



UV/CeO₂耦合 Oxone 深度处理制药废水的研究

王文富¹, 华 琼², 王程豫², 赵晓辉², 郑宾国²

(1. 上蔡县环境监测站, 河南驻马店 463800;

2. 郑州航空工业管理学院土木建筑学院, 河南郑州 450015)

[摘要] 本研究通过简便的水热和煅烧两步法合成了 CeO₂, 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)对 CeO₂ 的微观形貌和晶型结构进行了表征; 为提高实际制药废水深度氧化处理的效果, Oxone 试剂被引入 UV/CeO₂ 氧化体系。研究表明, UV 辐照协同 CeO₂ 可高效活化 Oxone 试剂产生 SO₄^{·-}、SO₅^{·-} 和 ·OH 等多种活性氧化物质, 实现制药废水深度氧化的目的; 溶液 pH、Oxone 用量、CeO₂ 用量、反应温度等因素影响制药废水 COD 和 TOC 的去除效果, 在制药废水初始 COD 为 326 mg/L、TOC 为 132.6 mg/L、Oxone 质量浓度为 1.0 g/L、CeO₂ 质量浓度为 0.6 g/L、pH 为 6.86、温度为 30 °C、反应时间为 60 min 时, UV/CeO₂ 耦合 Oxone 氧化工艺对实际制药废水 COD 的去除率达到 90.21%, TOC 去除率为 76.99%。UV/CeO₂ 耦合 Oxone 氧化具有潜在的工业应用前景。

[关键词] 紫外光; 二氧化铈; Oxone 试剂; 制药废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0146-05

Advanced treatment of pharmaceutical wastewater by UV/CeO₂ and Oxone coupling system

WANG Wenfu¹, HUA Qiong², WANG Chengyu², ZHAO Xiaohui², ZHENG Binguo²

(1. Shangcai County Environmental Monitoring Station, Zhumadian 463800, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: The ceric dioxide (CeO₂) material was synthesized by a convenient two-step method of hydrothermal and calcination processes. The micromorphology and crystal structure of CeO₂ material were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). In order to improve the efficiency of advanced treatment for pharmaceutical wastewater, Oxone was also introduced into the UV/CeO₂ oxidation system. The research results showed that UV/CeO₂ could effectively activate the Oxone to produce more reactive oxidizing species, such as SO₄^{·-}, SO₅^{·-} and ·OH, causing the advanced oxidation of pharmaceutical wastewater. The influencing factors on COD and TOC removal, including the solution pH, Oxone dosage, CeO₂ dosage and temperature, were discussed. The COD removal efficiency and TOC removal efficiency of pharmaceutical wastewater could reach 90.21% and 76.99% respectively, under conditions that the initial COD 326 mg/L, TOC 132.6 mg/L, Oxone dosage 1.0 g/L, CeO₂ doseage 0.6 g/L, pH 6.86, reaction temperature 30 °C and reaction time 60 min. UV/CeO₂ coupled Oxone oxidation had potential industrial applications.

Key words: UV; CeO₂; Oxone reagent; pharmaceutical wastewater

药品是具有多种结构、官能团的化学物质, 在提高人类生活质量和延长生命方面至关重要, 全球人均年消耗 15 g 以上的药物来治疗发烧、感染、精神疾病等^[1]。药品生产过程中会使用大量有机溶剂、催化剂、原料等,

因此制药行业排放的废水成分复杂、COD 高、可生化性差。制药废水若不经深度处理直接排入自然环境, 将会诱导土著微生物产生大量抗性基因, 严重威胁人类健康和生态系统平衡^[2-3]。

[基金项目] 河南省自然科学基金(222300420577); 河南省科技计划项目(212102310069, 212102310520); 国家大学生创新训练计划项目(2021110485010); 河南省大学生创新训练计划项目(2021110485007); 郑州航院研究生创新基金项目(2021CX56)

近年来,制药废水深度处理一直是工业废水处理领域的研究热点之一。常用的深度处理方法包括生物处理^[4-5]、离子交换^[6]、膜分离^[7]、吸附分离等^[8],但这些常用方法很难将制药废水中的难降解有机物矿化并消除毒性^[9],甚至存在二次污染风险。高级氧化处理能将水中有机物显著矿化且环境友好,是难生物降解制药废水深度处理领域最具发展前景的技术之一。

