

Fe(II) 强化声化学降解偶氮染料酸性红 B 的研究

葛建团¹, 曲久辉¹, 徐敏²

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 兰州交通大学环境工程学院, 兰州 730070)

摘要: 采用 50 kHz 超声降解偶氮染料酸性红 B (ARB), 考察了溶液 pH 和 Fe(II) 浓度对 ARB 声化学降解过程的影响. 结果表明, 酸性条件有利于 ARB 的脱色过程. 超声过程中 H₂O₂ 的浓度随时间线性增加. Fe(II) 和 H₂O₂ 反应生成 ·OH, 强化了 ARB 的声化学脱色速率和降解过程. 当 Fe(II) 浓度为 1.43 mg/L 和 2.85 mg/L 时, ARB 的脱色速率 (在 515 nm 处) 分别提高了 1.17 倍和 1.75 倍. 同时, ARB 在 322 nm 和 254 nm 处的紫外吸收亦明显下降.

关键词: Fe(II); 声化学; H₂O₂; 偶氮染料

中图分类号: X788 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2004)04-0090-04

Fe(II) Enhanced Sonochemical Degradation of Azo Dye Acid Red B (ARB)

GE Jian-tuan¹, QU Jiur-hui¹, XU Min²

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Environmental Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Sonochemical degradation of azo dye Acid Red B (ARB) was studied in this paper. The effect of pH and ferrous ion concentrations on the process was investigated. The results show that decolorization of ARB proceeds faster in acidic medium. The production of H₂O₂ is proportional to sonication time. The presence of Fe(II), which could react with H₂O₂ to produce ·OH, enhances the sonochemical decolorization and degradation of the dye. The decolorization rates of ARB are 2.17 and 2.75 times faster, respectively, when Fe(II) concentrations are 1.43 mg/L and 2.85 mg/L. The UV absorptions at 322 nm and 254 nm also reduce ARB dramatically.

Key words: Fe(II); sonochemistry; H₂O₂; azo dye

超声过程中会生成 H₂O₂^[1~3]. 虽然 H₂O₂ 对许多有机物的氧化分解能力有限, 但与其他方法结合后, 如 H₂O₂ + Fe(II) + UV^[4, 5]、H₂O₂ + O₃^[6, 7]、H₂O₂ + UV + O₃^[6, 8, 9] 等, 可显著提高反应速率和有机物的降解程度. H₂O₂ 与 Fe(II) 反应, 产生 ·OH, 具有很强的氧化能力, 此即 Fenton 试剂氧化方法^[10]. Nagata 等采用超声降解 2-, 3- 和 4- 氯酚时发现, 加入 Fe(II) 可加速氯酚的降解^[11]. Beckett 和 Hua 的研究表明, 采用 205 kHz 超声降解 1, 4-二噁烷 (dioxane) 时加入适量 Fe(II) 后, 反应速率为单独采用超声的 4 倍^[12].

近年来, 国内外学者对高级氧化法 (AOPs) 降解偶氮染料进行了深入而广泛的研究^[13~18]. 由于分子内的共轭效应和苯环上 -SO₃H 的空间效应, 偶氮染料具有较好的光稳定性^[19]. Vinodgopal 等发现, 与光催化相比, 超声对偶氮染料的降解更为快速和彻底^[20]. Stock 等采用超声和光催化处理偶氮染料萘酚蓝黑 (NBB), 发现超声可导致染料母体结构破坏, 而 TiO₂ 光催化可促使染料的进一步降解^[21].

Ince 等的研究结果表明, 超声与 O₃ 结合时产生了协同效应, 染料的降解速率是单独采用 O₃ 时的 2 倍^[22]. 但是, 目前尚未发现采用低频超声降解染料化合物的有关报道.

本文进行了超声 (US) 和 US + Fe(II) 降解 ARB 的试验研究. 考察了 Fe(II) 浓度和溶液 pH 对降解过程的影响. 探讨了超声-Fe(II) 过程中偶氮染料酸性红 (Acid Red B, ARB) 的降解规律. 初步研究结果表明, 当溶液中存在 Fe(II) 时, 提高了 ·OH 的含量, 偶氮染料的脱色速率和降解程度均明显上升.

