

试验研究

DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2022-0668

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



磁混凝-UV/O₃深度处理诺氟沙星制药废水工艺研究

高健磊¹, 柳振铎², 闫怡新¹, 翁 伟¹

(1. 郑州大学生态与环境学院, 河南郑州 450001; 2. 郑州大学水利科学与工程学院, 河南郑州 450001)

[摘要] 以某诺氟沙星制药企业生物处理单元出水为试验用水, 探究磁混凝-UV/O₃工艺对制药废水深度处理的效果。磁混凝试验中, COD去除方面, 聚合硫酸铝铁(PFS)絮凝效果明显优于聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铝铁(PAFS); COD、色度、浊度去除效果方面, 阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)助凝效果明显优于阴离子聚丙烯酰胺(APAM)及非离子聚丙烯酰胺(NPAM); 48 μm磁粉投加量为300 mg/L, PFS投加量为400 mg/L, CPAM投加量为6 mg/L, 投加顺序为两段式磁粉+PFS—CPAM。在UV/O₃实验中, 调整UV/O₃工艺: 臭氧投加量为26 mg/min, 初始pH为9, 初始温度为20 ℃, 氧化时间为60 min。经磁混凝-UV/O₃联合工艺处理后, 出水COD小于30 mg/L, 色度小于2倍, 浊度低于1 NTU, 满足当地《贾鲁河流域水污染物排放标准》(DB 41/908—2014)。

[关键词] 磁混凝; UV/O₃; 制药废水; 深度处理; 诺氟沙星废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0044-08

Advanced treatment process of norfloxacin pharmaceutical wastewater by magnetic coagulation-UV/O₃

GAO Jianlei¹, LIU Zhenduo², YAN Yixin¹, WENG Wei¹

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Water Conservancy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Taking the effluent from the biological treatment unit of a norfloxacin pharmaceutical company as the experimental water, the effect of magnetic coagulation-UV/O₃ process on the advanced treatment of pharmaceutical wastewater was investigated. In magnetic coagulation test, the flocculation effect of PFS was obviously better than PAC and PAFS in COD removal, and the coagulation aid effect of CPAM was obviously better than APAM and NPAM in COD, chroma and turbidity removal. Adjust the magnetic coagulation process was 48 μm magnetic powder dosage 300 mg/L, PFS dosage 400 mg/L, CPAM dosage 6 mg/L, dosing two step sequence: magnetic powder plus PFS—CPAM. Adjusting UV/O₃ process was ozone dosage 26 mg/min, initial pH 9, initial temperature 20 ℃, oxidation time 60 min. After treatment by magnetic coagulation-UV/O₃ combined process, the effluent COD was less than 30 mg/L, the chroma was less than 2 times, and the turbidity was less than 1 NTU, meeting local emission standards of Jialu River Basin Water Pollutant Emission Standards(DB 41/908-2014).

Key words: magnetic coagulation; UV/O₃; pharmaceutical wastewater; advanced treatment; norfloxacin wastewater

随着我国工业规模的发展,工业污水的成分愈发复杂,含有的有害物质种类增多,使环境风险不断增加^[1-2]。其中制药废水占工业污水总排放量的2%^[3],是社会公认的严重污水源。我国制药企业分布区域广泛、种类繁多、所涉及的原材料、药品种类复杂多样^[4],这就造成了制药废水普遍存在组成复杂、B/C偏低、毒性大、难降解、COD偏高等特点^[5-6]。目前,制药废水处

理技术主要有物理法、化学法、生化法及非常规法^[7]。

磁混凝技术是在常规的混凝基础上,向水中投加磁种,利用所投加的磁粉来增强絮凝效果,达到絮体快速沉降分离的目的^[8],进一步降低沉淀池占地面积^[9]。磁混凝工艺装置的移动化自动化程度高,磁粉可高效回收。

UV/O₃是通过臭氧氧化与UV辐射(λ<300 nm)

[基金项目] 河南省高等学校重点科研项目(22A610006)

相协同,主要依靠紫外光解 O₃ 和 O₃ 分解产生的·OH 来矿化有机物降解废水中的难降解有机污染物^[10]。因其反应条件较为温和^[11],UV/O₃ 工艺在污水处理中有很大的应用潜力。

郑州某诺氟沙星制药企业所排废水采用电偶反应器—厌氧水解池—A/O 生物池—絮凝沉淀工艺处理,难以达到当地的排放限值,因此本试验使用磁混凝与 UV/O₃ 相结合的工艺对其尾水进行深度处理,考察磁混凝工艺中混凝剂、絮凝剂、磁粉的种类和

投加量,UV/O₃ 工艺中臭氧投加量、初始 pH、温度、反应时间等因素对原水中各种污染物去除效果的影响,找出最佳参数,以期对磁混凝-UV/O₃ 工艺深度处理诺氟沙星制药废水提供一定的理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料、药剂及设备

试验用水来自郑州某诺氟沙星制药企业经电偶反应器—厌氧水解池—A/O 生物池处理后二沉池出水,水质指标如表 1 所示。

表 1 试验水质指标

Table 1 Test water quality index table

水质指标	温度/℃	pH	COD/(mg·L ⁻¹)	可溶性盐/(mg·L ⁻¹)	色度/倍	浊度/NTU
数值	18~22	7~8.5	180~300	800~900	800~1 500	130~260