Oxone 试剂($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$)在紫外光辐射及过渡金属作用下,容易产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化性很强,氧化还原电位能达到 3.1 V,高于一般氧化法产生的 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位(2.8 V)^[10]。本研究采用 UV/CeO₂耦合 Oxone 催化氧化制药废水中的有机污染物并优化相关实验参数,以期为制药废水的深度处理提供一种新的技术选择。

1 实验部分

1.1 水样与试剂

水样来源:实验所用制药废水取自河南省驻马店市某制药厂的生化处理工段二沉池出水,该制药厂主要生产盐酸克林霉素、林可霉素、乙酰螺旋霉素和左氧氟沙星等抗生素药物。3次取样的废水等量混合后呈黄褐色,pH 为 6.86,COD 为 326 mg/L,BOD 为 38.6 mg/L,B/C 为 0.118,TOC 为 132.6 mg/L。实验过程中使用的水均为实验室自制的去离子水。

实验试剂主要包括:柠檬酸钠、浓盐酸、氢氧化钠、Oxone 试剂($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$)、六水合硝酸铈、尿素、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和无水乙醇,所有试剂均为分析纯。

1.2 实验设备

实验设备主要包括:分析天平(FA2104N)、精密数显酸度计(pHS-3C)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9240A)、高速离心机(TU1810)、磁力加热搅拌器(HJ-4B)、恒温振荡箱(ZD-85)、X 射线衍射仪(Bruker D8)、场发射扫描电子显微镜(FEI Quanta 250FEG)、紫外灯(UV,功率 1 000 W)、COD 快速测定仪(5B-1)和 TOC 分析仪(VCPH)。

1.3 CeO₂的制备

称取 8.82 g 柠檬酸钠溶于 100 mL 蒸馏水中并充分搅拌 5 min,再添加 3.6 g 尿素制得溶液 A;取 2.45 g 六水合硝酸铈溶于 20 mL 去离子水中,配成溶液 B。将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中,充分搅拌后得淡黄色透明溶液。将混合液倒入反应釜,120 °C 下水热反应 24 h 后

得到白色沉淀,将沉淀用蒸馏水、无水乙醇洗涤 3 次并干燥,400 °C 煅烧 4 h 后即制得淡黄色 CeO₂粉末。

1.4 实验过程

取 250 mL 制药废水置于 500 mL 玻璃器皿中,加入一定量的 CeO₂和 Oxone 试剂。设置反应温度,调节溶液 pH,固定紫外光辐照距离为 10 cm,振荡反应。每隔 10 min 取样分析制药废水 COD 的变化,计算 COD 去除率;分析最佳处理工艺条件下水样 TOC 的变化。所有试样均平行测试 3 次,测试结果取 3 次试样的平均值。处理后的制药废水由黄褐色变为淡黄色。反应装置如图 1 所示。

