

含SD和KP化学合成制药废水的酸析预处理研究*

胡升荣¹, 陈曦²

(1. 重庆市第二外国语学校, 重庆 400065; 2. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘要 含磺胺嘧啶(SD)和酮基布洛芬(KP)的合成制药废水对微生物有较强的抑制作用,故不能使用生物法对其进行处理。本文研究表明,通过硫酸酸析可以明显改善废水的可生化性,并且有利于厌氧菌和好氧菌的驯化、筛选和复配。经过酸析后的废水适宜进行厌氧和好氧处理。经酸析-厌氧-好氧联合处理工艺后,废水的化学需氧量(COD)值由 $2\,525\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,最终出水COD值为 $145\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD总去除率达到94%。试验分析证明最佳的酸析条件是 $\text{pH}=2$,酸析时间为40 min。酸析预处理是后续微生物处理高浓度难降解含磺胺嘧啶(SD)和酮基布洛芬(KP)的合成制药废水的关键。

关键词 化学合成制药废水, 预处理, 酸析

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2009)03-0091-03

我国是化学合成制药工业大国,化学合成制药废水是医药工业废水处理的难点^[1]。重庆地区合成制药企业集中,对本地区城市化进程有十分重要的影响作用^[2]。化学合成制药废水的处理方法较多,目前,利用微生物为主体的废水处理方法具有高效率、低能耗、运行管理方便、经济可行等特点^[3],是处理此类废水最具有前景的方法之一。由于化学合成制药工业中使用大量各种化学原料,产生的废水中含有高浓度的生物抑制剂使废水的可生化性不高,给以微生物为主体来处理这种废水带来极大的不便,因此,对这种废水进行预处理势在必行。

本文研究以酸析法对含磺胺嘧啶(SD)和酮基布洛芬(KP)的化学合成制药废水进行预处理,再对后续厌氧、好氧联合的微生物处理工艺^[4,6]处理磺胺嘧啶(SD)和酮基布洛芬(KP)生产废水的效果做出比较和讨论。

1 试验材料与方法

1.1 废水来源与水质特征

原生产废水由西南某合成制药厂二分厂提供,目前送检水样包括其各岗位的生产废水的混合水,取自总厂排口。废水中主要含有脂肪、醇、酯、苯、苯酚、二甲苯、硝基苯、石油类及氨氮、硫化物和各种金属离子,废水色泽不深,散发异味,水量变化大,大多含有大量的难生物降解物质和生物生长抑制剂,其

原水质指标如表1。

表1 生产原废水水质指标

指标	化学需氧量 (COD)	生物需氧量 (BOD ₅)	NH ₃ -N	pH
浓度/(mg·L ⁻¹)	2 525	915	258	11.55

1.2 实验步骤及方法

1) 酸析处理。分别向两支酸析柱中加入1 L原废水,打开搅拌器,再加入稀硫酸调节 $\text{pH}=1.5$ 和 $\text{pH}=2$,并保持 pH 值不变。试验为间歇式试验,每隔10 min分别取一定量的酸析废水,测定COD值。

2) 对比实验组。取1.5 L原废水,为了找出酸析的原理,设置两组试验处理,将不经预处理(酸析处理)的废水稀释到COD值为 $2\,178\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调节 pH 为中性,预曝气2 h。分别取500 mL标为1、2号样品,并分别向废水中加入驯化后的污泥,总体积2 650 mL,再将废水注入厌氧处理装置,进行厌氧处理。实验为间歇式试验,每隔12 h,测定产气量和COD值。

3) 主要测试项目及方法。COD测试用重铬酸钾法;pH值用pHs-25型pH电位计法;SVI测定100 mL 30 min沉降值;BOD₅用五日生化培养基法;NH₃-N用纳氏试剂比色法。

4) 实验装置。酸析柱采用D120 mm×500 mm

* 收稿日期 2008-10-08 修回日期 2009-04-26

资助项目 国家高技术研究发展计划项目(863)(No. 2002AA647020)

