

• 工业给排水 •

# UV—O<sub>3</sub> 工艺降解恩诺沙星效果研究

李彦博<sup>1,2</sup> 金晓玲<sup>2</sup> 汪翠萍<sup>2</sup> 郑明霞<sup>2</sup> 王凯军<sup>2</sup>

(1 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083;

2 清华大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

**摘要** 采用 UV—O<sub>3</sub> 高级氧化工艺, 以间歇和连续试验相结合的方式, 对 UV—O<sub>3</sub> 工艺降解多环抗生素恩诺沙星合成废水的处理效果进行了研究。在间歇试验过程中, 考察了 O<sub>3</sub> 投加量、恩诺沙星初始浓度和溶液初始 pH 等因素对恩诺沙星降解效果的影响, 同时优化了反应的工艺参数。结果表明: 当 O<sub>3</sub> 投加量为 1.3 mg/L, 恩诺沙星初始浓度为 40 mg/L, 溶液初始 pH 为 6.3, 反应 15 min 时处理效果最佳, 恩诺沙星可实现完全降解, UV<sub>254</sub> 和 TOC 的去除率可分别达到 82% 和 39%。同时, 在间歇试验优化的最佳工艺参数的基础上, 进行了连续试验的验证研究, 以检验 UV—O<sub>3</sub> 连续处理恩诺沙星废水时运行的稳定性。

**关键词** 紫外 臭氧 恩诺沙星 抗生素 降解

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2014.0032

## 0 引言

恩诺沙星 (ENR) 是一种广泛用于治疗呼吸细菌和肠道细菌引起的感染疾病的抗生素, 目前被我国指定为动物专用药, 广泛应用在畜禽养殖业。因 60%~90% 的药物不能被动物体吸收, 摄入的大部分药物被排出体外。传统处理工艺不能从根本上去除抗生素, 大部分都被外排进入环境或通过吸附在剩余污泥中而排出。据文献报道, 在欧洲<sup>[1]</sup>、美国和中国<sup>[2]</sup> 的废水和天然水体中检测到恩诺沙星的浓度达到了 0.6 μg/L, 经过市政污水处理厂处理后, 被去除的 85% 的恩诺沙星存留在厌氧消化后的污泥中。

因抗生素类污染物含有多种官能团, 具有难降解、可持久性, 对微生物具有抑制作用等特点, 因此生物处理技术及不能破坏其结构的物化方法并不能有效去除抗生素。近年来, 人们广泛采用 Fenton 氧化、O<sub>3</sub>、UV—O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等高级氧化工艺来处理含有微污染物废水。其中, 以臭氧氧化为代表的高级氧化技术因其污染物去除效率高、矿化程度高、二次污染和反应选择性小等优点在难降解有机废水处理领域具有广阔的应用前景。其原

理是羟基自由基 (·OH) 的氧化还原电位为 2.80 V, 在已知的氧化剂中仅次于 F<sub>2</sub> (见表 1)<sup>[3]</sup>, 具有很高的电负性和亲电性, 经证明它的氧化电极电位比水处理中常用的其他氧化剂 (除 F<sub>2</sub> 之外) 的氧化电极电位都高; 电子亲和能为 569.3 kJ, 容易进攻高电子云密度点。其反应特点是反应选择性小, 与绝大部分有机物都能发生反应且反应速率快, 可以使非自由基反应物变成自由基, 从而引发自由基链反应, 导致有机物化学结构被氧化降解。

表 1 部分氧化剂的氧化能力比较

氧化剂	氧化还原电位/V	相对 Cl <sub>2</sub> 氧化能力
氟 (F <sub>2</sub> )	3.06	2.25
羟基自由基 (·OH)	2.80	2.05
原子氧 (O)	2.42	1.78
臭氧 (O <sub>3</sub> )	2.07	1.52
氯 (Cl <sub>2</sub> )	1.36	1.00
过氧化氢 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0.84	0.64
氧气 (O <sub>2</sub> )	0.40	0.29

注: 相对 Cl<sub>2</sub> 的氧化能力 = 氧化剂的氧化还原电位 / Cl<sub>2</sub> 的氧化还原电位。

此前试验研究表明, 结合 UV 技术的 UV—O<sub>3</sub> 工艺不但能明显提高臭氧工艺的羟基自由基生成效率, 具有很强的杀菌功能, 同时, UV 可以激发有机污染物到更易降解的高能态。

