

文章编号:1008-1542(2012)01-0089-04

## 阿奇霉素废水铁炭微电解研究

杨文玲<sup>1,2,3</sup>, 杨会龙<sup>1</sup>, 徐智策<sup>1</sup>, 刘红梅<sup>1</sup>, 王加宁<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 山东省科学院生物研究所, 山东济南 250014; 3. 山东大学化学与化工学院, 山东济南 250100)

**摘要:**阿奇霉素废水成分复杂, 具有 pH 值高、色度深、COD 高、BOD 低、难降解的特点, 采用铁炭微电解技术对阿奇霉素废水进行预处理, 研究了各因素对其处理效果的影响。结果表明: 在反应温度为 25 °C、铁炭质量比为 3 : 1、入水 pH 值为 4、铁屑投加量为 0.45 g/L、反应时间为 2.0 h 的条件下, COD 的平均去除率达到 53.21%。

**关键词:**阿奇霉素废水; 铁炭微电解; COD 去除率

中图分类号: X703.1 文献标志码: A

## Study on treatment of azithromycin wastewater by ferric-carbon micro-electrolysis

YANG Wen-ling<sup>1,2,3</sup>, YANG Hui-long<sup>1</sup>, XU Zhi-ce<sup>1</sup>, LIU Hong-mei<sup>1</sup>, WANG Jia-ning<sup>2</sup>

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Institute of Biology, Shandong Academy of Sciences, Jinan Shandong 250014, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan Shandong 250100, China)

**Abstract:** The composition of azithromycin wastewater is very complex. It has the characteristics of high pH value, deep color, high COD, low BOD, and low decomposability. The ferric-carbon micro-electrolysis is used to dispose azithromycin wastewater, and the various influence factors are studied. Results show that the optimal conditions are as follows: the reaction temperature is 25 °C,  $m(\text{Fe})/m(\text{C})$  is 3 : 1, the initial pH is 4, the amount of Fe is 0.45 g/L, and the reaction time is 2 h. Finally up to 53.21% COD could be removed under the above best technological conditions.

**Key words:** azithromycin wastewater; ferric-carbon micro-electrolysis; COD removal

阿奇霉素是 15 元环内酯类抗生素, 也是第 1 个氮环内酯抗生素, 广泛应用于敏感菌所致的呼吸道、皮肤软组织感染和衣原体所致的性传播疾病<sup>[1]</sup>。阿奇霉素与其他大环内酯类抗生素的一个主要不同就是可以用于治疗性病和梅毒等非淋菌性尿道炎。独特的优势使得其国际市场需求日益增大, 阿奇霉素未来的市场前景也将更加看好<sup>[2]</sup>。阿奇霉素废水是生产过程中产生的一类含有中间产物、残余阿奇霉素以及有机溶媒的抗生素工业废水。该类废水成分复杂, 其中含有大量有机物、溶解性固体及悬浮物, 此外还含有具有生物毒性的抗生素及中间产物。对于阿奇霉素生产废水, 如不加处理而直接让其进入工厂废水处理系统, 将会严重破坏废水生化处理系统的良好运行, 不能达标排放<sup>[3-4]</sup>。铁炭微电解技术具有使用范围广、工艺简单、处理效果好等特点, 已广泛应用于印染废水、造纸废水、焦化废水、制药废水、炸药废水等工业废水的预处理<sup>[5-8]</sup>。目前, 国内外有关阿奇霉素废水处理的研究报道较少, 迄今为止, 国内外较少有利用微电解法处理阿奇霉素废

收稿日期: 2011-04-21; 修回日期: 2011-11-15; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 杨文玲(1971-), 女, 山东冠县人, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事环境化工、化工分离方面的研究。

水的报道。笔者对采用铁炭微电解法预处理阿奇霉素废水进行改进研究,以进一步降低废水 COD,提高其生化性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

