

# 电化学氧化法深度处理土霉素废水二级处理 出水试验研究

郭亚斌<sup>1,2</sup>, 李贵霞<sup>1,2</sup>, 刘艳芳<sup>1,2</sup>, 刘 曼<sup>3</sup>, 高 湘<sup>1,2</sup>, 潘贵芳<sup>1,2</sup>, 李再兴<sup>1,2</sup>

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北省污染防治生物技术实验室, 河北石家庄 050018; 3. 河北省电子信息产品监督检验院, 河北石家庄 050071)

**摘 要:**以钛涂钌钨(Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>)平板为阳极、石墨板为阴极,采用电化学氧化法对土霉素废水二级处理出水进行了深度处理试验研究。确定了最佳电解条件:电流密度为 0.10 A/cm<sup>2</sup>、极板间距为 2 cm、电解质(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)浓度为 0.3 mol/L 和不调整废水 pH 值,在进水 ρ(COD)=264.32 mg/L 时,电解 60 min 后出水 ρ(COD)<120.00 mg/L, COD 去除率可达 60% 以上。在最佳电解条件下, COD 去除动力学方程为 ln(c<sub>0</sub>/c<sub>t</sub>)=0.012 9t-0.001 7, 其相关系数 R<sup>2</sup>=0.997 5, 近似符合一级动力学方程。

**关键词:**电化学氧化法;土霉素废水二级处理出水;深度处理;反应动力学;钛涂钌钨阳极

中图分类号:X703 文献标志码:A

## Advance treatment of secondary disposed effluent of oxytetracycline wastewater by electrochemical oxidation

GUO Yabin<sup>1,2</sup>, LI Guixia<sup>1,2</sup>, LIU Yanfang<sup>1,2</sup>, LIU Man<sup>3</sup>, GAO Xiang<sup>1,2</sup>, PAN Guifang<sup>1,2</sup>, LI Zaixing<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 3. Hebei Electronic and Information Products Inspection Institute, Shijiazhuang Hebei 050071, China)

**Abstract:** Electrochemical oxidation of secondary effluent of oxytetracycline wastewater is investigated using Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> plate as anode and graphite plate as cathode, respectively. The results show that when current density is 0.10 A/cm<sup>2</sup>, electrodes span is 2 cm, concentration of electrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) is 0.3 mol/L and the initial pH of the wastewater isn't adjusted, the 264.32 mg/L of COD concentration of the influent electrochemical is reduced below 120.00 mg/L after being oxidized for 60 min. The COD removal rate is over 60%. The electrochemical oxidation degradation process of COD is approximate complied with the first-order kinetics equation: ln(c<sub>0</sub>/c<sub>t</sub>) = 0.012 9t - 0.001 7 (R<sup>2</sup> = 0.997 5).

**Key words:** electrochemical oxidation process; secondary disposed effluent of oxytetracycline wastewater; advance treatment; degradation kinetics; Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> plate anode

收稿日期:2013-11-18;修回日期:2014-01-08;责任编辑:王海云

基金项目:河北省科技支撑计划项目(11966726D)

作者简介:郭亚斌(1990-),女,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事水污染控制及污染资源化方面的研究。

通讯作者:李再兴教授。E-mail:li\_zaixing@163.com

郭亚斌,李贵霞,刘艳芳,等. 电化学氧化法深度处理土霉素废水二级处理出水试验研究[J]. 河北科技大学学报, 2014, 35(2):197-201.

GUO Yabin, LI Guixia, LIU Yanfang, et al. Advance treatment of secondary disposed effluent of oxytetracycline wastewater by electrochemical oxidation[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(2):197-201.

