

电极材料对三维电极-电 Fenton 处理 制药废水的影响

傅翔宇, 李亚峰

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究电极材料在三维电极-电 Fenton 处理制药废水过程中对 COD 去除率的影响, 找寻最佳工艺条件。方法 以模拟阿奇霉素制药废水为处理对象, 分析在相同控制条件下以阳极材料、活性炭粒子电极类型、浓度对制药废水中 COD 去除效果的影响, 并确定最佳试验条件。结果 综合成本考虑, 三维电极-电 Fenton 体系处理制药废水以石墨为阴极材料, 以钛涂钨铌作为阳极材料, 柱炭粒径为 3 mm、投加量为 100 g/L 时处理效果最好, COD 去除率达到 77.39%, 可生化性由 0.072 提高至 0.353。结论 阳极材料、粒子电极的粒径、浓度对于三维电极-电 Fenton 体系处理制药废水的降解效果具有较大影响; 研究结果可以满足后续生物处理要求。

关键词 阿奇霉素; 石墨; 活性炭; 钛涂钨铌; 三维电极; 制药废水; 电 Fenton

中图分类号 TU992.3

文献标志码 A

引用格式: 傅翔宇, 李亚峰. 电极材料对三维电极-电 Fenton 处理制药废水的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2024, 40(4): 763-768. (FU Xiangyu, LI Yafeng. Effect of electrode materials on the treatment of pharmaceutical wastewater by three-dimensional electrode-electrical fenton[J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2024, 40(4): 763-768.)

Effect of Electrode Materials on the Treatment of Pharmaceutical Wastewater by Three-dimensional Electrode-electrical Fenton

FU Xiangyu, LI Yafeng

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The effect of electrode materials on COD removal rate from pharmaceutical wastewater by three-dimensional electrode-electrical Fenton and the optimal process conditions were studied. Simulated azithromycin pharmaceutical wastewater taken as the raw water, the effect of anode materials, activated carbon particle type, and concentration on the COD removal effect from simulated wastewater under the same control conditions was analyzed, and the optimal process conditions were determined. Results showed that based on the comprehensive cost, in the process

收稿日期: 2023-02-13

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601004)

作者简介: 傅翔宇(1993—), 女, 博士研究生, 主要从事污水处理与水污染治理等方面研究。

system graphite taken as the cathode material, titanium-coated ruthenium-iridium as the anode material, and the 3 mm particle size of activated carbon with a dosage of 100 g/L the treatment effect was best with removal of COD reached 77.39% and the biochemistry increased from 0.072 to 0.353. The anode material, particle size of the particle electrode, and concentration had great influence on the degradation effect of the three-dimensional electrode-electric Fenton system for treating pharmaceutical wastewater; the results of the study can meet the requirements of subsequent biological treatment.

Key words: azithromycin; graphite; activated carbon; titanium-coated ruthenium-iridium; three-dimensional electrode; pharmaceutical wastewater; electro-Fenton

近年来,抗生素类药品被广泛应用于各种感染疾病治疗和动植物病害治疗。由于抗生素在自然环境中不能被完全分解,大量抗生素通过地面径流、地下渗透等循环方式进入水中并累积下来,导致水体中抗生素含量严重偏高,造成环境污染,所以抗生素的高效降解成为制药废水处理中亟待解决的重点^[1-4]。由于制药废水污染物结构复杂、可生化性差,在酸性环境下,其结构稳定、极难降解,不利于后续生物深度处理,因此,提高抗生素类制药废水的可生化性、完善预处理工艺条件、提高处理效果成为了国内外研究者关注的重点。抗生素类废水处理难度大,单一的方法很难达到目的,目前常采用化学法协同生物法处理废水,以达到排放标准。在化学方法中,高级氧化法由于具有适用范围广、处理效果好、后续污染物产生较少等特点成为了重点研究的方法。在高级氧化法中,Fenton 法利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生的羟基自由基·OH 氧化降解有机污染物^[5]。E. Rosales 等^[6]采用 Fenton 法对制药废水进行预处理,探究温度、 Fe^{2+} 和过氧化氢浓度的最佳反应条件,COD 去除率最高为 56.4%。任健等^[7]采用 Fenton 氧化-生化组合工艺处理抗生素制药废水,结果表明 COD 的去除率可达到 74.5%,可生化性由 0.10 提高至 0.26。三维电极电 Fenton 体系是强化 Fenton 高级氧化法的一种新技术^[8-10],在电化学极板和粒子电极的催化氧化作用下,产生更多的羟基自由基·OH,并且由于体系中

