

预处理对头孢制药废水的降解效果与有机物去除研究

郭昌梓¹, 张进勇¹, 余沛², 武毅¹

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 陕西西安 710021;
2. 陕西环保集团水环境有限公司, 陕西西安 710021)

[摘要] 某制药厂生产头孢类产品, 产生的废水具有 COD 高、残存有机物多且难生物降解等特点。探讨了臭氧氧化、铁碳微电解和 Fenton 氧化 3 种预处理方法对废水 COD、B/C、有机物去除效果的影响。结果表明: 臭氧氧化、铁碳微电解和 Fenton 氧化对 COD 的去除率分别为 51.97%、33.61%、30.18%, 废水的 B/C 从 0.14 分别提高至 0.30、0.28、0.24。其中臭氧氧化对废水的处理效果最好, 铁碳微电解和 Fenton 氧化次之。预处理过程去除废水中的 COD 主要是通过曝气吹脱减少挥发性有机物, 氧化或还原有机物去除的 COD 相对较少。头孢制药废水中含有多种共轭双键、羧基、羰基及酯类官能团的大分子有机物, 同时含有大量腐殖酸、木质素磺酸及其衍生物, 腐殖化程度较高。曝气吹脱对易挥发有机物有较好的去除作用, 但对其他不易挥发的大分子物质及腐殖质基本无去除效果。臭氧氧化和铁碳微电解对大分子有机物有较好的降解效果, 而 Fenton 氧化对大分子有机物的去除率相对较差, 对小分子有机物有很好的去除效果。对于腐殖质的去除, 铁碳微电解优于臭氧氧化, Fenton 氧化的处理效果不佳。

[关键词] 头孢废水; 预处理; 臭氧氧化; 铁碳微电解; Fenton 氧化

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0089-07

Study on degradation effect of pretreatment to cephalosporin pharmaceutical wastewater and removal of organic matter

GUO Changzi¹, ZHANG Jinyong¹, YU Pei², WU Yi¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Water Environment Co., Ltd., Shaanxi Environmental Protection Group, Xi'an 710021, China)

Abstract: A pharmaceutical plant produces cephalosporin products and the discharged wastewater is characterized by high COD, high residual organic matter and difficult biodegradation. The effects of three pretreatment methods, ozonation, iron-carbon micro-electrolysis and Fenton oxidation, on the removal of COD, B/C and removal of organic matter from wastewater were investigated. The results showed that the COD removal rate by ozonation, iron-carbon micro-electrolysis and Fenton oxidation were 51.97%, 33.61% and 30.18%, respectively, and B/C of wastewater increased from 0.14 to 0.30, 0.28 and 0.24, respectively. Ozonation had the best effect on wastewater treatment, followed by iron-carbon micro-electrolysis and Fenton oxidation. The pretreatment removed COD from wastewater by reducing volatile organic compounds through aeration, and relatively less COD was removed by oxidation or reduction of organic compounds. Cephalosporin pharmaceutical wastewater contains a variety of macromolecules with conjugated double bonds, carboxyl groups, carbonyl groups and lipid functional groups, while containing a large number of humic acids, lignin sulfonic acid and its derivatives, the degree of humification is high. Aeration had a good removal effect on volatile organic matter, but had no removal effect on other non-volatile macromolecules and humus. Ozonation and iron-carbon micro-electrolysis have good degradation effect on macromolecular organic matter. Fenton oxidation had relatively poor removal effect on macromolecular organic matter, and had good removal effect on small molecule organic matter. For humus removal, iron-carbon micro-electrolysis was superior to ozonation, while Fenton oxidation was not as effective.