JJ-500 精密电子天平,美国双杰兄弟集团有限公司仪器厂提供;HH-2 恒温水浴锅,江苏金坛市宏华仪器厂提供;JJ-1 增力电动搅拌机,上海标本模型厂提供;电子万用炉(220 V,1 000 W),天津市泰斯特仪器有限公司提供;101-2 电热鼓风干燥箱,天津华北试验仪器有限公司提供。

氢氧化钠,硫酸,硫酸银,邻菲罗啉,硫酸亚铁铵,重铬酸钾,硫酸汞,均为分析纯。

### 1.2 实验材料

废水来源:某阿奇霉素制药厂生产车间直接排放的难生化、高浓度的废水,棕红色,COD 约为 30 000 mg/L,pH 值为 9~11。

铁屑:取自某厂生产过程中产生的废铸铁屑,粒径为 1 mm 左右,长度为 1~2 mm,使用前用 5%(质量分数)的 NaOH 溶液在 80 °C 下浸泡 30 min,然后用 5%(体积分数)的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液浸泡 30 min,以去除表面氧化物,最后用清水洗净至中性。

活性炭:颗粒状活性炭,直径为 1~2 mm,长度为 2~3 mm,使用之前将活性炭在原废水中浸泡 24 h 以上至吸附接近饱和,以消除吸附作用对微电解实验的影响。

### 1.3 分析方法

COD 的测定:采用重铬酸钾法(GB 11914—1989);

BOD<sub>5</sub> 的测定:采用稀释接种法(GB 7488—1987);

pH 值的测定:采用 pHS-3CA 型酸度计。

### 1.4 实验方法

首先量取阿奇霉素废水 100 mL,放入 500 mL 烧杯中,用硫酸调节废水的 pH 值。然后将处理后的铁屑和活性炭按一定的铁炭质量比放入烧杯中,搅拌,开始反应。一定时间后反应结束,停止搅拌。取出烧杯,将铁炭与水分离。然后向反应过的水中加入氢氧化钠溶液,调节 pH 值至 8,静置沉淀 30 min 后,取上清液测 COD 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

铁炭微电解处理阿奇霉素废水影响因素主要有铁炭质量比( $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ )、pH 值、铁屑投加量、反应时间、反应温度等。对各因素进行单因素探索实验,确定各影响因素对 COD 去除率的影响。

#### 2.1.1 铁炭质量比的选择

在室温,pH 值为 4,铁屑投加量为 0.45 g/L 时,铁炭质量比分别取 0.5 : 1,0.8 : 1,1 : 1,2 : 1,3 : 1,4 : 1,5 : 1,6 : 1 和 7 : 1,搅拌 2 h,测 COD 值,实验结果见图 1。

由图 1 可知:随着铁炭质量比的增大,COD 的去除率先增大后减小,当铁炭质量比为 3 : 1 时,处理效果最好。这是因为当铸铁浸入水中时,进行电极反应,构成了成千上万个原电池,发生了微电解反应,当向体系中加入炭的时候,微电解反应得到了强化。实验表明,反应过程中微电解的作用大于活性炭的吸附作用,反应后的炭粒可以重复使用。因此,选用的铁炭质量比为 3 : 1。

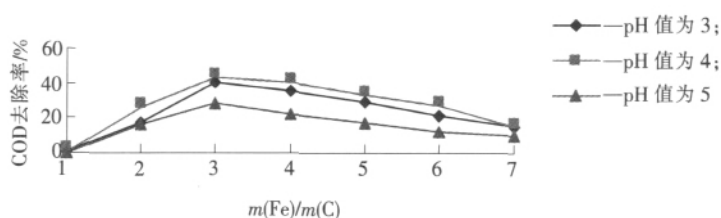


图 1 铁炭质量比对废水 COD 去除率的影响

Fig. 1 Influence of the dosage ratio of ferrum to carbon on COD removal rate

### 2.1.2 反应最佳 pH 值的选择

在室温,铁炭质量比为 3:1,铁屑的投加量为 0.45 g/L 时,用硫酸溶液依次调节 pH 值为 1,2,3,4,5,6,搅拌 2 h,测 COD 值,实验结果见图 2。

