

活性黑 5 染料生物脱色产物的电化学氧化探究

张鑫鑫,宋海红,郑钰民

(汕头大学土木与环境工程系,广东汕头 515063)

[摘要] 印染行业使用的染料多为化学合成染料,其中以偶氮发色团为基础的合成染料约占 80%。作为具有代表性的偶氮活性染料之一,活性黑 5(RB5)常用于棉花、其他纤维素纤维、羊毛和尼龙的染色。偶氮染料废水中含有大量难降解的有机物。除脱色外,对废水中的染料与中间产物进行降解矿化、降低毒性,也是偶氮染料废水的处理目标。针对 RB5 经微生物脱色后的产物难以生化降解的特点,对生物膜反应器出水毒性进行监测,结果表明 RB5 废水经微生物脱色后仍有残留毒性。采用钛基金属氧化物涂层为阳极材料的电化学装置对含 RB5 脱色产物的废水进行处理,在电解质氯化钠浓度为 0.05 mol/L、初始 pH 为 7、电流密度为 60 mA/cm²、电解时间为 4 h 的条件下,出水的 COD 去除率可达到 90.23%,出水水质达到排放标准要求。

[关键词] 活性黑 5;偶氮染料;脱色;电化学氧化

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0084-05

Electrochemical oxidation of reactive black 5 decoloration products

ZHANG Xinxin, SONG Haihong, ZHENG Yumin

(School of Civil and Environmental Engineering, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: Synthetic dyes are used by printing and dyeing industry in most cases, with azo dyes accounting for about 80% of them. As one of the representative azo dyes, reactive black 5 (RB5) is commonly used for dyeing cotton, other cellulosic fibers, wool and nylon. Azo dye wastewater contains a large amount of difficultly biodegradable organic matter. In addition to decolorization, degradation and mineralization of dyes and intermediates in azo dye wastewater, and reduction of toxicity are also objectives. The toxicity of biofilm reactor effluent was monitored for the characteristics that the products of RB5 after microbial decolorization were difficult to be degraded. And the results showed that effluent had residual toxicity. An electrochemical device with titanium-based oxide coating as the anode material was used to treat wastewater containing RB5 decolorization products. Under the conditions of sodium chloride concentration of 0.05 mol/L, initial pH of 7, current density of 60 mA/cm² and electrolysis time of 4 h, the COD removal rate of effluent could reach 90.23%, and the effluent quality met the requirements of discharge standard.

Key words: reactive black 5; azo dye; decoloration; electrochemical oxidation

脱色是偶氮染料废水的首要处理目标。而降低染料及其中间产物的毒性,实现最大程度的矿化并

[基金项目] 广东省重点领域研发计划(2019B110205003)

[17] JIANG Zhao, YE Yuxuan, ZHANG Xiaolin, et al. Validation of a combined Fe(III)/UV/NaOH process for efficient removal of carboxyl complexed Ni from synthetic and authentic effluents[J]. *Chemosphere*, 2019, 234:917-924.

[18] XU Zhe, GAO Guandao, PAN Bingcai, et al. A new combined process for efficient removal of Cu(II) organic complexes from wastewater: Fe(III) displacement/UV degradation/alkaline pre-

cipitation[J]. *Water Research*, 2015, 87:378-384.

[作者简介] 熊秀琴(1997—), 硕士, E-mail: 526872066@qq.com。通讯作者: 邵鹏辉, 博士, 副教授, E-mail: penghui_shao@163.com。

[收稿日期] 2022-03-09(修改稿)

达标排放是偶氮染料废水的最终处理目的。在生物降解过程中,细菌可通过偶氮还原酶使偶氮键裂解,实现高效脱色^[1],但该脱色过程往往会产生有毒中间产物。以印染工业常用的活性偶氮染料——活性黑5为例,其可在固定化生物膜反应器中发生部分生物降解,通过偶氮键的裂解实现高效稳定的脱色,但研究表明最终脱色产物可能含有苯胺等有害物质^[2]。