试验材料、药剂:磁粉(Fe₃O₄,工业级),南宫市鑫盾合金焊材喷涂有限公司;聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铁(PFS)、聚合硫酸铝铁(PAFS),均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;阴离子聚丙烯酰胺(APAM)、非离子聚丙烯酰胺(NPAM)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;磁混凝试验采用 TJ6 型六联搅拌机,武汉恒岭科技有限公司。

UV/O₃ 试验采用紫外反应柱进行,试验装置结构如图 1 所示。

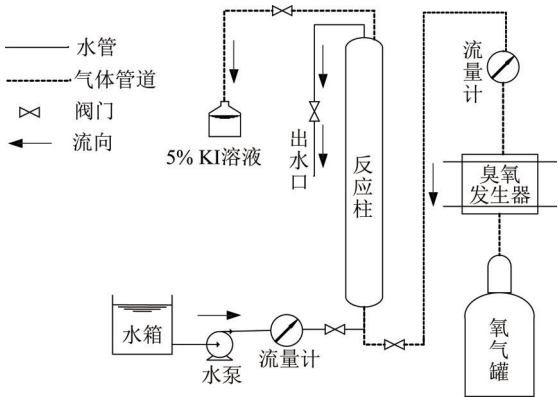


图 1 UV/O₃ 试验装置

Fig. 1 Diagram of test device for UV/O₃ process

试验设备:CF-G-3-010G 型臭氧发生器,青岛国林实业有限责任公司;UV 紫外光由带有石英套管的 40 W 低压汞灯(波长为 254 nm)提供;臭氧使用量通过 LMF 型湿式气体流量计计量,长春汽车滤清器有限责任公司。

1.2 测定方法

试验水样常规水质指标测定方法参考《水和废

水监测分析方法》(第 4 版),COD 采用重铬酸钾法、色度采用稀释倍数法、浊度采用分光光度法、温度使用温度计直接测量、pH 采用玻璃电极直接测量。

1.3 试验方法

磁混凝试验:取 1 L 的试验水样于烧杯中并测定水样温度,利用六联混凝搅拌仪进行磁混凝实验。快速搅拌速度为 200 r/min,快速搅拌 3 min;慢速搅拌速度为 30 r/min,慢速搅拌 15 min^[12-13]。在快速搅拌前加入磁粉、混凝剂,慢速搅拌前加入助凝剂。搅拌结束后烧杯静置沉淀 5 min,取上清液液面下 2 cm 处出水测定各项水质指标并计算其去除率。

UV/O₃ 试验:取 5 L 试验水样加入反应柱并测定水样温度,控制进气流量为 2 L/min 进入反应器内,参与反应后的臭氧尾气从反应柱的顶端出口排出,通入尾气吸收瓶中用 5%KI 溶液吸收。水样经处理一定时间后取样并快速加入几滴浓度约为 0.1 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 溶液终止臭氧氧化反应,测定各项水质指标并计算其去除率。

2 结果与讨论

2.1 磁混凝工艺优化试验

2.1.1 混凝剂种类及投加量对混凝效果的影响

在温度为 20 ℃,不投加磁粉,助凝剂采用 CPAM,CPAM 投加量为 4 mg/L 的条件下选取 PAC、PFS、PAFS 这 3 种常见的混凝剂进行对比试验,考察不同种类及投加量的混凝剂对诺氟沙星制药废水处理效果的影响,结果如图 2 所示。

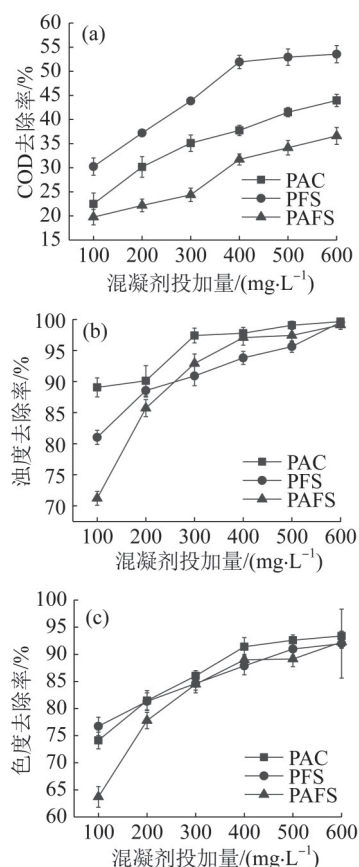


图2 混凝剂种类及投加量对废水处理效果的影响

Fig. 2 Effect of type and dosage of coagulant on treatment effect of wastewater

由图2(a)可知, PFS投加量在100~400 mg/L范围内, COD去除效果增加较为明显, PFS投加量大于400 mg/L时, COD去除效果基本平稳; PAC、PAFS投加量在100~600 mg/L范围内, COD去除率随PAC、PAFS投加量的增加而稳步增加。在不同投加量下处理效果均表现为PFS>PAC>PAFS, PFS、PAC、PAFS投加量均为400 mg/L时, COD去除率分别为51.94%、37.73%、31.71%。