Key words: cephalosporin wastewater; pretreatment; ozonation; iron-carbon micro-electrolysis; Fenton oxidation

我国是头孢菌素原料产量最大的国家,占世界头孢菌素原料总产量的70%^[1]。头孢制药废水主要来源于发酵或化学合成过程产生的高浓度废水,具有COD含量高、可生化性差、处理难度较大等特点^[2-3]。头孢制药废水的处理方法有物理法、生物法和化学法。物理法一般可去除废水中的悬浮物或漂浮物,或将污染物从液相转为固相,但对有机物特别是溶解性有机物的去除效率低。因此,制药废水的处理主要采用化学法和生物法。生物法主要有厌氧处理、好氧处理和厌氧好氧组合工艺。好氧处理一般适于中、低浓度有机废水的处理,厌氧处理因进水污染物浓度高,难以达到排放标准要求,常组合利用厌氧和好氧工艺以达到去除目的^[4-5]。但头孢制药废水所含污染物种类多、浓度高,单一的生物处理无法充分发挥处理优势。

常用的化学法有臭氧氧化、铁碳微电解、Fenton氧化等。Fenton氧化操作简单、反应快速,但会产生较多的絮凝沉淀物^[6-8]。臭氧具有强氧化性,可氧化分解废水中的有机污染物,其氧化过程主要分为直接氧化和间接氧化,优点在于反应迅速、流程简单,无二次污染。铁碳微电解主要利用铁的还原性、电化学性及铁离子的絮凝吸附作用共同净化废水,具有反应速度快、适用范围广、成本低等优点^[9-10],常用于制药废水的预处理以削减废水中的有机物。此外,曝气吹脱处理废水中的挥发性有机污染物具有操作简单、处理效果好的优点^[11],已有效应用于工业废水净化、饮用水源VOCs去除、地下水污染修复及工业废水氨氮去除等领域^[12-14]。

对制药废水进行预处理可以降低废水COD和有毒物质对微生物的影响,并提高废水的可生化性,有利于微生物的生长和代谢,使生物处理能稳定运行并充分发挥作用。因此,笔者探讨了臭氧氧化、铁碳微电解、Fenton氧化3种预处理方法对某头孢制药废水的处理效果,及其对废水中特征污染物的去除特性,以完善现有废水处理工艺,为提高处理效率和稳定达标排放提供新的运行方法和理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验用水

某制药厂主要生产头孢曲松钠、头孢噻肟钠和头孢哌酮钠等,在化学合成过程中产生的7-氨基头孢烯酸(7-ACA)、7-氨基-3-去乙酰氧基头孢烷酸

(7-ADCA)、AE-活性脂等中间体,以及大量有机溶剂如丙酮、二氯甲烷、乙腈、乙醇等会进入废水中。此废水包括高浓废水和低浓废水。高浓废水主要为工艺(生产)废水、碱洗塔排水;低浓废水包括车间地面冲洗废水、车间尾气处理废水和循环冷却水系统排水等。其中高浓废水的污染物多、水质差、污染程度高且难以生物降解,是处理的难点和重点。

试验用水取自该制药厂生产车间排放的高浓废水,其水质指标平均为:COD 40 183 mg/L, BOD₅ 5 560 mg/L, pH 4.78, B/C 0.14。

1.2 试验方法

根据废水水质情况及前期试验结果,采用以下试验方法。

(1)臭氧氧化。取1 L废水置于反应器中,调节pH至7,臭氧通量为10 g/h,反应2 h。

(2)铁碳微电解。向反应器中添加1 L填料,添加废水(pH调至3)至反应器刻度线处,曝气量为0.2 m³/h,反应1 h。铁碳填料购于山东龙安泰环保科技有限公司,为直径4 cm的球体,比表面积1.2 m²/g,精铁粉≥75%(以质量分数计,下同)、碳15%、催化剂5%、活化剂5%。

(3)Fenton氧化。取1 L废水置于反应器中,H₂O₂投加量为36 g/L, FeSO₄·7H₂O投加量为9.26 g/L,曝气量为0.2 m³/h,反应0.5 h。

(4)曝气吹脱联合预处理。取5 L废水进行曝气,曝气量为1.5 m³/h,曝气时间2 h,再按上述3种方法进行预处理。

1.3 检测方法

(1)常规指标。COD采用重铬酸钾法测定;BOD₅采用LH-BOD601型BOD测定仪测定,北京连华科技;pH采用pH计进行测定。测定过程均进行3次,取平均值。

(2)分子结构。采用紫外-可见光谱(UV-Vis)法对废水组分进行分析。所用仪器为Cary5000型紫外-可见分光光度计(安捷伦),扫描间隔1 nm,扫描波长为200~500 nm,扫描时统一稀释50倍^[15]。测定完成后对紫外特征(UV₂₅₄、E₂₅₄/E₃₆₅、E₃₀₀/E₄₀₀)进行分析。

