

升流微生物催化电解反应器强化偶氮染料脱色

彭 晶^{1,2}, 郭宇琦^{2,3}, 崔 丹^{2,3}, 王爱杰^{2,3}

(1. 哈尔滨工业大学 建筑设计研究院, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨;
3. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨)

摘 要: 针对传统偶氮染料处理方法效率低的缺点, 利用新型升流式微生物催化电解反应器(UBER)强化水中偶氮染料茜素黄 R(AYR)还原脱色. 反应器采用上升流、连续供水的运行方式, 在较短水力停留时间 4 h 条件下, 脱色率可达 82.1%, 脱色速率达 $1.74 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, 出水色度 80 倍. 茜素黄 R 的脱色主要发生在 UBER 的阴极区, 是电化学反应和电极微生物生物反应的共同结果, 生物阳极也有一定的脱色能力. AYR 最终生成两种稳定产物对苯二胺和 5-氨基水杨酸, 反应过程中无硝基中间产物的积累.

关键词: 微生物催化电解; 升流式微生物催化电解反应器; 偶氮染料; 茜素黄 R; 脱色

中图分类号: X703.3; X788

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)04-0053-05

Azo dye decolorization in an up-flow biocatalyzed electrolysis reactor

PENG Jing¹, GUO Yuqi², CUI Dan², WANG Aijie²

(1. The Architecture Design and Research Institute, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

3. State Key Lab of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: Due to the low efficiency of traditional azo dye treatment process, in this study a novel up-flow biocatalyzed electrolysis reactor was used for azo dye alizarin yellow R (AYR) decolorization. The reactor operated in an up-flow, continuous flow mode, and the results showed that the decolorization efficiency was 82.1% and the decolorization rate was $1.74 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ at HRT of 4 h. The chrominance of the effluent was as low as 80. AYR was mainly discolored via electrochemical reaction in the cathode zone of UBER. The bio-anode also made some contribution to the decolorization. Two stable products p-phenylenediamine and 5-aminosalicylic acid were produced finally without accumulation of nitro intermediates.

Key words: biocatalyzed electrolysis; up-flow biocatalyzed electrolysis reactor (UBER); azo dye; alizarin yellow R; decolorization

偶氮染料作为应用最广的一类染料用于纺织、皮革、塑料及食品等工业^[1], 而偶氮染料及其分解产物多为有毒或三致物^[2], 因此, 染料废水必须经过严格处理才可排放到环境中. 目前用于处理染料废水的方法有物理法, 包括吸附^[3]、混凝-沉淀^[4]和膜过滤^[5]等. 物理法脱色效果较好, 但存在吸附剂易饱和且再生困难、需投加混凝

药剂、膜易结垢堵塞、投资高等缺点. 化学法主要是化学氧化法(如臭氧氧化法^[6]、Fenton 试剂法^[7]等), 该方法效率高, 但存在氧化剂投量大、运行成本较高等缺点. 电化学方法^[8]对染料废水脱色速率高, 由于阴阳极存在较高的过电势, 其能耗也居高不下. 相比以上方法, 生物法是一种低成本的水处理方法. 偶氮染料在好氧条件下表现出较强的抗性^[9], 在厌氧条件下脱色效果较好, 但速率低, 这极大地限制了生物法的应用. 近年来, 结合了生物法成本低、电化学方法效率高双重优点的生物电催化方法, 即生物催化电解系统(biocatalyzed electrolysis systems, BESs)在环境水

收稿日期: 2012-06-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51078100).

作者简介: 彭 晶(1971—), 女, 博士研究生, 高级工程师;

王爱杰(1971—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 彭 晶, bepa2000@sina.com.

处理领域逐渐展现其优势. 研究证实, 在 BESs 阴极可以还原降解硝基苯^[10]、高氯酸盐^[11]、氯代有机物(如氯酚^[12]、三氯乙烯^[13])、Cr(VI)^[14]等. 此外, 已有研究证实, 在 BESs 中可以实现偶氮染料降解^[15].

本研究采用新型的升流式、无隔膜、连续流微生物催化电解反应器(up-flow biocatalyzed electrolysis reactor, UBER), 以偶氮染料茜素黄 R (Alizarin Yellow R, AYR) 作为模式染料, 使水中的 AYR 还原脱色. 着重探讨 UBER 对偶氮染料的脱色效能, 分析 AYR 在 UBER 中的脱色效率及转化机制. 前期研究已经证实 UBER 可以有效地对含硝基苯废水进行处理^[16], 本研究也为 UBER 在废水处理应用方面提供技术参数.