由图2(b)可知, PFS、PAFS投加量在100~400 mg/L范围内, 浊度去除效果稳步上升, 由81.03%、71.22%升至93.8%、97.06%; PFS、PAFS投加量大于400 mg/L时, 浊度去除效果略微上升, 基本保持稳定。PAC投加量在100~300 mg/L范围内, 浊度去除率由89.05%逐步上升至97.78%, PAC投加量大于300 mg/L时, 浊度去除率基本稳定在99%。

由图2(c)可知, PAC、PFS、PAFS投加量在100~400 mg/L范围内, 色度去除率稳步上升, 分别由74.11%、77.42%、63.7%升至91.39%、87.86%、88.99%。当PAC、

PFS、PAFS投加量大于400 mg/L时, PAC、PAFS色度处理效果基本稳定; PFS依然呈上升趋势, 最终在PFS投加量为600 mg/L时, 色度去除率为94.96 mg/L。

PAC、PFS、PAFS投加量均为400 mg/L时, PFS对COD的去除效果远优于PAC、PAFS, 但此时PAC、PFS、PAFS对浊度和色度的去除效果相差不大。PFS为铁基混凝剂, 对污染物的去除机制为吸附、包埋和络合^[14]。PAC、PAFS为铝基混凝剂, 水解形成的 Al_{13} 和 Al_{30} 具有很高的正电荷, 可以直接吸附并进行强力的电中和, 使胶粒脱稳絮凝^[15]。因此, PAC及PAFS对色度及浊度的去除效果更优。对于有机物的去除, 相关研究则表明铁盐混凝剂更为有效^[16]。对于色度和浊度, 当PAC、PFS、PAFS投加量大于400 mg/L后, 3种药剂效果相差不大, 色度、浊度去除率均较高, 但对于COD的去除, PFS的去除效果远优于PAC、PAFS。故选取PFS为最佳混凝剂, PFS投加量为400 mg/L。

2.1.2 助凝剂种类及投加量对混凝效果的影响

在温度为20℃, 不投加磁粉, 絮凝剂PFS投加量为400 mg/L的条件下选取APAM、NPAM、CPAM这3种常见的助凝剂进行对比试验, 考察不同助凝剂种类及投加量对诺氟沙星制药废水处理效果的影响, 结果如图3所示。

由图3(a)可知, 在CPAM投加量为0~6 mg/L的范围内, 随着CPAM投加量的升高, CPAM对COD的去除率由38.21%稳步上升至53.89%, CPAM投加量大于6 mg/L时, COD去除率则保持稳定; 在APAM、NPAM投加量为0~10 mg/L的范围内, 随着APAM、NPAM投加量的上升, COD去除率不断提高, 分别由38.59%、38.39%提升至52%、45%。在试验投加量范围内, COD去除效果: CPAM>APAM>NPAM。

由图3(b)可知, 浊度去除效果依然为CPAM>APAM>NPAM, 在CPAM投加量为0~6 mg/L的范围内, CPAM对浊度的去除率由81.56%稳步升至93.92%, CPAM投加量大于6 mg/L时, 浊度去除率基本保持稳定; NPAM投加量由0升至10 mg/L时, NPAM对浊度的去除率由79.69%缓慢升至85.92%, 表明NPAM投加量对浊度的去除效果影响不大; 随着APAM投加量的增加, 浊度去除率随之升高, 当APAM投加量为10 mg/L时, 浊度去除率为93.05%。

由图3(c)可知, 随着CPAM、APAM、NPAM投加量的升高, 3种助凝剂对色度的去除效果均稳定上

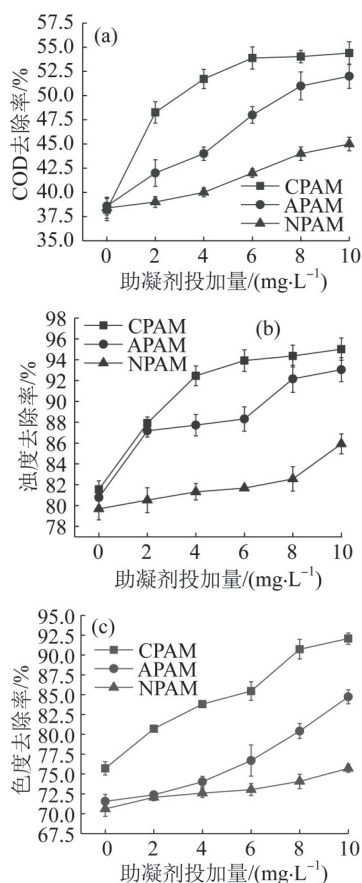


图3 助凝剂种类及投加量对废水处理效果的影响

Fig. 3 Effect of type and dosage of PAM on treatment effect of wastewater

升, CPAM、APAM、NPAM 投加量在 0~10 mg/L 范围内, 对色度的去除效果 CPAM>APAM>NPAM。在 CPAM 投加量为 0~8 mg/L 的范围内, 色度去除率增加较快, 由 75.72% 升至 90.73%, 当 CPAM 投加量为 10 mg/L 时, 色度去除率为 92.07%, 色度去除率增加较少。当 APAM、NPAM 投加量均为 10 mg/L 时, 色度去除率达到最大, 分别为 84.73%、75.72%。