1 试验材料与方法

1.1 材料

ARB 购自北京清河毛纺厂, 使用前未进行纯化处理. 用去离子水配制成 100 mg/L 的储备液, 使用

收稿日期: 2003-08-26; 修订日期: 2003-10-17

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (50225824); 王宽诚博士后奖励基金项目

作者简介: 葛建团 (1971 ~), 男, 博士, 主要从事水质净化基本原理和应用技术研究.

时稀释到 20 mg/L. $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 和 NaOH 均为分析纯. Ar (纯度 > 99.99%) 由北京医用气体有限公司提供.

1.2 方法

取 ARB 溶液 100 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 置入 Branson 3200S (50kHz, 150 W) 超声清洗槽中, 每次将锥形瓶固定在同一位置. Ar 通过气体流量计和缓冲瓶, 进入锥形瓶. 每次超声前, 溶液预先通气 20 min (流量 100 mL/min). 清洗槽内温度采用投加冰块的方法控制在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 并且保证清洗槽内液位恒定. 每隔一定时间取样, 进行 UV-VIS Scan (Hitachi 3010). 溶液 pH 调节采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$.

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 条件下 ARB 脱色情况

通常, pH 对于有机物的声化学降解过程有着重要的影响. 首先考察了不同 pH 条件下 ARB 的脱色情况, 试验结果见图 1. 可以看出, ARB 溶液的脱色速率符合伪一级动力学方程. 当 $\text{pH} = 3$ 时, 反应速率常数 $k = 0.18 \text{ h}^{-1}$; 当 $\text{pH} = 9.7$ 时, $k = 0.078 \text{ h}^{-1}$. 在碱性条件下, ARB 的脱色速率明显降低.

在较低的 pH 条件下, ARB 在水溶液中主要以分子形态存在, 比较容易进入空化气泡, 以气液界面处 $\cdot\text{OH}$ 的氧化为主. 而在较高 pH 条件下, 以离子状态存在的 ARB 降解以本体溶液的次级氧化反应为主. 因此, 对于 ARB 水溶液的声化学降解, 酸性条件比较有利于染料溶液的迅速脱色.

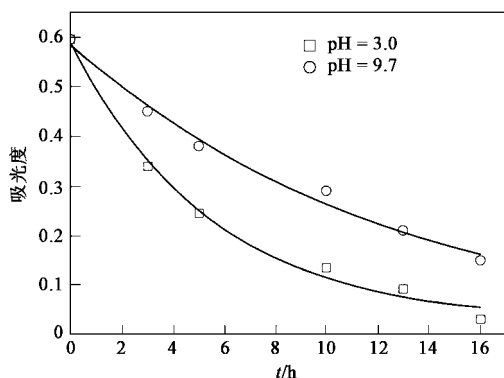


图 1 pH 对 ARB 超声脱色(在 515nm 处)的影响
(t 为超声时间, 下同)

Fig.1 Effect of pH on sonochemical decolorization of ARB

2.2 $\text{Fe}(\text{II})$ 对 ARB 溶液脱色速率的影响

H_2O_2 在超声过程中会生成 H_2O_2 . 研究表明, 超声空化过程中 H_2O_2 的生成速率与超声时间呈线性

关系(图 2). 采用 Ar 作为空化气体时, H_2O_2 的生成速率常数 $K_{\text{Ar}} = 1.21 \mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$. 由于 H_2O_2 可与 $\text{Fe}(\text{II})$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 因此考察了 $\text{Fe}(\text{II})$ 对 ARB 声化学降解过程的影响(图 3). 加入少量 $\text{Fe}(\text{II})$ 后, ARB 的脱色速率明显提高.