由图 2 可知:在 pH 值为 4 时,处理效果最优,COD 去除率能达到 45.78%;降低 pH 值,能促进铁离子和亚铁离子生成,提高新生态氢的活性和铁离子的还原作用;但 pH 值过低,则耗酸量大,效果也不很明显。故入水 pH 值应控制在 3~5。

### 2.1.3 铁屑最佳投加量的选择

在室温,pH 值为 4,铁炭质量比为 3:1 时,铁屑投加量分别为 0,0.15,0.30,0.45,0.60,0.75,0.90 g/L 时,搅拌 2 h,测 COD 值,实验结果见图 3。

从图 3 可知:随着铁屑投加量的增加,COD 去除率先增后减,但 COD 去除率下降并不多。铁屑数量的增加有助于反应进行,但当铁屑的加入量过多时,铁屑对废水 COD 去除率的增长影响不大。所以维持水样中适当的铁屑的投加量将会有利于反应的进行,从而提高 COD 去除率。

### 2.1.4 反应时间的选择

在室温,pH 值为 4,铁炭质量比为 3:1,铁屑的投量为 0.45 g/L 时,反应时间分别为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5 h,测 COD 值。实验结果见图 4。

由图 4 可知:随着反应时间的延长,废水 COD 的去除率有不断增加的趋势,但当反应时间超过 2 h 后,COD 去除率有缓慢下降的趋势。并且从实际的反应过程来看,随着反应时间的延长,pH 值不断升高,原电池的作用也会相对减弱。所以选定反应时间为 2 h。

### 2.1.5 反应温度的选择

在 pH 值为 4,铁炭质量比为 3:1 的条件下,铁屑投加量为 0.45 g/L,反应温度分别为 15,25,35,45,55,65 °C 时,搅拌 2 h,测 COD 值。实验结果见图 5。

由图 5 可知:反应温度为 25 °C 时,COD 去除率达到最大值 54.19%;随着温度的升高,COD 的去除率逐渐下降,但是下降的幅度并不大,可以认为温度对 COD 去除率影响不大。

## 2.2 正交试验

采用正交试验法,以 COD 去除率为评价指标,选择铁炭质量比、pH 值、铁屑投加量、反应时间 4 个影响因素,各因素的水平设计见表 1,正交试验结果及直观分析见表 2。

表 1 正交试验因素水平表

Tab.1 Factor analysis of the orthogonal test

水平	A	B	C	D
	铁炭质量比	pH 值	铁屑投加量/(g·L <sup>-1</sup> )	反应时间/h
1	3:1	3	0.30	1.5
2	4:1	4	0.45	2.0
3	5:1	5	0.60	2.5

