

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.17.017

高级氧化法对废水可生化性和生物抑制性的影响

孙佳薇¹, 张洋², 金建华³, 丛文杰¹, 席劲瑛¹, 王玉珏¹

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 中国矿业大学<北京> 化学与环境工程学院, 北京 100083; 3. 石嘴山市生态环境监测站, 宁夏 石嘴山 753099)

摘要: 针对宁夏某精细化工园区3种难以生化处理的典型化工制药类企业废水,使用臭氧氧化和电催化氧化(EP)技术对其可生化性和生物抑制性进行了研究。结果表明,3种废水对活性污泥的活性均有一定抑制作用,有毒物质主要为酚类化合物和有机氯农药(OCPs)。具体而言,企业A废水中主要的有毒物质为2-硝基苯酚、异狄氏剂、3-邻氯苯基-2-对氯苯-1,1'-二乙烯(*o,p'*-DDE)等,企业B主要为2,4-硝基苯酚、甲氧滴滴涕、氯仿等,企业C主要为2-硝基苯酚、三氯杀螨醇、狄氏剂等。两种高级氧化方法对废水可生化性和生物抑制性改善效果明显,经臭氧氧化处理后,企业A、B、C废水的BOD₅/COD(B/C)值由0.18、0.02、0.11分别提升至0.56、0.29、0.36,由不宜生化分别变为好生化、较难生化、较好生化,生物抑制率均下降;经EP处理后B/C值分别提升至0.34、0.16、0.32,分别变为较好生化、不宜生化、较好生化,生物抑制率分别下降16.3%、25.9%、33.4%。低电导率和高浓度硫酸盐会降低EP技术的处理效果,而高浓度氯化物则会影响臭氧氧化技术的处理效果。另外,EP技术在1h后能有效去除90%的COD,而臭氧氧化的去除能力相对有限,仅为64%;适当提高气相臭氧浓度可以增强EP技术去除COD的能力。可见,高级氧化技术及其与初级处理技术的组合能够有效处理化工制药类废水。

关键词: 化工制药类废水; 可生化性; 生物抑制性; 高级氧化; 电催化氧化; 臭氧氧化

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2025)17-0120-06

Impact of Advanced Oxidation Methods on Biodegradability and Biological Inhibition in Wastewater

SUN Jia-wei¹, ZHANG Yang², JIN Jian-hua³, CONG Wen-jie¹, XI Jin-ying¹,
WANG Yu-jue¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology <Beijing>, Beijing 100083, China; 3. Ecological and Environmental Monitoring Station of Shizuishan City, Shizuishan 753099, China)

Abstract: Ozonation and electro-peroxone (EP) technologies were employed within a fine chemical industrial park in Ningxia to investigate the biodegradability and biological inhibition of wastewater from three representative chemical and pharmaceutical enterprises that were resistant to conventional biological treatment. All three types of wastewater exhibited certain inhibitory effects on the activity of

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划项目(2021BEG01002)

通信作者: 席劲瑛 E-mail: xijinying@tsinghua.edu.cn; 王玉珏 E-mail: wangyujue@tsinghua.edu.cn

activated sludge, with the primary toxic constituents being phenolic compounds and organochlorine pesticides (OCPs). Specifically, the wastewater from enterprise A predominantly contained 2-nitrophenol, endrin, *o,p'*-DDE, etc.. In contrast, the wastewater from enterprise B mainly comprised 2,4-nitrophenol, methoxychlor, chloroform, etc.. The wastewater from enterprise C primarily included 2-nitrophenol, dicofol, dieldrin, etc.. The two advanced oxidation methods significantly enhanced the biodegradability of wastewater and reduced biological inhibition. Following ozonation treatment, the BOD₅/COD (B/C) ratio of wastewater samples from enterprises A, B, and C increased from initial values of 0.18, 0.02, and 0.11 to 0.56, 0.29, and 0.36, respectively. Consequently, the biodegradability of the wastewater improved from non-biodegradable to better biodegradable, marginally biodegradable, and biodegradable, respectively, and the corresponding biological inhibition rates all decreased. After EP treatment, the B/C ratios increased to 0.34, 0.16, and 0.32, indicating improved biodegradability classifications as biodegradable, non-biodegradable, and biodegradable, respectively. The biological inhibition rates decreased by 16.3%, 25.9%, and 33.4%, respectively. The efficiency of EP could be significantly reduced by low conductivity and high sulfate concentrations, whereas high chloride concentrations might compromise the effectiveness of ozonation. Furthermore, EP could achieve 90% COD removal within one hour, while the corresponding removal efficiency of ozonation was relatively limited at 64%. Adjusting the concentration of gaseous ozone appropriately could enhance the COD removal efficiency of EP. These findings indicate that advanced oxidation technologies, particularly when integrated with primary treatment methods, are highly effective in treating wastewater generated by the chemical and pharmaceutical industries.