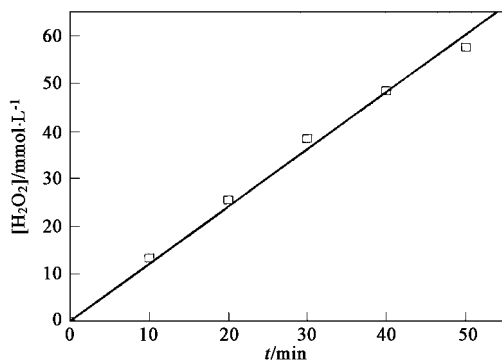


图 2 超声过程中 H_2O_2 生成速率

Fig.2 Hydrogen peroxide production rate as a function of sonication time

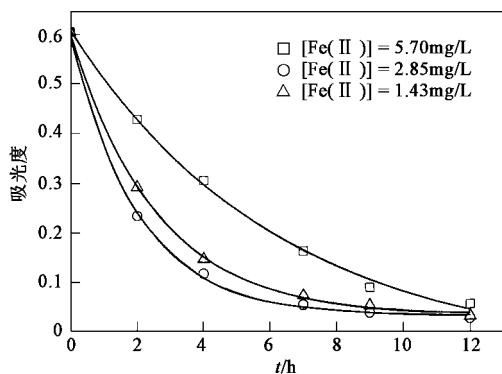
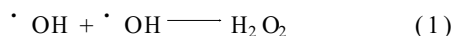


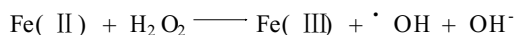
图 3 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度对 ARB 脱色(在 515nm 处)的影响

Fig.3 Sonochemical decolorization of ARB as a function of $\text{Fe}(\text{II})$ concentrations

水溶液在超声作用下发生分解, 释放出 H 和 $\cdot\text{OH}$. 随后大部 H 和 $\cdot\text{OH}$ 重新结合生成 H_2O . 部分 $\cdot\text{OH}$ 相互结合, 生成了 H_2O_2 [3].



当溶液中存在 $\text{Fe}(\text{II})$ 时, 会生成 $\cdot\text{OH}$ [12].



(2)

与 H_2O_2 ($E^\circ = 1.77 \text{ V}$, E° 为氧化还原电位) 相比, $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$) 具有更强的氧化能力. 因此, 加入 $\text{Fe}(\text{II})$ 后, 超声对 ARB 溶液的氧化脱色速率明显提高.

表 1 列出了不同 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度下 ARB 的脱色速

率常数.可以看出,随着 Fe(II)浓度的增加,ARB 脱色速率亦逐渐增加.当 Fe(II)浓度为 1.43 mg/ L 和 2.85 mg/ L 时,反应速率分别提高了 1.17 倍和 1.75 倍.继续增加 Fe(II)浓度,ARB 的脱色速率出现下降.表明在其他条件相同的情况下,Fe(II)的最佳浓度为 2.85 mg/ L,此时反应速率最快.当 Fe(II)浓度较高时,可与溶液中 $\cdot$ OH 发生反应^[11],使反应速率下降.

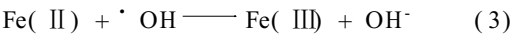


表 1 不同 Fe(II)浓度下 ARB 在 515 nm 处的脱色速率常数

Table 1 Decolorization rate constants at different Fe(II) concentrations

Fe(II) / mg·L ⁻¹	0	1.43	2.85	5.70
k/ h ⁻¹	0.18	0.40	0.50	0.16
t _{1/2} / h	3.79	1.75	1.38	4.35

2.3 Fe(II)对 ARB 降解历程的影响

通常,萘系化合物的特征吸收波长为 221、275 和 311 nm.在 ARB 分子中,OH 在萘环上的 1 位取代使其短轴的共轭延长($n \rightarrow \pi^*$ 跃迁),吸收带发生红移(red shift).ARB 在紫外区的特征吸收波长为 217、292 和 322 nm;在可见光区,515 nm 处的特征吸收是由 2 个萘环与偶氮基整个共轭体系的电子跃迁,即 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起的.

ARB 在超声降解过程中的 UV- VIS Scan 表明,化合物在 322 nm 处和 217 nm 处的紫外吸收均有明显下降(图 4).表明 ARB 分子中的萘环被氧化,发生了开环反应.图 5 表明,当溶液中存在 Fe(II)时,染料在 322 nm 处的紫外吸收下降明显较快,加速了 ARB 的声化学降解过程.

