



改性活性炭纤维对甲基橙厌氧降解的促进作用

朱其龙, 孙康, 房聪, 姜鑫, 彭杰, 黄天寅*

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)



朱其龙

摘要:采用硝酸(HNO_3)和过氧化氢(H_2O_2)对活性炭纤维(ACF)进行改性 $ACF(ACF_{mod})$, ACF_{mod} 的比表面积和平均孔容均有下降,但其平均孔径增大,且表面醌基含量多于ACF;在硫化钠(Na_2S)还原降解甲基橙体系中,加入炭质材料加速了甲基橙降解,并且促进效果最好的是 ACF_{mod} ;在厌氧污泥降解甲基橙体系中,投加炭质材料加速了甲基橙生物降解,且 ACF_{mod} 的降解效果好于ACF的;通过运行UASB反应器发现,投加 ACF_{mod} 对甲基橙的脱色率及对COD的去除率均高于未投加的反应器,甲基橙脱色率大于90%,COD去除率大于79%,说明 ACF_{mod} 对上流式厌氧污泥床反应器(UASB)系统降解甲基橙有促进作用.

关键词:改性活性炭纤维;氧化还原介质;厌氧脱色;甲基橙;醌基

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-8530(2019)11-0993-05

Doi: 10.3969/j.issn.1674-8530.17.0247

朱其龙,孙康,房聪,等. 改性活性炭纤维对甲基橙厌氧降解的促进作用[J]. 排灌机械工程学报,2019,37(11):993-997.

ZHU Qilong, SUN Kang, FANG Cong, et al. Anaerobic degradation of methyl orange promoted by modified activated carbon fiber [J]. Journal of drainage and irrigation machinery engineering(JDIME), 2019,37(11):993-997.(in Chinese)

Anaerobic degradation of methyl orange promoted by modified activated carbon fiber

ZHU Qilong, SUN Kang, FANG Cong, JIANG Xin, PENG Jie, HUANG Tianyin*

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

Abstract: Activated carbon fibers (ACF) were prepared by using nitric acid and hydrogen peroxide to obtain modified ACF, i.e. ACF_{mod} , then the surface area and surface functional groups of the ACF_{mod} were characterized. The results show that the specific surface area and average pore volume of the ACF_{mod} are decreased, but the average pore size is increased, and the surface quinone content is more than the ACF. In the sodium sulfide (Na_2S) reductive degradation of methyl orange system, the added carbon materials accelerate the degradation of methyl orange, and ACF_{mod} has the best promoting effect. In the anaerobic sludge degradation system, the carbon materials added accelerate biodegradation of methyl orange, further ACF_{mod} is more favorable than ACF. By operating the UASB reaction system, the methyl orange removal and COD removal rates with ACF_{mod} are higher than those without ACF_{mod} , especially, the decolorization rate of methyl orange and COD removal rate are greater than 90% and 79%, respectively. This fact suggests that ACF_{mod} has a favorable effect on degradation of methyl

收稿日期: 2017-11-09; 修回日期: 2017-12-10; 网络出版时间: 2018-03-19

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1814.TH.20180319.1045.012.html>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478283); 江苏省普通高校专业学位研究生科研创新计划项目(SJLX16-0561)

第一作者简介: 朱其龙(1992—),男,江苏苏州人,硕士研究生(981677542@qq.com),主要从事污水处理技术与回用研究。

通信作者简介: 黄天寅(1975—),男,江苏常熟人,教授(Huangtianyin111@souhu.com),主要从事市政工程规划与设计、水污染控制与水环境修复研究。

orange in the UASB system.

Key words: modified activated carbon fiber; redox mediator; anaerobic decolorization; methyl orange; quinone base

偶氮染料废水具有化学需氧量(COD)高、色度高、生化性差、处理难度大等特点^[1-2],其总量占印染废水总量的一半以上。近年来处理偶氮染料废水的方法有电解氧化、光催化^[3-5]、生物降解^[6-8]、Fenton 氧化^[9]等,然而最经济且对环境友好的方法是厌氧-好氧法,其中厌氧段是影响脱色速率的关键步骤,但厌氧段停留时间较长导致反应容器占地过大,因而投资成本过高^[10]等问题。

目前许多研究工作正致力于通过投加氧化还原介质以加速厌氧降解速率,从而控制建设和运行成本。活性炭表面具有醌型结构(主要功能团为羰基),在厌氧降解染料过程中,微生物利用底物降解产生的电子迁移到活性炭表面活性基团上,活性炭利用电子还原偶氮染料。而且,已有大量研究通过对活性炭进行改性以改变其表面醌基密度及内部结构,达到增加其催化能力的目的。

