Mechanism of Methylene Blue from Simulated Wastewater by Steel Plate Electrode

Wei Zeng, Yingru Wang*, Haitao Zhou, Yao Shen

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei Email: '727516084@qq.com, 'wangyr96@163.com

Received: Sep. 27th, 2017; accepted: Oct. 18th, 2017; published: Oct. 24th, 2017

Abstract

Electrochemical treatment of methylene blue (MB) simulated wastewater was carried out by steel plate electrode, and the single factor condition test was carried out. The optimum conditions were as follows: the applied voltage 8 V; the concentration of electrolyte 0.05 mol/L; the distance between the plates 1.5 cm; the initial concentration of MB 300 mg/L; and electrolysis time 120 min. Under the optimum conditions, MB removal rate reached to 94.65% and the removal rate of TOC reached to 73.28%. The possible degradation pathways of methylene blue were analyzed by GC-MS and IC analysis. C-N and C-S bonds of methylene blue were destroyed to form 2-methyl-5,5-diphenyl-4-methylthioimidazole. And then oxidized to generate phenolic compounds and 3-amino-1,2-benzisothiazole, which was eventually transfered to NO_3^- , CI^- , SO_4^{2-} , CO_2 , H_2O and other small molecular compounds.

Keywords

Steel Plate Electrode, Methylene Blue, Degradation Mechanism

钢板电极处理亚甲基蓝模拟废水机理研究

曾 伟,王营茹*,周海涛,沈 瑶

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 Email: 727516084@qq.com, wangyr96@163.com

*通讯作者。

文章引用: 曾伟, 王营茹, 周海涛, 沈瑶. 钢板电极处理亚甲基蓝模拟废水机理研究[J]. 水污染及处理, 2017, 5(4): 119-128. DOI: 10.12677/wpt.2017.54015

收稿日期: 2017年9月27日: 录用日期: 2017年10月18日: 发布日期: 2017年10月24日

摘要

采用钢板电极对亚甲基蓝(MB)模拟废水进行电化学处理,通过单因素条件试验,确定最佳工艺条件为: 外加电压8 V, 电解质(Na2SO4)浓度0.05 mol/L, 极板间距1.5 cm, MB初始质量浓度300 mg/L, 电解时 间120 min。在此最佳条件下,MB去除率可达94.65%,TOC的去除率可达73.28%。通过GC-MS、IC分 析,推测亚甲基蓝可能的降解途径:亚甲基蓝的C-N和C-S键被破坏,生成2-甲基-5,5-二苯基-4-甲硫基咪 唑,随之氧化生成3-氨基-1,2-苯并异噻唑和酚类化合物,最终矿化为NO₇、CI-、SO₂-、CO₂、H₂O等小 分子化合物。

关键词

钢板电极,亚甲基蓝,降解机理

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ \odot

Open Access

1. 引言

亚甲基蓝(C16H18CIN3S)是一种吩噻嗪盐,广泛用作化学指示剂、染料、生物染色剂等。亚甲基蓝染 料废水很难降解,有着抗光解、抗生化和抗氧化等特点,长期滞留在水中,会危害人类健康和生态环境 [1]。传统的处理工艺难以达到较好的降解效果,如何有效且低成本地处理染料废水已成为一项重要的课 题。近年来,电化学法在国内外备受关注,电化学技术兼有电化学氧化、电化学还原、絮凝和气浮四种 作用,具有去除污染物种类多、去除效率高、二次污染物较少、工艺和设备简单、可操控性好等诸多优 点,是一种良好的绿色处理技术[2],已应用于越来越多的难降解工业废水的处理[3]。电极材料是电化学 处理的核心[4],在常用的电极材料中,钢板电极是一种具有一定特性且价格低廉的常用阴极材料,当作 为阳极材料时,兼有类芬顿电化学氧化反应和电絮凝的优良特点。

亚甲基蓝作为一种典型的活性染料分子,正电荷不稳定,具有较强的电化学活性[5]。本文采用钢板 作电极,硫酸钠作电解质,对亚甲基蓝模拟废水进行电化学处理,通过单因素条件实验得到最佳工艺参 数,采用 GC-MS、IC 分析手段,检测在最佳工艺条件下电解后的中间产物,分析亚甲基蓝可能的降解途径。