电化学氧化技术通过界面电子得失产生活性物质,对有机污染物进行氧化降解,无二次污染,在难降解废水处理中受到广泛关注^[3]。在电极材料方面,Ti基材料具有优异的生物相容性,易加工、耐腐蚀,导电性良好。以Ti为基体涂覆Ir、Pt、Ru金属涂层的电极在偶氮染料直接矿化降解中表现出较好的性能^[4-6]。而目前电化学氧化降解偶氮染料生物脱色产物的相关研究较少。笔者对生物膜反应器出水进行毒性分析,联用电化学装置处理反应器出水中的有毒中间产物,并探究电解过程中电解质种类及浓度、初始pH、电流密度等对生物膜反应器出水处理效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验所用电化学氧化装置为自行设计搭建,如图1所示。装置主要由电极片、有机玻璃方形容器(长×宽×高为180 mm×105 mm×40 mm)、电源、进水管、水泵等组成。实验装置上下盖各有3个直径约13 mm的通孔,接进水管。装置处理体积约600 mL。

1.2 实验材料

电化学氧化所用电极均为实验室自制,阳极材料为钛基金属氧化物涂层(氧化钨和氧化铌),阴极材料为钛,电极片为方形,尺寸100 mm×100 mm。实验装置内整个电极由2片黑色阳极和3片灰色阴极组成,电极间距1.5~2 mm。前期实验验证该自制电极具有造价低、运行稳定的特点。

实验试剂均为分析纯,购自西陇化工有限公司。

采用固定化高效菌株生物膜反应器对活性黑5模拟染料废水进行微生物脱色,该反应器出水具有一定波动性,主要水质情况:COD为600~900 mg/L、BOD₅为183~187 mg/L、pH为9~10、电导率为1 400~1 500 μS/cm。以生物膜反应器出水作为实验对象。

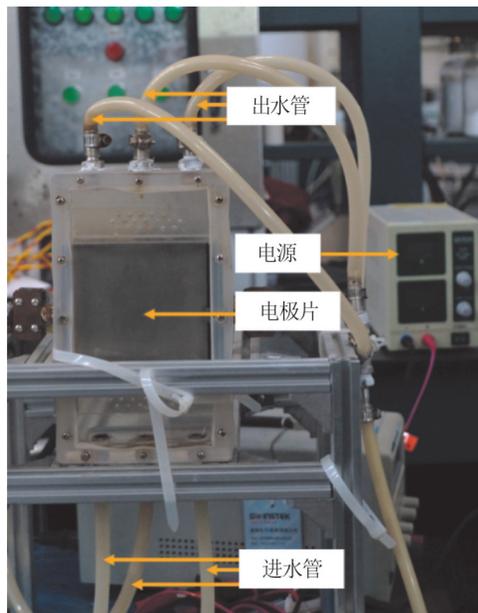


图1 电化学氧化装置

Fig. 1 Electrochemical oxidation device

1.3 实验方法

采用生物膜反应器出水进行植物毒性实验,评估活性黑5生物脱色产物的毒性。随后联用电化学氧化装置进行深度处理:取1 L生物膜反应器出水放入进水桶,加入一定量电解质,用硫酸或氢氧化钠溶液调节初始pH;泵入有机玻璃容器,进水方式为循环进水。通过调节电压和电流控制电流密度,实验过程中定时取样,测定COD并对样品进行紫外全光谱分析。

1.4 分析方法

pH采用pHBJ-260便携pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司)测定;COD采用重铬酸钾法(GB/T 11914—1989)测定。

UV-VIS:采用TU-1810SPC紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),以去离子水作空白,对水样进行全波长扫描,测定吸收光谱的变化。

2 结果与讨论

2.1 毒性分析

取固定化生物膜反应器的进出水进行植物毒性分析,实验为期5 d。实验结果显示,用生物膜反应器进出水灌溉的白菜种子均未见发芽迹象,而蒸馏水灌溉的白菜种子第2天发芽。可见反应器出水中的脱色产物仍有残留毒性,会抑制种子萌发。生物

膜反应器出水的色度去除率可达90%以上^[2],但紫外全光谱显示有中间产物产生,最终产物可能为苯胺类物质^[7],有必要对生物膜反应器出水进一步降解矿化。

2.2 电解质种类的影响

在电流密度为20 mA/cm²、电解时间为4 h、未调节pH(9~10)的条件下,分别以氯化钠和硫酸钠作电解质,考察电解质种类对出水电解过程COD和电流效率的影响,其中0.035 mol/L硫酸钠和0.01 mol/L氯化钠具有相同的离子强度^[8],结果如图2所示。