的粒子形成了一个独立的工作电子,导致整个体系内同时进行着氧化还原反应和电化学还原反应,极大地提高了处理效果。在三维电极电 Fenton 体系中,提高羟基自由基·OH 的产生效率主要依赖于极板和粒子电极的选择^[11-12],目前常采用石墨作为三维电极电 Fenton 体系的电极材料^[13-14],而开发探寻新型阳极极板材料是提高三维电极电 Fenton 体系处理效率的关键。基于此,笔者以阿奇霉素制药废水为研究对象,分别选取石墨和钛涂钉铱作为阳极材料,选取不同大小的粒状和柱状活性炭作为粒子电极,探究三维电极电 Fenton 体系处理过程中电极材料和 COD 去除率的关系,分析该体系中极板材料的种类、粒子电极的种类和投加量对 COD 去除的影响,确定最佳反应条件。

1 试 验

1.1 模拟废水

试验用水为模拟废水,主要成分为阿奇霉素,废水水质指标见表 1。

表 1 试验用水水质指标

Table 1 Test water quality index		
pH	$\rho_{\text{CODCr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{BOD}_5}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
9~11	8 000~10 000	≤1 000

1.2 仪器与试剂

仪器:D40—2F 型电动搅拌机、D 电动搅拌机调速器、WYK—302B2 型直流稳压电源、ACO—318 型空气压缩机、LZBJ 10 型转子流量计、HSZ6810 型电压表、FA1004N 型

电子分析天平。

试剂:浓硫酸、重铬酸钾、阿奇霉素原料药、0.5 mm 粒状活性炭(简称粒炭)、直径分别为 1、3、5 和 7 mm 的柱状活性炭(简称柱炭),均为优级纯;硫酸亚铁、氢氧化钠、硫酸钠、氯化钠、醋酸钠,均为分析纯。

其他:极板材料为石墨和钛涂钉铱($\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$),钛涂钉铱是以 Ti 为基体,以 Ru 和 Ir 的氧化物为涂层。

1.3 试验方法

图 1 为试验装置。以石墨作为阴极极板,分别采用石墨和钛涂钉铱作为阳极极板,分别选取不同大小的活性炭作为粒子电极。取 1 500 mL 水样置于 2 000 mL 烧杯内,按需要调节 pH 值。其他试验条件均一致:电解电压设为 15 V, Na_2SO_4 电解质投加量为 10 g/L,极板间距为 90 mm,曝气量控制为 0.8 L/min, Fe^{2+} 物质的量的浓度为 0.85 mmol/L;待反应 2 h 后,关闭电源、搅拌机、空气压缩机,采用质量分数 10% 的 NaOH 溶液调节水样 pH 至 7,静置沉淀 60 min,取上层清液进行水样 COD 值测定,计算 COD 去除率。COD 的测定采用快速密闭催化消解法, BOD_5 的测定采用稀释接种法^[15]。

设计 2 因素 3 水平的 $L_9(3^2)$ 正交试验,通过试验结果来确定电极材料在三维电极-电 Fenton 处理制药废水过程中对 COD 去除率的影响。

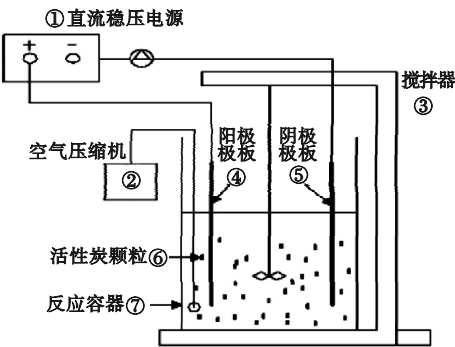


图 1 试验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of test device

2 结果与分析

2.1 极板材料对 COD 去除率的影响

取 1 500 mL 水样置于 2 000 mL 烧杯中,调节 pH 为 3,其他条件保持不变,选取 5 mm 柱状活性炭作为粒子电极,投加量为 112.5 g/L;以 COD 去除率为考察指标,分别采用石墨和钛涂钉铱作为阳极极板进行试验,结果如图 2 所示。