其中,UV₂₅₄表示254 nm波长下溶液的吸光度,能反映溶液中具有C=C结构的不饱和物质的含量,且与COD有较强的相关性。E₂₅₄、E₃₆₅分别为溶解性有机物在254、365 nm处的吸光值,E₂₅₄/E₃₆₅与有机物分子质量成反比,数值越高,溶液中有机物组分的分

子质量越低,一般而言微生物对小分子有机物的分解利用较大分子有机物更彻底,效率更高。 E_{300} 、 E_{400} 分别为溶解性有机物在300、400 nm处的吸光值, E_{300}/E_{400} 可表征水样组分的腐殖化程度,比值越低,腐殖化程度越高,因此可推测水样的可生物降解性^[16]。

(3) 荧光特征物质。三维荧光光谱(3D-EEM)常用于表征水中的腐殖质、蛋白质、芳香烃等具有荧光特征的物质^[17-19]。头孢类制药废水中的有机物大多具有荧光基团,且在不同浓度、不同种类条件下会产生不同强度的荧光峰。采用FS-5荧光光谱仪(Edinburgh Instruments公司),以2 nm为增量从发射波长(λ_{Em})300 nm扫描至500 nm,激发波长(λ_{Ex})以5 nm为增量从250 nm扫描至600 nm^[20]。

2 结果与讨论

2.1 不同预处理方法对COD的去除效果

按1.2的试验方法,考察了臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化对试验废水的处理效果,如表1、表2所示。

表1 不同预处理方法的COD去除效果				
Table 1 COD removal effect of different pretreatment methods				
项目	原水	臭氧氧化后	铁碳微电解后	Fenton氧化后
COD/(mg·L ⁻¹)	40 183	19 300	26 678	28 057
去除率/%	—	51.97	33.61	30.18

表2 B/C的提升效果对比				
Table 2 Comparison of B/C improvement effects				
项目	原水	臭氧氧化后	铁碳微电解后	Fenton氧化后
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	5 560	5 790	7 470	6 733
B/C	0.14	0.30	0.28	0.24

由表1可见,原水经臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化后,COD去除率分别为51.97%、33.61%、

30.18%,臭氧氧化预处理对COD的去除效果最好,铁碳微电解次之,Fenton氧化对COD的降解效果最差。表2中,原水的B/C为0.14,经臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化后,B/C分别为0.30、0.28、0.24,经过预处理后原水B/C均有所提高。说明3种预处理方法对废水中的有机物均有一定降解和转化效果,结合COD降解情况可以看出,臭氧氧化对该废水中有机物的氧化能力最强,其次为铁碳微电解和Fenton氧化。

T.A.TERNES等^[21]用臭氧氧化处理 β -内酰胺类抗生素废水,COD去除率在50%左右,pH升高能促进臭氧分解为羟基自由基,提高传质速率,进而提高降解率。头孢菌素废水属于 β -内酰胺抗生素废水,有研究表明臭氧氧化在处理 β -内酰胺抗生素废水、磺胺类抗生素废水和四环素类抗生素废水时应用广泛,去除效果明显^[22]。马小兰^[23]对COD为3 028.97 mg/L的头孢菌素废水进行铁碳微电解处理,废水体积与填料总体积比为3:5、水力停留时间为1.5 h、铁碳体积比为2:1、pH为5时COD去除率可达40%左右。邝博文^[24]用Fenton氧化法处理COD为76 000 mg/L的制药废水,H₂O₂投加量为35 g/L、FeSO₄·7H₂O投加量为17.5 g/L、搅拌速度为150 r/min、pH为3.5、反应时间为1 h,COD去除率为38.3%,与本试验结论相似。

