

电化学方法降解酸性红 B 研究

王爱民¹, 曲久辉¹, 姜桂兰² (1. 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 吉林大学化学学院, 长春 130026)

摘要:研究了成对电氧化技术降解酸性红 B 染料废水过程. 通过高效液相色谱 (HPLC) 对阴阳极室降解过程中的产物进行了检测, 结合 UV-Vis 变化曲线及 TOC、COD_{Cr} 变化过程, 发现阳极室脱色比较快, 生成多种中间物质; 阴极室中间产物很少且降解更完全. 电解 140 min 时阴极室中 TOC 和 COD_{Cr} 去除率分别达到 71.70% 和 56.40%, 而阳极室中去除率分别为 25.15% 和 27.57%. 实验结果表明, 阴阳极室中生成氧化物质的氧化能力不同而使酸性红 B 在阴阳极室按不同的机理降解.

关键词:成对电氧化技术; 酸性红 B; 氧化降解

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-04-0108

Study on Electrochemical Degradation of Acid Red B (ARB)

Wang Aimin¹, Qu Jiuhui¹, Jiang Guilan² (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: The electrochemical degradation of acid red B (ARB) with hydrogen peroxide and hypochlorite ion electrogenerated by paired electrooxidation technology was investigated. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to inspect the degradation process of ARB. Through analyzing chromatographic survey and UV-Vis spectra, as well as the removal of COD_{Cr}, TOC and color in the anode and cathode cells, the degradation processes of ARB in different cells were different. The color removal in the cathode cell was slower than in the anode cell, but the COD_{Cr} and TOC removal, which were 71.70% and 56.40% respectively, was higher than the removal in the anode cell, which were 25.15% and 27.57%. It maybe result from the different oxidation capabilities of the electrogenerated substances in the anode and cathode cells.

Key words: paired electrooxidation technology; acid red B (ARB); oxidative degradation

工业废水中含有的有毒有机污染物大多很难被生物降解, 并在环境中持久存留. 电化学方法通过使用高析氧电位电极、复极性反应器和三维电极, 使电流效率大大提高^[1]. 电化学方法可以通过直接或间接电氧化 2 种途径把有机物氧化成 CO₂ 或可生物降解的物质^[2]. 多数研究是有关直接电氧化的. 有机物的降解同样可以通过在线产生次氯酸根、羟基自由基、臭氧、过氧化氢等强氧化剂来实现. 这些氧化物质分别在不同电极上产生, 如 ClO⁻, •OH 在阳极上产生, 而 H₂O₂ 则在阴极表面通过氧气的失电子还原产生. 通常把同时利用阴极与阳极产生的强氧化剂来氧化降解有机污染物的技术称为成对电氧化技术 (Paired Electrooxidation Technology)^[3]. 本文采用隔膜电解槽成对电氧化技术降

解酸性红 B, 并对阴阳极室中有机物降解机理之间的差异进行初步的研究.

1 实验部分

1.1 实验方法与仪器

(1) 实验装置 实验采用的隔膜反应器由 $\delta = 5 \text{ mm}$ 的 PVC 制成, $100 \text{ mm} \times 110 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$, 阴阳极室由中性离子膜隔开, 阴阳极室的容积均为 215 mL. 所用阳极为 SnO₂-Sb₂O₃-Ti, 阴极是 Ni 板, 极板面积均为 $90 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$. 装置如图 1. 电源采用 AMRFL model: LPS302A 35 V/10 A 直流电源 (北京东奇大华电

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (50225824); 中国科学院知识创新重要方向项目 (KZCX2-409)

作者简介: 王爱民 (1976-), 男, 硕士生, 主要研究方向为水中难降解有机物的电化学氧化.

收稿日期: 2002-04-08; 修订日期: 2002-09-11

子有限公司)。

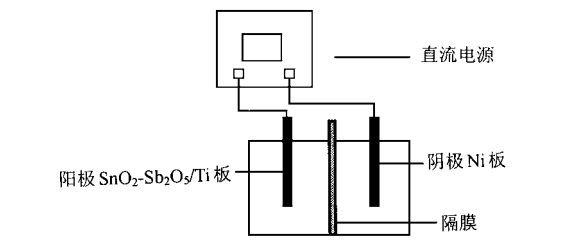


图 1 电化学反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical experimental setup

(2) 主要试剂 甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯,所用溶液由分析纯试剂和超纯水配制而成。

1.2 实验方法

(1) 酸性红 B 水溶液 以商品染料酸性红 B 作为实验样品,用去离子水配成 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液,其起始 TOC、 COD_{Cr} 、色度见表 1;其中色度由在最大吸收波长 514 nm 处的吸光度值表示。溶液中加入一定量的 NaCl,使溶液具备良好的导电能力,并且促进阳极氧化的反应。