国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07205-002); 环保公益性行业科研专项 (201009017-02)。

结合抗生素废水难降解、生物毒性高的特点,本文拟采用前期试验筛选出的最优工艺——UV—O<sub>3</sub>工艺降解氟喹诺酮类抗生素恩诺沙星废水,依次进行了间歇试验和连续试验的研究。其中,间歇试验重点研究了投加臭氧浓度、恩诺沙星初始浓度和溶液初始 pH 等因素对恩诺沙星降解效果的影响;并在间歇试验的基础上进行了连续试验,考察了臭氧浓度和水力停留时间等因素对恩诺沙星去除效果的影响,并对比研究了间歇及连续流的氧化效果。以期在实际废水中恩诺沙星 UV—O<sub>3</sub> 降解工艺参数选择和优化提供一定的试验基础和理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

本试验所采用的 UV—O<sub>3</sub> 反应工艺如图 1 所示。其中,反应器内径 5 cm,高 1.1 m,有效容积 0.6 L,外壳材质为 SUS314 不锈钢;反应器内嵌紫外灯,其输出功率为 40 W,并用石英玻璃管作为紫外灯保护套管;反应器底部装有臭氧布气器。

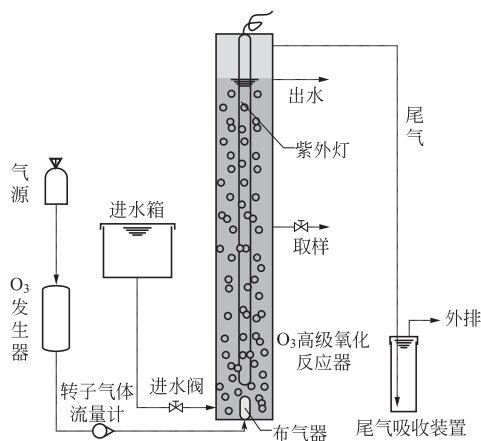


图 1 UV—O<sub>3</sub> 工艺降解反应装置示意

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 试剂与仪器

**试剂:**试验中采用恩诺沙星(C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)为模型基质抗生素,不溶于水,易溶于氢氧化钠溶液、甲醇及氟甲烷等有机溶剂。

其他试剂包括环丙沙星标准品,硫代硫酸钠,乙腈(色谱纯,德国默克),磷酸,三乙胺(色谱纯),碘化钾(KI),硫酸,靛蓝二磺酸钠等,未注明纯度的均为国产分析纯。

**仪器:**Waters 高效液相色谱仪(Waters Alli-

ance HPLC)、Waters 色谱柱、TOC 检测仪(日本岛津)、Hach DR5000 紫外可见分光光度计。

#### 1.2.2 试验内容

**间歇试验:**配水由蠕动泵一次性注入反应器中,将进水口、出水口以硅胶管相连,形成一个闭合体系(液相)。同时,臭氧发生器产生的臭氧化气体连续通入反应溶液中,尾气经由尾气口通入 KI 吸收液。通入的气体也起到搅拌均质的作用。

**连续试验:**配水由蠕动泵以一定流量连续不断输送到反应器中,出水由出水口溢流排出。同时,臭氧发生器产生的臭氧化气体连续通入反应溶液中,尾气经由尾气出口通入 KI 吸收液。

**样品处理:**除用于检测反应液中剩余臭氧的水样外,其他样品取样后立即加入 1 mmol 硫代硫酸钠作为反应终止剂。

#### 1.2.3 测试分析方法

(1) 恩诺沙星和环丙沙星的浓度测定。采用 Waters 高效液相色谱仪(Waters Alliance HPLC),等度洗脱,流动相为乙腈:磷酸(pH=2.5)=19:81,用三乙胺调节 pH,流速 1.0 mL/min,检测波长 278 nm,进样量 20 μL。