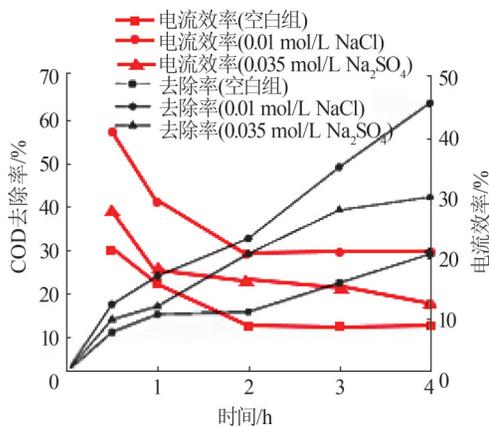


图2 不同电解质条件下COD去除率及电流效率的变化

Fig. 2 The effect of two different electrolytes on COD removal rate and current efficiency

由图2可见,相同离子强度下氯化钠更有助于COD的去除,电流效率相对更高,因此后续实验选择氯化钠作为电解质。

分别以氯化钠和硫酸钠作为电解质,对电化学氧化过程中生物膜反应器出水进行UV-Vis表征,结果见图3。

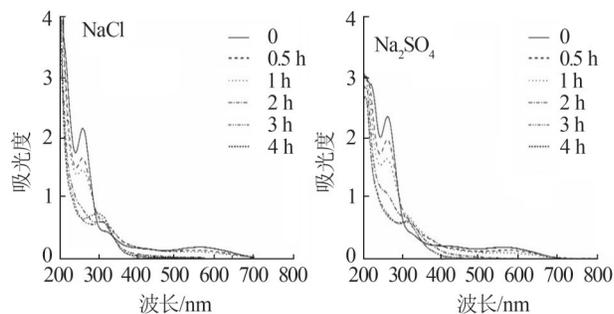


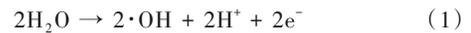
图3 不同电解质条件下生物膜反应器出水电解过程的UV-Vis谱图

Fig. 3 UV/VIS for the effluent of the biofilm reactor before and after electrolysis at two different electrolytes

由图3(a)可见,电解后250 nm附近的特征峰

高下降,表明生物膜反应器出水中的脱色产物被氧化去除。但300 nm附近出现新的峰,可能是活性氯与有机物反应过程产生氯化产物,需进一步研究。图3(b)中,300 nm附近同样有新的峰产生,可能是由于出水中含有少量阴离子(如氯离子)。

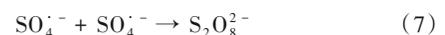
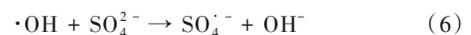
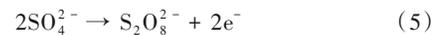
电化学氧化可分为直接电解氧化和间接电解氧化。直接电解氧化通过电解水在阳极产生羟基自由基,氧化有机污染物,如式(1)所示。



间接电解氧化通过电解电解质溶液产生除羟基自由基以外的氧化物质,有助于降解有机污染物。实验选择2种不同的电解质,电解产生氧化物质:加入氯化钠时,实验装置内出现大量气泡,且可闻到明显刺激性气味,原因是氯离子在阳极失去电子被氧化成氯气,在后续反应过程中产生活性氯^[9],如式(2)~式(4)所示。



硫酸钠存在下,部分有机物的氧化可能归因于硫酸根在阳极反应生成的过硫酸根^[10],如式(5)~式(7)所示。



硫酸钠作为电解质时,电化学装置内起氧化作用的主要为羟基自由基和少量过硫酸根,氧化效果较弱^[11];氯化钠为电解质时,装置内除羟基自由基外,还有多种形式的活性氯,氧化作用增强^[12]。综合考虑,后续实验选择氯化钠作为电解质。

2.3 电解质浓度的影响

在生物膜反应器出水中分别加入0.01、0.03、0.05、0.1 mol/L氯化钠,在20 mA/cm²电流密度下电解4 h,考察氯化钠浓度对电解效果的影响。实验结果显示,COD去除率随氯化钠浓度的增加而增大,氯化钠浓度为0.05 mol/L时COD去除率达到62.41%,此后继续增加浓度至0.1 mol/L,COD去除率变化较小。因此后续实验所用氯化钠浓度为0.05 mol/L。