土霉素(oxytetracycline, OTC)属于四环素类抗生素<sup>[1]</sup>,其生产废水中有机物含量高,处理难度大,属难降解高浓度有机废水<sup>[2-3]</sup>。采用传统生物工艺处理该废水,出水难以达到《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008)的要求<sup>[4]</sup>,需进一步深度处理。

电化学氧化法具有反应条件温和、设备及操作简单、可控性强、处理效率高和二次污染少等特点<sup>[5-6]</sup>,广泛用于制革<sup>[7]</sup>、印染<sup>[8]</sup>、制药<sup>[9]</sup>、焦化<sup>[10]</sup>等工业废水处理。为提高电化学的降解效率和降低电能消耗,许多学者开展了电催化氧化研究,取得了较好的效果<sup>[11-14]</sup>。本文以钛涂铱钌(Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>)为阳极、石墨板为阴极,采用电化学氧化法对土霉素生产废水二级处理出水进行深度处理试验研究,确定电解的最佳反应条件,为实现土霉素废水达标排放提供技术参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验用水

试验用水取自某制药企业土霉素生产废水处理站二级处理出水,其水质:pH值为7.6~7.9、COD(质量浓度,下同)为250~280 mg/L。

### 1.2 试验装置

试验采用自制电解槽,阳极采用钛涂铱钌平板电极(Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, 10 cm×5 cm),阴极采用石墨板电极(10 cm×5 cm)(均为宝鸡隆盛有色金属有限公司提供)。电源使用WYJ直流稳压电源(上海全力电器有限公司提供;输出电压:0~30 V;输出电流:0~15 A)。

### 1.3 试验方法

取一定量水样置于电解槽内,以Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为电解质,调整不同试验条件,电解120 min,每15 min取样一次,考察COD的去除效果,同时分析电流效率的变化。

### 1.4 分析测试方法

COD测定采用重铬酸钾法<sup>[15]</sup>;色度测定采用铬钴比色法<sup>[15]</sup>。

电流密度计算公式为

$$J = I/S \quad (1)$$

式中: $I$ 为电流强度(A); $S$ 为电极板面积(cm<sup>2</sup>)。

电流效率,即去除COD的电流效率(CE)用式(2)计算<sup>[16]</sup>:

$$CE(\%) = \frac{\rho_0(\text{COD}) - \rho_t(\text{COD})}{8 \times I \times t} \times F \times V \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\rho_0(\text{COD})$ 和 $\rho_t(\text{COD})$ 分别为初始和时间 $t$ 时的化学需氧量(g/L); $F$ 为法拉第常数(值取96 485 C/mol); $V$ 为电解质体积(L); $I$ 为电流强度(A); $t$ 为反应时间(s)。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 最佳电解条件的确定

#### 2.1.1 电流密度对COD去除效果的影响

控制反应初始条件:电解质浓度为0.3 mol/L,极板间距为3 cm,不调废水pH值。考查不同电流密度对废水COD去除效果的影响,并通过对电流效率的分析,确定最佳电流密度。试验结果见图1和图2。

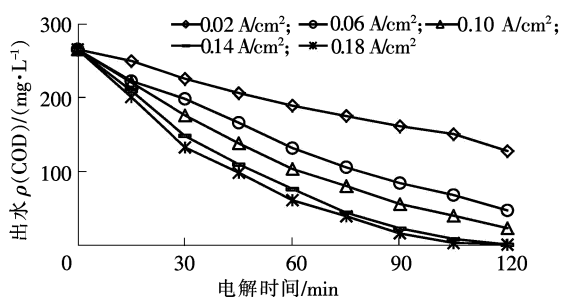


图1 电流密度对COD去除效果的影响  
Fig. 1 Effect of current density on COD removal

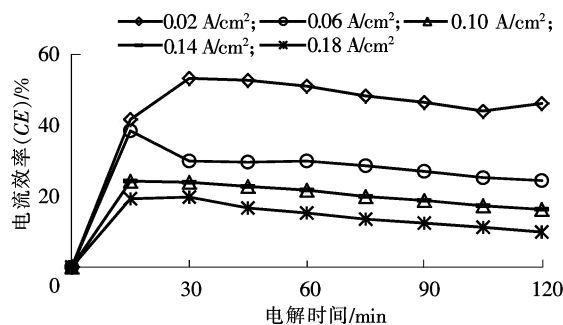


图2 电流密度对电流效率的影响  
Fig. 2 Effect of current density on current efficiency

从图 1 中可以看出随着电流密度的增大,COD 去除效果增强。这是因为电流密度越大,电子在电极和废水中的转移速率越快,溶液中产生极强氧化作用的  $H_2O_2$  和  $HO \cdot$  自由基的产物越多,COD 去除效果越好。但从图 2 可以看出,随着电流密度的增大,电流效率也随之降低,电耗随之增大。当电流密度为  $0.06 A/cm^2$  时,处理 75 min 后出水  $\rho(COD) < 120 mg/L$ ,可满足废水达标排放要求,此时电流效率为 28.53%;当电流密度为  $0.10 A/cm^2$  时,处理 60 min 后出水  $\rho(COD) < 120 mg/L$ ,但此时电流效率有所降低,为 21.69%,电耗增加。综合考虑到废水达标排放要求和处理成本,确定最佳电流密度为  $0.10 A/cm^2$ 。