采用臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化方法进行预处理时均有曝气,且原水含有较多挥发性有机物,因此推测COD的去除效果有一部分可能是曝气吹脱产生的,需进一步研究曝气吹脱对原水的作用。

2.2 曝气吹脱及曝气吹脱联合预处理对COD的去除效果

曝气吹脱和曝气吹脱联合预处理对COD的去除效果如表3、表4所示。

表3 COD去除效果					
Table 3 Effects of COD removal					
项目	原水	曝气吹脱	曝气吹脱+臭氧氧化	曝气吹脱+铁碳微电解	曝气吹脱+Fenton氧化
COD/(mg·L ⁻¹)	40 183	21 858	12 585	16 021	17 419
去除率/%	—	45.67	68.68	60.13	56.65

由表3可知,曝气吹脱可使原水的COD由40 183 mg/L降低至21 858 mg/L,去除率达到45.67%,可见曝气吹脱对原水中的有机物有很好的去除效果,主要由于原水中含有大量的有机溶剂,这

些有机溶剂在曝气吹脱作用下更易于挥发,导致废水的COD有明显下降。

而原水经曝气吹脱联合预处理后,COD均有很大程度的降低。曝气吹脱+臭氧氧化、曝气吹脱+铁

表4 B/C提升效果对比

Table 4 Comparison of B/C improvement effects

项目	原水	曝气吹脱	曝气吹脱+臭氧氧化	曝气吹脱+铁碳微电解	曝气吹脱+Fenton 氧化
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	5 560	4 317	4 405	4 806	4 703
B/C	0.14	0.20	0.35	0.30	0.27

碳微电解和曝气吹脱+Fenton氧化预处理后,COD分别为12 585、16 021、17 419 mg/L,去除率分别为68.68%、60.13%、56.65%。结合单独曝气吹脱对COD的去除效果可知,曝气吹脱后实际由臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化去除的COD分别为9 273、5 837、4 439 mg/L,去除率分别为23.01%、14.46%、10.98%。由此可知,臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化处理对原水中COD的去除主要是曝气吹脱导致挥发性有机物去除的结果,实际由氧化或还原作用导致的COD降解效果较小。

由表4可见,单独曝气吹脱处理可使原水的B/C由0.14升至0.20。原因在于曝气吹脱使原水的COD大幅下降,而BOD₅降低较少,从而使B/C升高。经过曝气吹脱联合预处理后,废水B/C有所提高,且与单独预处理相比均有提高(见表2)。进一步说明提高废水可生化性的能力由高到低依次为臭氧氧化、铁碳微电解、Fenton氧化。

2.3 各预处理方法对废水中特征有机物的去除性能

2.3.1 预处理后废水的有机物组分变化

图1为不同水样的紫外-可见光谱分析结果。

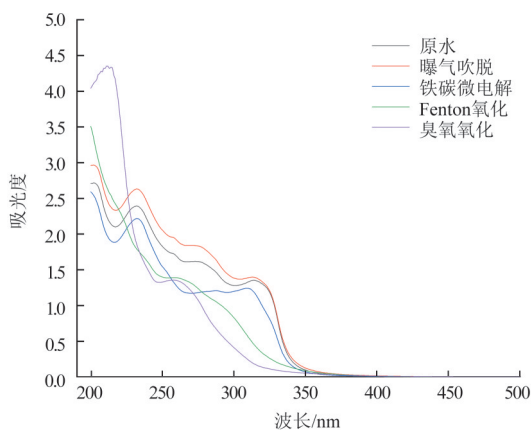


图1 不同预处理方法处理后水样的紫外光谱

Fig. 1 UV spectra of samples after different pretreatment methods

图1中,原水、曝气吹脱、臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化后水样在250~270 nm范围内均出现

吸收平台,这是由于水样中存在大量腐殖酸、木质素磺酸及其衍生物。原水、曝气吹脱、铁碳微电解处理后的水样在300~350 nm的特征峰表明,该制药废水存在多种含有共轭双键、羰基的大分子有机物及多环芳香类化合物^[25],主要为芳香族和脂肪族化合物,以及酚类、酯类等。Fenton氧化、臭氧氧化处理后的水样在210 nm附近出现一处吸收峰,表征水样中含有羧基、羰基以及酯类官能团。原水、曝气吹脱、臭氧氧化处理后的水样在260 nm处的吸收峰表明水样含有溶解性有机物(NOM)中的芳香族C=C物质^[26]。