(2) 气相臭氧浓度的测定。根据中华人民共和国城镇建设行业标准 CJ/T 322—2010 中的碘量法进行测定。

(3) 反应液中剩余臭氧的测定。根据靛蓝二磺酸钠分光光度法测定反应液中剩余的臭氧。

(4) UV—O<sub>3</sub> 体系中臭氧的实际利用效果可以通过式(1)、式(2)计算:

$$\text{臭氧消耗量}(\text{mg}) = \text{臭氧发生量}(\text{mg}) - \text{尾气中臭氧量}(\text{mg}) - \text{溶液剩余臭氧量}(\text{mg}) \quad (1)$$

$$\text{臭氧利用率}(\%) = \text{臭氧消耗量} / \text{臭氧发生量} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 间歇试验

#### 2.1.1 O<sub>3</sub> 投加量

在恩诺沙星初始浓度 40 mg/L,UV 灯功率 40 W,溶液初始 pH 未调节(pH=7.6)的条件下,考察了不同 O<sub>3</sub> 投加量对 UV—O<sub>3</sub> 工艺降解恩诺沙星的影响,恩诺沙星去除率、UV<sub>254</sub> 吸光度及 TOC 的变化如图 2 所示,图中 C 为污染物降解过程中取样在 254 nm 下的吸光度,C<sub>0</sub> 为初始水样在 254 nm 下的

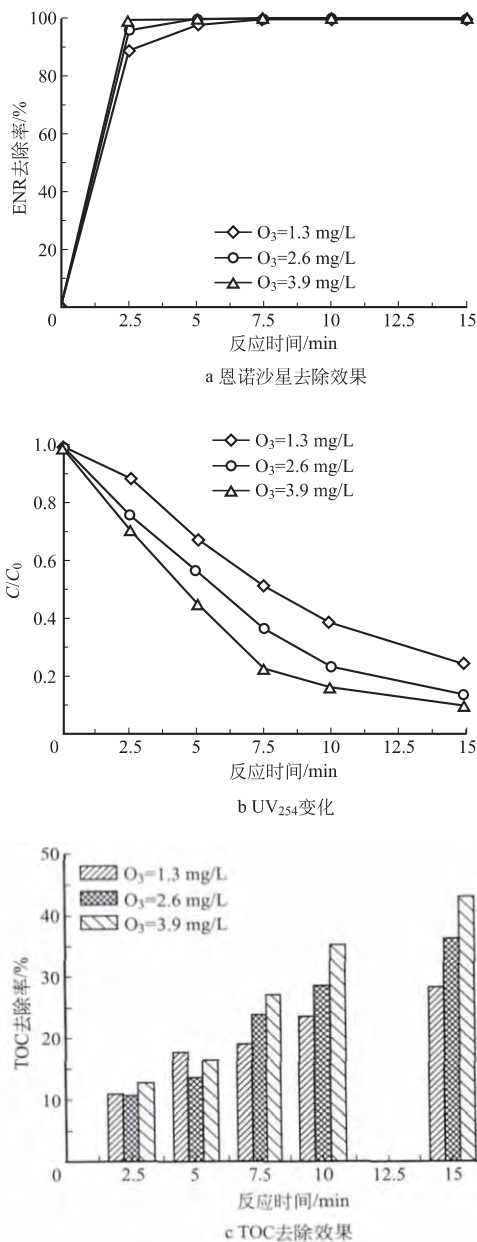


图2 不同O<sub>3</sub>投加量对恩诺沙星去除率、UV<sub>254</sub>和TOC去除率的影响

吸光度。

UV<sub>254</sub>吸光度的变化揭示了恩诺沙星被UV—O<sub>3</sub>工艺降解的反应历程,结合图2a和图2b,臭氧浓度为1.3 mg/L时,虽然7.5 min时恩诺沙星的降解率已达到100%,但反应后溶液的UV<sub>254</sub>吸光度仅下降了48%,说明恩诺沙星的结构发生了变化和降解,但是并没有完全去除,其也可能从支链有机基团的降解(或转化)开始。