经研究发现活性炭(AC)及其改性产物可以作为介体提高偶氮染料废水厌氧处理效率^[11-12],主要通过其表面的醌型基团起作用。而活性炭纤维(ACF)较AC 表面含有的醌型基团量更大,且具有比表面积大、微孔发达、吸附速率快、吸附能力强^[13]等特点。因此,ACF 在氧化还原介体中的促进作用将更为显著。

文中对 ACF 及改性 ACF(即 ACF_{mod})作为氧化还原介体以加速甲基橙厌氧降解进行研究,分析改性前后 ACF 比表面积和表面官能团含量等的变化,并研究在硫化钠、厌氧污泥、硫化钠和厌氧污泥 3 个体系中投加 ACF 和 ACF_{mod} 对甲基橙降解的影响,最后运行上流式厌氧污泥床反应器(UASB)以研究投加 ACF_{mod} 对甲基橙和 COD 去除的促进作用。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

ACF 购于江苏苏通碳纤维有限公司, AC 购于天津大茂化学试剂厂;甲基橙购于国药集团化学试剂有限公司。硫化钠(Na₂S)为分析纯,试验用水为去离子水。试验中,用于驯化培养的厌氧颗粒污泥取自于实际运行内循环厌氧反应器(IC)工艺中。

1.2 ACF_{mod} 制备与表征

ACF_{mod} 制备:① 将 ACF 经 10% 稀盐酸清洗,去

除表面杂质,再用去离子水冲洗直至中性后在 105 ℃烘箱内烘干 12 h,置干燥处保存备用。② 称取一定量已烘干备用的 ACF,等分为 2 组加入烧杯中;第 1 组用 20% 硝酸完全浸泡,密封,放入 75 ℃恒温水浴振荡 2 h 后,反复清洗至中性,烘干后保存,记为 NOF₂;第 2 组用 30% 过氧化氢浸泡,制备方法同上,记为 HOF₂。

碳材料表征:改性前后的 ACF 比表面积和孔径测定采用金埃谱科技生产的比表面积及孔径分析仪,型号为 F-Sorb3400; 表面官能团利用 Boehm 法^[14] 测定。

1.3 试验方法

1) 采用 Na₂S 作为还原剂,研究 ACF_{mod} 等炭质材料促进甲基橙化学脱色作用。首先,向血清瓶中依次加入 pH 约为 7 的磷酸盐缓冲液、甲基橙染料、一定量 ACF_{mod} 炭质材料、Na₂S 溶液,同时通入氮气 2 min,迅速用橡胶塞密封。最后将其置于恒温水浴振荡器中(160 r/min)避光震荡,于 1,2,4,8,12 h 取样过滤、测甲基橙浓度。

2) 甲基橙厌氧生物降解血清瓶试验。向血清瓶中加入配置好的营养液,后加入甲基橙染料,再加入适量颗粒污泥,摇匀后重测甲基橙浓度,最后加入 ACF_{mod} 炭质材料,并通入氮气后迅速用橡胶塞密封,置于恒温水浴振荡器中(160 r/min)避光震荡,于 1,2,4,6,8,10 h 取样过滤、测甲基橙浓度。

3) 介质转移电子的能力测定。据 Van der ZEE 等^[15]研究,在厌氧条件下某些微生物可将电子转移至活性炭表面,然后再将电子转移至偶氮染料,使染料脱色速率加快,活性炭可以起到加速电子转移的作用,此作用归功于其表面的醌基结构。刘寒寒^[16]已证明采用铁试剂法测定介质转移电子的能力是可行的。文中试验采用铁试剂法测定介质转移电子的能力。

4) 采用 2 套 UASB 系统,分别记为反应器 1[#] 和 2[#],分别加入 1 L 污泥,且在 2[#] 反应器中加入 HOF₂ 作为填料。采用蠕动泵通入营养液(葡萄糖质量浓度为 1.0 g/L, 甲基橙初始质量浓度为 100 mg/L),蠕动泵流量调为 5 mL/min,停留时间约为 10 h。从 0 d 开始计时,连续运行 20 d 至出水中染料去除率稳定(此时 HOF₂ 填料已吸附饱和)。从第 21 d 起连续测定出水色度及 COD 值。

1.4 分析方法

染料甲基橙质量浓度利用紫外可见分光光度计,在甲基橙最大吸收波长为 465 nm 处测其吸光度,计算出对应染料质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 原始 AC, ACF, ACF_{mod} 表征

2.1.1 孔径及比表面积

表 1 为 AC 及改性前后 ACF 的孔径 d 和比表面积 S ; V 为平均孔容.由表可知,未改性的 ACF 具有比 AC 更大的比表面积和平均孔容,其平均孔径小于 AC. ACF_{mod} 的比表面积和平均孔容均小于 ACF 的,同时 ACF 的平均孔径增大.由于 HNO₃ 或 H₂O₂ 的氧化作用使得 ACF 平均孔径增大.