不同 CPAM、APAM、NPAM 投加量下, 对 COD、色度、浊度的去除效果试验表明, 在本试验投加量范围内, CPAM 的去除效果远优于其他 2 种助凝剂。分析原因: PAM 在强化絮凝中主要起吸附架桥作用^[17], 借助其长链结构通过静电、氢键、共价键等黏连水中的颗粒物或脱稳胶粒形成絮体, 最终在重力作用下快速沉降^[18]。因此 PAM 分子链结构及所含基团的不同影响其絮凝效果^[19]。NPAM 分子链上的酰胺基($-\text{CONH}_2$)会与胶体或颗粒物进行氢键键合, 水中胶体的带电特性对絮凝效果会带来很大影响。APAM 主要靠分子链尾部阴

离子基($-\text{COO}^-$)实现架桥絮凝, 试验用水呈中性及碱性, 氢氧根的存在阻碍了架桥作用的发生。因此 CPAM 对废水的处理效果更佳。综合试验结果, CPAM 投加量大于 6 mg/L 后, COD 及浊度处理效果基本稳定, 色度去除率不断增加, 但增速相对较慢。综合考虑, 助凝剂选取 CPAM, CPAM 投加量为 6 mg/L。

2.1.3 磁粉粒径对磁混凝效果的影响

在温度为 20 °C, 絮凝剂 PFS 投加量为 400 mg/L, 助凝剂 CPAM 投加量为 6 mg/L, 磁粉投加量为 200 mg/L 的条件下选取不同粒径的磁粉进行对比试验, 考察磁粉粒径对诺氟沙星制药废水处理效果的影响, 结果如图 4 所示。

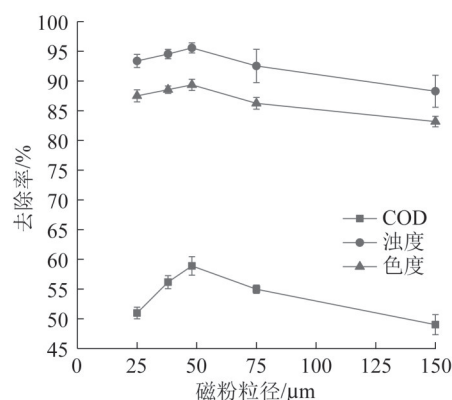


图4 磁粉粒径对磁混凝效果的影响

Fig. 4 Effect of magnetic powder sizes on magnetic coagulation

由图 4 可知, 随着磁粉粒径的减小, COD、浊度、色度的去除率呈现先增后减的趋势, 并且在磁粉粒径为 48 μm 时, COD、浊度、色度的去除效果最佳, COD、浊度、色度去除率分别为 58.9%、95.57%、89.35%。这是因为, 投加磁粉可有效减小颗粒之间的平均间隙, 增强布朗运动, 在静电吸引力和范德华力的作用下促进磁性絮体的团聚^[20], 同时磁粉作为吸附核心与 PFS 形成复合磁性絮体, 通过电中和及络合反应将悬浮颗粒脱稳吸附, 使絮体更加紧密^[21]。在不同的磁粉粒径下, 粒径过小的磁粉在水中的密度过高, 产生的涡旋离心力太大, 反而会破坏已经形成的紧密絮体结构。试验中可以观察到, 25 μm 的磁粉在磁混凝反应结束后, 磁絮体出现分散破裂的现象, 部分黏附于烧杯内壁, 也证实了这一点。且粒径过大的磁粉会因自重过大, 加入水中后迅速沉降, 起不到磁混凝效果^[22], 因此选取磁粉粒径为 48 μm。

2.1.4 磁粉投加量对磁混凝效果的影响

在温度为 20 ℃, 絮凝剂 PFS 投加量为 400 mg/L, 助凝剂 CPAM 投加量为 6 mg/L, 磁粉粒径为 48 μm 的条件下, 考察磁粉投加量对诺氟沙星制药废水处理效果的影响, 结果如图 5 所示。

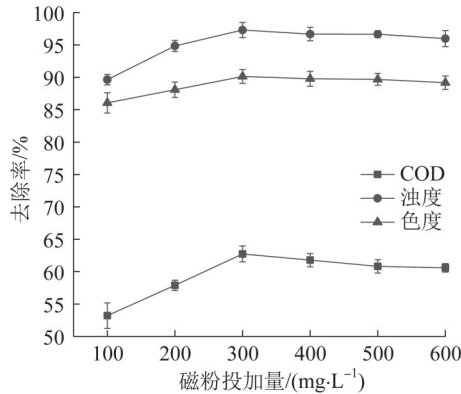


图 5 磁粉投加量对磁混凝效果的影响

Fig. 5 Effect of magnetic powder dosage on magnetic coagulation

由图 5 可知, 当磁粉投加量为 100~300 mg/L 时, COD、色度、浊度去除率均呈现稳步增加的趋势, 当磁粉投加量为 300 mg/L 时, COD、浊度、色度去除率分别达到了 62.74%、97.31%、90.14%, 当磁粉投加量为 300~600 mg/L 时, COD、浊度、色度去除率出现略微下降的趋势。