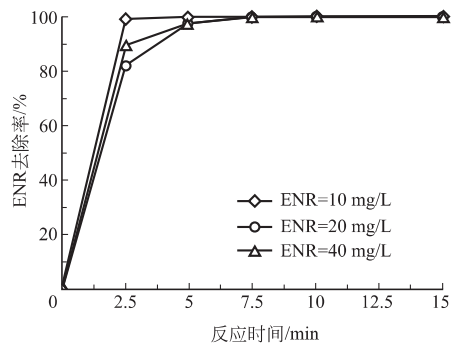
图2c是不同O<sub>3</sub>投加量对恩诺沙星降解过程中溶液TOC去除率的影响,TOC表征恩诺沙星在UV—O<sub>3</sub>工艺中的被矿化程度。在恩诺沙星初始浓度为40 mg/L时,测定TOC为28.51 mg/L。由图2c可见,随着臭氧浓度的增大,TOC的去除率逐渐增大。通过恩诺沙星的去除率、UV<sub>254</sub>等指标判断反应进行到15 min时恩诺沙星已经达到了很好的降解效果,但是TOC去除率最高仅为43.2%,由此说明虽然恩诺沙星被降解成了小分子物质,但并未被完全氧化成二氧化碳和水。综合考虑恩诺沙星去除率、UV<sub>254</sub>和TOC去除率等指标,根据式(1)、式(2)计算得出臭氧利用率分别为82.3%、74.3%和70.5%。

### 2.1.2 恩诺沙星初始浓度

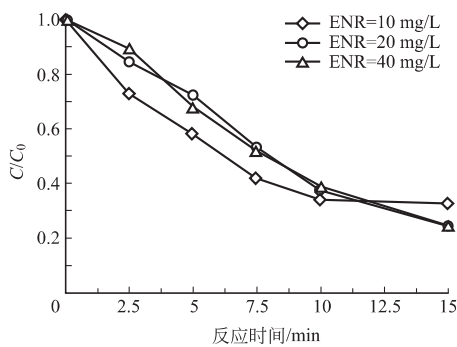
本试验在UV灯功率40 W, O<sub>3</sub>投加量为1.3 mg/L的情况下,考察了恩诺沙星初始浓度分别为10 mg/L、20 mg/L和40 mg/L时对恩诺沙星降解效果的影响,见图3。

由图3a可以看出,对于10 mg/L恩诺沙星初始浓度的试验,反应2.5 min后即被完全降解。当恩诺沙星初始浓度提高到20 mg/L、40 mg/L时,反应7.5 min后被完全降解。随着恩诺沙星初始浓度从10 mg/L升高到40 mg/L,恩诺沙星的降解速率呈现下降趋势。这是因为在臭氧投加量和UV照射强度不变的情况下,·OH的产生量也呈稳定状态,而当氧化剂浓度固定时,污染物的量即恩诺沙星的初始浓度越高,单位浓度恩诺沙星获得的·OH越少。此外,增加恩诺沙星的初始浓度,生成的中间产物的浓度也相应增加,而这些中间产物会和恩诺沙星竞争,吸收光子能量并与·OH反应,导致恩诺沙星吸收光子数量减少,量子产率降低,单位浓度恩诺沙星得到的·OH减少。因此,随着恩诺沙星初始浓度的增加,恩诺沙星的去除率减小。

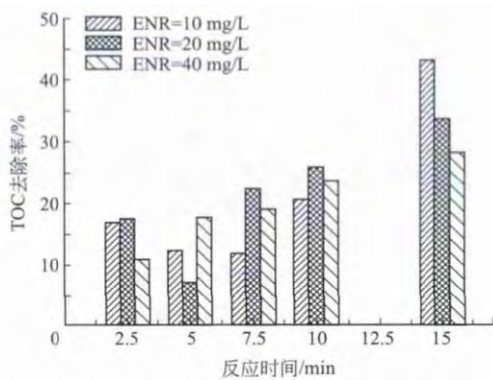
由图3a和图3b可见,当溶液中恩诺沙星浓度为10 mg/L时,尽管反应2.5 min后恩诺沙星已被完全降解,但是UV<sub>254</sub>吸光度只去除了27%,说明反应体系中仍有芳环结构有机物中间体存在。由此可以看出,较高的臭氧浓度能够将低浓度的恩诺沙星降解,但由于反应时间较短,只能部分破坏恩诺沙星的结构,使得恩诺沙星在高效液相色谱分析中不被检出。为了将抗生素分子中的复杂结构如芳环降解



