

O₃/H₂O₂ 预处理难降解制药废水研究

蔡哲锋 段仪伟 方 士

(浙江大学环境保护研究所,浙江 杭州 310029)

摘要:研究 O₃/H₂O₂ 联合作用对去除难降解制药废水 COD、改善废水可生化性的效果,并考察 pH 值、臭氧用量、H₂O₂ 投加量等因子对预处理效果的影响。实验结果表明,pH 值为 11 左右,臭氧用量为 1.20 g/L、H₂O₂ 投加量为 20 mmol 时,废水 COD 去除率达到 62%,BOD₅/COD 提高到 0.36。如果用 SBR 进行二级处理,可使最终出水指标达到国家排放标准。

关键词:臭氧氧化;制药废水;H₂O₂;预处理

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2004)01-0015-02

制药废水通常具有成分复杂、COD 和 BOD₅ 浓度高且波动大、BOD₅/COD(B/C)差异较大、色度深、毒性大等特点,且排放量大,一直是污水处理中的一大难题^[1]。臭氧具有氧化能力强、反应速度快、不产生污泥、无二次污染等优点^[2],通过活泼的羟基自由基·OH 与有机物反应,使难降解有机物分解,生成分子量小、易生化降解的小分子有机酸、醛等,达到降解和提高废水生化性能的目的。本实验采用臭氧化技术预处理某制药中间体废水,并联合使用 H₂O₂ 以提高臭氧的氧化效率^[3],取得了良好的效果。

1 实验部分

废水由萧山制药厂提供,主要成分是生产苯肼盐酸盐(俗名盐肼)、邻乙氧基苯甲酸等医药的生产废水,其水质情况见表 1。

表 1 废水的主要水质指标

COD (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ (mg·L ⁻¹)	B/C	pH 值	色度 /倍	Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)
3 700	658	0.18	7	320(黄褐色)	6 300

实验在一个圆柱形反应器中进行,尺寸为:∅100 mm×200 mm,臭氧气流稳定,从反应器底部均匀供给,处理水量 1 L,连续处理 3 h,每隔 30 min 取样,并采用常规方法分别测定 pH 值、色度、COD、BOD₅ 等因子。

2 结果分析

2.1 O₃/H₂O₂ 对制药废水的降解

向 1 L 废水中持续通入流量为 60 L/h 的臭氧,质

量浓度为 20 mg/L,同时投加 20 mmol H₂O₂,各时间点水样水质指标见表 2。

表 2 各时间点水样水质变化情况

反应 时间 /min	COD		BOD		B/C	色度 /倍	pH 值
	质量浓度 (mg·L ⁻¹)	去除率 /%	质量浓度 (mg·L ⁻¹)	去除率 /%			
0	3 700	/	658	/	0.178	320	7.0
30	2 450	33.8	571	13.2	0.233	200	6.7
60	1 800	51.4	553	16.0	0.307	110	6.1
90	1 906	48.5	576	12.5	0.319	80	5.8
120	2 325	37.2	751	-14.3	0.323	60	5.4
150	2 205	40.4	728	-10.6	0.330	50	5.2
180	2 045	44.7	716	-8.8	0.350	45	5.1

从表 2 可以看出,O₃/H₂O₂ 联合作用对色度、COD 的去除和 B/C 的提高效果良好。经过 60 min 的臭氧预处理,废水即可具备良好的可生化性。在反应一定时间后,发生 COD 和 BOD₅ 质量浓度升高和 pH 值下降现象,用色质联用和离子色谱对水样中污染指标和预处理产物的分析发现,废水中基本检测不到难以生化降解的盐肼和邻乙氧基苯甲酸及其中间体,主要最终产物为乙二酸、苯甲酸,废水酸性增加,COD 和 BOD₅ 质量浓度升高。反应 120 min 后,废水 COD 质量浓度下降幅度变小,说明臭氧对 COD 的降解效率降低^[4,5]。

2.2 pH 值的影响

在 1 L 废水中均匀通入流量为 60 L/h 的臭氧,投加 20 mmol H₂O₂,停留时间为 60 min,改变废水的 pH 值,测定预处理后废水 COD 和 BOD₅ 的质量浓度,计算去除率和 B/C,结果见图 1。

由图 1 可知,在初始 pH 值为 11 左右处理效果

作者简介:蔡哲锋(1979—),男,浙江慈溪人,硕士研究生,从事污染模拟与控制工程研究。

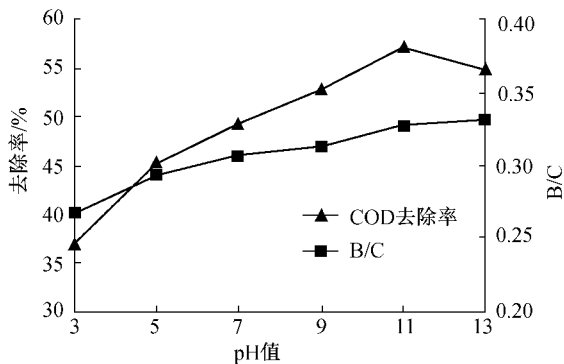


图1 pH值对预处理效果的影响

最好,出水的COD质量浓度达1588 mg/L, COD的降解率达到57%, B/C为0.327, 具有较大的变化, 能够满足后续生物处理工艺的需要, pH值超过11时, B/C变化趋于平坦。