表 1 酸性红 B 水溶液水质参数

Table 1 Quality of Acid Red B Solution		
TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$A_{514}/\text{倍}$
108.52	196.39	7.23

(2) 分析方法 总有机碳采用 Apollo 9000 TOC 分析仪(Tek mar Dohrmann, Co. USA) 测定。化学需氧量采用 CTL-12 型化学需氧量测定仪(承德华通环保仪器厂)测定。日立 U-3010 紫外分光光度计(HITACHI Co., Japan)测定染料溶液处理前后水样的紫外-可见吸收光谱(均稀释了一定倍数),扫描范围 $200\sim800\text{ nm}$,以蒸馏水为参比。用 752 型紫外光栅分光光度计(上海分析仪器总厂)在染料的最大吸收波长处测定原水和出水的吸光度值(以此表示色度),从而计算其脱色率。

酸性红 B 及其降解产物用高效液相色谱仪(HPLC,岛津公司 LC-10A)监测,采用 SPD-M10A 二极管阵列检测器,进样量 $20\mu\text{L}$;Zorbax Extend C18 色谱柱($5\mu\text{m}$, $250\text{ mm}\times4.6\text{ mm i. d.}$)(Agilent Technologies, USA),色谱条件:流

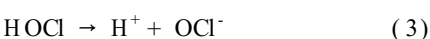
动相为甲醇/水(V/V) = $70/30$,流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 实验过程 将 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸性红 B 430 mL ,其中含 NaCl 的浓度为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,移入电解槽中静态电解,每隔一定时间,分别从阴阳极室移取少量样品,测定其参数变化。

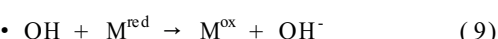
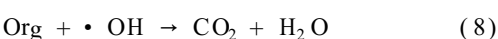
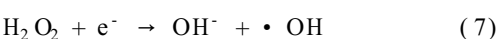
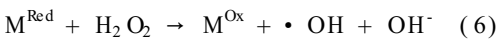
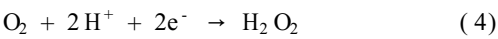
2 结果与讨论

2.1 TOC、 COD_{Cr} 及色度的去除

由图 2 可见,在电解过程中阳极室脱色速率明显快于阴极室的脱色速率,这说明偶氮键更易于被直接电氧化或阳极产生次氯酸根所氧化脱色。电解过程中,在有氯离子存在的情况下,阳极室发生的主要反应是^[4]:



而在阴极室,酸性红 B 的脱色主要是染料分子被阴极表面还原或被阴极产生的 H_2O_2 或 $\cdot\text{OH}$ 所氧化而脱色^[5~7]:



由图 2 及表 2 可见,阴极室 COD_{Cr} 去除要明显快于阳极室,TOC 的去除率也大于阳极室,这说明在有氯离子存在的情况下,阳极室起作用的主要是次氯酸根,次氯酸根对偶氮键氧化作用明显,但它对酸性红 B 的进一步降解作用不强,而阴极室中起作用的主要是过氧化氢,过氧化氢在还原氛围中会发生类芬顿反应而产生羟基自由基,并无选择地氧化有机物,使其降解,甚至无机化,从而 COD_{Cr} 和 TOC 去除明显。

表 2 电解过程中 TOC 变化过程/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 TOC removal in the anode and cathode room/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
原水 TOC	阳极处理 140 min 后	阴极处理 140 min 后
108.52	81.21	30.70
去除率/ %	25.15	71.70

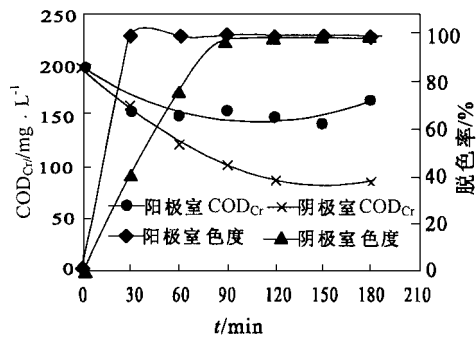


图 2 电解过程中色度与 COD_{Cr}去除曲线

Fig.2 Removal of COD_{Cr} and color via time

2.2 UV-Vis 吸收光谱

通过 UV-Vis 进一步研究了电氧化还原对酸性红 B 的降解过程.从图 3 和图 4 的 UV-Vis 扫描可以看出,原水在 400 ~ 600nm 之间有一明显的吸收峰,这是 —N—N— 基与萘环共轭体系的吸收峰^[8].偶氮染料没有典型的特征吸收峰,其在可见光区的吸收带涉及整个共轭系统,由苯环和苯环,苯环和萘环或苯环和杂环通过偶氮基所构成的整个共轭系统的电子跃迁(即 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁)所引起^[9];在近紫外区的吸收