1 实验

1.1 反应器构型及运行条件

针对难降解、有毒污染物的处理, UBER 对传统的 BESs 反应器进行了改进, 采用阴极在下、阳极在上的电极排布方式, 污水自下而上流如 UBER, 水中污染物在阴极还原脱毒, 阴极对阳极起到了有效的保护作用. 其构型如图 1 所示. 反应器由有机玻璃制成, 呈圆筒型, 从上到下分为布水区、阴极区和阳极区. 采用附着有电催化活性微生物的碳纤维刷作为阳极, 阴极采用石墨颗粒, 颗粒直径 1~5 mm, 并将一根直径 3 mm 的石墨棒插在石墨颗粒中间作为电流收集器, UBER 有效容积为 180 mL. 在距反应器底部 2 cm 处布置一块布孔均匀的布水片, 使废水均匀地流进电极区. 反应器顶部和底部以及阴极区出水处分别设置取样孔, 用以检测 AYR 的脱色情况.

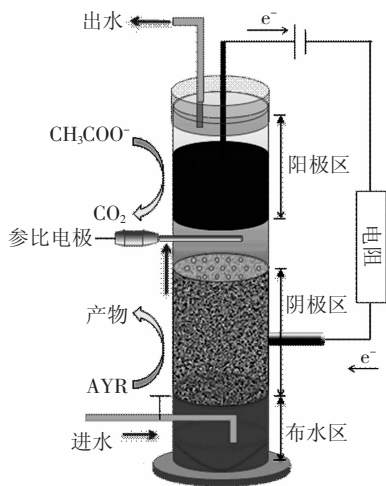


图1 UBER 结构示意图

反应器运行时外加 0.5 V 电压(ITECH 直流电源 IT6921, 美国), 外接 10 Ω 电阻, 采用饱和甘汞参比电极(217 型, 上海伟业仪器厂), 参比电极固定在阴极区与阳极区之间, 用于测定阴极和阳极的电位. 数据记录仪(吉士利 2700, 美国)与反应器相连, 连续记录反应器的电流及阴阳极电位. 反应器用一个微量计量泵(兰格泵 BT-100, 中国江苏)连续进水. 本研究采用人工配水, 污水成分包括: 乙酸钠 (1 g · L⁻¹), 茜素黄 R (100 mg · L⁻¹), NH₄Cl (0.31 g · L⁻¹), KCl (0.13 g · L⁻¹), Na₂HPO₄ (11.5 g · L⁻¹), NaH₂PO₄ (2.77 g · L⁻¹), 微量元素液 (1 mL · L⁻¹), 矿质元素液 (1 mL · L⁻¹). 反应器在室温 25 °C 下运行.

1.2 检测方法

AYR: 紫外分光光度检测方法, 检测波长 374 nm. 色度: 稀释倍数法. 茜素黄转化产物检测: 反应器出水经过 0.45 μm 过滤后, 采用高效液相色谱(HPLC, Waters e2695, 美国)法检测. 色谱柱为 waters C18, 柱温 35 °C; 流动相 A 为体积分数 0.1% 乙酸, 流动相 B 为甲醇, 流动相流量比 A: B = 9: 1, 流速为 1 mL · min⁻¹; 采用紫外检测器, 双波长检测, 波长 A 为 288 nm, 波长 B 为 308 nm; 运行时间 10 min.

1.3 计算方法

1) 脱色率 (R_D)

$$R_D = \frac{\rho_{in} - \rho_{ef}}{\rho_{in}} \times 100\%$$

式中: ρ_{in} 为进水茜素黄质量浓度 (mg · L⁻¹); ρ_{ef} 为出水茜素黄质量浓度 (mg · L⁻¹).

2) 脱色速率 (v_D)

$$v_D = \frac{(\rho_{in} - \rho_{ef}) / M_{AYR} \times Q \times 1000}{V}$$

式中: M_{AYR} 为茜素黄 R 的摩尔质量 (g · mol⁻¹); Q 为进水流量 (m³ · d⁻¹); V 为反应器容积 (mL).