表 1 介质表面结构特征
Tab.1 Surface characteristics of medium

介质	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V/(mL \cdot g^{-1})$	d/nm
AC	873	0.379	3.05
ACF	1 025	0.537	1.86
NOF ₂	867	0.454	1.89
HOF ₂	886	0.428	1.93

2.1.2 ACF_{mod} 含氧官能团

不同介质含氧官能团含量 n 如图 1 所示.由图可知表面酰基的含氧官能团含量按介质排序由大到小为 ACF_{mod}, ACF, AC, NOF₂ 和 HOF₂. 表面酰基含量最高,分别是未进行改性活性炭纤维的 1.6 和 1.7 倍.已有研究成果表明酰基能够作为氧化还原介体^[15],因此,酰基含量越高,越有利于 ACF_{mod} 促进甲基橙厌氧降解.

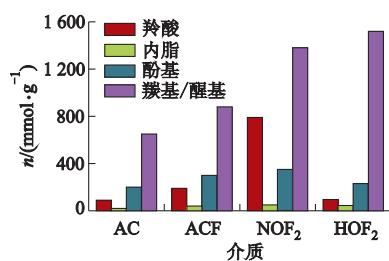


图 1 不同介质含氧官能团含量
Fig.1 Content of oxygen-containing functional groups in different media

2.2 ACF_{mod} 对甲基橙化学还原的促进作用

印染废水在生产和使用过程中常会混入大量硫酸盐,而在厌氧条件下,硫酸盐在硫酸盐还原菌的作用下被还原为硫化物. 文献[17-19]研究表明,

硫化物氧化还原电位常介于偶氮染料的 2 个半反应电位之间,硫化物可以还原偶氮染料使其脱色.为了研究 ACF 及 ACF_{mod} 能否作为氧化还原介体通过加速电子转移以促进 Na₂S 还原甲基橙,试验选择分别加入 2AC, ACF, NOF₂ 和 HOF₂ 做对比,分析炭质材料加速电子转移作用的强弱.首先,在没有污泥和氧化还原介质参与的情况下,添加 Na₂S,在 12 h 内甲基橙均不与之发生反应.

不同介质对硫化钠降解甲基橙的影响如图 2 所示,图中 c 为甲基橙的质量浓度.由图可知,ACF_{mod} 对加速 Na₂S 降解甲基橙效果优于未改性的 ACF 和 AC,分析原因可能是 ACF_{mod} 表面酰基多于 ACF 和 AC 的,大量的酰基加快了电子转移从而促进 Na₂S 快速还原降解了甲基橙^[20-21].

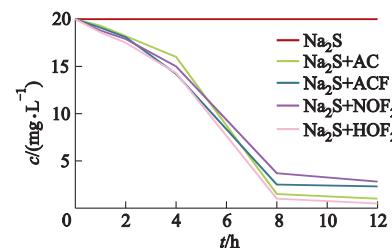


图 2 不同介质对硫化钠降解甲基橙的影响
Fig.2 Effects of medium on sulfide degradation of methyl orange

不同介质对 Na₂S+污泥体系降解甲基橙的影响如图 3 所示.由图可以看出,在 Na₂S+污泥体系中,10 h 内甲基橙降解率为 85%;在 Na₂S+AC+污泥体系中,10 h 内甲基橙降解率为 90.5%;在 Na₂S+ACF+污泥体系中,降解率为 93.5%;在 Na₂S+ACF_{mod}+污泥体系中,降解率分别为 96%, 98%.表明炭质材料的投加有利于甲基橙的降解,并且 ACF_{mod} 在 Na₂S+污泥体系中降解甲基橙的效果是最好的.