当磁粉投加量 < 300 mg/L 时, 水中磁粉较少, 部分絮体未转化为磁性絮体, 一定程度上影响了磁混凝效果; 当磁粉投加量 > 300 mg/L 时, 一方面由于磁粉在絮团表面已达到吸附饱和, 絮团磁化率基本保持不变, 部分磁粉并未反应^[23]; 另一方面原因可能是磁粉颗粒密度过大, 加速絮体重力沉降从而导致处理效果减弱。王晓杰在对城市黑臭水体磁混凝处理试验中优化磁粉投加量为 300 mg/L^[24], Yunyi LI 等^[25]也证明磁粉投加量在合适范围内, 混凝效果最佳。综合考虑, 优化磁粉投加量为 300 mg/L。

2.1.5 药剂投加顺序对磁混凝效果的影响

药剂投加顺序如表 2 所示。

在 48 μm 磁粉投加量为 300 mg/L, PFS 投加量为 400 mg/L, CPAM 投加量为 6 mg/L, 温度为 20 ℃, pH 为 8 的条件下, 考察不同药剂投加方式对 COD、浊度、色度去除效果的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 不同投加方式对 COD、色度、浊度的处理效果具有明显的影响, 6 种投加顺序中组合 1、2 的效果最好, 组合 6 的效果最差。这是因为, 水中先投加磁粉, 增加了水中固体颗粒物数量, 提高了胶粒碰撞次数, 使水中悬浮物、胶体颗粒更易被磁粉吸附形成絮体。

表 2 药剂投加顺序

编号	投加顺序
1	磁粉+PFS—CPAM
2	磁粉—PFS—CPAM
3	PFS—CPAM—磁粉
4	PFS—磁粉—CPAM
5	PFS—CPAM+磁粉
6	PFS+CPAM+磁粉

注: 药剂之间用“+”连接表示 2 种药剂混合在同一时间点投加, “—”连接则表示不在同一时间点投加, 设置第 1 次快速搅拌 0.5 min (200 r/min), 第 2 次快速搅拌 2.5 min (200 r/min), 慢速搅拌 15 min (30 r/min), 3 次搅拌开始前为药剂投加时间点。

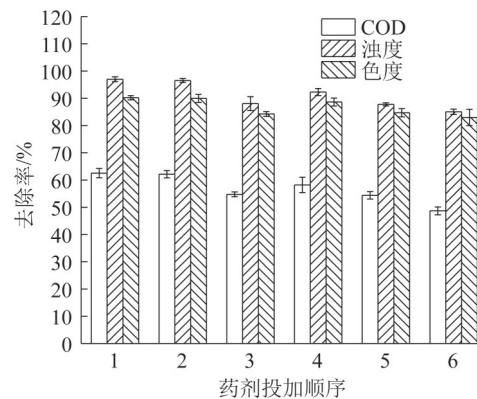


图 6 药剂投加顺序对处理效果的影响

Fig. 6 Effect of addition sequence of chemical on magnetic coagulation

因此组合 1、2 的效果最好。这与磁混凝处理黑臭水体^[24]、微污染水体^[26]、污水厂尾水^[27]的研究结果是一致的。与组合 2 相比, 组合 1 药剂投加顺序为“两段式”, 仅需要 2 次投加, 操作更简便, 因此确定组合 1 (药剂投加顺序为磁粉+PFS—CPAM) 作为最佳药剂投加顺序组合。

2.2 UV/O₃ 工艺优化试验

UV/O₃ 试验用水为经磁混凝试验处理后的污水, 其水质指标如表 3 所示。

表 3 臭氧氧化工艺用水水质参数

参数	温度/℃	pH	COD/(mg·L ⁻¹)	色度/倍	浊度/NTU
数值	18~22	7~8.5	50~80	70~130	<1.0

2.2.1 臭氧投加量对 UV/O₃ 处理效果的影响

在初始温度为 20 ℃, pH 为 8 的条件下, 分别改变臭氧投加量为 16、22、26、33 mg/min 进行 UV/O₃ 氧化试验, 氧化时间分别为 20、40、60 min, 测定水质指标, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 不同反应时间下, COD 去除率均随