3) 产物生成率 (E_{pr})

$$E_{pr} = \frac{\rho_{pr} / M_{pr}}{(\rho_{in} - \rho_{ef}) / M_{AYR}} \times 100\%$$

式中: ρ_{pr} 为出水中该产物质量浓度 (mg · L⁻¹); M_{pr} 为产物的摩尔质量 (g · mol⁻¹).

4) 阴极库伦效率 (E_C)

$$E_C = \frac{10 \times (\rho_{in} - \rho_{ca}) \times F \times Q \times 1000}{M_{AYR} \times I \times 24 \times 3600}$$

式中: 10 为 1 mol AYR 转化为对苯二胺与 5-氨基水杨酸时得到电子的摩尔数; ρ_{ca} 为阴极区出水 AYR 质量浓度; F 为法拉第常数 (96 485 C · mol⁻¹); I 为电路中电流 (mA).

2 结果与讨论

2.1 UBER 的启动及对 AYR 的脱色率和脱色速率

采用双极室微生物燃料电池驯化生物阳极.待阳极电位及输出电压分别稳定在-500 mV vs. SCE 及 400 mV 时,生物阳极驯化成功.而后将其装入 UBER 中,在进水 AYR 质量浓度为 100 mg · L⁻¹、HRT 为 8 h 条件下连续进水启动 UBER. 经 10 d 左右,反应器阴阳极电位分别稳定在-892 mV vs SCE 和-415 mV vs SCE,电流达 2.0 mA,表明 UBER 启动成功.同时,由于反应器经过了一段时间连续运行,反应器阴阳极材料对 AYR 的吸附作用达到饱和,消除了吸附作用对处理效果的影响.

UBER 启动成功后,控制进水 AYR 质量浓度为 100 mg · L⁻¹,通过逐渐降低水力停留时间(HRT)的方式来提高进水负荷,检测反应器的进出水中 AYR 的质量浓度和产物含量,得出 UBER 在不同 HRT 下对 AYR 的处理效能.如图 2(a)所示,当 HRT 由 8 h 缩短为 1.5 h 时,反应器负荷由 1.10 增至 4.35 mol · m⁻³ · d⁻¹,对 AYR 的脱色率由 92.24% 逐渐减小到 71.95%,相应的,UBER 对 AYR 的脱色速率由 1.01 增加到 3.21 mol · m⁻³ · d⁻¹(图 2(b)). 对不同 HRT 条件下的反应器末端出水进行色度检测(表 1),当 HRT 小于 4 h 时出水色度值较高,不宜排放.这表明 UBER 可在最低 4 h 的 HRT 条件下有效运行,此时出水色度为 80 倍,AYR 的脱色率可达 82.11%,脱色速率为 1.74 mol · m⁻³ · d⁻¹.

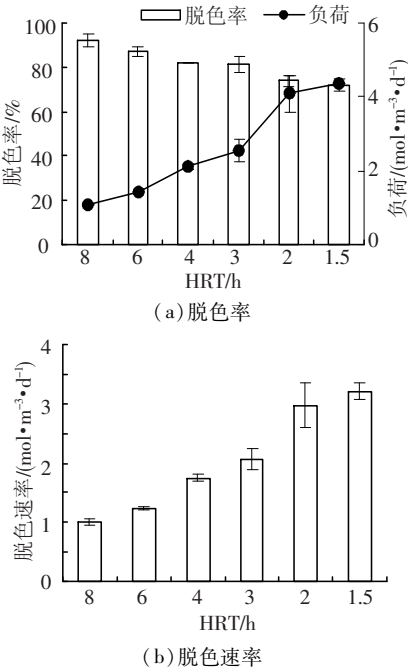


图2 不同 HRT 下的脱色率与脱色速率

表1 不同 HRT 条件下 UBER 的出水色度

HRT/h	8	6	4	3	2	1.5
色度/倍	64	64	80	128	160	160

对 UBER 的阴极区出水水样进行检测,当 HRT 在 8,6,4,3,2,1.5 h 时,阴极区对 AYR 的脱色率占反应器最终脱色的比率分别为 99.64%,98.38%,92.72%,85.12%,85.77%,85.0%,这表明 AYR 主要在阴极被去除.同时可以看出,阳极对 AYR 具有一定的去除能力,原因可能有两个:1)阳极存在可以利用进水中的有机物(如乙酸),通过厌氧生物作用还原偶氮染料的微生物而使染料脱色.2)AYR 的还原产物,如 5-氨基水杨酸可以在厌氧条件下被微生物进一步利用,作为电子供体将染料还原脱色.对于阳极的作用还需要在以后的研究中进一步证实.