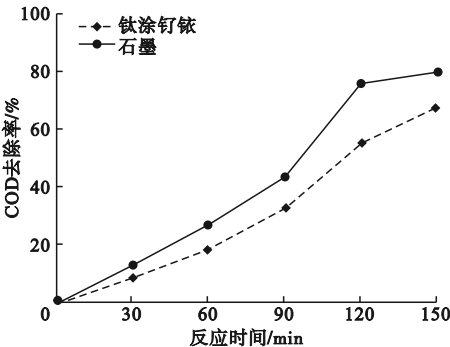


图 2 极板材料对 COD 去除率的影响
Fig. 2 Effect of the plate material on the COD removal

由图 2 可知,以石墨和钛涂钉铱作为阳极极板时,随着反应时间增长,COD 去除率不断增加。可以明显看出,在反应时间 150 min 内,以钛涂钉铱作为阳极的三维电极-电 Fenton 体系对 COD 的去除率一直高于石墨。在 120 min 时,二者 COD 去除率差值达到最大,为 15.39%,之后,随着反应时间的不断增加,差值逐步减少。

为了更好地探究钛涂钉铱作为阳极的优势,对其进行电镜扫描分析(见图 3)。

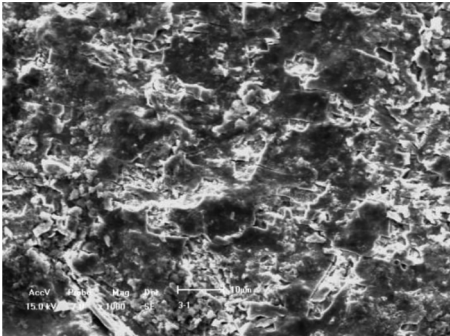


图 3 钛涂钉铱电极的电镜扫描图
Fig. 3 SEM of the($\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$)

由图3可知,钛涂钉铌电极基体结构紧密,涂层均匀、空隙间距小,这样在一定程度上避免了因O₂接近基体层而导致极板发生钝化。钛涂钉铌电极表面存在一部分凹陷处,可以催化电化学反应中H₂O得失电子的反应,更有利于羟基自由基·OH的形成^[16-17]。同时,作为基体的钛导电性能好、机械强度大、化学性质十分稳定,不易被氧化,可以使电流保持稳定,提高处理能力。可以看出,选择钛涂钉铌作为三维电极-电Fenton体系中的阳极效果很好。

2.2 粒子电极类型对COD去除率的影响

保持其他条件不变,分别选取粒径为0.5 mm粒碳,1 mm、3 mm、5 mm、7 mm柱碳为粒子电极,投加量为100 g/L,试验结果如图4所示。

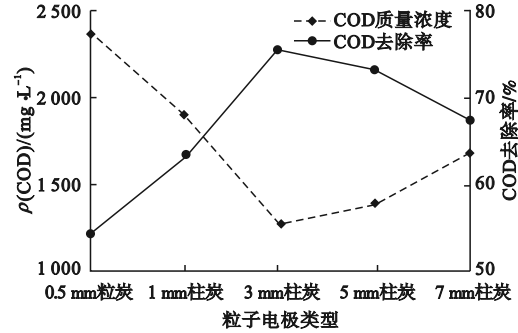


图4 粒子电极类型对COD去除率的影响

Fig. 4 The effect of the particle electrode type on the COD removal rate

由图4可知,粒子电极类型选取对于三维电极电Fenton体系去除抗生素制药废水中的COD具有较大影响。随着粒径的增加,粒子电极与废水接触的面积增大,但并不是粒径越大越好^[18-20]。采用0.5 mm粒碳作为粒子电极时COD去除率最低。当选用柱碳作为粒子电极时,随着柱碳直径的不断增大,COD去除率随之增加,当选用3 mm柱碳作为粒子电极时,COD去除率达到最大值75.3%,但是当柱碳粒径超过3 mm后,COD去除率出现了明显的下降趋势,之后随着粒径的继续增加,COD去除率不断下降。上述