作者简介 胡升荣,男,学士,研究方向为分析化学,通讯作者,陈曦,E-mail: zxyq@cqnu.edu.cn

的有机玻璃柱,将柱用细孔金属网分成上、下两个部分。上部是酸析区,设有搅拌器和酸度计,经酸化的废水从上部溢出;下部设置一个阀门,主要是过滤沉淀废水中的不溶物,并将沉淀从阀门放出。

2 结果及讨论

2.1 酸析

本试验得到了废水在不同的酸度和时间下的COD值变化趋势,试验结果见图1。

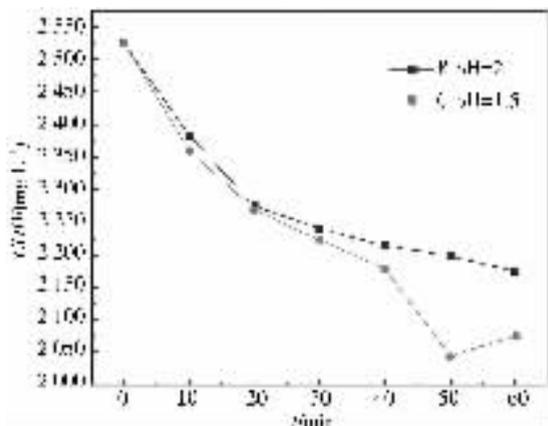


图1 不同酸度下COD随时间的变化关系图

从图1可以看出:1)在不同的酸性环境中,制药废水中的COD值有所下降。pH值变小,COD去除率有一定程度的提高,但与原废水比较,COD去除率在13%~18%之间,COD的去除并不明显。2)前20min,废水中的COD去除速率较快,在40min后,COD浓度值趋于稳定,并基本保持在2100 mg·L⁻¹左右。

由上分析,酸析阶段废水中COD浓度随时间变化不是十分明显(从2525 mg·L⁻¹降低至2100 mg·L⁻¹左右),废水的COD去除率只有13%~18%,但是废水经酸析预处理后,能够很好地进行厌氧-好氧相结合的生物处理,说明酸化的作用主要是改性而不是最终氧化分解有机污染物。由于降低pH值会增加运行成本,40min后COD浓度值趋于稳定,故酸析的最佳条件是pH=2,酸析时间为40min。

2.2 对比试验

废水不经酸析直接进行厌氧处理的实验结果与经酸析处理再进行厌氧处理试验的对比,结果见图2。

从图2可以看出:不经酸析预处理的废水,直接进行厌氧处理时,废水的COD几乎没有去除效果,而且在厌氧阶段处理时产气量也为零。说明废水不

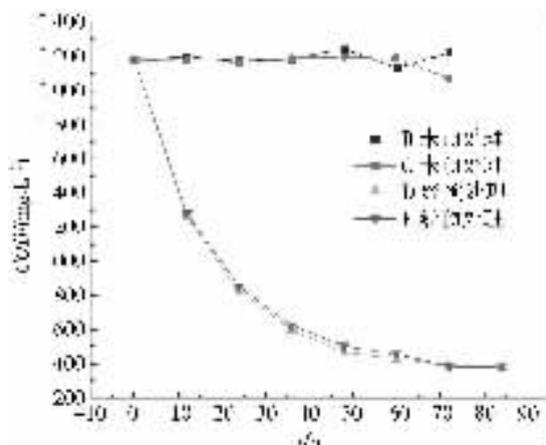


图2 酸析对废水厌氧处理的影响

能直接进行厌氧处理,经预处理后的废水可以进行厌氧处理,COD从2178 mg·L⁻¹降低至380 mg·L⁻¹,COD去除率达82%。

酸析主要是提高废水的可生化性。试验废水含有大量有机物质,某些物质官能团对微生物有抑制作用,由于废水成分较复杂,主要抑制作用体现在中间体和流失成品的水生毒性,加入强酸后主要氧化和破坏部分基团,使其抑制作用降低或消失以利于后续厌氧和好氧生物处理。酸析提高废水可生化性的机理是亲电性物质都会与微生物体内的DNA、蛋白质等中的亲核部分发生共价相互作用,且这种共价相互作用是不可逆的^[7]。本文所研究的废水中主要含有脂肪、醇、酯、苯、苯酚、二甲苯、硝基苯、石油类及氨氮、硫化物和各种金属离子等,其中大部分有毒物质都是亲电试剂,特别是有机物,当加入硫酸后一部分有机物与硫酸发生反应形成无亲电性的硫酸酯,消除了有机物对微生物的毒性作用;另一部份有机物和一部分无机物的分子或离子与硫酸反应使其亲电性降低或消除,像醇、酯等有机物在酸性条件下溶解度下降^[8],向废水中加酸可产生沉淀,可去除部分有机物,因此酸析预处理后,可使废水中的有毒物质或基团被破坏或掩蔽,提高了废水的可生化性。