a 恩诺沙星去除效果



b UV<sub>254</sub>变化



c TOC去除效果

图3 不同恩诺沙星初始浓度对恩诺沙星去除率、UV<sub>254</sub>和TOC去除率的影响

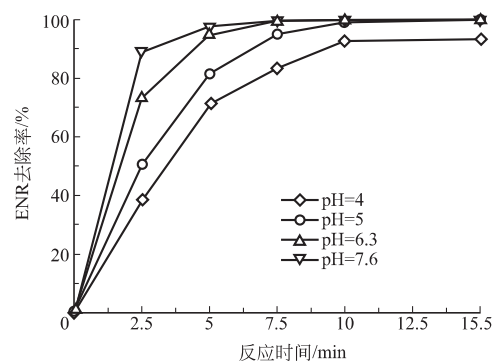
去除,适当延长反应时间对降低抗生素废水浓度更加有利。

图3c是不同恩诺沙星初始浓度对恩诺沙星降解过程中溶液TOC去除率的影响,当恩诺沙星初始浓度从10 mg/L分别增加到20 mg/L和40 mg/L,反应15 min时,TOC的去除率分别达到了43.3%、33.7%和28.2%,表明反应体系中随着恩诺沙星初始浓度的增大,TOC的去除率逐渐减小。

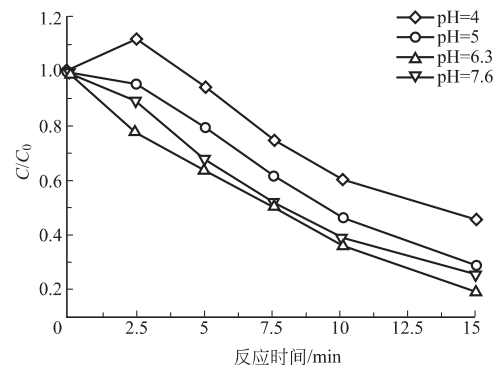
### 2.1.3 溶液初始 pH

恩诺沙星是两性化合物,其酸性官能团的 pKa 约为 5,碱性官能团的 pKa 为 8~9。恩诺沙星在水中的溶解度也与 pH 有关:在酸性或碱性条件下的溶解度较好,中性条件下微溶。试验中考察 pH 分别为 4、5、6.3 和 7.6 对恩诺沙星降解效果的影响(见图4)。其中 pH=7.6 是 pH 未调节时恩诺沙星溶液的 pH。pH 调节剂采用盐酸和氢氧化钠。

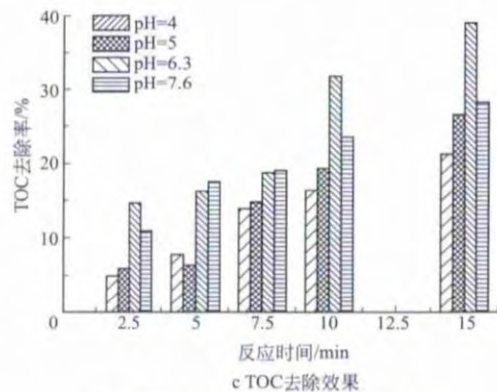
由图4可知,当恩诺沙星溶液的 pH 从 4 升高到 7.6 时,恩诺沙星的降解率有显著的提高,主要体



a 恩诺沙星去除效果



b UV<sub>254</sub>变化



c TOC去除效果

图4 不同初始 pH 对恩诺沙星去除率、UV<sub>254</sub>和 TOC 去除率的影响

现在反应开始后的 7.5 min 前。一般情况下,随着溶液 pH 的升高,溶液中的 OH<sup>-</sup> 离子浓度逐渐增大,而受溶液中 OH<sup>-</sup> 的诱导,臭氧自身分解产生 ·OH 的速率大大加快,自由基主导的反应过程有效地加快了抗生素的降解速率。因此,当 pH 从 4 提高到 7.6 时,恩诺沙星的降解效率得到了一定的提高。

当初始 pH 从 4 提高到 7.6 时,溶液 UV<sub>254</sub> 吸光度的下降有明显的提高,当 pH 为 6.3 时,溶液 UV<sub>254</sub> 吸光度下降最快,反应 15 min 后下降了 82.0%,优于不调节 pH 的 75.7%。由此说明,当恩诺沙星溶液的 pH 调节到 6.3,有利于 UV—O<sub>3</sub> 体系中的芳环结构降解。