对电解4 h后的水样进行UV-Vis扫描,如图4所示。

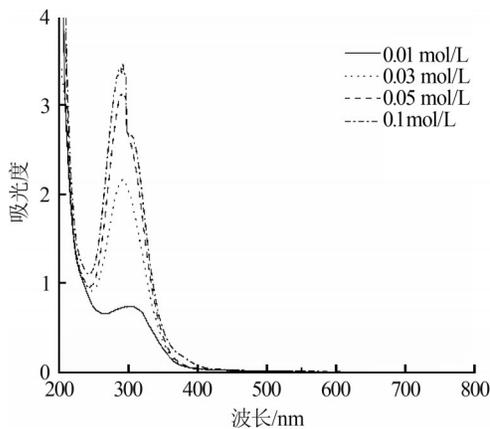


图4 不同氯化钠浓度下生物膜反应器出水的UV-Vis谱图

Fig. 4 UV-Vis spectra of biofilm reactor effluent at different NaCl concentrations

由图4可见250 nm附近的吸收峰消失,表明生物膜反应器出水中的脱色产物被去除,但300 nm附近出现新的吸收峰,且峰高随氯化钠浓度的增加而升高,原因可能是氯化产物相应增加。

2.4 初始pH的影响

用0.1 mol/L硫酸溶液和0.1 mol/L氢氧化钠溶液调节初始pH,考察实验过程中pH的变化情况以及初始pH对电解效果的影响,结果见图5。

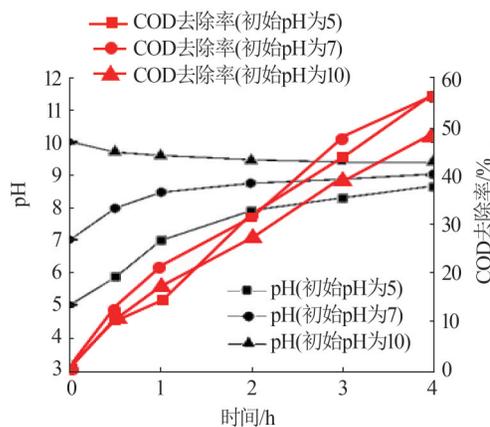
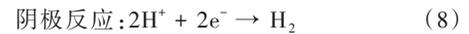


图5 电解过程中pH及COD去除率的变化情况

Fig. 5 The change of the solution with different initial pH

由图5可见,初始pH ≤ 7 时,水样的pH随反应进行逐渐升高;初始pH > 7 时,水样pH随时间的延长而逐渐降低。分析认为,氯离子存在条件下会在电化学装置内发生如式(1)~式(3)、式(8)所示的反应。当电化学体系处于酸性或中性环境中,阴极的氢离子迅速反应生成氢气,阳极生成次氯酸进而产生氢离子和次氯酸根,而阴极消耗氢离子的速率要

高于阳极生成氢离子速率,导致pH升高。当电化学体系为碱性环境时,活性氯主要以次氯酸形式存在,在阳极产生氢离子;溶液中的有机物降解可能产生有机酸,导致pH降低。



对不同初始pH的生物膜反应器出水进行电解,发现其COD去除率随电解时间的延长而提高,但pH不同产生的差异较小。

2.5 电流密度的影响

电流密度是电化学氧化过程的重要参数,会影响阳极产生氧化剂(活性氯和羟基自由基)的数量。加入0.05 mol/L氯化钠,电解时间为4 h,pH调至7,在不同电流密度下对生物膜反应器出水进行电解,其COD去除率变化情况如图6所示。

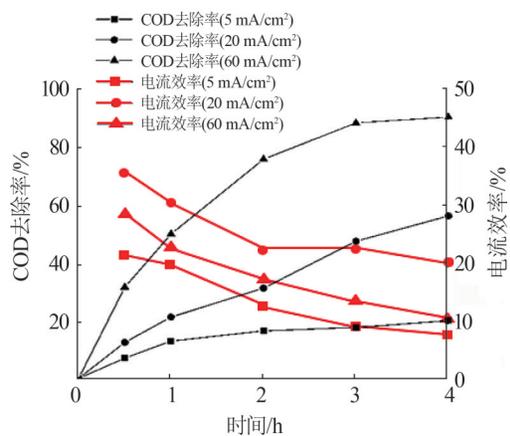


图6 电流密度对COD去除率及电流效率的影响

Fig. 6 The effect of different current density on COD removal

由图6可见,随着电流密度的增加,COD去除率大幅提高,原因可能是较高电流密度下产生的氧化剂(如羟基自由基)数量较多。有研究表明,电解过程中产生的羟基自由基比活性氯的氧化性更强,对于有机物的最终矿化更有效^[13]。电流密度为60 mA/cm²时,其电流效率低于20 mA/cm²的电流效率,但电解4 h后COD去除率可达90.23%,COD为79 mg/L,达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)的排放标准要求。今后的研究中需进一步分析明确出水中的脱色产物是否被降解。