Key words: chemical and pharmaceutical wastewater; biodegradability; biological inhibition; advanced oxidation; electro-peroxone; ozonation

化工制药类废水具有毒性大、可生化性差、难降解等特点,采用传统技术或多种传统工艺联合改良的技术对其进行处理时,由于缺乏针对性的设计和管理,致使对目标污染物的去除效果较差。与传统技术相比,高级氧化技术能够降解生物法难以去除的有机物,被广泛用于化工制药类有机废水的处理,如 Fenton 氧化法、臭氧氧化法、电化学氧化法、光催化氧化法等。Fenton 氧化法能够氧化降解有机物且降解效率高、反应快、易操作^[1],但存在铁泥产量大、反应 pH 较窄等缺陷^[2];臭氧氧化法可广泛用于各类难降解有机物、脱色等处理^[3],但其对 COD 和 TOC 的去除能力有限,随着处理时间的增加,去除率增长到某一限值后变化并不显著^[4];电催化氧化(EP)则是一项新型电催化臭氧高级氧化技术,其通过耦合常规臭氧与电化学技术,将 O₃曝气过程中浪费的 O₂在阴极还原为 H₂O₂,原位生成的 H₂O₂与 O₃反应生成羟基自由基(\cdot OH),从而提高臭氧难氧化污染物的去除效率,该技术有效克服了 O₃氧化具有选择性、电化学氧化受传质限制等缺陷,能够强化

去除难降解污染物和典型新污染物,可有效控制有毒有害副产物的生成,已被广泛应用于染料、化工、农药、电镀等领域^[5]。

我国在处理化工制药类废水方面起步较晚,经济发展与环境治理严重脱节,此类废水中污染物组分复杂且排放量大,因此选择合适、高效的废水处理技术尤为重要。笔者采用臭氧氧化和 EP 两种典型的高级氧化技术,对宁夏某工业园区典型化工制药类废水进行处理,同时开展废水中典型毒性物质识别,旨在为该类废水处理效能的提升提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 典型难降解有机废水概况

选取宁夏某精细化工园区 3 种典型化工制药类企业的生产废水作为研究对象,废水中含有苯类、酚类等高分子难降解有机物,具有可生化性差、毒性相对较强等特点,经企业预处理后排放至下游污水处理装置,废水样品采样点为各企业废水总排口。其中,企业 A 主要生产 *L*-苯丙氨酸、美伐他汀、

洛伐他汀、盐酸林可霉素、霉酚酸、多拉菌素等,废水预处理工艺为 A/O+Fenton;企业 B 主要生产敌稗、莠灭净、2,4-D、氯甲酚、烯草酮原药等,废水预处理工艺为 A/O;企业 C 主要生产敌草隆、氯甲酸甲酯、多菌灵等,废水预处理工艺为中和沉淀+水解酸化。

