

电化学在线制备高铁氧化脱色偶氮染料酸性红 B 的研究^{*}

苑宝玲¹ 蓝华春¹ 杨业臻¹ 刘会娟² 曲久辉²

(1 福州大学环境与资源学院, 福州, 350002; 2 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)

摘 要 模拟染料废水自身的碱度为电化学在线制备高铁提供了碱性环境, 研究高铁氧化酸性红 B. 结果表明, 在氢氧化钠投加量为 10g, 电流强度为 1A, 连续搅拌的条件下, 酸性红 B 在 3h 后的脱色率可达到 90% 以上, 增大酸性红 B 的初始浓度, 脱色去除率可达到同样的效果, 但高铁在单位时间内处理的量相对增大, 高铁在线脱色酸性红 B 的化学氧化反应符合一级反应动力学, 同时, 根据 UV-V_{is} 谱图和模拟电极反应进程对电化学生成高铁氧化酸性红 B 的降解机理作了初步的探讨.

关键词 电化学, 高铁, 脱色, 酸性红 B

近年来, 采用电化学方法处理偶氮染料废水^[1-3], 具有很好的脱色效率, 在电化学处理染料废水的研究中, 一般采用惰性电极, 利用电极表面的直接氧化或添加电解质, 利用电解过程中产生的活性中间体氧化染料, 达到脱色的目的.

本文采用铁作阳极, 利用染料废水自身的碱度为电化学制备高铁提供碱性环境, 无需额外调节 pH; 同时利用铁电极的阳极溶出氧化在线制备高铁^[4], 生成的高铁马上与染料发生氧化脱色反应, 这既克服了高铁溶液的不稳定, 减少其自身的还原, 又利用高铁在水中具有的极强氧化性破坏偶氮染料 ARB 的发色基团, 同时由于电解产物 (高铁) 的不断消耗, 加速了电解反应的进行, 使得染料脱色在短时间内完成.

1 实验部分

采用无隔膜式电解, 容积 1000ml 模拟有机染料废水酸性红 B 的浓度为 50mg·L⁻¹—500mg·L⁻¹. 阳极采用铁网电极, 阴极采用钛钨网电极, 电极表观有效面积 50cm², 极间距 20mm, 使用前铁电极用砂纸打磨光亮, 采用 79-1 型磁力搅拌器增加传质. 电解过程采用恒定电流电解, $i = 0.5—7A$, 外加电压为 6—25V. 电解过程主要靠外接电源的电压调节. 反应一定时间后吸取适量水样, 采用 UX-7504 型分光光度计测定溶液的吸光度. 所有反应均在室温 25℃ 左右进行.

2 结果与讨论

2.1 不同 NaOH 投加量对酸性红 B 的去除效果

首先通过空白试验 (不加入酸性红 B) 确定生成高铁的最低 NaOH 投加量, 恒定电流 $i = 1A$ 进行电解试验, 由于高铁溶液具有很明显的紫色, 通过目测观察阳极高铁的产生. 结果表明, 氢氧化钠投加量在低于 2.5g 时, 阳极无法生成高铁, 因此, 电化学合成高铁的最低 NaOH 投加量为 2.5g.

不同 NaOH 投加量对在线合成高铁脱色酸性红 B 的效果 (酸性红 B 的初始浓度为 200mg·L⁻¹) 如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 当氢氧化钠的投加量为 5—50g 之间时, 酸性红 B 在 2h 内脱色率就达到了 90% 以上, 脱色速率很快. 但随着 NaOH 投加量的增大, 酸性红 B 的脱色率在相同时间内却有所下降, 而且 NaOH 投加量愈大, 脱色效果愈差. 这是由于加入氢氧化钠的量太大时, 生成的高铁浓度较高, 而且在高浓度碱性溶液中高铁酸钠有较好的稳定性, 分解反应速度相对慢一些, 导致高铁酸钠在电解槽中累积.

2004 年 8 月 27 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金 (50308006); 福建省自然科学基金 (D0310007).

同时高铁溶液本身呈紫色, 高铁酸钠的最大吸收波长 (505nm)和酸性红 B (516nm) 相近, 可能干扰了酸性红 B 的测定, 使得以吸光度为基础的酸性红 B 的去除率出现反常现象 .