由图1可知,Fenton氧化和臭氧氧化对原水中芳香族C=C类物质具有很大程度的削减或转化作用,而铁碳微电解对这些物质的去除效果相对较弱。臭氧氧化、铁碳微电解对类腐殖质物质的削减或转化效果均较好,且后者的处理效果更好,Fenton氧化则无明显效果。原水经Fenton氧化、臭氧氧化处理后,有机物的种类和结构发生变化,生成更多的含有羧基、羰基及酯类官能团的物质;铁碳微电解处理后未生成此类物质,甚至会去除一定量该物质。

2.3.2 不同预处理方法对废水中芳香族化合物的去除特性

各水样的紫外特征参数(UV₂₅₄)分析结果如图2所示。

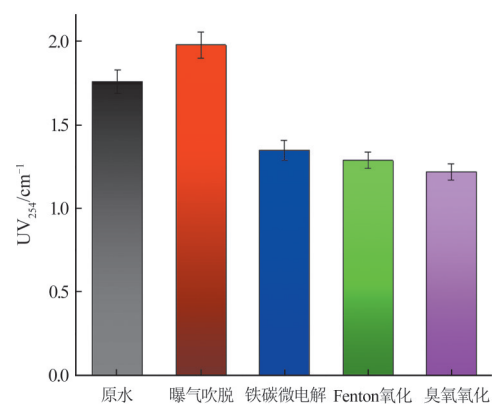


图2 不同预处理过程UV₂₅₄变化

Fig. 2 Variation of UV₂₅₄ in different pretreatment processes

由图2可知,原水中的芳香族化合物含量较高,经过曝气吹脱后含量增加,说明曝气吹脱对该部分溶解性芳香族化合物没有很好的去除效果。经铁碳微电解、Fenton氧化和臭氧氧化后,水样中的芳香族化合物含量相对减少,分别降至1.35、1.29、1.22,由此可以推测原水经铁碳微电解、Fenton、臭氧氧化后,芳香族化合物均有一定削减,且臭氧氧化的效果更好,对芳香族有机物的氧化分解更彻底,这与2.2的结论相符。

2.3.3 不同预处理方法对溶解性有机物的去除效果

预处理后原水中溶解性有机物的变化情况见表5。

表5 预处理后水样 E_{254}/E_{365} 的变化情况					
Table 5 Changes of E_{254}/E_{365} of samples after pretreatment					
项目	原水	曝气吹脱	铁碳微电解	Fenton氧化	臭氧氧化
E_{254}	1.76	1.98	1.35	1.29	1.22
E_{365}	0.21	0.27	0.15	0.27	0.15
E_{254}/E_{365}	8.38	7.28	9.00	4.78	7.92

由表5可知,原水的 E_{254}/E_{365} 为8.38,经曝气吹脱后降至7.28,说明曝气吹脱很好地去除原废水中的小分子有机物。铁碳微电解、Fenton、臭氧氧化处理后水样的 E_{254}/E_{365} 分别为9.00、4.78、7.92,说明铁碳微电解对水中的大分子物质有很好的分解和转化效果,使有机物的相对分子质量减小;臭氧氧化对分子质量较大的有机物也有较好的去除效果,而Fenton氧化处理只对小分子有机物有较好的去除效果。故铁碳微电解及臭氧氧化对大分子有机物均有明显的分解和转化效果,Fenton氧化无明显效果。