2. 试验部分

2.1. 试剂与仪器

试剂: 亚甲基蓝(国药集团化学试剂有限公司), 硫酸钠(西陇化工股份有限公司), 均为分析纯; 二氯 甲烷(天津市光复精细化工研究所,色谱纯)试验用水为蒸馏水。

仪器: GPS-4303C 型多组输出直流电源(固纬电子有限公司), 722 型可见分光光度计(天津市普瑞斯 仪器有限公司), HJ-4A 多头磁力加热搅拌器(广州沪瑞明仪器有限公司), GC7890A/MS5975C (Agilent Technologies), Vario TOC (Elementar), ICS-1100 (戴安中国有限公司)。

2.2. 溶液配制

亚甲基蓝模拟废水由亚甲基蓝和去离子水配置而成,准确称取亚甲基蓝粉末 2.0000 g 于烧杯,溶解 后,置于 2000 mL 的容量瓶中定容,浓度为 1000 mg/L,实验时稀释至相应浓度。

2.2.1. MB 的测定

用量筒量取 200 mL 模拟废水倒入 250 mL 烧杯中,加入一定量的 N_{a2}SO₄ 电解质,不改变原水 PH 值, 在室温下进行相关试验。间隔一定时间取样,经离心沉淀后取上清液稀释适当倍数,用分光光度计测定 其吸光度(以去离子水为参比),参照标准曲线,确定待测液浓度,计算去除率。

2.2.2. 中间产物分析

中间产物用气相色谱 - 质谱 GC7890A/MS5975C 分析,色谱柱 DB-5,升温程序如下:40℃,保持 2 min,以 20℃/min 升到 280℃,保持 15 min,再以 10℃/min 升到 320℃。

3. 结果与讨论

3.1. 钢板电极电化学处理亚甲基蓝模拟废水的工艺条件优化

研究表明,电解时间、外加电压、极板间距、电解质浓度、PH值、废水初始浓度都会影响污染物的 去除效率。因此,本试验选择外加电压、极板间距、电解质浓度和 MB 初始浓度为主要考察因素,利用 钢板电极对 MB 模拟废水进行单因素条件试验。

3.1.1. 外加电压的影响

MB 初始质量浓度 100 mg/L, 电解质 Na₂SO₄浓度 0.05 mol/L, 极板间距 1.5 cm, 搅拌速度 150 r/min, 室温条件下考察外加电压对亚甲基蓝去除率的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着外加电压的增大,亚甲基蓝去除率逐渐升高。试验过程中,亚甲基蓝被电极表面 析出的活性氧及羟基自由基氧化降解。外加电压为 5 V 时,电化学处理 120 min, MB 去除率为 75.33%; 外加电压为 9 V 时,电解 120 min, MB 去除率可达 85.19%。由于外加电压的增大,导致模拟废水中的



Figure 1. Effect of applied voltage on MB removal rate 图 1. 外加电压对 MB 去除率的影响

电流增大,增大了带电粒子运动的推动力,使电荷与亚甲基蓝分子接触的机会增多,电子转移速率加快, 电极表面发生氧化反应的速率加快,有利于电化学反应的进行。随着试验的进行,可明显观察到溶液中 暗绿色絮状体增多,电极表面气泡增多,气浮作用明显。当外加电压为8V时,电解120min,MB去除 率可达87.29%,比9V时的处理效果稍好;从理论上讲,外加电压越大产生的·OH浓度越高,一定时间 内电解反应越迅速,MB的去除率越高。但外加电压过大,副反应也同时加剧,单位时间内的电极上产 气量增多并汇聚成较大气泡,由于所产生气体沿极板上升,减少了极板电化学反应的有效比表面积,降 低了电化学处理效果。随着外加电压的增大,电流过大,本来寿命很短的·OH不能很稳定存在,故选择8 V为最佳电压。

3.1.2. 极板间距的影响

MB 初始质量浓度 100 mg/L, 电解质 Na₂SO₄ 浓度 0.05 mol/L, 外加电压为 8 V, 搅拌速度 150 r/min, 极板间距分别为 1 cm、1.5 cm、2.0 cm、2.5 cm, 室温条件下,考察极板间距对亚甲基蓝模拟废水去除率的影响,结果如图 2 所示。