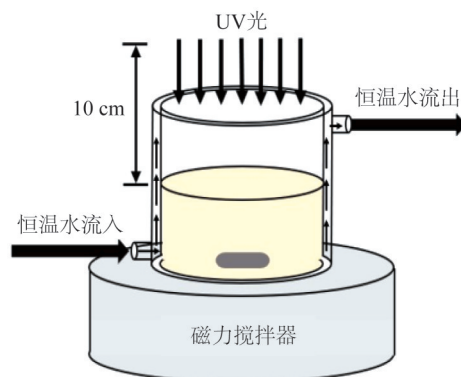


图1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

2 结果与讨论

2.1 CeO₂材料的表征

利用扫描电镜分析 CeO₂的表观形貌,扫描电镜参数设置为:加速电压为 10 kV、分辨率为 1 μm、放大倍数为 10 000 倍。结果如图 2 所示。

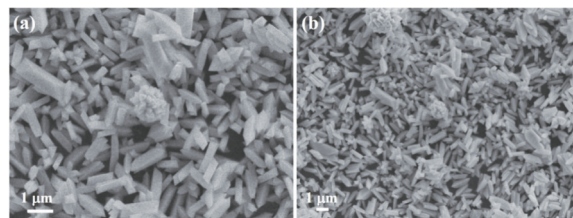


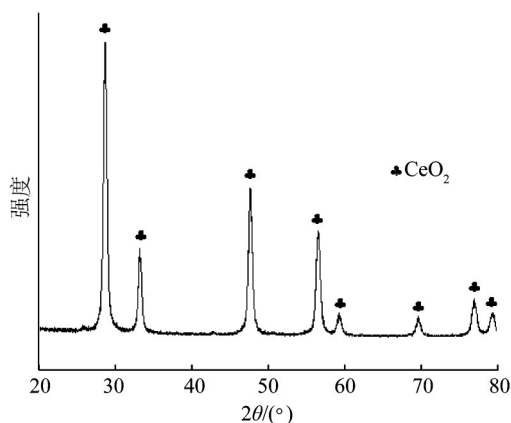
图2 CeO₂的表观特征

Fig. 2 Apparent characteristics of CeO₂

从图 2(a)和图 2(b)可以看出,采用水热合成法制备的 CeO₂呈不规则梭状,分散比较均匀。

采用 X 射线衍射仪分析 CeO₂的结构特征,结果如图 3 所示。

图 3 表明,制备的 CeO₂在 28.5°、33°、47.5°、56°处有衍射峰,与 CeO₂标准 XRD 卡片(JCPDS:34-0394)的

图3 CeO₂的XRD图谱Fig. 3 XRD spectrum of CeO₂

特征衍射峰完全吻合。此外,图3中CeO₂特征峰尖锐,峰强度较大,且未出现杂峰,表明CeO₂样品纯度高。

2.2 制药废水深度处理的工艺选择

在反应温度为30℃、Oxone质量浓度为1.0 g/L、CeO₂质量浓度为0.6 g/L的条件下,考察CeO₂吸附、UV辐射、UV/CeO₂氧化、Oxone氧化和UV/CeO₂耦合Oxone氧化工艺深度处理制药废水的效果,结果如图4所示。

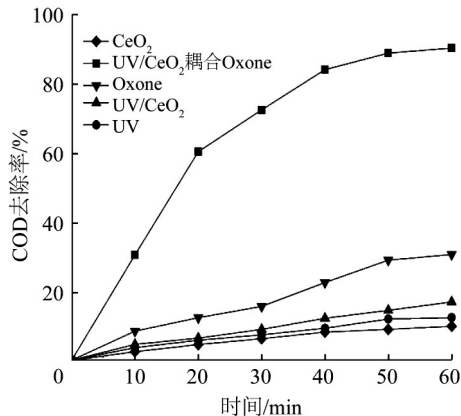


图4 深度处理工艺对制药废水COD去除的影响

Fig. 4 Effect of advanced treatment processes on COD removal for pharmaceutical wastewater

由图4可知,CeO₂吸附、UV辐射、UV/CeO₂氧化、Oxone氧化、UV/CeO₂耦合Oxone氧化均能去除制药废水中的COD,但去除效果有显著差异,5种工艺反应60 min时的COD的去除率分别为9.87%、12.34%、16.87%、30.57%和90.21%。UV/CeO₂耦合Oxone工艺表现出较强氧化性的原因可能是发生了式(1)~式(3)的反应^[11-12],生成了大量SO₄^{·-}。因此,本研究后续采用UV/CeO₂耦合Oxone工艺深度处理制药废水,并重点讨论相关影响因素。



2.3 pH对COD去除的影响

在反应温度为30℃、Oxone质量浓度为1.0 g/L、CeO₂质量浓度为0.6 g/L的条件下,设置废水的pH分别为4.43、5.21、6.86、7.84、8.64,考察pH对制药废水COD去除效果的影响,结果如图5所示。