2.3.4 不同预处理方法对腐殖质的去除效果

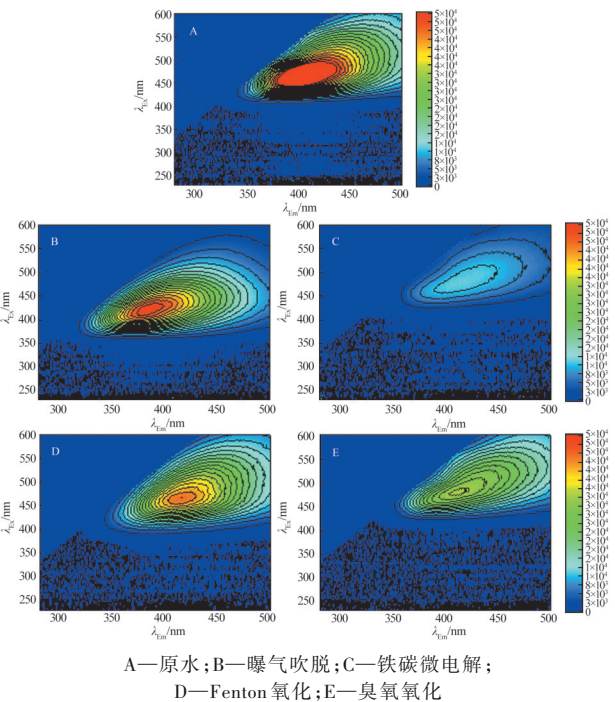
原水及各预处理后水样的 E_{300}/E_{400} 值如表6所示。

表6 预处理后水样 E_{300}/E_{400} 的变化情况					
Table 6 Changes of E_{300}/E_{400} of samples after pretreatment					
项目	原水	曝气吹脱	铁碳微电解	Fenton氧化	臭氧氧化
E_{300}	1.28	1.385	1.099	0.981	0.648
E_{400}	0.18	0.19	0.08	0.12	0.06
E_{300}/E_{400}	6.56	7.29	13.74	8.18	10.8

由表6可知,原废水的 E_{300}/E_{400} 为6.56,经过曝气吹脱处理后升至7.29,说明废水的腐殖化程度有所降低,即曝气吹脱对原水中的腐殖质有一定去除效果。分别经铁碳微电解、Fenton氧化及臭氧氧化处

理后 E_{300}/E_{400} 分别提升至13.74、8.18、10.8,说明3种预处理方法对腐殖质均有去除,腐殖化程度有很大程度改善,其中铁碳微电解、臭氧氧化后的水样腐殖化程度较低,这与2.2中B/C变化的结论基本相符,进一步说明臭氧氧化和铁碳微电解法对废水可生化性的提升有很好的效果。

废水及各预处理后水样的三维荧光光谱分析结果见图3。



A—原水;B—曝气吹脱;C—铁碳微电解;
D—Fenton氧化;E—臭氧氧化

图3 联合预处理过程三维荧光光谱变化

Fig. 3 Changes in 3D fluorescence spectra during combined pretreatment

由图3可见,废水及预处理后的水样均在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=(250\sim420)/(380\sim520)$ 区域出现一定强度的荧光,其中原始废水在此区域的荧光峰较强,而该区域荧光峰代表水样中存在大量腐殖质,可见原制药废水成分较复杂,经曝气吹脱处理后废水中的类腐殖物质有一定程度的减少。

铁碳微电解、Fenton氧化、臭氧氧化处理后,水样中类腐殖质的荧光强度有很大程度的减弱,预处理对该类物质有明显的去除效果,其中臭氧氧化和铁碳微电解对类腐殖质的处理效果较好,削减程度较大。铁碳微电解后水样的荧光强度明显减弱,说明其对大分子腐殖质类有机物有明显的分解和转化效果,比臭氧氧化更彻底,而Fenton氧化对腐殖质的去除效果较差。

3 结论

(1)臭氧氧化、铁碳微电解、Fenton氧化对废水COD的去除率分别为51.97%、33.61%、30.18%,废水B/C由0.14分别提高至0.3、0.28、0.24。臭氧氧化对废水的处理效果最好,铁碳微电解次之,Fenton氧化最差。

(2)臭氧氧化、铁碳微电解和Fenton氧化3种预处理方法对废水中COD的去除主要是由于曝气吹脱使挥发性有机物减少,因氧化或还原有机物而实际去除的COD相对较少。