1.2 废水高级氧化处理装置与方法

高级氧化处理的反应装置如图 1 所示,其主要包括圆柱形玻璃反应器(内径为 65 mm,高为 280 mm)、臭氧发生器、臭氧检测器、恒温水浴器、直流稳压电源、低压汞灯(额定功率为 10 W,紫外光波长为 254 nm)、磁力搅拌器等。在反应器中加入 400 mL 水样,单独臭氧氧化处理时只通入 O₃ 曝气,EP 技术则是在 O₃ 曝气的同时,使用直流电源为电极供电,使 O₃ 曝气中的 O₃ 转化为 H₂O₂,使用磁力搅拌器保证溶液均相。

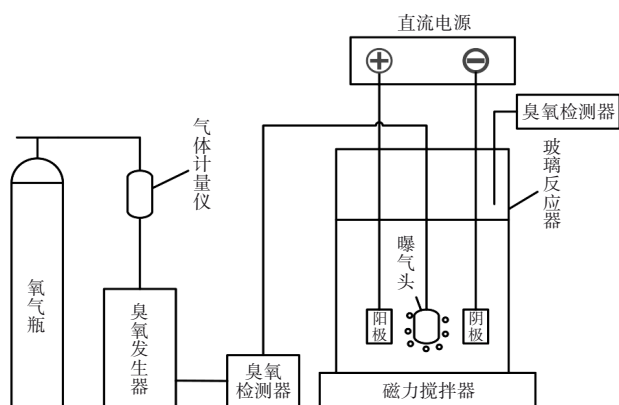


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental facility

1.3 测试指标与方法

基础水质指标委托南京研科检测技术有限公司进行检测,有毒物质识别采用 Agilent 7890B-5977B 吹扫顶空气相色谱质谱联用仪、Agilent 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪进行检测。

废水可生化性评价: B/C>0.45 时,可生化性好; 0.3<B/C<0.45 时,可生化性较好; 0.2<B/C<0.3 时,较难生化; B/C<0.2 时,不宜生化。生物抑制性评价^[6]:通过德国 WTW 呼吸速率测定仪绘制微生物耗氧曲线,将一定量的活性污泥与废水相混合,在恒温密闭条件下,好氧微生物利用废水中有机物进行代谢,代谢过程不断消耗水中的氧气,与不加废水样品的耗氧曲线(葡萄糖为基质)进行对比,评价不同废水对污泥的生物抑制性。

2 结果与讨论

2.1 废水常规水质指标与可生化性分析

采集 3 家企业总排口废水样品,对常规水质指标进行测定并评价其可生化性,结果见表 1。可知,各企业废水 B/C 值均小于 0.2,可生化性很差,不宜生化。废水 pH 为 6~8,企业 A 废水呈弱酸性,B 和 C 呈弱碱性,这主要受其生产产品的影响。对比 19 项水质指标发现,企业 A 废水中硫酸盐含量较高,企业 C 废水中氯化物含量较高,这主要与其生产产品使用的原辅料中含氯有关。而企业 B 废水的电导率较低,说明废水中溶解的化合物浓度较低,不具备良好的导电性能。

表 1 基本水质指标

Tab.1 Basic water quality indicators

项目	企业 A	企业 B	企业 C
pH	6.46~6.80	7.34~7.40	7.51~7.60
色度/度	220~300	20~50	300~350
浊度/NTU	2.8~5.6	1.1~2.3	7.7~8.7
碳酸根/(mg·L ⁻¹)	ND	ND	ND
碳酸氢根/(mg·L ⁻¹)	145.5~199.9	47.5~63.3	498.6~688.3
电导率/(μS·cm ⁻¹)	2 600~3 200	278~899	6 720~14 300
溶解性总固体/(mg·L ⁻¹)	1 670~2 560	348~580	2 430~8 780
总硬度/(mg·L ⁻¹)	124~198	73.5~92.2	440~1 130
氨氮/(mg·L ⁻¹)	0.060~0.715	0.01	0.01
悬浮物/(mg·L ⁻¹)	45~89	22~46	21~74
氯化物/(mg·L ⁻¹)	43.5~86.8	123~195	2 110~4 910
硫酸盐/(mg·L ⁻¹)	670~1 480	32.1~70.6	134~749
钠/(mg·L ⁻¹)	423~618	67~166	167~2 290
钙/(mg·L ⁻¹)	21.3~31.2	9.7~24.8	76~286
镁/(mg·L ⁻¹)	13.4~26.3	1.42~5.51	13.54~86.30
铁/(mg·L ⁻¹)	0.14~0.37	ND	ND
总有机碳/(mg·L ⁻¹)	34.50~56.17	5.21~12.66	22.50~55.39
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	19.2	1.6	11.8
COD/(mg·L ⁻¹)	107	88	104
B/C	0.18	0.02	0.11