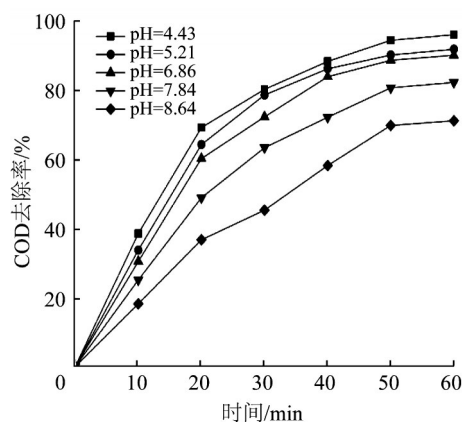
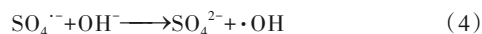


图5 pH对制药废水COD去除的影响

Fig. 5 Effect of pH on COD removal for pharmaceutical wastewater

从图5可以看出,pH对制药废水COD的去除有一定影响,酸性氛围有利于水中有机药物的氧化去除。pH为4.43、反应60 min时的COD去除率达到了95%以上;pH为8.64时COD的去除率为71%。酸性条件下,CeO₂与H⁺反应,体系中的Ce(IV)离子浓度增加,发生式(2)和式(3)的反应后SO₄^{·-}浓度增加,反应体系的氧化性增强。碱性条件下,水中大量存在的OH⁻会与SO₄^{·-}发生式(4)的反应,SO₄^{·-}的浓度降低^[11]。该制药厂二沉池出水的pH为6.86,此pH下反应60 min时COD的去除率也能达到90%以上。因此,从经济性角度考虑,选择实际废水的pH=6.86较为适宜。



2.4 Oxone用量对COD去除的影响

在反应温度为30℃、CeO₂质量浓度为0.6 g/L、pH为6.86的条件下,考察Oxone用量对制药废水COD去除效果的影响,结果如图6所示。

图6表明,Oxone用量对COD的去除有显著影响。Oxone质量浓度为0.6 g/L时,反应60 min后COD的去除率为71.43%;增加Oxone用量,COD的去除率显著提高,当Oxone用量增加到1.0 g/L时,反应60 min后COD去除率达到90%以上;再提高

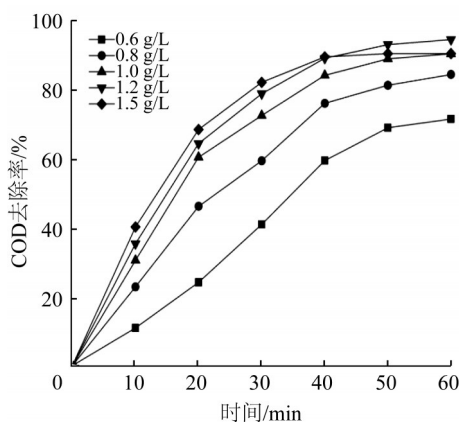
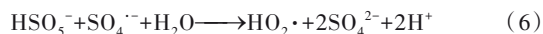
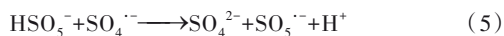


图6 Oxone用量对制药废水COD去除的影响

Fig. 6 Effect of Oxone dosage on COD removal for pharmaceutical wastewater

Oxone用量, COD去除率提高的幅度不大; 当Oxone用量达到1.5 g/L时, COD去除速率较快, 但反应60 min后COD的去除率相比1.2 g/L时略有降低, 原因可能是Oxone用量过大时, 会发生式(5)和式(6)的自由基猝灭反应, 降低了体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的浓度^[13-15]。因此, Oxone的最佳用量为1.0 g/L。



2.5 CeO₂用量对COD去除的影响

在反应温度为30 ℃、Oxone质量浓度为1.0 g/L、pH为6.86的条件下, 考察CeO₂用量对制药废水COD去除效果的影响, 结果如图7所示。

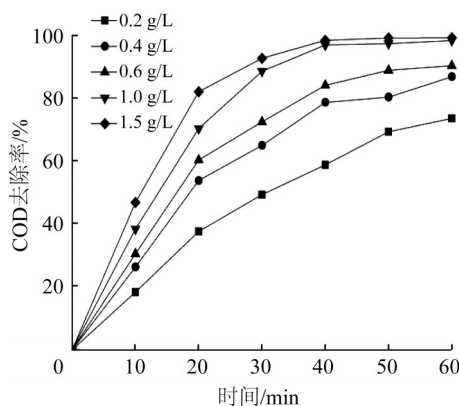
图7 CeO₂用量对制药废水COD去除的影响Fig. 7 Effect of CeO₂ dosage on COD removal for pharmaceutical wastewater