带是由苯环、萘环或杂环不饱和体系所引起^[10].实验表明经过电解处理后,溶液中的染料在可见光区的吸收峰在阳极室中迅速消失,而在阴极室中,酸性红 B 的脱色速度要慢很多,

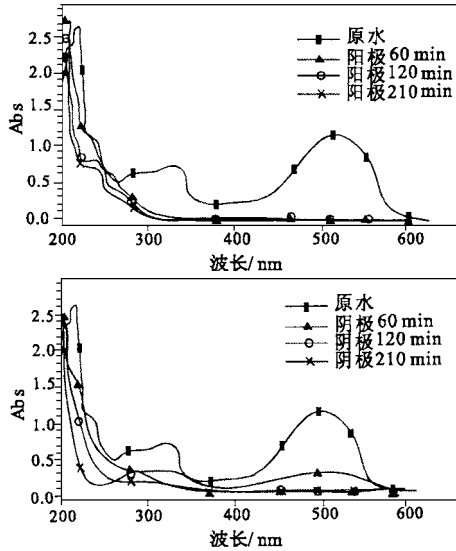


图 3 电解过程 UV-VIS 吸收光谱变化曲线

Fig.3 UV-Vis spectra of raw and electrochemically treated wastewater in the cathode room

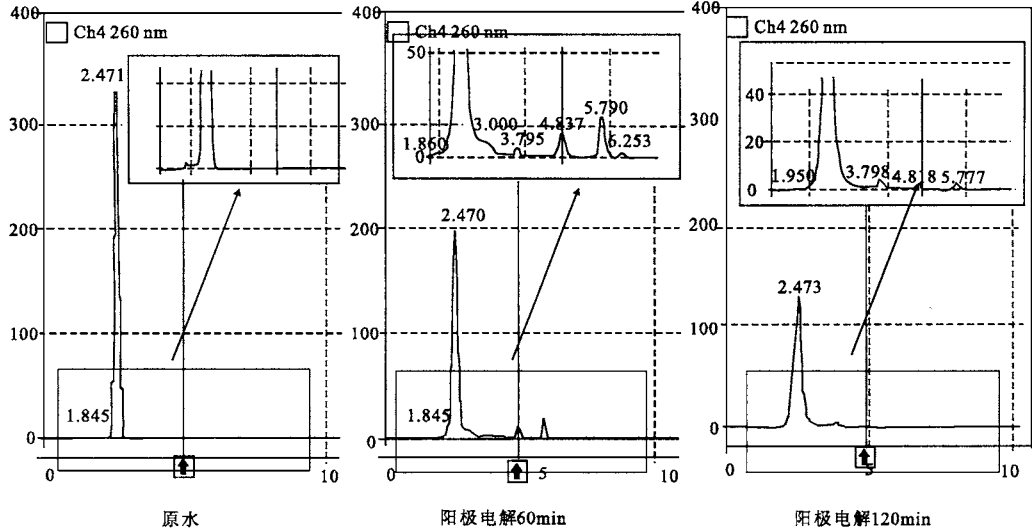


图 4 阳极电解过程中 HPLC 谱图变化情况

Fig.4 HPLC chromatogram of ARB and its by-products at 60 min and 120 min of treatment in the anode room

这说明染料分子结构中的共轭发色体系即偶氮键更容易被氧化而被破坏.在阴极室和阳极室中经过电解处理后,近紫外的大部分吸收峰均几乎消失,只有很低的边缘峰(200nm)或肩峰,

说明萘环不饱和共轭体系也已基本被破坏.由此可以推知,溶液中的染料大分子大部分已降解为小分子,且出水中的共轭不饱和有机物含量很少^[11].

2.3 HPLC 检测电解过程中酸性红 B 在不同极室中降解过程

电解过程中酸性红 B 在不同极室中降解过程 HPLC 谱图变化如图 4,图 5 所示.