(3)该制药废水含有共轭双键、羧基、羰基及酯类官能团的大分子有机物,多环芳香族化合物含量较高,同时还含有大量腐殖酸、木质素磺酸及其衍生物,腐殖化程度较高。曝气吹脱对易挥发有机物有较好的去除作用,但对其他不易挥发的大分子及腐殖质基本无去除效果。

(4)臭氧氧化和铁碳微电解对大分子有机物有较好的降解效果,而Fenton氧化对大分子有机物的去除相对较差,对小分子有机物有很好的去除效果。去除废水中芳香族有机物时效果由高到低依次为臭氧氧化、Fenton氧化和铁碳微电解。对于腐殖质的去除,铁碳微电解优于臭氧氧化,Fenton氧化的处理效果不佳。

参考文献

- [1] ZHANG Qianqian, YING Guangguo, PAN Changgui, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11):6772-6782.
- [2] 孟庆玲,欧晓霞,张梦然,等. 抗生素污染废水处理技术研究进展[J]. 绿色科技, 2021, 23(2):81-83.
MENG Qingling, OU Xiaoxia, ZHANG Mengran, et al. Research progress of antibiotics and antibiotic wastewater treatment technology[J]. Journal of Green Science and Technology, 2021, 23(2): 81-83.
- [3] YU Xin, ZUO Jiane, TANG Xinyao, et al. Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266: 68-74.
- [4] DUAN Haixia. Study on the treatment process of wastewater from cephalosporin production[J]. Journal of Sustainable Development, 2009, 2(2):133-136.
- [5] 徐森,胡晓东,郑秋辉. 生物组合工艺处理抗生素废水现状及展望[J]. 工业水处理, 2011, 31(2):5-8.
XU Sen, HU Xiaodong, ZHENG Qiuhui. Present situation and forecast of the treatment of antibiotic wastewater by biological combined processes[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(2): 5-8.
- [6] 程铭,陈威,杨秋云,等. Fenton预处理+物化生化组合工艺处理抗生素废水[J]. 给水排水, 2021, 57(3):100-105.
CHENG Ming, CHEN Wei, YANG Qiuyun, et al. Treatment about Fenton pretreatment and physicochemical biochemical combination process to the antibiotic wastewater[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(3):100-105.
- [7] WANG Jianlong, ZHUAN Run. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview[J]. Science of the Total Environment, 2020, 701:135023.
- [8] LIU Lumin, CHEN Zhao, ZHANG Jianwei, et al. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 42:102122.
- [9] 赵炯. 铁碳微电解预处理头孢类抗生素制药废水的试验研究[D]. 太原:太原理工大学, 2012.
ZHAO Jiong. Study on iron-carbon micro-electrolysis for pretreatment of cephalosporins antibiotic pharmaceutical wastewater[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.
- [10] LI Meng, ZOU Donglei, ZOU Haochen, et al. Treatment of simulated wastewater containing chlorobenzene by iron-carbon micro-electrolysis packing[J]. Advanced Materials Research, 2010, 113-116: 176-180.
- [11] 张伟. 曝气吹脱去除水源水中挥发性有机物的应急处理技术研究[D]. 北京:清华大学, 2011.
ZHANG Wei. Study on air stripping as an emergency treatment technology for removing volatile organic compounds in source water[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.
- [12] NIRMALAKHANDAN N, Lee Y H, SPEECE R E, et al. Designing a cost-efficient air-stripping process[J]. American Water Works Association, 1987, 79(1):56-63.
- [13] NELSON A D, SCHMITT R J, DICKESON D. Upgrading the performance of groundwater VOC air strippers[J]. Environmental Process, 1997, 16(1): 43-46.
- [14] COLLIVIGNARELLI C, BERTANZA G, BALDI M, et al. Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modeling and optimization[J]. Environmental Engineering, 1998, 16(5): 455-466.
- [15] PARMAR A, SHARMA S. Derivative UV-vis absorption spectra as an invigorated spectrophotometric method for spectral resolution and quantitative analysis: Theoretical aspects and analytical applications: A review[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2016, 77: 44-53.
- [16] QUINTELAS C, MELO A, COSTA M, et al. Environmentally -