结果说明,粒子电极大小要适中,当选取粒子电极的粒径过小时,体系的通透性差,阻力大,底部曝气头容易堵塞,降解效率降低;当粒径过大时,有一部分粒子会沉积在底部,不能被完全利用,从而使COD去除率降低。因此,选择粒径3 mm的柱炭作为粒子电极材料效果最佳。

2.3 粒子电极投加量对COD去除率的影响

活性炭粒子电极的投加量是三维电极电Fenton体系处理制药废水的重要条件。保持其他条件不变,分别投加50 g/L、75 g/L、100 g/L、125 g/L、150 g/L的3 mm柱碳作为粒子电极,试验结果如图5所示。

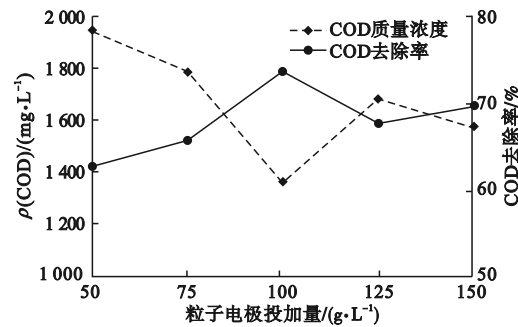


图5 粒子电极投加量对COD去除率的影响

Fig. 5 The effect of particle electrodes dosage on the COD removal rate

由图5可知,随着粒子电极投加量的不断增加,COD去除率呈现出上升趋势。当粒子电极投加量为100 g/L时,COD的去除率达到最高值73.3%;当粒子电极投加量继续增至125 g/L时,COD去除率有所下降,下降至68.2%。随着粒子电极投加量的继续增多,COD去除率又出现缓慢上升趋势,到150 g/L时,去除率虽然升高,但依然低于100 g/L。产生上述结果可能是因为在三维电极-电Fenton体系内的粒子电极未达到饱和前,随着粒子电极投加量的增加,粒子电极的比表面积随之增加,接触表积越大,电极表面能够发生电化学反应的可能性越大,更有利于有机污染物的降解,电流效率随之提高,处理效果增强;当增大到一定程度时,

COD 去除率开始下降,整体去除效果并没有明显的增加,这说明三维电极-电 Fenton 体系内的粒子电极达到饱和后,继续投加粒子电极,有效复极化粒子数量不再变化,无法有效提高 COD 的去除率。所以,粒子电极的投加量存在基于成本和处理效果的最佳值。

2.4 最佳试验条件及验证

2.4.1 试验设计及结果分析

通过影响因素的试验研究,初步确定了极板材料、粒子电极类型和投加量对水样处理效果的影响。由于极板材料对 COD 去除率改变作用十分明显,可以确定阳极极板的优选材料为钛涂钉铌。因此,设计了以粒子电极类型 *A*、投加量 *B* 为变量的 2 因素 3 水平 $L_9(3^2)$ 正交试验,通过试验结果来确定最优因素水平组合。正交试验因素水平及结果如表 2 所示。

表 2 正交试验结果

Table 2 The results of orthogonal experiment			
序 号	因素		COD 去除率/%
	<i>A</i>	<i>B</i> /(g·L ⁻¹)	
1	1 mm 柱碳	75	59.85
2	1 mm 柱碳	100	65.32
3	1 mm 柱碳	125	61.65
4	3 mm 柱碳	75	65.59
5	3 mm 柱碳	100	73.78
6	3 mm 柱碳	125	67.64
7	5 mm 柱碳	75	61.65
8	5 mm 柱碳	100	70.27
9	5 mm 柱碳	125	64.15