注: ND 表示未检出。

2.2 废水生物抑制性和毒性物质识别

采集企业总排口废水样品和污泥样品,进行生物抑制性评价实验和毒性物质检测,结果如图 2 所示。污泥样品来自下游污水处理厂,企业 A、B、C 废水的抑制率分别为 11%、46%、5%,对下游污水厂活

性污泥中的微生物均具有一定抑制作用,其中企业B废水抑制性最强,这主要与3家企业生产医药中间体、抗生素、农药等产品有关^[7]。

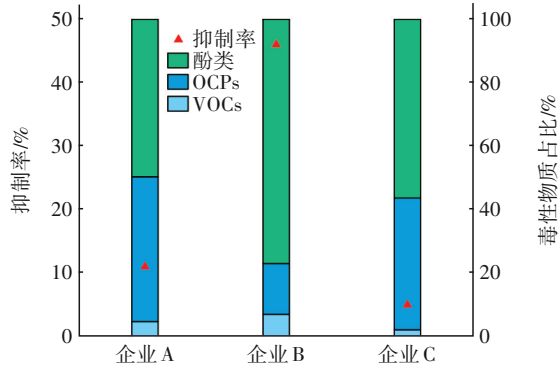


图2 废水生物抑制性与毒性物质占比

Fig.2 Biological inhibition and proportion of toxic substances in wastewater

依据官能团对检出的毒性物质进行分类并分析其占比情况,发现废水中检出的有毒物质主要有酚类化合物、有机氯农药(OCPs)和挥发性有机物(VOCs),其中酚类物质占比最高(50%~77%),OCPs占比为16%~46%,VOCs占比较低(7%以下)。VOCs包含碳链结构,如烷烃、烯烃、芳香烃等,OCPs的特征官能团是氯原子,通常存在于芳香环上,酚类化合物的特征官能团是羟基(-OH),通常与芳香环相结合。企业A废水中主要有毒物质为2-硝基苯酚、异狄氏剂、3-邻氯苯基-2-对氯苯-1,1'-二乙烯(*o,p'*-DDE)等,企业B废水主要为2,4-硝基苯酚、甲氧滴滴涕、氯仿等,企业C废水主要为2-硝基苯酚、三氯杀螨醇、狄氏剂等。含酚废水具有高生物毒性且难降解,不仅会妨碍水生生物繁殖、危害农业生产,还会影响饮用水安全;OCPs则具有难挥发性、疏水性、持久性、难降解性等特点,通过食物链进入人体和动物体并蓄积,会产生“三致”效应^[8]。考虑到酚类化合物及OCPs在化工制药类废水中存在的普遍性和对环境污染的严重性,这两类物质在废水中的有效去除尤为关键。

2.3 两种高级氧化法处理效果分析

2.3.1 可生化性和生物抑制性的改善

分别使用臭氧氧化技术和EP技术处理废水,测定BOD₅和COD浓度,开展生物抑制性评价实验,比较不同方法对可生化性和生物抑制性的改善情况,结果见图3。未处理前废水B/C值均小于0.2,不宜生化。由图3(a)可知,经臭氧氧化后,企业A、B、C