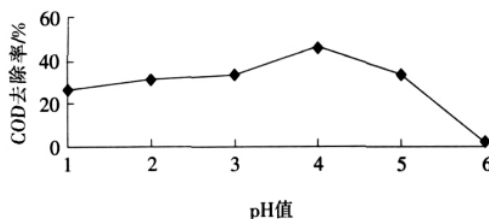


图 2 pH 值对废水 COD 去除率的影响

Fig.2 Influence of pH value on COD removal rate

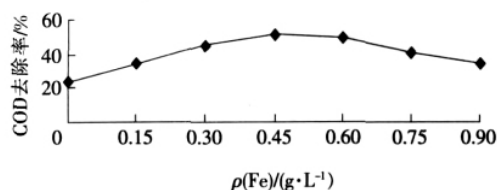


图 3 铁屑投加量对废水 COD 去除率的影响

Fig.3 Influence of dosage of Fe on COD removal rate

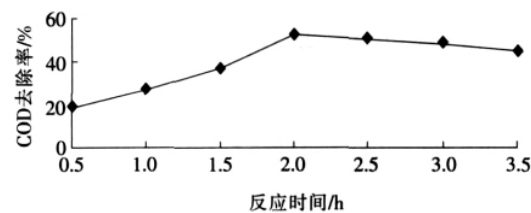


图 4 反应时间对废水 COD 去除率的影响

Fig.4 Influence of reaction time on COD removal rate

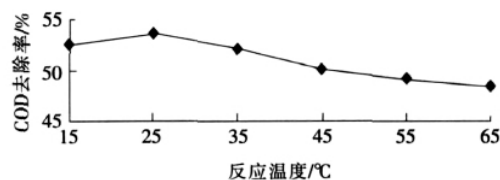


图 5 反应温度对废水 COD 去除率的影响

Fig.5 Influence of reaction temperature on COD removal rate

表2 正交试验结果  
Tab.2 Results of the orthogonal test

序号	A	B	C	D	COD去除率/%
1	1	1	1	1	40.17
2	1	2	2	2	53.13
3	1	3	3	3	33.75
4	2	1	2	3	43.63
5	2	2	3	1	44.95
6	2	3	1	2	33.91
7	3	1	3	2	36.96
8	3	2	1	3	38.12
9	3	3	2	1	29.81
$K_1$	127.05	120.76	112.20	114.93	
$K_2$	122.49	136.20	126.57	124.00	
$K_3$	104.89	97.47	115.66	115.50	
$k_1$	42.35	40.25	37.40	38.31	
$k_2$	40.83	45.40	42.19	41.33	
$k_3$	34.96	32.49	38.55	38.50	
R	7.39	12.91	4.79	3.02	

根据正交试验的结果,比较各因素的级差  $R$ ,得出影响因素的主次顺序为 pH 值 > 铁炭质量比 > 铁屑投加量 > 反应时间。最佳条件为  $A_1B_2C_2D_2$ ,即 pH 值为 4,铁炭质量比为 3:1,铁屑投加量为 0.45 g/L,反应时间为 2.0 h。在上述最佳条件下进行了 3 次重复实验,COD 平均去除率为 53.21%。

### 3 结 语

1) 铁炭微电解在酸性(pH 值为 4)条件下,有利于氧化降解废水中的有机物。

2) 通过正交试验可知,采用铁炭微电解处理阿奇霉素废水,铁炭质量比和 pH 值影响很大,反应温度影响最小。

3) 铁炭微电解处理阿奇霉素废水的最佳工艺条件如下:反应温度为 25 °C、pH 值为 4、铁炭质量比为 3:1,铁屑投加量为 0.45 g/L、反应时间为 2.0 h。在上述条件下 COD 的平均去除率达到 53.21%。

### 参考文献:

- [1] BRIGHT G M, NAGEL A A, BORDNER J, et al. Synthesis in vitro and in vivo activity of novel 9-deoxo-9a-aza-9a-homoerythromycin a derivative: A new class of macrolide antibiotics, the azalides[J]. Journal of Antibiotics, 1988, 41: 1 029-1 047.
- [2] 淡保松,张大伟,冯良荣,等.阿奇霉素合成与检测的研究进展[J].化工进展(Chemical Industry and Engineering Progress),2008,27(11): 1 793-1 799.
- [3] 杨文玲,董亚荣,王立栋,等.阿奇霉素废水的预处理[J].化工进展(Chemical Industry and Engineering Progress),2009,28(7):1 271-1 273.
- [4] 程建锋,杨文玲,刘红梅,等. Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的研究[J].工业水处理(Industrial Water Treatment),2009,29(8):66-68.
- [5] CHENG He-fa, XU Wei-pu, LIU Jun-liang, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,146:385-392.
- [6] YANG Xiao-yi, XUE Yu, WANG Wen-na. Mechanism, kinetics and application studies on enhanced activated sludge by interior micro-electrolysis[J]. Bioresource Technology, 2009,100: 649-653.
- [7] 祁梦兰,韩兆瑞,李赶响,等.微电解-催化氧化-吸附法处理活性染料生产废水[J].河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology),2000,21(3):62-65.
- [8] 李再兴,李 萍,苗志加,等.高盐度化学制药废水预处理试验研究[J].河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology),2010,31(1):52-56.