2.4.2 最佳试验条件验证

由正交试验结果可知,保持其他条件条件不变下,三维电极-电 Fenton 体系处理制药废水的最佳试验条件为采用钛涂钉铌作为阳极,选用 3 mm 柱碳作为粒子电极、投加量为 100 g/L。利用上述最佳试验条件进行 3 次平行试验,COD 去除率平均为 77.39%,平均出水 COD 为 1 175.7 mg/L,平均可生化性 BOD₅/COD 由 0.072 提高至 0.353。说

明改进后的三维电极-电 Fenton 体系可以有效处理阿奇霉素制药废水。

3 结 论

- (1) 以钛涂钉铌作为三维电极-电 Fenton 体系的阳极极板,处理效果最佳。
- (2) 不同类型活性炭粒子电极对阿奇霉素制药废水处理效果的影响差异较大,粒径为 3~5 mm 时处理效果较好,且 3 mm 柱炭的 COD 去除率最大。
- (3) 活性炭粒子电极投加量在 80~120 g/L 时,处理效果较好,粒子电极投加量为 100 g/L 时,COD 去除效果和经济性最佳。

参考文献

[1] 王彩冬,苏建文,许尚营,等. 抗生素制药废水处理工程实例[J]. 工业水处理,2016,36(1):93-95.
(WANG Caidong,SU Jianwen,XU Shangying,et al. Case study on the treatment of wastewater from antibiotic pharmacy [J]. Industrial water treatment,2016,36(1):93-95.)

[2] 张为,刘锋刚,罗进,等. 制药废水处理工程实例研究[J]. 给水排水,2023,49(2):85-89.
(ZHANG Wei,LIU Fenggang,LUO Jin,et al. Research of pharmaceutical wastewater treatment project [J]. Water & wastewater engineering,2023,49(2):85-89.)

[3] 马龙,王雅洁,杨成. 废水高级氧化技术研究现状与发展[J]. 环境工程,2016,34(6):52-55.
(MA Long,WANG Yajie,YANG Cheng. Research situation and development of advanced oxidation in treating wastewater [J]. Environmental engineering,2016,34(6):52-55.)

[4] 王友. 制药废水处理工艺技术研究[J]. 科学技术创新,2020(7):155-156.
(WANG You. Research on the treatment technology of pharmaceutical wastewater [J]. Science and technological innovation, 2020 (7): 155 - 156.)

[5] ZHAO X,LI A,MAO R,et al. Electrochemical removal of haloacetic acids in a three-dimensional electrochemical reactor with Pd-GAC particles as fixed filler and Pd-modified carbon paper as cathode [J]. Water research, 2014,51:134-143.

[6] ROSALES E,PAZOS M,LONGO M A,et al. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment [J]. Chemical