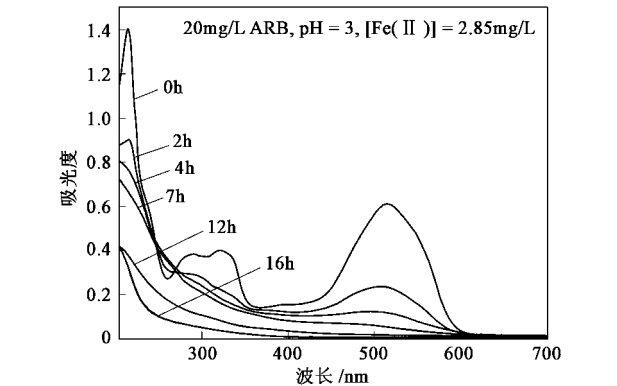


图 4 ARB 超声降解过程中 UV- VIS Scan

Fig. 4 UV- VIS changes during sonochemical degradation of ARB

2.4 ARB 水溶液声化学降解过程中 UV₂₅₄的变化

对 ARB 在超声降解过程中的 UV- VIS Scan 发现,化合物在 254 nm 处的紫外吸收(UV₂₅₄)开始随着超声时间逐渐上升,随后又逐渐下降(图 6).分析可能是:在超声作用下,首先染料分子中 —N—N— 断裂,分子中 2 个芳香环的紫外吸收产生了加和效应.当有 Fe(II)存在时,经过 16 h 超声处理后,UV₂₅₄从开始的 0.251 变为 0.09,表明 ARB 分子中芳香环和其他中间产物发生了完全降解.关于染料降解的中间产物,还有待进行深入研究.

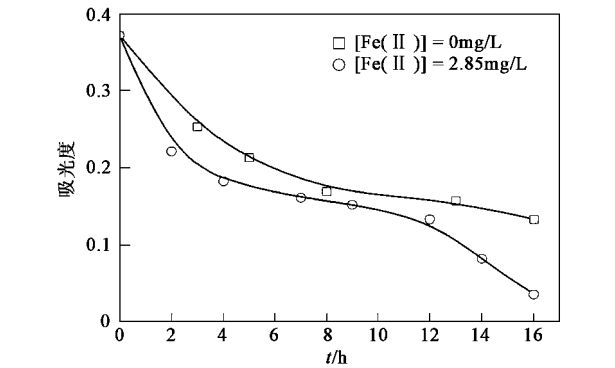


图 5 超声降解 ARB 过程中在波长 322 nm 紫外吸收变化比较

Fig. 5 UV absorption changes at wavelength 322 nm

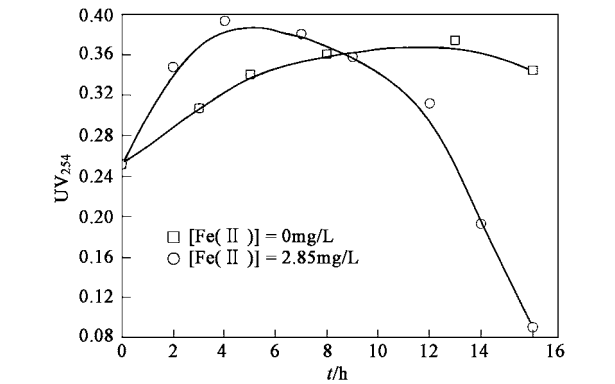


图 6 ARB 降解过程中 UV₂₅₄的变化

Fig. 6 UV₂₅₄ changes during sonochemical degradation of ARB

3 结论

(1) 对于 ARB 水溶液的声化学降解,酸性条件比较有利于染料的迅速脱色.

(2) 加入少量 Fe(II)后,ARB 的脱色速率明显提高.当 Fe(II)浓度为 1.43 mg/ L 和 2.85 mg/ L 时,反应速率分别提高了 1.17 倍和 1.75 倍.当 Fe(II)浓度较高时,可与溶液中 $\cdot$ OH 发生反应,反应速率

下降.

(3) 当溶液中存在 Fe(II) 时, 化合物在 322nm 紫外吸收下降明显较快. ARB 分子中的萘环被氧化, 发生了开环反应.

(4) 当有 Fe(II) 存在时, 超声 16h 后 UV_{254} 从开始的 0.251 降低到 0.09, 溶液中芳香环和其他中间产物发生了完全分解.