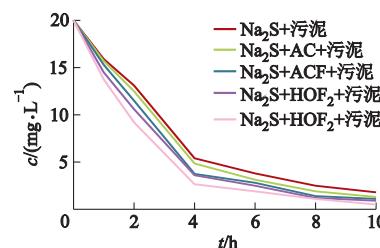


图 3 不同介质对 Na₂S+污泥体系降解甲基橙的影响
Fig.3 Effects of medium on degradation of methyl orange in Na₂S+sludge system

2.3 ACF_{mod} 对甲基橙厌氧降解的促进作用

2.3.1 不同氧化还原介质对甲基橙厌氧降解速率的影响

在厌氧污泥降解甲基橙体系中, 分别投加

ACF_{mod} 和 ACF , 降解效果如图 4 所示。由图可知, 在 10 h 内纯污泥降解甲基橙降解率为 77.1%; 在投加 ACF 体系中, 10 h 内甲基橙降解率为 88.6%; 在投加 ACF_{mod} 的 2 种体系中, 10 h 内甲基橙降解率分别为 97.1% 与 100%。说明投加 ACF 和 ACF_{mod} 均对厌氧污泥降解甲基橙有促进作用, 且 ACF_{mod} 对反应的加速作用更为突出。可能是因为表面存在大量的醌基, 而醌基可以促进微生物本身产生的电子转移到甲基橙上, 从而加速降解。

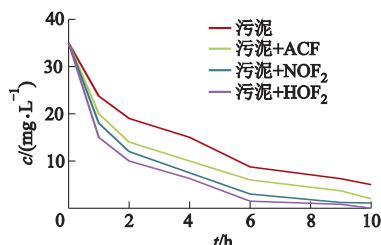


图 4 不同介质对甲基橙降解影响
Fig.4 Effect of medium on degradation of methyl orange

2.3.2 不同介质的氧化还原当量与醌基含量

不同介质的氧化还原当量 a 与醌基质量比含量 b 如图 5 所示。在血清瓶内反应 5 d 后, 介质的还原当量与醌基含量呈正相关关系, 介质表面醌基含量越高, 则介质还原当量越高, 即电子转移能力越强, 使甲基橙脱色速率加快。分析其机理: 葡萄糖由偶氮染料特异性还原酶分解, 产生大量电子转移至非特异性还原酶上, 主要为辅酶因子 NAD^+ 或 NADP^+ , 生成 NADH 或 NADPH ; 然后电子从生成的 NADH 或 NADPH 上转移至 ACF 及 ACF_{mod} 表面醌基上, 再从醌基转移给偶氮染料分子, 最终导致偶氮键断裂。

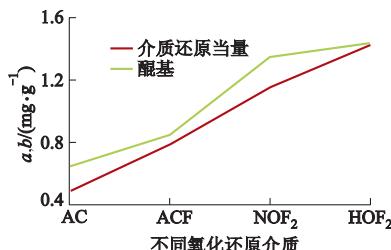


图 5 不同介质氧化还原当量与醌基含量
Fig.5 Content of redox equivalent and quinone in different media

2.4 ACF_{mod} 对 UASB 处理甲基橙厌氧降解的强化作用

1# 和 2# 反应器的甲基橙脱色率 r_c 和 COD 去除率 r_{re} 如图 6 所示。由图看出, 2# 反应器的甲基橙脱色率和 COD 去除率均高于 1# 反应器的, 且 2# 反应器

的甲基橙脱色率大于 90%, COD 去除率大于 79%, 说明 ACF_{mod} 对 UASB 处理甲基橙的厌氧降解起到了强化作用。

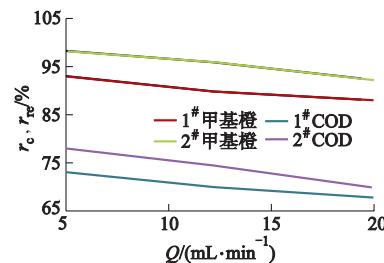


图 6 UASB 反应器中甲基橙脱色率和 COD 去除率
Fig.6 Methyl orange removal and COD removal rates in UASB reactor

3 结 论

1) 降解机理: 过程可分为 2 步, 第 1 步为专一酶生物氧化介质, 一级电子供体与介质之间发生生物还原反应; 第 2 步为非专一性的还原态介质化学还原偶氮染料分子, 介质通过化学还原将氢质子转移至偶氮染料。文中试验已经证明 ACF 或改性 ACF 可以作为氧化还原介体催化偶氮染料降解的氧化还原介质; ACF 或改性 ACF 相比于 AC , 表面具有更多的醌型结构, 并且分布于表面微孔上, 更容易被 AC 利用, 因此催化能力均强于 AC ; 同时, 对于 ACF 或改性 ACF , 表面醌基含量越高, 电子转移能力越强, 则催化厌氧降解甲基橙能力越强。

2) 不论是在硫化钠还原降解甲基橙或在厌氧污泥中降解甲基橙的反应体系中, 投加炭质材料都加速了甲基橙降解, 且效果最好的是 ACF_{mod} , 表明 ACF_{mod} 作为氧化还原介体加速了甲基橙的降解。