废水的B/C值分别为0.56、0.29、0.36,可生化性分别变为好生化、较难生化、较好生化;经EP处理后废水的B/C值分别为0.34、0.16、0.32,可生化性分别变为较好生化、不宜生化、较好生化。未处理前废水对污泥均有抑制作用(抑制率分别为11%、46%、5%),由图3(b)可知,经臭氧氧化处理后,企业A、B、C废水抑制率分别减少34.4%、51.3%、30.3%;经EP处理后分别减少16.3%、25.9%、33.4%。对比发现,两种高级氧化技术对3种废水的可生化性提升和生物抑制性改善均有明显效果,可能是因为废水中主要污染物为酚类化合物,而臭氧氧化和EP技术对酚类物质均有很好的去除效果^[9]。

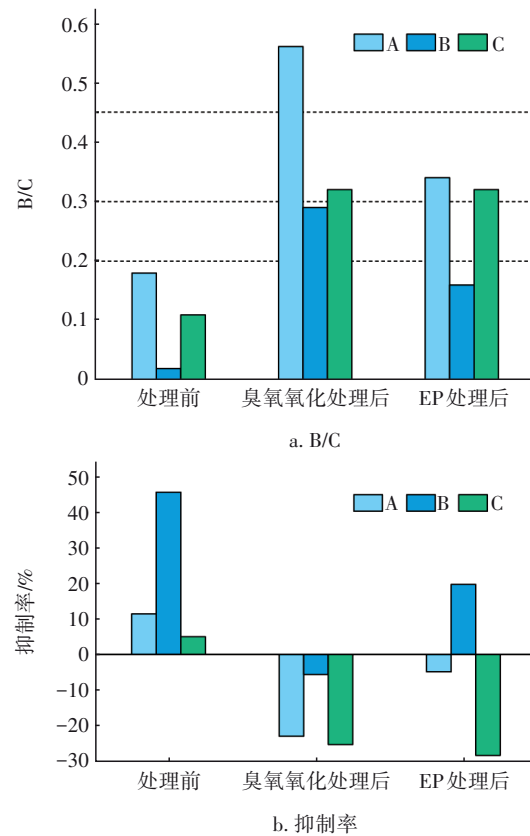


图3 两种方法对污染物可生化性和生物抑制性的改善情况

Fig.3 Improvement of biodegradability and biological inhibition of pollutants by two different methods

针对企业A和B的废水,在同等O₃浓度条件下,臭氧氧化技术对抑制率的改善明显优于EP技术。可能是因为企业A废水中含有高浓度的硫酸盐,对电催化反应中的催化剂或电极表面产生抑制作用,导致降解效率降低;对于企业B废水,可能是由于其电导率较低,导致了电流在电极之间传递困难,影响电催化反应的进行,进而导致处理效果下降。对

于企业C废水,EP技术的改善效果优于臭氧氧化技术,一方面可能是因为水中的Cl⁻电氧化生成活性氯,提高了电导率,有利于降解芳香类化合物;另一方面可能是因为Cl⁻影响了臭氧分解和氧化反应的速率,导致反应速率减慢或部分反应路径发生变化,致使臭氧消耗,从而出现单独臭氧处理效果不如EP技术的现象。