3 结论

1) 车间混合废水经酸析后COD值从2525 mg·L⁻¹降解到2178 mg·L⁻¹,去除率达到18%,说明酸析的主要作用是改善废水的可生化性。通过实验表明,酸析的最佳条件是pH=2,酸析时间40min。

2) 该厂排出的磺胺嘧啶和酮基布洛芬高浓度生产混合废水经酸析预处理后,能够进行厌氧-好氧相结合的生物处理,通过厌氧和好氧菌的选育和驯化,

废水最终的 COD 值由 $2\ 525\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 $150\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 最终出水 COD 值为 $145\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 总去除率达到 94%。通过试验表明, 本工艺处理高浓度的合成制药废水时, 不仅处理效率高, 耗能少, 操作工艺简单, 还可进一步混凝达到综排一级标准, 对含有生物抑制物质的制药废水的生物处理提供了一定的参考价值。

3) 通过对比试验可以看出: 不经酸析预处理的废水, 直接用生物进行厌氧处理时, COD 值几乎不降低也不产气, 说明微生物不能直接处理废水。因此, 预处理对于处理类似的高浓度化学合成废水时起着关键性作用。

参考文献:

[1] 黄胜炎. 医药工业废水处理现状与发展[J]. 医药工程设计杂志, 2005, 26(3): 41-50.

[2] 刘金萍, 李为科, 郭跃. 重庆城市化过程与水资源环境变化关系研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2007, 1: 92-96.

[3] 张记市. 药物合成废水处理工程[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(9): 79-82.

[4] 陈曦. 含 CM, TMP 及 SMZ 的化学合成制药废水研究[J]. 江苏环境科技, 2007, 20(4): 1-3.

[5] 周集体, 谭靛, 曲媛媛, 等. 化学沉淀-生物法处理难降解制药废水的实验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2007, 4: 133-137.

[6] 陈曦. 含磺胺嘧啶和酮基布洛芬的化学合成制药生产废水处理研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(2): 5-7.

[7] 胡常伟, 李贤均. 绿色化学原理和应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 43-45.

[8] 曲红伟, 伍跃辉. 酸析-絮凝法处理青霉素、头孢废液的实验研究[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(3): 85-86.

Chemical Synthesis Pharmaceutical Wastewater Containing Sulfadiazine (SD) and Ketoprofen (KP) Treatment by Acid Separating

HU Shen-rong, CHEN Xi

(1. Verakin High School of Chongqing, Chongqing 400065;

2. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: Containing sulfadiazine (SD) and ketoprofen (KP) on the synthesis of pharmaceutical wastewater has a stronger effect on treatment of microbes. It is not used to be dealt with by biologic wastewater treatment. This study shows that acid separation can improve bio-chemistry catabolism of the synthesis of pharmaceutical wastewater clearly. The acid separation to increase the biodegradability of waste water is conducive to aerobic and anaerobic bacteria domesticated, screened and compound treatment. Aerobic and anaerobic wastewater treatment can be done well after acid separated. Analysis of experimentation has proved that COD (chemical oxygen demand) of original wastewater falls below $150\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ from $2\ 525\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, at last reaches to $145\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ finally. The total removal rate of COD is about 94%. According to test it can be gotten that acid separation of the best conditions is: $\text{pH} = 2$, acid separating process time is 40 minut. Tests show that pretreatment of acid separation to high concentration of chemical synthesis is the key to pharmaceutical wastewater which is done by aerobic and anaerobic bacteria after acid separation.

Key words: chemical synthesis pharmaceutical wastewater; pretreatment; acid separating

(责任编辑 欧红叶)