在反应开始后的 7.5 min 内,pH 分别为 6.3 和 7.6 的 TOC 去除率不相上下,当反应进行到 10 min 时,pH 为 6.3 的 TOC 去除率表现出了明显的优势,比不调节 pH 的高 10.8%。而当恩诺沙星溶液 pH 分别从 4 提高到 5、6.3 和 7.6 时,反应 15 min 时,TOC 的去除率分别达到了 21.3%、26.6%、39.0% 和 28.2%,由此说明,反应体系中仅有部分有机物被完全矿化,当恩诺沙星溶液 pH 调节为 6.3 时,有利于 UV—O<sub>3</sub> 体系中有机物的矿化。

### 2.2 连续试验

反应器运行参数采用间歇试验得出的参考值:即在恩诺沙星浓度为 40 mg/L、UV 照射功率 40 W、溶液初始 pH 为 6.3 和 O<sub>3</sub> 投加量为 1.3 mg/L 的条件下,考察了停留时间为 15 min,流量 40 mL/min 时,反应器的运行状态。反应器采用底部进水方式连续运行,考察运行时间 180 min。试验结果如图 5 所示。

由图 5 可见,当臭氧浓度为 1.3 mg/L 时,恩诺沙星的去除率基本稳定,平均去除率为 98.8%,UV<sub>254</sub> 下降 65% 左右,TOC 的去除率较低,约为 5%。而在间歇试验中,反应进行到 15 min 时,恩诺沙星的去除率达到了 100%,UV<sub>254</sub> 下降 82%,TOC 的去除率在 39%。这与间歇试验和连续试验的水流特点有着重要的关系。

### 3 结论

本文采用 UV—O<sub>3</sub> 工艺对目标污染物恩诺沙

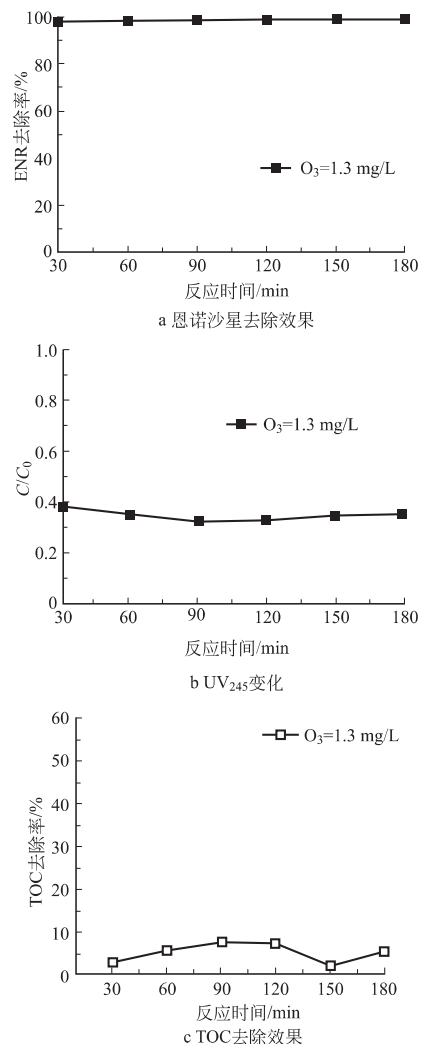


图 5 UV—O<sub>3</sub> 反应器处理效果

星开展了工艺降解试验的研究,考察了 O<sub>3</sub> 投加量、恩诺沙星初始浓度和溶液初始 pH 等因素在 UV—O<sub>3</sub> 工艺降解过程中对恩诺沙星降解效果的影响,试验结果表明:

(1) 增加臭氧投加浓度可以提高恩诺沙星的降解率;而且恩诺沙星初始浓度对恩诺沙星的降解影响较大;溶液初始 pH 介于中性时对恩诺沙星的降解效果较好。试验中确定,当 O<sub>3</sub> 投加量为 1.3 mg/L,恩诺沙星初始浓度为 40 mg/L,溶液初始 pH 调节为 6.3,反应 15 min 时,恩诺沙星降解彻底,UV<sub>254</sub> 去除率达到 82%,TOC 去除率达到 39%。