- friendly technology for rapid identification and quantification of emerging pollutants from wastewater using infrared spectroscopy[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2020, 80:103458.
- [17] 胡文滨, 胡亚星. 新方法合成头孢噻肟酸[J]. 河北省科学院学报, 2012, 29(1):74-77.
- HU Wenbin, HU Yaxing. The new method of the synthesis of cefotaxime acid[J]. Journal of the Hebei Academy of Science, 2012, 29(1):74-77
- [18] 缪倩倩. 金属氧化物/树脂催化剂的制备及催化臭氧氧化头孢曲松钠的研究[D]. 合肥:安徽工业大学, 2020.
- MIAO Qianqian. Preparation of metal oxide/resin catalysts and study on catalytic ozonation of ceftriaxone sodium[D]. Hefei: Anhui University of Technology, 2020.
- [19] PERSSON T, WEDBORG M. Multivariate evaluation of the fluorescence of aquatic organic matter[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 434(2):179-192.
- [20] 吴静, 赵宇菲, 曹炯准, 等. 某头孢制药废水的水质指纹特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(4):1075-1079.
- WU Jing, ZHAO Yufei, CAO Jiongzhun, et al. Fingerprint properties of cephalosporin pharmaceutical wastewater[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(4):1075-1079.
- [21] TERNES T A, STÜBER J, HERRMANN N, et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? [J]. Water Research, 2003, 37(8):1976-1982.
- [22] 黄婧, 唐晶, 林常源, 等. 应用臭氧氧化技术深度处理抗生素废水的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(8):1974-1979.
- HUANG Jing, TANG Jing, LIN Changyuan, et al. Advances in research on advanced treatment of antibiotic wastewater by ozone oxidation technology [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(8):1974-1979.
- [23] 马小兰. 铁碳微电解预处理头孢菌素抗生素制药废水试验[J]. 山西建筑, 2013, 39(20):111-113.
- MA Xiaolan. Research on Fe-C micro-electrolysis for pretreatment of cephalosporins antibiotic pharmaceutical wastewater[J]. Shanxi Architecture, 2013, 39(20):111-113.
- [24] 邝博文. 铁碳微电解-Fenton组合工艺预处理头孢菌素废水试验研究[D]. 广州:广州大学, 2013.
- KUANG Bowen. Study on cephalosporins wastewater pretreatment with iron-carbon microelectrolysis-Fenton Process [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2013.
- [25] 李会杰. 腐殖酸和富里酸的提取与表征研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2012.
- LI Huijie. Study on extraction and characterization of HA and FA [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [26] 陈勤. 牛血清白蛋白与重金属离子相互作用的研究[D]. 广州:暨南大学, 2007.
- CHEN Qin. Study on the interaction between heavy metal ions and bovine serum albumin [D]. Guangzhou: Jinan University, 2007.
-
- [作者简介] 郭昌梓(1968—), 副教授, 博士, E-mail: guochangzi@163.com。
- [收稿日期] 2022-02-03(修改稿)

• 国内外水处理技术信息 •

发酵废水处理系统及处理发酵废水的方法——李红, 安明哲, 苟梓希. CN 114180719A

本发明涉及发酵废水处理系统及处理发酵废水的方法, 属于水处理领域。发酵废水处理系统, 包括用于去除 COD 的厌氧 COD 反应器、一次厌氧氨氧化反应器、亚硝化反应器及二次厌氧氨氧化反应器; 厌氧 COD 反应器的出水口通过第二管道与一次厌氧氨氧化反应器的进水口相连通, 一次厌氧氨氧化反应器的出水口通过第三管道与亚硝化反应器的进水口相连通, 亚硝化反应器的出水口通过第

四管道与二次厌氧氨氧化反应器的进水口相连通; 第二管道通过第五管道与第四管道相连通, 第四管道通过第一管道与第二管道相连通。本发明整个生化工艺组合下来, 形成 AAOA 的生化工艺流程, 污泥量少、沼气产量大; 几乎全部 COD 均转化成沼气而不是微生物体, 能源消耗低。