2.2 AYR 还原产物分析

将 UBER 的进水和出水水样进行紫外-可见全波段扫描,扫描图谱如图 3 所示.可以看出,进水中 AYR 有两个特征吸收峰,其中对 374 nm 波长有较强的吸收.在 UBER 出水的图谱中上述两个特征峰消失,而在 326 nm 处产生了一个比较平缓的新的吸收峰.这表明水中的 AYR 经过 UBER 被去除,并有新的产物生成.

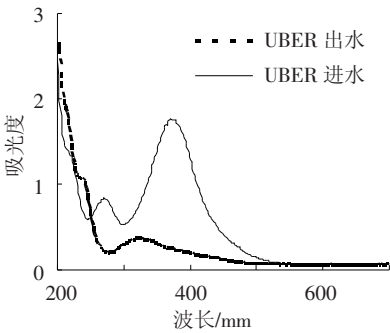
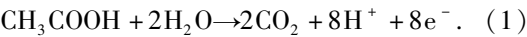


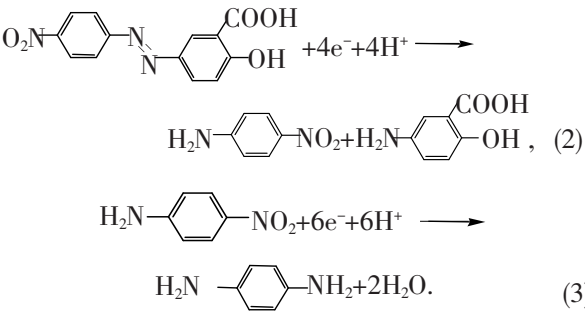
图3 UBER 进出水紫外-可见全波段扫描图谱

根据进水成分以及 AYR 的结构推测在 UBER 阳极和阴极发生如下反应

阳极:



阴极:



即阳极电化学活性微生物利用乙酸作为电子供体,在阳极发生氧化反应,将电子传递给电极,并通过外电路将电子传给阴极. AYR 在阴极得到电子首先发生偶氮键断裂的还原反应,使之脱色,生成 5-氨基水杨酸和对硝基苯胺,对硝基苯胺不稳定,可在阴极进一步被还原为稳定的对苯二胺.

为了进一步确定产物的种类,对 UBER 的出水、5-氨基水杨酸、对硝基苯胺和对苯二胺的标准样品进行了高效液相色谱(HPLC)检测. 由图 4(a)可知,UBER 的出水中含有两种产物,其保留时间分别为 2.0 及 3.1 min. 而这两个保留时间正与图 4(b)中对苯二胺和 5-氨基水杨酸保留时间吻合. 因此,可以确定 AYR 经过 UBER 后生成 5-氨基水杨酸和对硝基苯胺,对硝基苯胺进一步还原为对苯二胺. 由于出水中并没有检测到对硝基苯胺的存在,说明对硝基苯胺在 UBER 中可以被完全转化,并无积累.