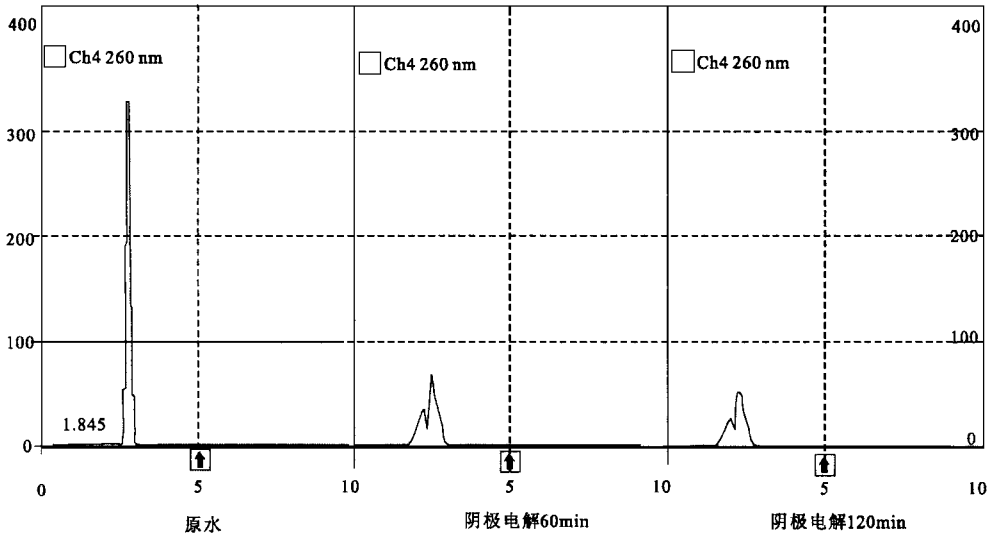


图 5 阴极电解过程中 HPLC 谱图变化情况

Fig.5 HPLC chromatogram of ARB and its by-products at 60 min and 120 min of treatment in the cathode room

从阳极的 HPLC 谱图可以看出,阳极电解过程中,酸性红 B 的出峰强度持续下降,与此同时,新物质陆续出现,并随着反应的进行,峰值吸收增强,当达到一定的峰值之后,其强度又开始下降,最终几乎消失.这说明酸性红 B 在阳极室被 ClO^- 等氧化物质氧化而逐渐减少,并产生了多种新的物质,随着反应的进行,新的电解物质继续被氧化.

从酸性红 B 在阴极室中降解过程 HPLC 谱图可以看出,在阴极室降解产生很少的副产物,其降解速率比阳极室要快得多,这说明在阴极室中生成的 $\cdot\text{OH}$ 无选择性攻击酸性红分子,将其氧化成小分子,甚至直到矿化^[12].

3 结论

(1)在阳极室中降解酸性红 B 起主要作用的是次氯酸根,次氯酸根可有效地破坏偶氮键,但它对有机物的氧化作用不是很强,它能部分把酸性红 B 打碎,生成新的物质,然后继续氧化这些新物质,但阳极室对酸性红 B 的氧化程度不是很大.

(2)阴极室中降解酸性红 B 主要是羟基自由基,羟基自由基具有很高的氧化电位,无选择

性,并可引发链反应,且 $\cdot\text{OH}$ 可直接与生成的中间产物反应生成二氧化碳,使其无机化^[9].

参考文献:

- 1 Ch Comminellis, A Nerini. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. J. Appl. Electrochem., 1995, 25: 23 ~ 28.
- 2 Trasatti S. Electrochemistry and environment: The Role of Electrocatalysis. Int. J. Hydrogen Energy, 1995, 20(10): 835 ~ 844.
- 3 Do J S, Yeh W C. Paired electrooxidative degradation of phenol with in situ electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. J. Appl. Electrochem., 1996, 26: 673 ~ 678.
- 4 Marco Panizza et al. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. Wat. Res., 2000, 34(9): 2601 ~ 2605.
- 5 Tomat R. Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals. J. Appl. Electrochem., 1984, 14: 1 ~ 8.
- 6 Comminellis Ch, C Pulgarin. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. J. Appl. Electrochem., 1991, 21: 703 ~ 708.
- 7 朱锡海,陈卫国,范娟等. 氧化絮凝复合床水处理新技术的研究. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(4): 80 ~ 84.
- 8 张宗恩,徐传宁. 废铁屑净化偶氮染料废水及其机理的研究. 上海环境科学, 1995, 14(10): 25 ~ 27.
- 9 许海梁,杨卫身,周集体等. 偶氮染料废水的电解处理. 化工环保, 1999, 19(1): 32 ~ 36.
- 10 杨锦宗. 染料的分析与剖析. 北京: 化学工业出版社, 1987. 162 ~ 163.
- 11 许海梁,杨卫身,周集体等. 蒽醌染料的电解处理研究. 环境保护科学, 1998, 24(4): 14 ~ 16.
- 12 郭文静等. 高级氧化法氧化含硝基甲苯废水过程的动力学. 上海环境科学, 2002, 21(2): 79 ~ 82.