH 值为 3.5,外加直流电源电压和催化剂的情况下,利用催化铁碳微电解强化预处理含苯系物废水,反应 1.5 h 后,生化性明显提升,BOD/COD 由原来的 0.13 上升到 0.35 左右;反应 2.5 h,针对质量浓度为 50 mg/L 左右的苯系物,各项苯系物均能降到 1 mg/L 以下。对后续生化系统处理效果的稳定性起到良好的保障作用。

强化铁碳微电解预处理苯系物废水的同时,可能生成了大量小分子新物质,抑制了 COD 持续快速下降。

针对甲苯浓度在 50 ~ 150 mg/L 实际制药废水,强化铁碳微电解工艺在处理 3 h 后均能达到满意的去除效果。随着进水苯系物浓度的变大,COD 的去除率逐步降低。

参考文献:

- [1] 张巍,丁伟杰,应维琪. 生物活性炭去除水中挥发性苯系物的基础研究[J]. 中国环境科学,2011,31(12):1965-1971.
- [2] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究,1991,4(6):9-12.
- [3] 韩锋. 铁碳内电解预处理高浓度制药废水试验研究[J]. 山西建筑,2014,40(12):143-145.
- [4] 吕游. 强化铁碳微电解法处理拉开粉废水的研究[J]. 化工装备技术,2012,33(3):20-23.
- [5] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [6] 马雄飞,刘芃岩,康全影,等. 3种苯系物对活性污泥的毒性研究[J]. 河北化工,2013,36(4):28-31.