图 2 曲线表明,随着极板间距的增大,亚甲基蓝的去除率逐渐下降,这是因为当外加电压一定时, 电场强度随着极板间距增大而减小,进而增加了对流、扩散传质的距离,废水中有机物分子的电迁移速 率减慢。极板间距为1 cm 时,电解 120 min, MB 去除率为 87.99%;极板间距为 1.5 cm,电解 120 min, MB 去除率为 87.29%,与间距为1 cm 时相差不大。极板间距较小时,浓度差极化的影响较小,超电势随 之降低,处理效果较好。虽然极板间距越小去除率越高,但过小的极板间距会使极板间溶液的流量减小、 废水温度升高,极板间电场过强,存在通电瞬间极板间放电的危险,降低极板的使用寿命。此外,在实 际工艺中,极板间距过小也会提高电解装置的设计要求。综合考虑各因素,选择 1.5 cm 作为适宜极板间 距。

3.1.3. 电解质浓度的影响

MB 初始质量浓度为 100 mg/L,外加电压 8 V,极板间距为 1.5 cm,电解质浓度分别为 0.03 mol/L、 0.04 mol/L、 0.05 mol/L、 0.06 mol/L、 0.07 mol/L;室温条件下,考察电解质浓度对 MB 去除率的影响,结果如图 3 所示。







Figure 3. Effect of electrolyte concentration on MB removal rate 图 3. 电解质浓度对 MB 去除率的影响

电解质的加入可以增加溶液的导电性能,也可以使电解过程中发生复杂的电化学反应;由图3可知,随着电解质 Na₂SO₄ 浓度的增大,亚甲基蓝的去除率呈现先增大后减小的趋势。当其浓度从0.03 mol/L增加到0.05 mol/L时,电化学处理120 min, MB 去除率从82.94%增长到87.29%,去除效果提高了4.35%。 外加电压不变的条件下,随着电解质浓度的增加,电流增大,废水的导电能力也随之增强,有利于亚甲基蓝的氧化降解。当电解 Na₂SO₄ 浓度超过0.05 mol/L时,电解质浓度太大而不利于废水中的电化学反应进行,从而降低了反应速率,影响了 MB 的去除率,故选择最佳电解质浓度为0.05 mol/L。

3.1.4. 模拟废水初始浓度的影响

外加电压为 8 V,极板间距 1.5 cm,电解质浓度为 0.05 mol/L,模拟废水初始浓度分别为 50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L、300 mg/L、400 mg/L;室温条件下,考察 MB 初始浓度对去除率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,当废水的初始浓度从 100 mg/L 增加到 300 mg/L 时,电解处理 120 min,MB 的去除率 随初始浓度的增大而逐渐提高,最高可达 94.65%;MB 初始浓度较低时去除率并不高,可能是由于亚甲 基蓝不断被降解,单位时间内扩散到电极表面的亚甲基蓝减少,影响了亚甲基蓝在电极表面的氧化降解。 当 MB 浓度继续增大到 400 mg/L 时,电解 120 min,电化学处理效果反而降低,MB 去除率为 92.80%。这 可能是由于在试验范围内,钢板电极的电化学作用随初始浓度的升高而增大,降解、破坏的 MB 分子成 正比增加;当初始浓度过高时,高浓度的亚甲基蓝能较快地扩散到电极表面并发生反应,但随着反应的 进行,更多的反应产物堆积在电极表面,阻碍了传质过程,使电流效率降低;也可能是由于电化学作用 达到饱和,在相同的反应时间内,作用在单位浓度污染物上的·OH 含量减少,导致去除效果降低,故本 试验确定 MB 模拟废水的最佳初始浓度为 300 mg/L。

3.2. 电场作用下亚甲基蓝溶液中的 TOC 变化

对于 TOC 值的变化,可以将整个过程大致分为两个阶段:第一阶段为亚甲基蓝分子分解为小分子有 机物,此阶段亚甲基蓝分子发色基团被破坏;第二阶段为深度氧化阶段,此阶段溶液中的有机物分子被 快速的矿化为无机盐离子、CO₂ 和 H₂O。由图 5 可知,随着电解时间的延长,亚甲基蓝溶液的 TOC 值







Figure 5. TOC variation curve under electric field 图 5. 电场作用下 TOC 变化曲线

呈现递减的趋势;且在 60 min 之前,TOC 下降速率较快,反应继续延长至 120 min 时,TOC 的去除率可达 73.28%。这表明此反应中大部分亚甲基蓝分子被完全矿化,部分未被完全矿化的亚甲基蓝分子被氧化 分解为小分子中间产物。

4. 降解机理分析

4.1. 主要的化学反应

在电解反应过程中有微量的暗绿色絮体和气泡产生,其可能发生如下的电化学反应[6] [7] [8]: 反应一阳极: $2Fe - 4e^- \rightarrow 2Fe^{2+}(aq)$