图7表明, CeO₂用量对制药废水COD去除有一定影响。在0.2~1.5 g/L范围内, 随CeO₂用量增加, COD的去除率快速增加, 原因是发生了式(2)和

式(3)的反应, 反应体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度较高。当CeO₂质量浓度达到0.6 g/L, 反应60 min后COD去除率已达到90%以上, 再增加CeO₂用量, COD去除率仍有一定提升, 但提升有限。考虑到CeO₂的吸附能力及固液分离的难度, CeO₂质量浓度选取0.6 g/L为宜。

2.6 温度对COD去除的影响

在Oxone质量浓度为1.0 g/L、CeO₂质量浓度为0.6 g/L、pH为6.86的条件下, 考察温度对制药废水COD去除效果的影响, 结果如图8所示。

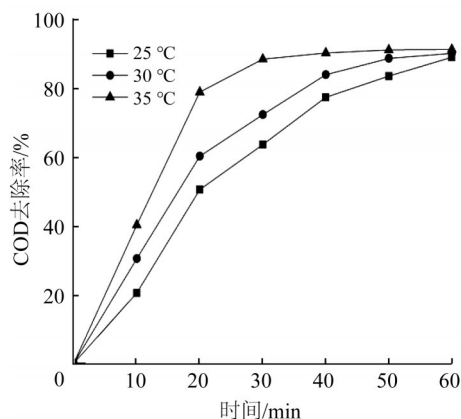


图8 温度对制药废水COD去除的影响

Fig. 8 Effect of temperature on COD removal for pharmaceutical wastewater

图8表明, 温度越高, COD去除速率越快, 但反应60 min后, 25、30、35 ℃下COD的去除率均达到了90%以上。考虑到废水的实际温度, 选取30 ℃为宜。

2.7 废水TOC的变化

在反应温度为30 ℃、Oxone质量浓度为1.0 g/L、pH=6.86、CeO₂质量浓度为0.6 g/L的条件下, 考察废水TOC的变化, 结果如图9所示。

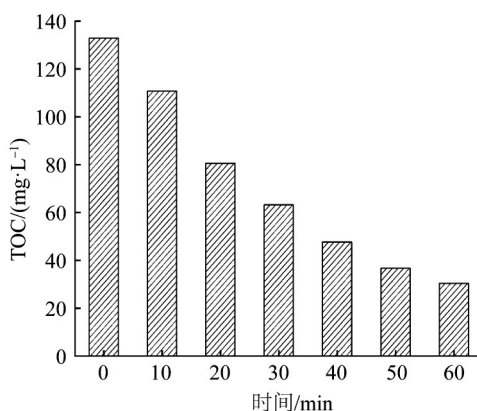


图9 TOC变化

Fig. 9 The changes of TOC

从图9可以看出,UV/CeO₂耦合Oxone氧化工艺能去除制药废水的TOC,反应60 min后,废水的TOC从132.6 mg/L降到30.5 mg/L,TOC去除率为76.99%。这表明UV/CeO₂耦合Oxone氧化工艺不仅能去除废水的COD,还能矿化废水中的有机污染物。

3 结论

(1) UV/CeO₂耦合Oxone氧化工艺对制药废水COD的去除效果明显优于UV/CeO₂和Oxone单独氧化工艺。UV和CeO₂协同活化Oxone,反应体系内生成了大量的SO₄^{·-},显著提高了Oxone的氧化能力。

(2) Oxone用量、废水pH、CeO₂用量、反应温度等均影响制药废水COD的去除效果。酸性环境有利于COD的去除;在一定范围内,Oxone和CeO₂用量越大,COD去除效果越好;反应温度越高,COD的去除速率越快。