考虑到氢氧化钠的投加量在 5—50g 脱色效果都很好, 增大 NaOH 投加量, 意味着增加处理成本, 而且未带来脱色率的显著提高, 故本实验选择 NaOH 的最佳投量为 10g.

2.2 不同电流强度对酸性红的去除效果

通过调节电流强度, 分别恒定在 0.5A, 1A, 3A, 5A, 7A, 研究不同电流强度对酸性红 B 脱色率的影响, 结果如图 2 所示 .酸性红 B 的初始浓度为 $200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 氢氧化钠为 10g. 从图 2 可以看出, 电流密度愈大, 酸性红 B 的电化学氧化速率愈快 .其原因可能是随着电流的增大, 高铁生成量和速率也随之提高, 从而对酸性红 B 的去除效果也相对增加 .另一方面, 可能与电极表面的催化氧化有关 .

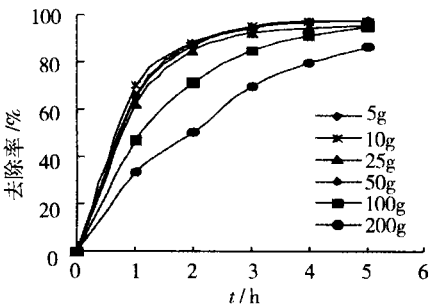


图 1 氢氧化钠投加量对酸性红 B 去除率的影响
Fig.1 Effect of NaOH on the decoloration of aciared B

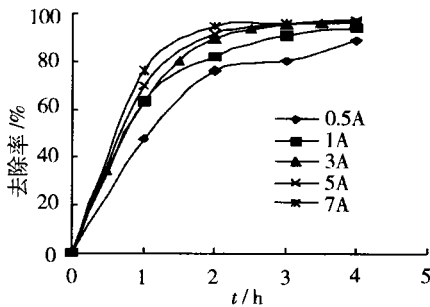


图 2 电流强度对酸性红 B 去除率的影响
Fig.2 Effect of current on the decoloration of acid red B

随着电流强度的增大, 高铁对酸性红 B 的去除率虽有提高, 但与电流强度的增大幅度相比, 脱色率的增幅并不大 .这一方面是因为随着电流的增大, 阴极析氢量也加大, 消耗了一部份高铁 .另一方面, 在电解过程中, 若电流太大, 将引起溶液升温, 使得高铁易于分解, 高铁的利用率降低, 也是大电流条件下酸性红 B 脱色率没有大幅度增加的一个原因 .所以从经济方面考虑, 电流强度选取 1A, 在此恒定电流下, 酸性红 B 电解约 3h 即可达到 90% 以上的脱色率 .

2.3 酸性红 B 初始浓度对去除效果的影响

当恒定电流为 1A, 酸性红 B 初始浓度为 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 在相同的电解时间内, 脱色率相同 (图 3) .加大恒定电流强度对电解除色率也无影响, 这说明高铁的氧化性极强, 可以在短时间内破坏酸性红 B 的发色团, 从而使得不同初始浓度的酸性红 B 都能在短时间内分解完全 .因此, 可以说酸性红 B 的初始浓度对电解基本不产生影响 .尽管高铁对不同初始浓度的酸性红 B 的去除率在单位时间内基本相同, 但它们的脱色速率却有很大的不同, 这说明不同恒定电流条件下, 反应速率常数不同, 这可从酸性红 B 脱色反应的动力学研究中得到解释 .

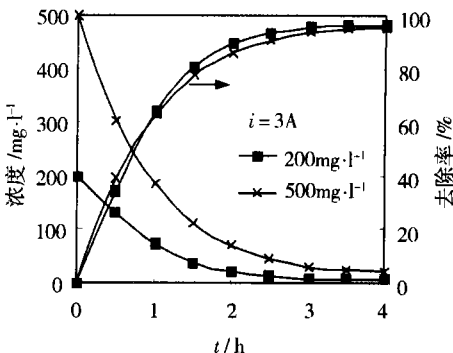
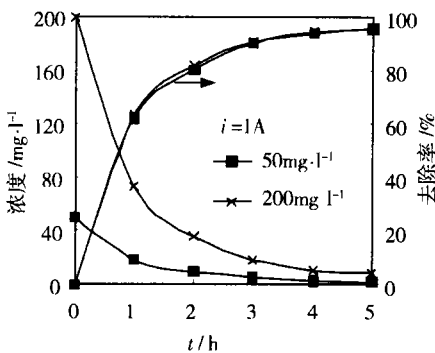
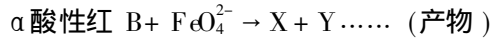