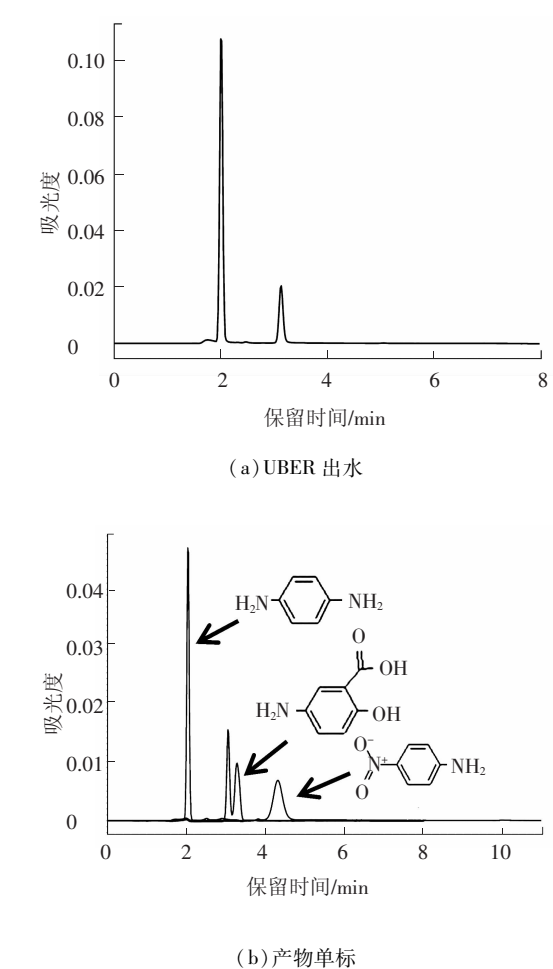


图 4 UBER 出水及产物单标 HPLC 图谱

在各 HRT 条件下两种产物的生成率如图 5 所示. 可以看出,对苯二胺和 5-氨基水杨酸的生成率较高,均为 86% 以上.

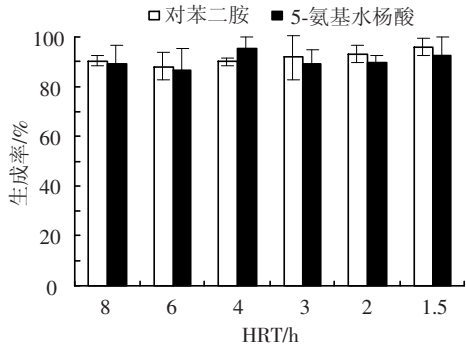


图 5 对苯二胺和 5-氨基水杨酸的生成率

2.3 阴极区的脱色机理

在 UBER 中,阴极对 AYR 的去除起到了主要作用,为说明阴极电化学还原反应对 AYR 去除的贡献,考察了阴极库伦效率. 当 HRT 为 8 和 6 h 时,库伦效率分别为 88. 96% 和 99. 85%,继续降低 HRT,发现库伦效率超过了 100%,这些结果表明,在 UBER 的阴极除电化学还原作用以外还存在其他使 AYR 脱色的过程. 由于 UBER 经过了长时间(大于 3 个月)的连续流运行,电极材料已达饱和和吸附,由此可以排除吸附作用对 AYR 去除的影响. 研究中阴极虽没有接种微生物,但由于阴极和阳极之间没有膜的阻隔,在反应器长时间的运行过程中,不能排除阳极上微生物向阴极迁移的可能. 因此,阴极区有生物反应参与 AYR 的去除过程,进而使库伦效率大于 100%. 为了证实这一推论,对阴极石墨做了扫描电镜(SEM)测试,从阴极的 SEM 图像(图 6)可以看出,阴极碳颗粒上的确有微生物存在,但生物量较少. 因此,AYR 在阴极脱色是电化学作用与厌氧生物作用的共同结果.

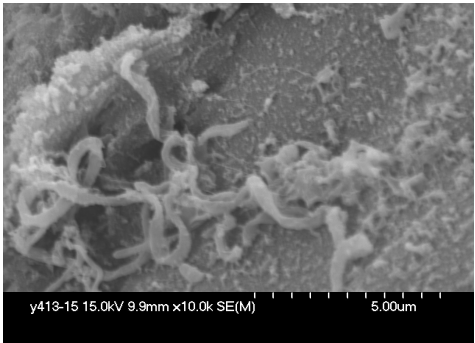


图 6 阴极碳颗粒的 SEM 图像

为证实阴极电化学与生物作用的大小,考察了开路(UBER 在没有外加电压,但仍旧连续供水的运行条件)与闭路条件下 UBER 阴极对 AYR 的脱色率(图 7),发现在开路条件下阴极区的脱色率明显低于闭路时的阴极脱色率,这说明电流的存在明显地强化了 UBER 对 AYR 的脱色作用,同时也说明在阴极电化学还原脱色作用占主要.