### 2.1.2 极板间距对 COD 去除效果的影响

控制反应初始条件:电流密度为  $0.10 A/cm^2$ ,电解质浓度为  $0.3 mol/L$ ,不调废水 pH 值。分析不同极板间距对废水 COD 去除效果和电流效率的影响,确定最佳极板间距。试验结果见图 3 和图 4。

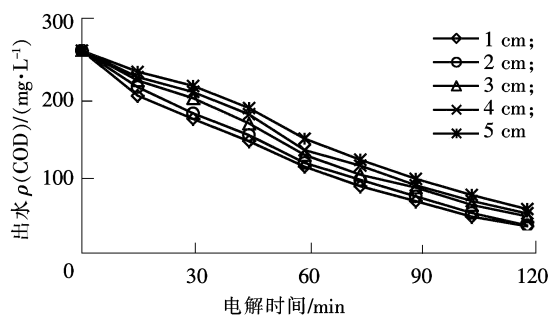


图 3 极板间距对 COD 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of electrode distance on COD removal

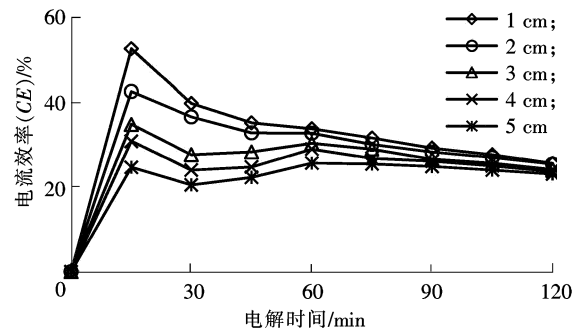


图 4 极板间距对电流效率的影响

Fig. 4 Effect of electrode distance on current efficiency

从图 3 中可以看出,随着极板间距的增大,COD 的去除效率有所降低,但降幅较小。从图 4 可以看出,极板间距越大,电流效率越低,同一极板间距下,随电解时间的增加,电流效率降低,电解 60 min 后,不同极板间距的电流效率随时间的变化不大。造成这一现象的原因是,减小极板间距,极板间电场强度增大,带电离子的迁移速率增大,在极板上放电发生直接化学反应的几率也增大。但是极板间距过小,容易发生短路现象,并且阳极表面会发生钝化现象,能耗增大;而增大极板间距,极板间电阻增大,电能消耗提高,电流效率下降。综合考虑,确定最佳极板间距为 2 cm,此条件下,处理 60 min 后出水  $\rho(COD) < 120 mg/L$ ,电流效率为 32.70%。

### 2.1.3 电解质浓度对 COD 去除效果的影响

控制反应初始条件:电流密度为  $0.10 A/cm^2$ ,极板间距为 2 cm,不调废水 pH 值。分析不同电解质浓度对废水 COD 去除效果和电流效率的影响,确定最佳电解质浓度。试验结果见图 5 和图 6。

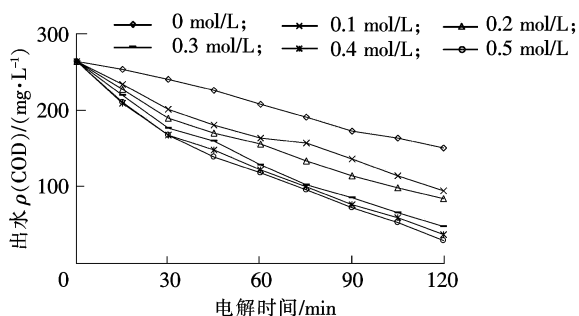


图 5 电解质浓度对 COD 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of electrolyte concentration on COD removal