(2) 在间歇试验优化工艺参数的基础上,开展了连续试验的研究,恩诺沙星的降解率较为稳定,但由于相同的停留时间和氧化剂条件下,间歇反应

# 膜技术应用用于宝钢焦化废水回用中试研究

庞翠玲 邵立宪 刘捷涛

(宝钢工程技术集团有限公司, 上海 201999)

**摘要** 应用微滤、纳滤及反渗透对宝钢某焦化废水处理站的生化池出水进行了除盐试验研究。试验装置处理水量为  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ , 进水电导率为  $5\,900 \mu\text{S}/\text{cm}$ , 产水电导率为  $131 \mu\text{S}/\text{cm}$ , 脱盐率可达  $97.8\%$ , 出水水质可满足宝钢生产用水指标要求。

**关键词** 焦化废水 膜技术 除盐 回用

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2014.0033

焦化废水成分复杂, 处理难度大。常规的处理方法<sup>[1]</sup>可保证有机物、悬浮物、油分、氨氮及无机污染物等指标达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准, 但对电导率基本没有去除作用。经现场实测, 宝钢某焦化废水处理站出水电导率为  $8\,000 \mu\text{S}/\text{cm}$  左右。随着国家环保要求越来越严格, 且大力提倡循环经济、节能减排, 废水处理达标后回用是必然趋势。要使焦化废水满足回用要求, 必须增加深度除盐系统, 这是降低焦化废水电导率的关键问题。目前应用较广泛的除盐技术有微滤、纳滤、反渗透、离子交换、电渗析、蒸馏等<sup>[2]</sup>。微滤能截留  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  的颗粒, 可拦截悬浮物(SS)、细菌、部分病毒及大尺寸的胶体, 对大分子有机物及无机盐无拦截效果。纳滤能截留  $0.002 \sim 0.1 \mu\text{m}$  的颗粒和杂质, 可拦截胶体、蛋白质、微生物和大分子有机物, 对小分子物质和无机盐无拦截效果。反渗透则能拦截所有溶解性盐和相对分子质量大于 100 的有机物<sup>[3]</sup>。

中的单位氧化剂接触的目标物小于连续试验, 所以在连续试验中以上考察的指标均稍逊于间歇试验的恩诺沙星降解效果。

## 参考文献

- 1 Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci Total Environ*, 2008, 393(1): 84~95
- 2 Xu W, Zhang G, Zou S, et al. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China u-

## 1 试验内容

### 1.1 试验设备

宝钢某焦化废水处理站采用预处理—生化处理—二沉处理—过滤的工艺, 出水水质要求达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。2011年3~10月, 以该废水处理站  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  的生化出水为试验对象, 采用微滤[内置式膜生物反应器(MBR)]、纳滤(NF)、反渗透(RO)除盐技术, 目的在于通过不同孔径的膜技术对焦化废水中的悬浮物、胶体、有机物、无机盐等逐级拦截去除, 使系统更能适应焦化废水成分复杂、水质波动大的特点。同时找到利用内置式膜生物反应器代替生化好氧池和二沉池处理焦化废水的可行性。试验中主要设备参数见表1。

试验中 MBR 膜孔径为  $0.1 \mu\text{m}$ , 单片膜过滤面积  $1.5 \text{ m}^2$ , 膜元件基板 ABS, 膜元件为纳米改性 PVDF, 出水浊度小于 1 NTU。试验中的 NF 和 RO 均为 GE-DK 系列, NF 理论脱盐率  $50\%$ , COD 去除率  $90\%$ 。RO 进水通道相对分子质量为 34, 理论脱盐率  $90\%$ , COD 去除率  $90\%$ 。

ing high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ Pollut*, 2007, 145(3): 672~679

- 3 徐武军, 张国臣, 郑明霞, 等. 臭氧氧化技术处理含抗生素废水. *化学进展*, 2010, (5): 1002~1009

§ 通讯处: 100084 北京市海淀区清华大学环境学院环境节能楼 913 室

E-mail: lyb.dabao@gmail.com

收稿日期: 2013-07-02

修回日期: 2013-10-08