- engineering journal, 2009, 155 (1 - 2): 62 - 67.
- [7] 任健, 马宏瑞, 马炜宁, 等. Fe/C 微电解-Fenton 氧化-混凝沉淀-生化法处理抗生素废水的试验研究[J]. 水处理技术, 2011, 37 (3): 84 - 87.
(REN Jian, MA Hongrui, MA Weining, et al. Study on the treatment of antibiotic wastewater with Ferric-Carbon microelectrolysis-Fenton oxidation-coagulation sedimentation-biological process [J]. Technology of water treatment, 2011, 37 (3): 84 - 87.)
- [8] 董建威. 高级氧化/混凝沉淀/生物法处理制药废水[J]. 中国给水排水, 2014, 30 (8): 67 - 69.
(DONG Jianwei. Treatment of pharmaceutical wastewater by advanced oxidation/coagulation sedimentation/biological process [J]. China water & wastewater, 2014, 30 (8): 67 - 69.)
- [9] 范可, 程芳琴. 三维电极/电-Fenton 法降解苯酚[J]. 环境工程学报, 2012, 6 (2): 451 - 454.
(FAN Ke, CHENG Fangqin. Degradation of phenol by three-dimensional electrode/electro-Fenton system [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2012, 6 (2): 451 - 454.)
- [10] 崔晓君, 徐立恒, 石明娟. 含酚废水的超声-活性炭联合处理[J]. 计算机与应用化学, 2010, 27 (8): 1052 - 1053.
(CUI Xiaojun, XU Liheng, SHI Mingjuan. The treatment of phenol wastewater by ultrasound-activated carbon technology [J]. Computers and applied chemistry, 2010, 27 (8): 1052 - 1053.)
- [11] 邓征宇, 杨春平, 曾光明, 等. Fenton-水解酸化-接触氧化工艺处理含苯酚制药废水[J]. 工业水处理, 2010, 30 (7): 68 - 71.
(DENG Zhengyu, YANG Chunping, ZENG Guangming, et al. Fenton-hydrolytic acidification-contact oxidation process for the treatment of phenol-containing pharmaceutical wastewater [J]. Industrial water treatment, 2010, 30 (7): 68 - 71.)
- [12] 陈于梁, 成先雄, 连军锋, 等. 基于响应面法的电芬顿降解活性黑 5 性能研究[J]. 应用化工, 2020, 49 (11): 2756 - 2758.
(CHEN Yuliang, CHENG Xianxiong, LIAN Junfeng, et al. Performance study of electron Fenton degrading active Black 5 based on response surface methodology [J]. Applied chemical industry, 2020, 49 (11): 2756 - 2758.)
- [13] 孙玲芳, 喻泽斌, 陈颖, 等. 矿化垃圾床+三维电极/电 Fenton 法处理老龄垃圾渗滤液[J]. 环境工程学报, 2013, 7 (10): 3972 - 3978.
(SUN Lingfang, YU Zebin, CHEN Ying, et al. Treatment of aged-landfill leachate by aged-refuse-based bioreactor and three dimensional electrode electro-Fenton process [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2013, 7 (10): 3972 - 3978.)
- [14] LIU Q, ALEKS D A, SHI Z M, et al. Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel [J]. Corrosion science, 2014, 87 (5): 239 - 258.
- [15] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64 (1): 84 - 94.
(REN Nanqi, ZHOU Xianjiao, GUO Wanxi, et al. A review on treatment methods of dye wastewater [J]. CIESC journal, 2013, 64 (1): 84 - 94.)
- [16] 周丹, 曾祥专, 樊利华. 超声波电芬顿技术在化妆品生产废水处理中的应用[J]. 给水排水, 2015, 41 (11): 58 - 60.
(ZHOU Dan, ZENG Xiangzhuan, FAN Lihua. Application of ultrasonic electroFenton technology in the treatment of wastewater for cosmetic production [J]. Water & wastewater engineering, 2015, 41 (11): 58 - 60.)
- [17] 唐萍, 周集体, 王竞, 等. 硝基苯废水治理的研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 23 (3): 16 - 19.
(TANG Ping, ZHOU Jiti, WANG Jing, et al. Advances in nitrobenzene wastewater treatment [J]. Industrial water treatment, 2003, 23 (3): 16 - 19.)
- [18] 董亚荣, 王立栋, 张尊举. 三维电极-电 Fenton 法深度处理造纸废水[J]. 中国造纸, 2016, 35 (7): 35 - 38.
(DONG Yarong, WANG Lidong, ZHANG Zunju. Three-dimensional electrode-electric Fenton for advanced treatment of papermaking wastewater [J]. China pulp & paper, 2016, 35 (7): 35 - 38.)
- [19] 康泽双, 苏会东. 三维粒子电极光电催化亚甲基蓝研究[J]. 当代化工, 2015, 44 (7): 1693 - 1696.
(KANG Zeshuang, SU Huidong. Methylene blue study on photoelectrocatalytic methylene blue by the three-dimensional particle electrode [J]. Contemporary chemical industry, 2015, 44 (7): 1693 - 1696.)
- [20] 黄驰, 顾桂山, 王亚楠, 等. Ce/TiO₂/Fe₃O₄ 粒子电极光电催化降解藏红 T 模拟染料废水[J]. 环境化学, 2015, 34 (5): 995 - 1001.
(HUANG Chi, GU Guishan, WANG Ya'nan, et al. Photoelectrochemical catalytic degradation of safranin T with Ce/TiO₂/Fe₃O₄ particle electrodes [J]. Environmental chemistry, 2015, 34 (5): 995 - 1001.)
- (责任编辑: 王国业 英文审校: 唐玉兰)