2.3 臭氧用量的影响

调节废水pH值为11, 其他条件不变, 改变臭氧流量, 测定出水水质, 结果见图2, 不同臭氧流量下臭氧质量浓度见表3。

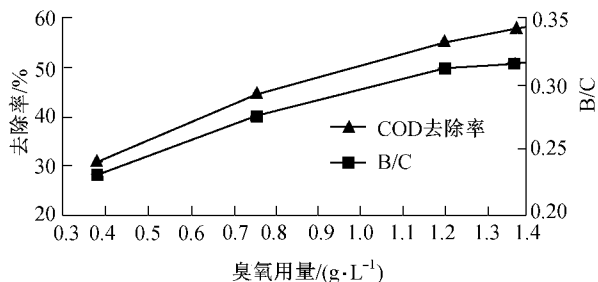


图2 臭氧用量对预处理效果的影响

表3 不同臭氧流量下的臭氧质量浓度和用量

臭氧流量(L·h ⁻¹)	臭氧质量浓度(mg·L ⁻¹)	臭氧用量(g·L ⁻¹)
20	17.8	0.36
40	18.8	0.75
60	20.0	1.20
80	17.0	1.36

由图2可知, 臭氧用量提高, 废水COD去除率和B/C随之上升, 当用量超过1.20 g/L时曲线趋于平坦, 增加臭氧用量对单位废水的处理效率降低。

2.4 H₂O₂ 投加量的影响

调节废水pH值为11, 臭氧用量为1.20 g/L(即臭氧流量为60 L/h), 改变H₂O₂的投加量, 其他条件不变, 测定出水水质指标, 结果见图3。

由图3可知, 1 L废水中H₂O₂投加量在20 mmol左右时, COD去除率和B/C达到最高值, 此时COD质量浓度为1420 mg/L, 降解率达到62%, B/C达到0.36, 可生化性良好, 投加量大于20 mmol时, 处理效率和B/C均下降。由于H₂O₂在水中存在酸碱消减, 残余的H₂O₂对微生物生长有一定的抑制作用,

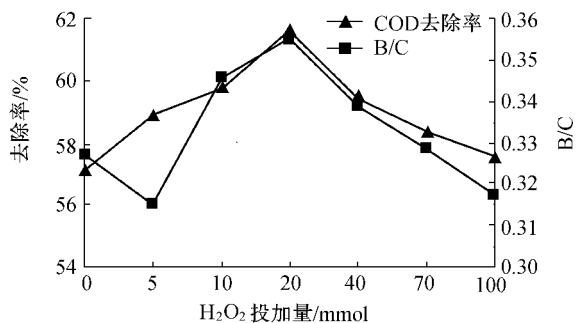


图3 H₂O₂投加量对预处理效果的影响

其消减规律可用分光光度法测定^[6]。测定结果显示, 本实验条件下H₂O₂在水中存在时间可以达到24 h, 当H₂O₂投加量大于20 mmol后, 预处理出水中存在H₂O₂消减现象, 证明H₂O₂有残余。实验在预处理后24 h内测定出水COD和BOD₅, 水中未分解的H₂O₂对COD和BOD₅的测定造成一定的影响, 如图3所示, COD去除率和B/C降低。

3 结 论

应用臭氧处理工业废水成本相对较高, 因而, 虽然增加臭氧用量可以提高废水COD去除率和可生化性, 但对不同的制药废水应采用合适的臭氧用量才最经济, 本实验可用正交实验法求得最佳臭氧用量。

此外, 还可以先用生物方法对废水进行一次处理, 去除废水中易于生物降解的污染物质, 然后再用臭氧预处理降解难生化物质, 减少臭氧的使用量, 降低处理成本。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 卢宁川, 府灵敏. 臭氧处理高浓度有机废水[J]. 污染防治技术, 2002, 15(2): 11~12.
- [3] 陈云华, 周鑫玉, 潘玲. 臭氧氧化去除水中芳香族化合物机理初探[J]. 化工环保, 1998, 18(2): 74~78.
- [4] Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II, dissociated organic compounds[J]. Wat Res, 1983, 17: 185~194.
- [5] Jun M, Nigel J, Graham D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of humic substances[J]. Wat Res, 1999, 33(3): 785~793.
- [6] Bader H, Sturzenegger V, Hoigne J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-Diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. Wat Res, 1988, 22(9): 1109~1115.

(收稿日期 2003-11-06 编辑 胡新宇)