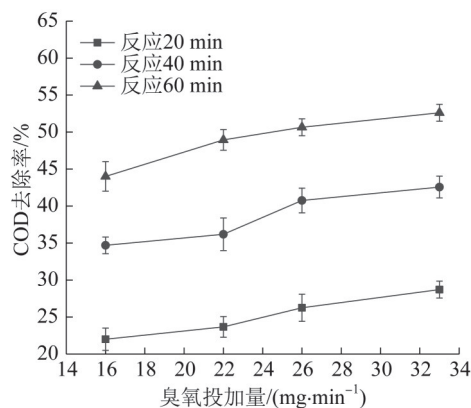


图7 臭氧投加量对COD去除效果的影响

Fig. 7 Effect of ozone dosage on COD removal

着臭氧投加量的增加而增加。氧化时间为60 min, 臭氧投加量为16 mg/min时, COD去除率为44%, 臭氧投加量分别为22、26、33 mg/min时, COD去除率仅略微上升, 分别为48.94%、50.65%、52.61%。一般情况下, 温度恒定, 短时间内臭氧的溶解量会随着臭氧投加量的增加而变大, 这是因为在压强作用下臭氧分子通过气液界面可以快速进入水中从而提高臭氧的浓度。当臭氧投加量过高时, 由于恒温条件下臭氧在水中的浓度是一定的, 再增加进气量, 难以提高水中溶解量, 所以较高臭氧投加量下, 有机物的去除在相同氧化时间情况下矿化效果接近。综合考虑, 臭氧投加量为16 mg/min时的处理效果较差, 而臭氧投加量为22~33 mg/min的处理效果接近, 故选取26 mg/min为最佳臭氧投加量。

2.2.2 初始pH对UV/O₃处理效果的影响

在初始温度为20℃, 臭氧投加量为26 mg/min的条件下, 改变进水pH进行UV/O₃氧化试验, 氧化时间分别为20、40、60 min, 测定水质指标, 结果如图8所示。

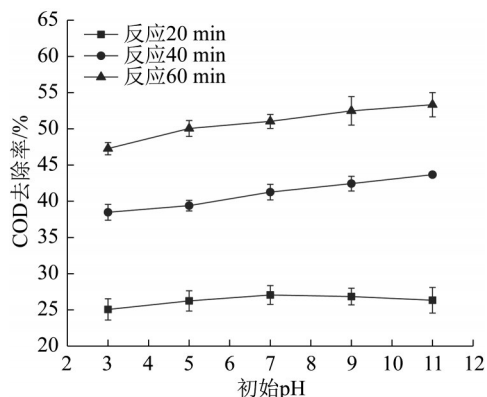


图8 初始pH对COD去除效果的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on COD removal

由图8可知, 反应时间分别为40、60 min时, 初始pH在3~11范围内COD去除率均随pH稳步上升, 分别由38.48%、47.27%上升至43.67%、53.33%。反应时间为20 min时, COD去除率在25.06%~27.05%范围内, 基本保持稳定。这是因为20 min时反应还处于初始阶段, pH未表现出限制性, 当反应时间分别为40、60 min时, 反应进入中后期, pH的限制性显现。反应时间大于40 min时, COD去除率随pH上升是因为碱性条件更有利于臭氧分子分解生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有更高的氧化还原电位, 对有机物具有较强的矿化作用^[28], 加快了有机污染物的去除速度^[29]。从处理效果来看, pH为11时处理效果优于pH为9时, 但并不明显。分析原因, 过高的pH下 $\cdot\text{OH}$ 的浓度虽然增高, 但会抑制H₂O₂的产生, 且在pH为11时, 废水中出现大量的白色沉淀可能会影响紫外线辐射, 综合考虑确定最佳初始pH为9。

2.2.3 初始温度对UV/O₃处理效果的影响

在臭氧投加量为26 mg/min, 初始pH为9的条件下, 调整初始温度进行试验, 氧化时间分别为20、40、60 min, 测定水质指标, 结果如图9所示。

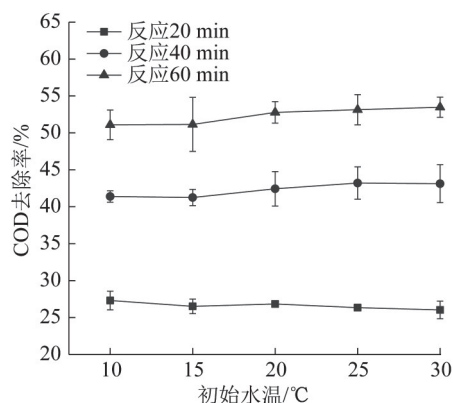


图9 初始温度对COD去除效果的影响

Fig. 9 Effect of initial temperature on COD removal

由图9可知, 反应时间20 min时, 初始温度对COD的去除效果基本无影响, COD去除率为26.04%~27.31%。反应时间分别为40、60 min时, 随着初始温度升高, COD去除率仅略有升高。反应时间为60 min时, 初始温度分别为10、20、30℃时, COD去除率分别为51.09%、52.78%、53.48%, 表明在10~30℃范围内, 温度对UV/O₃工艺的影响不大。这是因为, 低温条件下臭氧溶解度较高, 水中臭氧浓度得以提升; 较高的温度虽然促进了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 但是也促进了水中臭氧的逸散。且原水进水温度接近20℃, 因此考虑设置20℃为最佳进水温度。

2.2.4 反应时间对UV/O₃处理效果的影响

在水样初始pH为9,初始温度为20℃,臭氧投加量为26 mg/min的条件下进行UV/O₃氧化试验,UV/O₃反应时间为120 min,每隔20 min取样并测定水质指标,考察反应时间对COD和色度去除效果的影响,结果如图10所示。