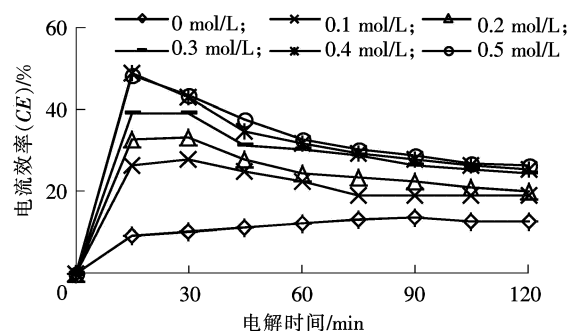


图 6 电解质浓度对电流效率的影响

Fig. 6 Effect of electrolyte concentration on current efficiency

电解质的加入是为了增大废水的导电性,从而降低过程中的能耗并提高有机物的降解效率。从图 5 和图 6 可以看出,未加入电解质时,COD 的去除率和电流效率都较低。当加入电解质后,随着电解质浓度的增加,COD 的降解效果和电流效率随之提高;但当电解质浓度  $\geq 0.3 mol/L$  时,COD 的降解效果和电流效率的提高幅度变缓。当电解质浓度  $\geq 0.3 mol/L$  时,电解 60 min 后出水 COD 可满足废水达标排放要求。由于电解质浓度太低影响导电效果,会增加电能消耗;电解质浓度过高,会增加处理成本,并使出水含盐量增加。

综合考虑,最终确定最佳电解质浓度为 0.3 mol/L。

#### 2.1.4 初始 pH 值对 COD 去除效果的影响

控制反应初始条件:电流密度为 0.10 A/cm<sup>2</sup>,极板间距为 2 cm,电解质浓度为 0.3 mol/L。考察不同初始 pH 值对废水 COD 去除效果和电流效率的影响,确定最佳 pH 值。试验结果见图 7 和图 8。

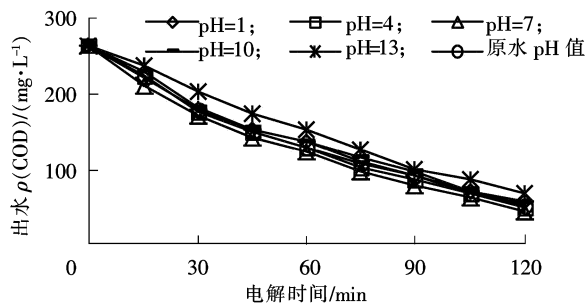


图 7 初始 pH 值对 COD 去除效果的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on COD removal

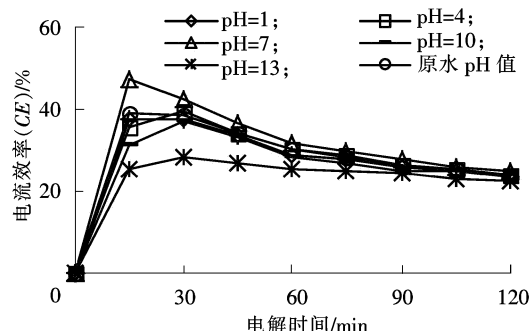


图 8 初始 pH 值对电流效率的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on COD removal current efficiency

由图 7 和图 8 可以看出,水样初始 pH 值对于废水 COD 去除效率和电解效率的影响不明显。电解 pH 值在 4~10 之间时,COD 去除效果差异不大。综合考虑,确定电化学氧化处理试验废水时不调节废水初始 pH 值。

#### 2.2 反应动力学研究

通过试验确定了电化学氧化法处理土霉素废水二级处理出水的最佳反应条件:电流密度为 0.10 A/cm<sup>2</sup>,极板间距为 2 cm,电解质浓度为 0.3 mol/L,不调节原水 pH 值。在此条件下,当土霉素废水二级处理出水 COD 为 264.32 mg/L 时,处理 60 min 后出水  $\rho(\text{COD}) < 120$  mg/L,COD 去除率达到 63% 以上,试验结果见图 9。根据试验结果,采用非线性最小二乘法以  $\ln(c_0/c_t)$  对  $t$  作图对电化学氧化土霉素废水二级处理出水的 COD 去除动力学方程进行拟合,如图 10 所示。