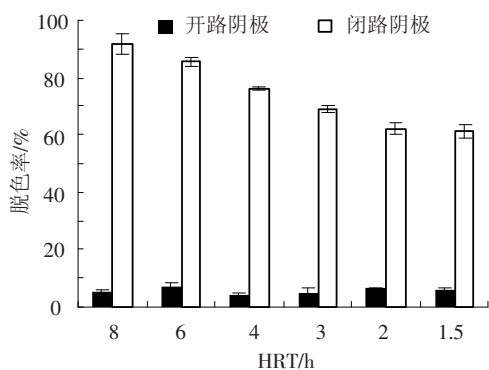


图7 开路与闭路条件下 UBER 阴极对 AYR 的脱色率

3 结 论

1) UBER 能够高效地对水中偶氮染料 AYR 脱色. 在较低水力停留时间(4 h)时, UBER 的出水色度为 80 倍, 脱色率为 82.11%, 脱色速率为 $1.74 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

2) 水中茜素黄 R 在 UBER 中发生还原反应, 使偶氮键断裂而脱色, 并生成两种稳定的脱色产物对苯二胺和 5-氨基水杨酸, 生成率均为 86% 以上. 处理过程中没有中间产物对硝基苯胺的积累, 硝基可以被彻底还原.

3) AYR 的脱色主要发生在 UBER 的阴极, 阴极脱色比率占反应器脱色的 85% 以上. 生物阳极对茜素黄 R 的脱色也能起到一定作用.

4) UBER 对 AYR 脱色的阴极库伦效率高. 低负荷时, 阴极主要是电化学还原脱色作用; 负荷高时, 在阴极表现为电化学和厌氧生物共同的脱色作用.

参考文献

- [1] O' NEILL C, HAWKES F R, HAWKES D L, *et al.* Colour in textile effluents sources, measurement, discharge consents and simulation: a review [J]. J Chem Technol Biotechnol, 1999, 74 (11): 1009 – 1018.
- [2] SELVAM K, SWAMINATHAN K, CHAE K. Microbial decolorization of azo dyes and dye industry effluent by *Fomes lividus* [J]. World J Microbiol Biotechnol, 2003, 19(6): 591 – 593.
- [3] LI Q, YUE Q, SU Y, *et al.* Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3): 489 – 497.
- [4] AGATA S, ERIC G, MARI' A A, *et al.* Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation-flocculation using chitosan [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(10): 2979 – 2986.

- [5] KU Y, LEE P, WANG W. Removal of acidic dyestuffs in aqueous solution by Nanofiltration [J]. Journal Membrane Science, 2005, 250(1/2): 159 – 165.
- [6] GOMESA A, NUNESA J, SIMÕES R. Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/2/3): 57 – 65.
- [7] RUIZ E, ARIAS C, BRILLAS E, *et al.* Mineralization of acid yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode [J]. Chemosphere, 2011, 82(4): 495 – 501.
- [8] GHALWA N, ZAGGOUT F. Electrodegradation of methylene blue dye in water and wastewater using lead oxide/titanium modified electrode [J]. J Environ Sci Health, 2006, 41(10): 2271 – 2282.
- [9] SHAUL G, HOLDSWORTH T, DEMPSEY C, *et al.* Fate of water-soluble azo dyes in the activated – sludge process [J]. Chemosphere, 1991, 22(1/2): 107 – 119.
- [10] MU Y, ROZENDAL R, RABAEY K, *et al.* Nitrobenzene removal in bioelectrochemical systems [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(22): 8690 – 8695.
- [11] THRASH J, TRUMP J, WEBER K, *et al.* Electrochemical stimulation of microbial perchlorate reduction [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 1740 – 1746.
- [12] STRYCHARZ S, GANNON S, BOLES A, *et al.* Reductive dechlorination of 2-chlorophenol by *Anaeromyxobacter dehalogenans* with an electrode serving as the electron donor [J]. Environ Microbiol Rep, 2010, 2(2): 289 – 294.
- [13] AULENTA F, REALE P, CANOSA A, *et al.* Characterization of an electro-active biocathode capable of dechlorinating trichloroethene and cis-dichloroethene to ethane [J]. Biosens Bioelectron, 2010, 25(7): 1796 – 1802.
- [14] HUANG L, CHEN J, QUAN X, *et al.* Enhancement of hexavalent chromium reduction and electricity production from a biocathode microbial fuel cell [J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2010, 33(8): 937 – 945.
- [15] MU Y, RABAEY K, ROZENDAL R, *et al.* Decolorization of azo dyes in bioelectrochemical systems [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(13): 5137 – 5143.
- [16] WANG A, CUI D, CENG H, *et al.* A membrane-free, continuously feeding, single chamber up-flow biocatalyzed electrolysis reactor for nitrobenzene reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199/200: 401 – 409.

(编辑 刘 彤)