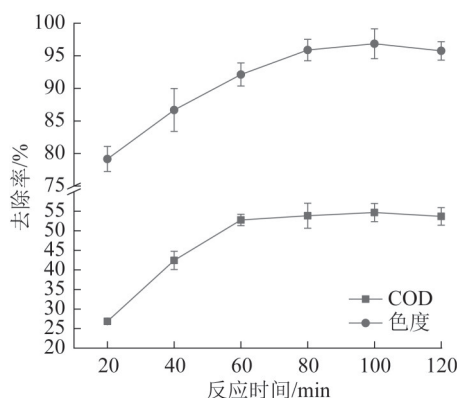


图10 反应时间对COD和色度去除效果的影响

Fig. 10 Effect of oxidation time on COD and chroma removal

由图10可知,COD的去除主要发生在前60 min内,反应时间为60 min时,COD去除率为52.78%,增加反应时间到120 min时,COD去除率为53.69%,仅提升0.91%;色度的去除主要发生在前40 min内,反应时间为40 min时,色度去除率为86.68%,增加反应时间为120 min时,色度去除率为95.76%。表明在前60 min内UV/O₃工艺基本已达到稳定阶段,延长反应时间效果并不明显。综合COD和色度的去除效果,确定60 min为最佳反应时间。

2.3 磁混凝-UV/O₃联合试验

根据上述试验中所确定的最优工艺参数,调整磁混凝工艺:磁粉粒径为48 μm,磁粉投加量为300 mg/L,混凝剂选取PFS投加量为400 mg/L,助凝剂选取CPAM投加量为6 mg/L,药剂投加顺序为磁粉+PFS—CPAM。UV/O₃工艺:臭氧投加量为26 mg/min,初始pH为9,初始温度为20℃,氧化时间为60 min。对诺氟沙星制药废水深度处理联合试验。结果表明,最终COD去除率达到82.41%,出水COD小于30 mg/L;色度去除率达到99.5%,出水色度小于2倍;浊度去除率达到99.7%,出水浊度小于1 NTU,达到《贾鲁河流域水污染物排放标准》(DB 41/908—2014)排放限值。

3 结论

磁混凝工艺的最佳工艺参数:磁粉粒径为

48 μm,磁粉投加量为300 mg/L;混凝剂选取PFS,投加量为400 mg/L;助凝剂选取CPAM,投加量为6 mg/L;药剂投加顺序为磁粉+PFS—CPAM。

UV/O₃最佳工艺参数:臭氧投加量为26 mg/min,初始pH为9,初始温度为20℃,氧化时间为60 min。

经磁混凝-UV/O₃联合工艺处理后,COD总体去除率约为82.41%,出水COD小于30 mg/L;色度总体去除率约为99.5%,出水色度小于2倍;浊度去除率达到99.7%,浊度低于1 NTU。最终出水浊度、色度和COD指标均能达到《贾鲁河流域水污染物排放标准》(DB 41/908—2014)排放限值。

参考文献

- [1] 游毅. 工业污水治理的常见问题及治理措施探讨[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(10): 16-18.
YOU Yi. Discussion on common problems and treatment measures of industrial sewage treatment[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2022, 3(10): 16-18.
- [2] 刘杰, 刘涛, 苏红玉, 等. 我国工业污水集中处理厂运行及水质特征分析[J]. 给水排水, 2021(6): 92-96.
LIU Jie, LIU Tao, SU Hongyu, et al. Analysis on operation and water quality characteristics of industrial wastewater treatment plants in China[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021(6): 92-96.
- [3] 齐鸣, 秦连松, 方艺民, 等. 膜组合分段分盐工艺在深度处理制药废水中的应用[J]. 工业水处理, 2022, 42(3): 160-167.
QI Ming, QIN Liansong, FANG Yimin, et al. Application of membrane combined sectional salt separation process in the treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(3): 160-167.
- [4] 刘萌. 制药行业环境影响评价中的水污染分析及其污染防治措施探讨[J]. 环境与发展, 2019, 31(4): 14.
LIU Meng. Water pollution analysis and pollution prevention measures in environmental impact assessment of pharmaceutical industry[J]. Environment and Development, 2019, 31(4): 14.
- [5] 李娟, 成璐瑶, 曾萍, 等. 基于AHP-FCE模型的制药废水处理技术综合评价[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(3): 591-598.
LI Juan, CHENG Luyao, ZENG Ping, et al. Comprehensive evaluation of wastewater treatment technology in pharmaceutical industry based on AHP-FCE model[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(3): 591-598.
- [6] 毕磊. 水解酸化-UASB-好氧生化-芬顿组合工艺处理制药废水[J]. 水处理技术, 2021, 47(2): 133-136.
BI Lei. Treatment of pharmaceutical wastewater by combined process of hydrolysis acidification, UASB, aerobic biochemical and Fenton[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(2): 133-136.
- [7] 张岩. 制药废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 5-9.
ZHANG Yan. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2018,