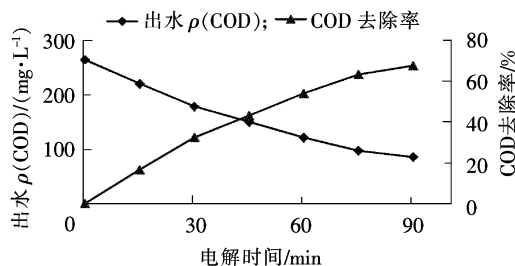


图 9 最佳电解条件下 COD 去除效果

Fig. 9 Removal of COD at best condition

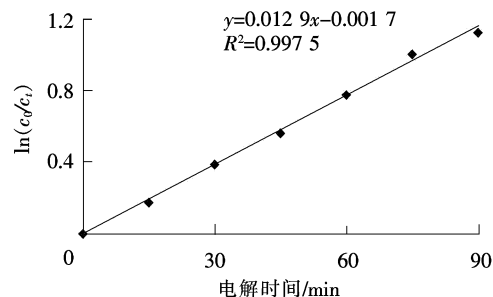


图 10 最佳电解条件下反应动力学曲线

Fig. 10 Reaction kinetics curve at best condition

由图 10 可知,在最佳电解条件下,采用电化学氧化法深度处理土霉素废水二级处理出水的 COD 去除动力学方程为: $\ln(c_0/c_t) = 0.0129t - 0.0017$ ,其相关系数  $R^2 = 0.9975$ ,近似符合一级动力学方程。

#### 2.3 电极寿命试验

电极每使用一周后,均采用相同的水样、在最佳电解条件下进行平行试验,考查钛涂铱钉平板阳极和石墨板阴极这两种电极在电解处理土霉素废水二级处理出水时的使用寿命,试验结果见图 11。

由图 11 可见,在最佳电解条件下,电极使用的时间越长,COD 的去除效果随之会缓慢降低。这是因为电极在电解过程中会发生钝化现象,导致电解效果降低。但在整个试验阶段,电解效果的降低幅度不明显,说明本试验采用的 2 种电极在处理土霉素废水二级出水时的使用寿命较长,可作为实际电解电极使用。

### 3 结论

采用电化学氧化土霉素废水二级处理出水的试验研究,取得了较好的效果。试验结果如下。

1) 通过试验确定最佳反应条件: 电流密度为  $0.10 \text{ A/cm}^2$ , 极板间距为  $2 \text{ cm}$ , 电解质浓度为  $0.3 \text{ mol/L}$ , 不调节废水 pH 值。当土霉素废水二级处理出水 COD 为  $264.32 \text{ mg/L}$  时, 电解  $60 \text{ min}$  后出水  $\rho(\text{COD}) < 120 \text{ mg/L}$ , COD 去除率达到  $63\%$  以上, 满足《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB 21903—2008) 的要求。

2) 在最佳电解条件下, 采用电化学氧化法深度处理土霉素废水二级处理出水的 COD 去除动力学方程为  $\ln(c_0/c_t) = 0.0129t - 0.0017$ , 其相关系数  $R^2 = 0.9975$ , 近似符合一级动力学方程。

3) 电极的寿命试验表明钛涂铱钉平板阳极和石墨板阴极在处理土霉素废水二级处理出水时使用寿命较长, 可作为实际电解电极使用; 此外, 使用电化学法处理土霉素废水二级处理出水效果较好, 可运用到实际废水的深度处理中。

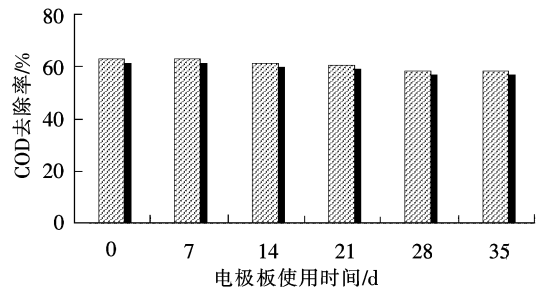


图 11 电极使用时间对 COD 去除效果的影响  
Fig. 11 Influence of the using time of electrode on COD removal