参考文献:

- [1] Suslick K S. Sonochemistry: Its Chemical, Physical and Biological Effects[M]. New York: VCH Publishers Inc, 1988. 138.
- [2] Suslick K S. The Chemical Effects of Ultrasound[J]. Sci. Am., 1989, **260**: 80 ~ 86.
- [3] Fisher C, Hart E, Henglein A. Ultrasonic Irradiation of Water in the Presence of $^{16,18}\text{O}_2$: Isotope Exchange and Isotopic Distribution of H_2O_2 [J]. J. Phys. Chem., 1986, **90**: 1954 ~ 1956.
- [4] Ghaly M, Haertel G, Mayer R, Haseneder R. Aromatic Compounds Degradation in Water by Using Ozone and AOPs. A Comparative Study: σ -Nitrotoluene as a Model Substrate[J]. Ozone Sci. Eng., 2001, **23**: 127 ~ 138.
- [5] Ghaly M, Haertel G, Mayer R, Haseneder R. Photochemical Oxidation of p -Chlorophenol by UV/ H_2O_2 and Photo-Fenton Process. A Comparative Study[J]. Waste Manage., 2001, **21**: 41 ~ 47.
- [6] Carr A, Baird R. Mineralization as a Mechanism for TOC Removal: Study of Ozone / Ozone-Peroxide Oxidation Using FT-IR[J]. Water Res., 2000, **34**: 4036 ~ 4048.
- [7] Perkowski J, Kos L, Ledakowicz S. Advanced Oxidation of Textile Wastewaters[J]. Ozone Sci. Eng., 2000, **22**: 535 ~ 550.
- [8] Trapido M, Kallas J. Advanced Oxidation Processes for the Degradation and Detoxification of 4-Nitrophenol[J]. Environ. Technol., 2000, **21**: 799 ~ 808.
- [9] Perkowski J, Kos L, Ledakowicz S. Advanced Oxidation Processes of Real Textile Wastewaters[J]. Environ. Prot. Eng., 2000, **26**: 17 ~ 31.
- [10] Walling C, Kato S. The Oxidation of Alcohols by Fenton's

Reagent: The Effect of Copper Ion[J]. J. Am. Chem. Soc., 1971, **93**: 4275 ~ 4281.

- [11] Nagata Y, Nakagawa M, Okuno H, Mizukoshi Y, Yim B, Maeda Y. Sonochemical Degradation of Chlorophenols in Water[J]. Ultrason. Sonochem., 2000, **7**: 115 ~ 120.
- [12] Beckett M, Hua I. Enhanced Sonochemical Decomposition of 1, 4-Dioxane by Ferrous Iron[J]. Water Res., 2003, **37**: 2372 ~ 2376.
- [13] Arslan I, Balcioglu I, Tuhkanen T. Treatability of Simulated Reactive Dye Bath Wastewater by Photochemical and Non-photochemical Advanced Oxidation Processes[J]. J. Environ. Sci. Health Part A, 2000, **35**: 775 ~ 793.
- [14] Bauer C, Jacques P, Kalt A. Photooxidation of an Azo Dye Induced by Visible Light Incident on the Surface of TiO_2 [J]. J. Photochem. Photobiol., 2001, **140**: 87 ~ 92.
- [15] Zhan H, Tian H. Photocatalytic Degradation of Acid Azo Dyes in Aqueous TiO_2 Suspension. I. The Effect of Substituents[J]. Dye. Pig., 1998, **37**: 231 ~ 239.
- [16] Spadaro J, Isabelle L, Renganathan V. Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dyes: Evidence for Benzene Generation[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**: 1389 ~ 1393.
- [17] Hu C, Yu J, Hao Z, Wong P. Photocatalytic Degradation of Triazine-Containing Azo Dyes in Aqueous TiO_2 Suspensions[J]. Appl. Cat. B., 2003, **42**: 47 ~ 55.
- [18] He J, Ma W, He J, Zhao J, Yu J. Photooxidation of Azo Dye in Aqueous Dispersions of $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ [J]. Appl. Cat. B., 2002, **39**: 211 ~ 220.
- [19] 詹豪强. 偶氮染料结构、光稳定性和光化学降解机理研究[J]. 化学进展, 1998, **10**: 415 ~ 426.
- [20] Vinodgopal K, Peller J, Makogon O, Kamat P. Ultrasonic Mineralization of a Reactive Textile Azo Dye, Remazol Black B[J]. Wat. Res., 1998, **32**: 3646 ~ 3650.
- [21] Stock N, Peller J, Vinodgopal K, Kamat P. Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34**: 1747 ~ 1750.
- [22] Ince N, Tezcanli G. Reactive Dyestuff Degradation by Combined Sonolysis and Ozonation[J]. Dye. Pig., 2001, **49**: 145 ~ 153.