- 38(5):5-9.
- [8] 刘海燕. 磁混凝技术在工业污水处理中的应用[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(2): 202-204.
- LIU Haiyan. Application of magnetic coagulation technology in industrial wastewater treatment[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(2): 202-204.
- [9] 李继香. 应用加载磁混凝处理微污染河水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2901-2905.
- LI Jixiang. Application of magnetic coagulation process for slightly polluted river water treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(7): 2901-2905.
- [10] 袁辉志, 李波, 刘婷婷, 等. 臭氧催化氧化技术在废水处理中的应用[J]. 齐鲁石油化工, 2019, 47(3): 233-240.
- YUAN Huizhi, LI Bo, LIU Tingting, et al. The research progress on catalytic ozonation process of waste water treatment[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2019, 47(3): 233-240.
- [11] 张立富, 陈洋. 紫外催化臭氧氧化废水中DMAC的研究[J]. 山东化工, 2021, 50(23): 247-249.
- ZHANG Lifu, CHEN Yang. Study on ultraviolet catalytic ozonation of DMAC in wastewater[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(23): 247-249.
- [12] REN Xu, XU Ximeng, XIAO Yu, et al. Effective removal by coagulation of contaminants in concentrated leachate from municipal solid waste incineration power plants[J]. Science of the Total Environment, 2019, 685: 392-400.
- [13] 曹羨, 梅凯, 李先宁. 加载磁絮凝技术预处理垃圾渗滤液的研究[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2017, 47(5): 956-962.
- CAO Xian, MEI Kai, LI Xianning. Study on landfill leachate pretreatment by magnetic flocculation[J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2017, 47(5): 956-962.
- [14] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006: 182-187.
- [15] WEI J C, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Performance and mechanism of polyferric-quaternary ammonium salt composite flocculants in treating high organic matter and high alkalinity surface water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3): 789-795.
- [16] 刘丽冰, 王希, 杨承刚, 等. 铝系混凝剂优势形态分析及其混凝特性[J]. 环境科学学报, 2020, 40(12): 4249-4262.
- LIU Libing, WANG Xi, YANG Chenggang, et al. The analysis of dominant species in aluminous coagulants and their coagulation properties[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(12): 4249-4262.
- [17] ZHAO Yanmei, XIAO Feng, WANG Dongsheng, et al. Disinfection byproduct precursor removal by enhanced coagulation and their distribution in chemical fractions[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(11): 2207-2213.
- [18] 刘明华. 混凝剂和混凝技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 19-20.
- [19] ZHAO Chuanliang, ZHENG Huaili, GAO Baoyu, et al. Ultrasound-initiated synthesis of cationic polyacrylamide for oily wastewater treatment: Enhanced interaction between the flocculant and contaminants[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 31-41.
- [20] CHEN Yanlin, SUI Qianwen, YU Dawei, et al. Development of a short-cut combined magnetic coagulation-sequence batch membrane bioreactor for swine wastewater treatment[J]. Membranes, 2021, 11(2): 83.
- [21] LÜ Miao, LI Dongyi, ZHANG Zhaohan, et al. Magnetic seeding coagulation: Effect of Al species and magnetic particles on coagulation efficiency, residual Al, and floc properties[J]. Chemosphere, 2021, 268: 129363.
- [22] 王少康, 程方, 郭兴芳, 等. 磁粉在磁加载混凝深度除磷中的作用机理分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(2): 302-309.
- WANG Shaokang, CHENG Fang, GUO Xingfang, et al. Mechanism analysis of magnetic powder function in deep phosphorus removal by magnetic coagulation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(2): 302-309.
- [23] LIU R L H, CHIU H M, YEH R Y L. Colloid interaction and coagulation of dye wastewater with extra application of magnetites[J]. International Journal of Environmental Studies, 2002, 59(1): 143-158.
- [24] 王晓杰. 磁混凝-生物组合工艺处理城市黑臭河水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- WANG Xiaojie. Magnetic coagulation biological combination of process study on city malodorous river[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [25] LI Yunyi, TIAN Xiaoyu, HE Xiao, et al. Comprehensive reutilization of iron in iron ore tailings: Preparation and characterization of magnetic flocculants[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(29): 37011-37021.
- [26] 王少军, 杜俊. 磁混凝沉淀技术处理微污染水体研究[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(1): 39-43.
- WANG Shaojun, DU Jun. Study on micro-polluted water treatment by magnetic coagulation process[J]. Industrial Water & Wastewater, 2019, 50(1): 39-43.
- [27] 王奇, 张鹏飞, 廖建胜, 等. 磁混凝处理城市污水处理厂尾水工艺优化研究[J]. 环境保护与循环经济, 2017, 37(9): 23-26.
- WANG Qi, ZHANG Pengfei, LIAO Jiansheng, et al. Study on the optimization of magnetic coagulation process for treating effluent from municipal wastewater treatment plant[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2017, 37(9): 23-26.
- [28] LI Xufang, CHEN Weiyu, MA Luming, et al. Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst[J]. Chemosphere, 2018, 195: 336-343.
- [29] CUERDA-CORREA E, ALEXANDRE-FRANCO M, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview[J]. Water, 2019, 12: 102.
- [作者简介] 高健磊(1963—), 教授, 博士. E-mail: gaojianlei@zzu.edu.cn. 通讯作者: 闫怡新, 讲师, 博士. E-mail: yxian@zzu.edu.cn.
- [收稿日期] 2023-03-02(修改稿)