### 参考文献/References:

- [1] 李再兴, 刘 焕, 刘艳芳, 等.  $\text{ClO}_2$  催化氧化处理土霉素废水处理站二级出水[J]. 河北科技大学学报, 2013, 34(4): 365-369.  
LI Zaixing, LIU Huan, LIU Yanfang, et al. Treatment of secondary effluent of oxytetracycline wastewater treatment plant by chlorine dioxide catalytic oxidation[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2013, 34(4): 365-369.
- [2] 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 Qiu-hui. Present situation and forecast of the treatment of antibiotic wastewater by biological combined processes[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(2): 5-8.
- [3] 李再兴, 剧盼盼, 左剑丞, 等. 微电解/Fenton 法深度处理土霉素废水的研究[J]. 中国给水排水, 2012, 28(5): 74-77.  
LI Zaixing, JU Panpan, ZUO Jian'e, et al. Advanced treatment of oxytetracycline wastewater using microelectrolysis and Fenton method [J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(5): 74-77.
- [4] 罗 晓, 王 婷. 固定化真菌处理土霉素废水的研究[J]. 河北科技大学学报, 2011, 32(1): 98-102.  
LUO Xiao, WANG Ting. Treatment of oxytetracycline wastewater by immobilized fungus[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2011, 32(1): 98-102.
- [5] 王 琴, 孙根行. 电化学法处理废水研究进展[J]. 电镀与环保, 2011, 31(2): 7-10.  
WANG Qin, SUN Genxing. Research progress in treatment of wastewater with electrochemical methods[J]. Electroplating & Pollution Control, 2011, 31(2): 7-10.
- [6] SZPYRKOWICZ L, RADAELLI M, DANIELE S, et al. Application of electro-catalytic mediated oxidation for the treatment of a spent textile bath in a membrane reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(21): 6732-6736.
- [7] 王 琴, 孙根行. 滤压型电解槽处理模拟制革废水的试验研究[J]. 中国皮革, 2011, 40(1): 37-39.  
WANG Qin, SUN Genxing. Treatment of simulated tannery wastewater by filter-press electrochemical cell[J]. China Leather, 2011, 40(1): 37-39.
- [8] 雷阳明, 申哲民, 贾金平, 等. 电化学氧化法和高铁混凝法处理染料废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(2): 75-76.  
LEI Yangming, SHEN Zhemin, JIA Jinping, et al. Treatment of dye wastewater with electrochemical oxidation process and ferric coagulation process[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(2): 75-76.
- [9] HAN Guocheng, LIU Zheng, WANG Yongliao. Preparation and application of pharmaceutical wastewater treatment by praseodymium doped  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  electrocatalytic electrode[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(4): 532-537.
- [10] 吴高明, 魏松波, 雷兴红, 等. 焦化废水电化学处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2007, 27(9): 7-10.  
WU Gaoming, WEI Songbo, LEI Xinghong, et al. Advance of coking wastewater treatment by electrochemical[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(9): 7-10.
- [11] VAZQUEZ-GOMEZ L, FERRO S, de BATTISTI A. Preparation and characterization of  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$  ternary mixtures for advanced electrochemical technology[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67(1/2): 34-40.
- [12] 蔡国君, 沈 钢, 王波燕, 等.  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$  阳极电化学氧化降解苯甲酸研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 17-19.  
CAI Guojun, SHEN Gang, WANG Boyan, et al. Electrochemical degradation of benzoic acid by anodic oxidation on  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$  electrodes[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(7): 17-19.
- [13] ZHOU Minghua, HE Jianjian. Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified  $\text{PbO}_2$  electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 357-363.
- [14] 邱凌峰. 探讨不同阳极材料对电催化氧化含酚废水效果的影响[J]. 化学工程与装备, 2010, 41(1): 171-173.  
QIU Lingfeng. Effect of different anode materials in electrical catalytic oxidation for phenol-containing wastewater[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2010, 41(1): 171-173.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
State Environmental Protection Administration of China. Monitoring and Analytic Methods of Water and Wastewater[M]. 4th ed. Beijing: Environmental Science Press of China, 2002.
- [16] PANIZZA M, CERISOLA G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes[J]. Water Research, 2009, 43(2): 339-344.