3) 通过运行 UASB 反应器发现, 加入 ACF_{mod} 的降解效果及对 COD 去除率均高于未投加的对照组, 表明 ACF_{mod} 对 UASB 处理甲基橙厌氧降解起到了强化作用。

参考文献 (References)

- [1] CHEN K C, WU J Y, HUANG C C, et al. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms [J]. Journal of biotechnology, 2003, 101(3): 241–252.
- [2] ZHANG Feng, FENG Chuanping, LI Wenqi, et al. Indirect electrochemical oxidation of dye wastewater containing acid orange 7 using $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{Pt}$ electrode [J]. International journal of electrochemical science, 2014, 9

- (2):943–945.
- [3] MAILHOT G, HYKRODOVA L, JIRKOVSKY J, et al. Iron(III)-photoinduced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution [J]. Applied catalysis B: environmental, 2004, 50(1):25–35.
- [4] CHOYW K, CHU W. Semiconductor-catalyzed photodegradation of o-chloroaniline: products study and iodate effect [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2007, 46(14):4740–4746.
- [5] CHOYW K, CHU W. Destruction of o-chloroaniline in UV/TiO₂ reaction with photosensitizing additives [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2005, 44(22):8184–8189.
- [6] TONGARUN R, LUEPROMCHAI E, VANGNAI A S. Natural attenuation, biostimulation, and bioaugmentation in 4-chloroaniline-contaminated soil [J]. Current microbiology, 2008, 56(2):182–188.
- [7] ZHANG Lili, HE Dan, CHEN Jianmeng, et al. Biodegradation of 2-chloroaniline, 3-chloroaniline, and 4-chloroaniline by a novel strain Delftia tsuruhatensis H1 [J]. Journal of hazardous materials, 2010, 179 (1/2/3):875–882.
- [8] 蒋希芝,赵永富,曲萍.生物基可降解营养钵水分变化规律[J].江苏农业科学,2017,45(7):281–283.
JIANG Xizhi, ZHAO Yongfu, QU Ping. Law of water change of bio degradable nutrition bowl [J]. Jiangsu agricultural sciences, 2017, 45 (7): 281 – 283. (in Chinese)
- [9] 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 Wanqian, et al. A review on treatment methods of dye wastewater [J]. CIESC journal, 2013, 64(1):84–94. (in Chinese)
- [10] Van der ZEE F P, VILLAVERDE S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—a short review of bio-reactor studies [J]. Water research, 2005, 39(8):1425–1440.
- [11] Van der ZEE F P, BISSCHOPS I A E, LETTINGA G, et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes [J]. Environmental science & technology, 2003, 37(2):402–408.
- [12] MEZOHEGYI G, KOLODKIN A, CASTRO U I, et al. Effective anaerobic decolorization of azo dye acid orange 7 in continuous upflow packed-bed reactor using biological activated carbon system [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2007, 46(21):6788–6792.
- [13] 陈榕,郑翔龙,胡熙恩.活性炭纤维在水污染防治领域的应用[J].化工新型材料,2011,39(11):11–12,63.
CHEN Rong, ZHENG Xianglong, HU Xien. Applications of active carbon fiber in water pollution and control [J]. New chemical materials, 2011, 39 (11): 11 – 12, 63. (in Chinese)
- [14] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994, 32(5):759–769.
- [15] Van der ZEE F P, BISSCHOPS I A E, BLANCHARD V G, et al. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge [J]. Water research, 2003, 37(13):3098–3109.
- [16] 刘寒寒.氧化还原介质提高印染废水厌氧降解速率的机理及动力学研究[D].苏州:苏州科技大学,2013.
- [17] WIMPENNY J, MANZ W, SZEWSZYK U. Heterogeneity in biofilms [J]. FEMS microbiology reviews, 2000, 24(5):661–671.
- [18] YOO E S, LIBRA J, ADRIAN L. Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture [J]. Journal of environmental engineering, 2001, 127 (9):844–849.
- [19] CARLIELL C M, BARCLAY S J, NAIDOO N, et al. Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions [J]. Water SA, 1995, 21 (1):61–69.
- [20] LEÓN C A L, RADOVIC L R. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces [J]. Chemistry and physics of carbon, 1994, 24(1):213–310.
- [21] PEREIRA L, PEREIRA R, PEREIRA M F R, et al. Thermal modification of activated carbon surface chemistry improves its capacity as redox mediator for azo dye reduction [J]. Journal of hazardous materials, 2010, 183(1/2/3):931–939.

(责任编辑 张文涛)