2.3.2 COD去除效果

综合3家企业废水可生化性和生物抑制性改善情况,选择企业A废水进行深度实验,分别考察两种高级氧化技术对COD的去除效果,结果如图4所示。

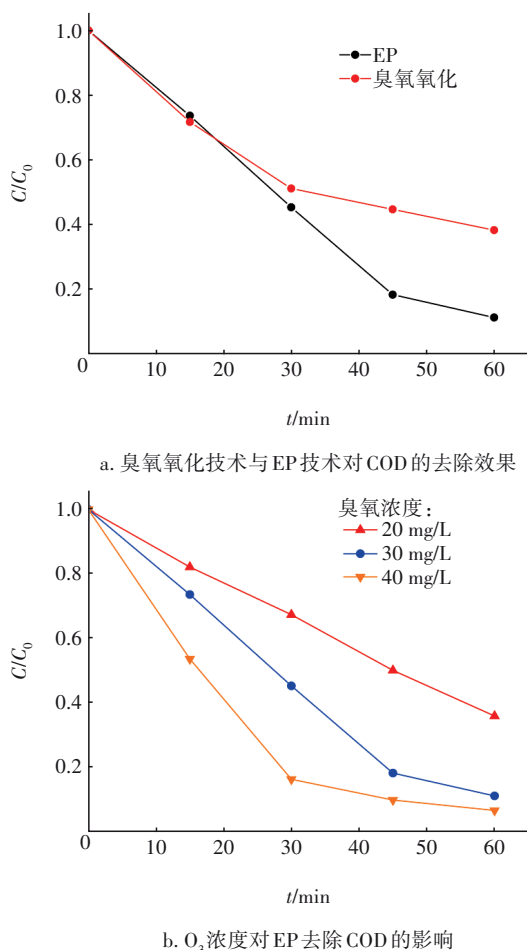


图4 COD去除效果对比

Fig.4 Comparison of COD removal effects

由图4(a)可知,EP技术对COD的去除率随反应时间的延长持续升高,而臭氧氧化技术对COD的去除率仅略有增加,且增幅远小于EP技术,反应1h后,臭氧氧化技术对COD的去除率为64%,而基于气体扩散电极的EP技术对COD的降解率高达90%。EP技术一方面利用臭氧和电化学作用直接

氧化一部分COD,另一方面通过臭氧和阴极原位生成的过氧化氢发生过氧化链式反应,迅速生成氧化能力非常强的 $\cdot OH$,以达到对污染物高效降解的目的^[9],因此能够显著提高对废水中难降解污染物的去除效果。由图4(b)可知,当外部通入的臭氧气体浓度从20 mg/L升高至40 mg/L时,反应60 min后COD去除率从64%增加至93.5%。臭氧浓度对处理效果的影响较为显著,气液传质理论表明,提高气相臭氧浓度会促进臭氧分子从气相到液相的传质,溶液中臭氧浓度的增加促使更多臭氧分子与过氧化氢反应生成 $\cdot OH$,因此适当提高气相臭氧浓度可以增强EP技术去除COD的能力。

2.4 难降解有机废水处理改进建议

综合考虑对废水可生化性和生物抑制性的改善、不同技术的优缺点及经济性,建议使用臭氧氧化技术处理企业A和B的废水,优化水解酸化工艺参数并引入EP技术处理企业C废水。A/O法适用于中、高浓度有机废水的处理,但其氧化效率可能受到氧气或氧化剂浓度限制,并对某些难降解污染物的去除效果较差;臭氧氧化技术则适用于难降解有机废水,相比A/O法,其对难降解有机物的去除效果更好,且无二次污染,反应迅速,两者投入成本接近。水解酸化法的投资和运行成本较低,但对高浓度和难降解有机物去除效果较差,适用于低浓度有机废水的初级处理,有助于提高后续生化处理效率。EP技术虽然投资和运行成本较高,但适用于高浓度和难降解有机废水的处理,在臭氧氧化的基础上进一步提升处理效率。因此建议调整水解酸化的反应温度、pH、停留时间等参数,确保反应充分后引入EP,使有机物得到更充分降解。高级氧化技术及其与初级处理技术的组合较原有传统技术能够更好地应对化工制药类企业排放的高浓度、难降解有机废水,在保证废水处理工艺稳定运行和尾水达标的基础上,具有良好的可控性及稳定性。

3 结论

① 三种化工制药类废水可生化性均很差,对活性污泥的抑制率分别为11%、46%、5%,这主要与企业生产医药中间体、抗生素、农药等产品有关。企业A废水中主要有毒物质为2-硝基苯酚、异狄氏剂、*o,p'*-DDE等,企业B废水主要为2,4-硝基苯酚、甲氧滴滴涕、氯仿等,企业C废水主要为2-硝基苯

酚、三氯杀螨醇、狄氏剂等。

② 经臭氧氧化处理后,企业A、B、C废水B/C值由0.18、0.02、0.11分别提升至0.56、0.29、0.36,生物抑制率分别减少34.4%、51.3%、30.3%;经EP处理后B/C值分别提升至0.34、0.16、0.32,生物抑制率分别减少16.3%、25.9%、33.4%。低电导率和高浓度硫酸盐可能会降低EP技术的处理效果,高浓度氯化物可能会降低臭氧氧化技术的处理效果。