 $2Fe^{2+}(aq) + 5H_2O(aq) + 1/2O_2(g) \rightarrow 2Fe(OH)_3(s) + 4H^+(aq)$

阴极: $4H^+(aq)+4e^- \rightarrow 2H_2(g)$

反应二阳极: $2Fe-4e^- \rightarrow 2Fe^{2+}(aq)$

 $\operatorname{Fe}^{2+}(\operatorname{aq}) + 2\operatorname{OH}^{-}(\operatorname{aq}) \rightarrow \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2}(s)$

阴极: $2H_2O(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2(g) + 2OH^-(aq)$

上述反应后产生铁的氢氧化物絮状体,通过吸附混凝或络合作用从而去除亚甲基蓝。此外,在阳极 伴有水氧化的竞争析氧反应,该反应主要存在类电芬顿过程:

阳极: $Fe-2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}(aq)$

阴极: $O_2(g) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq) + 2OH^-(aq)$

 $H_2O_2(aq) + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-(aq) + OH$

4.2. 降解产物分析

化学反应是旧键的断裂和新键的生成过程,亚甲基蓝分子中的化学键能[9]见表1所示。

马文姣等[10]研究了在声化学和电化学共同作用下,亚甲基蓝一方面中间环的碳氮键先被打断,甲基 脱落,氧化成环己基-3-二(甲基氨基)苯基甲酮(C₁₅H₂₁ON),继而氧化成环己基苯基甲酮(C₁₃H₁₈O);另一 方面碳氮键断开生成 2-氨基苯基硫代苯胺(C₁₂H₁₂N₂S),进一步氧化成 3-异氰酸酯基苯酚(C₇H₅O₂N);最终 氧化成苯甲酸、甲酸、乙酸、乙二酸等小分子酸。Qianwang 等[11]研究了在二茂铁多相催化类芬顿反应 体系中,亚甲基蓝可能有三种不同的降解途径:1) MB 分子中能量最低的 N-CH₃ 首先被破坏,进而氧化 生成甲醛或者甲酸;2) 碳硫键和碳氮键被打断氧化生成苯并噻唑;3) Cl-S 被氧化成 S=O,进一步氧化生 成苯胺-2-磺酸;随着反应的进行,这些产物最终被氧化成 CO₂、H₂O、SO²₄和 NO⁻₃。

本试验在电场作用下电解亚甲基蓝模拟废水,随着电化学反应的进行,亚甲基蓝浓度逐渐降低,这 表明亚甲基蓝的分子结构或发色基团遭到了破坏。通过 GC-MS、IC 检测出电化学反应的中间产物,见表 2 和图 6 所示。



据测得的中间产物根,分析该条件下亚甲基蓝可能存在2条不同的降解途径,如图7所示。反应进行时,CL⁻游离在溶液中,电化学反应产生的自由基破坏亚甲基蓝中间环碳硫键和苯环上碳氮键,氧化生成

Figure 6. The inorganic anion in the MB solution after electrolysis for 120 min 图 6. 电解 120 min 后 MB 溶液中的无机阴离子

曾伟 等

<mark>夜1.</mark> 亚中荃监刀丁结构中的化子键能				
化学键	键能(kcal/mol)			
CH ₃ -N(CH ₃)C ₆ H ₅	70.8			
N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₅	93.2 ± 2.5			
C ₆ H ₅ -NH-C ₆ H ₅	87.4 76 ± 2			
C_6H_5 -S- C_6H_5				
$C_6H_5-NH_2$	102.6 ± 1.0			

Table 1. Chemical bond energies in the molecular structure of methylene blue 表 1. 亚甲基蓝分子结构中的化学键能

Table 2. Possible intermediate products under electrochemical conditions 表 2. 电化学条件下可能的中间产物

序号	停留时间/min	分子式	结构式	名称
В	15.999	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ S	S N N	2-Methyl-5,5diphenyl-4(methylthio)imidazole
С	20.464	$C_7H_6N_2S$	NH ₂	1,2-Benzisothiazol-3-amine
E	15.999	C ₁₁ H ₁₃ NOS	H S	Benz[b]-1,4-oxazepine-4(5H)-thione,2,3-dihydro-2,8-dimethyl
F	13.369	C ₁₄ H ₂₂ O	OH	Phenol,2,4-bis(1,1-dimethylethyl)
G	13.369	C ₁₄ H ₂₂ O	OH	Phenol,2,5-bis(1,1-dimethylethyl)