(3) 在制药废水初始COD为326 mg/L、TOC为132.6 mg/L、Oxone质量浓度为1.0 g/L、CeO₂质量浓度为0.6 g/L、pH为6.86、温度为30℃、反应时间为60 min的条件下,UV/CeO₂耦合Oxone氧化工艺对制药废水COD的去除率为90.21%,TOC去除率为76.99%。

参考文献

- [1] 刘冰,郑煜铭,陈燕敏,等.臭氧-活性炭处理高浓度制药废水作用机制研究[J].环境科学与技术,2021,44(2):122-130.
LIU Bing,ZHENG Yuming,CHEN Yanmin,et al. Mechanism of ozone-activated carbon treatment of high concentration pharmaceutical wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2021,44(2): 122-130.
- [2] 洪颖忻,吴浪,张立秋,等.制药废水处理系统中抗生素抗性基因的研究进展[J].工业水处理,2021,42(4):39-45.
HONG Yingxin,WU Lang,ZHANG Liqiu,et al. Recent development on antibiotic resistance genes in pharmaceutical wastewater treatment system[J]. Industrial Water Treatment, 2021,42(4):39-45.
- [3] THANG N Q,SABBAH A,CHEN L C,et al. High-efficient photocatalytic degradation of commercial drugs for pharmaceutical wastewater treatment prospects: A case study of Ag/g-C₃N₄/ZnO nanocomposite materials[J]. Chemosphere, 2021,282:130971.
- [4] ABU HASAN H,MUHAMMAD M H,ISMAIL N I. A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020,33:101035.
- [5] JIANG Yu,SHI Xueqing,NG H Y. Aerobic granular sludge systems for treating hypersaline pharmaceutical wastewater: Start-up, long-term performances and metabolic function[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,412:125229.
- [6] ABDULGADER H A,KOCHKODAN V,HILAL N. Hybrid ion exchange—Pressure driven membrane processes in water treatment: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2013,116:253-264.
- [7] ISARI A A,MEHREGAN M,MEHREGAN S,et al. Sono-photocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO₃/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: A novel hybrid system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,390:122050.
- [8] SUN Jiawei,BI Hengchang,JIA Haiyang,et al. A low cost paper tissue-based PDMS/SiO₂ composite for both high efficient oil absorption and water-in-oil emulsion separation [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,244:118814.
- [9] OLIVERA-VARGAS H,GORE-DATAR N,GARCIA-RODRIGUEZ O,et al. Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous ·OH[J]. Chemical Engineering Journal, 2021,404:126524.
- [10] 郑宾国,胡俊霞,姚娇娇,等. Oxone/紫外氧化降解水中有机磷农药氧乐果的研究[J]. 环境污染与防治,2018,40(3):256-258.
ZHENG Binguo,HU Junxia,YAO Jiaojiao,et al. Study on the degradation of organophosphorus pesticide omethoate by Oxone/UV in aqueous solution [J]. Environmental Pollution & Control, 2018,40(3):256-258.
- [11] SO H L,CHU W,WANG Y H. Naphthalene degradation by Fe²⁺/Oxone/UV—Applying an unconventional kinetics model and studying the reaction mechanism[J]. Chemosphere, 2019,218:110-118.
- [12] GHANBARI F,AHMADI M,GOHARI F. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate via nanocomposite CeO₂-Fe₃O₄ for organic pollutants removal: The effect of UV and US irradiation and application for real wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2019,228:115732.
- [13] JI Yuefei,DONG Changxun,KONG Deyang,et al. New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,285:491-500.
- [14] SHARMA J,MISHRA I M,DIONYSIOU D D,et al. Oxidative removal of bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,276:193-204.
- [15] 刘占孟,潘良,胡云琪. O₃/Na₂S₂O₈耦合体系预处理制药废水的实验研究[J]. 工业水处理,2019,39(3):42-45.
LIU Zhanmeng,PAN Liang,HU Yunqi. Experimental research on O₃/Na₂S₂O₈ coupling system for the pretreatment of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2019,39(3):42-45.

[作者简介] 王文富(1979—),高工。E-mail: wangwenfu1994@126.com。通讯作者:郑宾国,教授。E-mail: guobin-zheng@126.com。

[收稿日期] 2022-03-22(修改稿)