③ 反应1h后,EP技术和臭氧氧化技术对COD的去除率分别为90%、64%,EP技术对COD的去除率高于臭氧氧化技术;适当提高气相臭氧浓度可以增强EP技术去除COD的能力,当O₃浓度≥30mg/L时,EP技术对COD的去除率≥90%。

④ 建议使用高级氧化技术及其与初级处理技术的组合方法处理化工制药类废水,在保证废水处理工艺稳定运行和尾水达标的基础上,具有良好的可控性和稳定性。

参考文献:

- [1] 林英姿,任睿君,邹瑜斌,等.芬顿-混凝反应对藻类胞外有机物去除机制研究[J].环境保护科学,2020,46(1):69-75,96.
LIN Yingzi, REN Ruijun, ZOU Yubin, *et al.* Study on mechanism of removal of extracellular organic matter from algae by Fenton-coagulation reaction [J]. Environmental Protection Science, 2020, 46(1): 69-75,96(in Chinese).
- [2] 苏静,王灿,王志刚,等.工业废水处理中类芬顿工艺进展研究[J].化肥设计,2022,60(5):13-17,37.
SU Jing, WANG Can, WANG Zhigang, *et al.* Analysis on the research progress of Fenton-like process in industrial wastewater treatment [J]. Chemical Fertilizer Design, 2022, 60(5): 13-17,37(in Chinese).
- [3] 杨宏伟,邢雷,史政伟,等.臭氧-MBBR在精细化工园区污水厂改造中的应用[J].工业水处理,2023,43(5):175-180.
YANG Hongwei, XING Lei, SHI Zhengwei, *et al.* Application of ozone-MBBR process in renovation of sewage plant in fine chemical industry park [J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(5): 175-180(in Chinese).
- [4] 栾敬帅,赵文涛,石燕,等.基于臭氧的氧化工艺对

印染废水深度处理的研究进展[J].安徽农业科学,2015,43(32):141-146.

LUAN Jingshuai, ZHAO Wentao, SHI Yan, *et al.* A review of advanced treatment of dyeing wastewater based on ozonation processes [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(32): 141-146 (in Chinese).

- [5] YAO W K, WANG X F, YANG H W, *et al.* Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process [J]. Water Research, 2016, 88: 826-835.
- [6] 王钦祥,于茵,周岳溪,等.石化废水易降解成分对活性污泥耗氧抑制毒性评价的干扰因素[J].环境科学研究,2016,29(1):92-98.
WANG Qinxiang, YU Yin, ZHOU Yuexi, *et al.* Interference of activated sludge oxygen uptake toxicity evaluation by readily degradable compositions in petrochemical wastewater [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(1):92-98(in Chinese).
- [7] 刘润池,田国华.制药行业废水特征污染因子控制指标分析——以上海市为例[J].当代化工研究,2022(12):47-49.
LIU Runchi, TIAN Guohua. Control index analysis of characteristic pollution factors of pharmaceutical wastewater—a case study of Shanghai [J]. Modern Chemical Research, 2022(12):47-49 (in Chinese).
- [8] QIU Y W, QIU H L, ZHANG G, *et al.* Bioaccumulation and cycling of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in three mangrove reserves of south China [J]. Chemosphere, 2019, 217: 195-203.
- [9] 姜丽雪.电催化臭氧技术结合生物法降解含酚废水的研究[D].北京:北京化工大学,2023.
JIANG Lixue. Study on the Degradation of Phenolic Wastewater by Electro-peroxone Technology Combined with Biological Method [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023 (in Chinese).

作者简介:孙佳薇(1992-),女,江苏江阴人,硕士,工程师,主要研究方向为挥发性有机物与恶臭污染控制技术。

E-mail:jiawei.sun@tsinghua-riet.com

收稿日期:2024-04-30

修回日期:2024-06-07

(编辑:任莹莹)