Figure 7. Possible degradation pathways of methylene blue under electrochemical action 图 7. 电化学作用下亚甲基蓝可能的降解路径

2-甲基-5,5-二苯基-4-甲硫基咪唑(B); 亚甲基蓝分子中键能最低的化学键 CH₃-N(CH₃)C₆H₅ 为 70.8 (kcal/mol),因此,部分甲基可能首先脱落,被氧化成甲醛或甲酸。自由基继续破坏 B 物质上的碳硫键、碳氮键以及咪唑与苯环之间的碳碳键,生成 3-氨基-1,2-苯并异噻唑(C)和物质 E; 随着电化学反应的继续进行,C 物质上氨基可能脱落生成苯并噻唑,E 物质会生成 F 以及它的同分异构体 G,进而可能氧化成苯酚,最终矿化为 NO₃、CΓ、SO₄²⁻、CO₂、H₂O等小分子化合物。此外,电化学反应过程中产生的羟基自由基与大多数有机污染物可以发生快速的链式反应,无选择性地把废水中有机污染物氧化成 CO₂、H₂O 和简单的有机化合物[12],处理过程不产生或基本不产生二次污染。

5. 结论

1) 钢板电极电化学处理 MB 模拟废水的最佳条件为: MB 初始质量浓度 300 mg/L,外加电压 8 V, 极板间距 1.5 cm,电解质(Na₂SO₄)浓度 0.05 mol/L,电解时间 120 min。在此最佳工艺条件下,MB 去除 率可达 94.65 %, TOC 去除率可达 73.28%。

2) 钢板电极电化学处理 MB 可能的降解途径为: a) MB 甲基首先脱落,氧化成甲醛或甲酸等小分子

酸; b) MB 的碳氮键和碳硫键被破坏生成 2-甲基-5,5-二苯基-4-甲硫基咪唑, 随之氧化生成噻唑和酚类化 合物, 最终矿化为 NO_3^- 、 $C\Gamma^-$ 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 、 H_2O 等小分子化合物。

基金项目

湖北省自然科学基金(2012FFB04703);湖北省自然科学基金(2014CFB411);武汉工程大学研究生创新基金(CX2016159)。

参考文献 (References)

- [1] 章丹, 徐斌, 朱培娟, 等. TiO2 光催化降解亚甲基蓝机理的研究[J]. 华东师范大学学报自然科学版, 2013, 2013(5): 35-42.
- [2] Yang, M., Liu, X., Chen, J., et al. (2014) Photocatalytic and Electrochemical Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide. *Chinese Science Bulletin*, **59**, 1964-1967. <u>https://doi.org/10.1007/s11434-014-0267-9</u>
- [3] 李慧媛, 高丁, 史江红, 等. Ti/RuO2-IrO2 电极电化学方法降解溶液中 TBBPA 及其降解机理探究[J]. 环境科学 学报, 2017, 37(2): 642-650.
- [4] 王营茹,陆晓华,林莉. 阴极材料对模拟土壤淋洗液中六氯苯电化学降解的影响[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(9):92-94.
- [5] 黄芳敏. 介质阻挡放电低温等离子体降解亚甲基蓝溶液及其体系气液相中活性粒子化学行为分析[D]: [博士学 位论文]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [6] 张轶, 丛燕青, 孙培德. 电絮凝处理甲基橙废水的实验及动力学模型[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2339-2345.
- [7] 蔡成翔, 莫德清. 甲基橙废水电絮凝处理研究[J]. 百色学院学报, 2007, 20(3): 71-74.
- [8] 孔茜. 甲基橙废水的电絮凝处理研究[J]. 现代商贸工业, 2009, 21(6): 287-288.
- [9] Huang, F., Chen, L., Wang, H., et al. (2010) Analysis of the Degradation Mechanism of Methylene Blue by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162, 250-256. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.041</u>
- [10] 马文姣, 戴启洲, 王家德, 等. 声电氧化处理亚甲基蓝废水的研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 855-862.
- [11] Wang, Q., Tian, S. and Ning, P. (2014) Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 643-649. <u>https://doi.org/10.1021/ie403402q</u>
- [12] 庞雅宁, 赵国华, 刘磊, 等. 金刚石膜电极电化学氧化提高废水可生化性的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(12): 1255-1259.

期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <u>http://www.hanspub.org/Submission.aspx</u> 期刊邮箱: <u>wpt@hanspub.org</u> **Hans**汉斯