3 结论

(1)活性黑5经微生物脱色后的产物仍有残留毒性,需进一步处理。电解过程中除羟基自由基直

接氧化降解脱色产物外,电解质也发挥了一定作用。加入相同离子强度的氯化钠和硫酸钠时,COD去除率分别达到63.02%、41.05%。

(2)加入一定量的氯化钠可促进电流效率提升,COD去除率随氯化钠浓度的增加而升高。

(3)电解过程中,初始pH对COD去除率的影响较小。电解体系为酸性或中性条件下,pH随电解时间的延长而增大;碱性条件下,pH随电解时间延长而减小。电流密度为60 mA/cm²时,COD去除率高达90.23%。联用化学氧化技术处理生物膜反应器出水的活性黑5脱色产物是可行的。

参考文献

- [1] SINGH R L, SINGH P K, SINGH R P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes: A review[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 104: 21-31.
- [2] ZHANG Xinxin, SONG Haihong, CHEN Yong, et al. Microbially mediated cleavage of Reactive Black 5 in attached growth bioreactors with immobilized *Shewanella indica* strain on different carriers[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2021, 157: 105142.
- [3] 肖羽堂,陈苑媚,王冠平,等. 难降解废水电催化处理研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(6): 1-6.
XIAO Yutang, CHEN Yuanmei, WANG Guanping, et al. Advances in electrocatalytic treatment of refractory wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(6): 1-6.
- [4] ARAÚJO C K C, OLIVEIRA G R, FERNANDES N S, et al. Electrochemical removal of synthetic textile dyes from aqueous solutions using Ti/Pt anode: Role of dye structure[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(16): 9777-9784.
- [5] SONG Shuang, FAN Jiaqi, HE Zhiqiao, et al. Electrochemical degradation of azo dye C. I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(11): 3606-3613.
- [6] HE Wang, LIU Ying, YE Jinwen, et al. Electrochemical degradation of azo dye methyl orange by anodic oxidation on Ti₄O₇ electrodes[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(16): 14065-14072.
- [7] ZHUANG Mei, SANGANYADO E, ZHANG Xinxin, et al. Azo dye degrading bacteria tolerant to extreme conditions inhabit near-shore ecosystems: Optimization and degradation pathways[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 261: 110222.
- [8] FERNANDES A, MORÃO A, MAGRINHO M, et al. Electrochemical degradation of C. I. acid orange 7[J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 61(3): 287-296.
- [9] KONG Yong, WANG Zhiliang, WANG Yu, et al. Degradation of methyl orange in artificial wastewater through electrochemical oxidation using exfoliated graphite electrode[J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(6): 459-464.
- [10] MURUGANANTHAN M, LATHA S S, RAJU G B, et al. Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(1): 56-62.
- [11] 魏杰,宗刚,李婉莹. 活性黑5染料模拟废水电解脱色探究[J]. *当代化工*, 2018, 47(3): 505-508.
WEI Jie, ZONG Gang, LI Wanying. Electrolytic decolorization of simulated wastewater containing reactive black 5 dye[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2018, 47(3): 505-508.
- [12] 王波,梁斌勇,李桂英,等. 钛基RuO_x-PdO电极电催化氧化降解苯胺研究[J]. *贵金属*, 2005, 26(2): 25-31.
WANG Bo, LIANG Binyong, LI Guiying, et al. Electro-catalytic oxidative degradation of aniline with RuO_x-PdO/Ti electrode[J]. *Precious Metals*, 2005, 26(2): 25-31.
- [13] JAGER D, KUPKA D, VACLAVIKOVA M, et al. Degradation of reactive black 5 by electrochemical oxidation[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 405-416.

[作者简介] 张鑫鑫(1995—), 硕士。E-mail: 1677100265@qq.com。通讯作者: 宋海红, 副教授, E-mail: hhsong@stu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-03-10(修改稿)