图 3 酸性红 B 初始浓度对酸性红 B 去除率的影响
Fig.3 Effect of initial acid red B on the decoloration of acid red B

2.4 电化学在线合成高铁脱色酸性红 B 的动力学

对于电化学在线生成高铁氧化脱色酸性红 B 的反应, 反应式可模拟为:



式中, α 为未知计量系数.

酸性红 B 的脱色速率可以表示为:

$$-d[\text{酸性红 B}] / dt = k [\text{酸性红 B}]^n [\text{FeO}_4^{2-}]^m$$

式中, n , m 分别为相对于酸性红 B 和 FeO_4^{2-} 浓度的反应级数.

电解过程中, 高铁是不断产生的, 产生的和已反应的处于一个动态平衡, 相对于酸性红 B 的浓度, 是一个定值. 上式可改写为:

$$-d[\text{酸性红 B}] / dt = k' [\text{酸性红 B}]^n$$

式中, $k' = k [\text{FeO}_4^{2-}]^m$

通过改变物质数量比例的方法, 测定电化学在线生成高铁脱色酸性红 B 的反应级数为 1, 遵循一级反应动力学. 这就很好地说明了酸性红 B 初始浓度不同, 但电解时间相同时, 脱色率是相同的; 同时不同恒定电流条件下, 脱色反应的一级动力学方程分别为 $\ln([\text{酸性红 B}]_0 / [\text{酸性红 B}]_{1A}) = 0.621t + 0.2957$ 和 $\ln([\text{酸性红 B}]_0 / [\text{酸性红 B}]_{3A}) = 0.8962t + 0.1791$, 反应速率常数 k 不同, i 为 1A 和 3A, k 分别为 0.621h^{-1} 和 0.896h^{-1} , 半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 1.12h 和 0.77h, 也就是说恒定电流愈大, 反应速率愈快.

2.5 电化学在线合成高铁脱色酸性红 B 的机理

通过 UV-V is 进一步研究了酸性红 B 的高铁氧化降解过程, 其扫描图谱如图 4 所示. 由图 4 可以

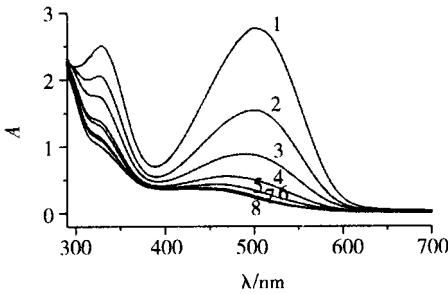


图 4 酸性红 B 处理前后的紫外可见光光谱图

Fig 4 UV-V is spectrum of acid red B before and after treatment

看出, 酸性红 B 溶液具有 2 个明显的特征吸收峰, 波长分别为 322nm 和 516nm. 随着反应时间的增加, $\lambda = 322$ 和 $\lambda = 516$ 这两个强的吸收峰逐渐减弱, 处理时间 2.5h 后 (曲线 6), 这两个强的吸收波峰已基本消失, 脱色基本完成, 只有很低的边际峰 (220nm) 或肩峰存在, 这说明苯环、萘环或杂环不饱和共轭体系基本被破坏^[5], 溶液中的染料分子大部分已降解为小分子. 从曲线 2—曲线 8 可以看出, 染料的最大吸收峰发生紫移, 即由反应前的 516nm 往短波长偏移. 这种现象说明了有给电

子性质的助色基团脱落, 使染料生色基团上的电子云密度下降, 从而引起紫移现象.

在阳极, 溶液中的氢氧根与电解产生的各种价态的铁瞬时生成不稳定的中间络合物, 并被迅速氧化成更高价态的高铁. 生成的高铁将首先破坏酸性红 B 的 N—N 键, 生成有机小分子, 同时将放出 N_2 : $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{R}'' + \text{R} + \text{N}_2$.

高铁在氧化酸性红 B 电解完成后并无沉淀产生, 这表明高铁分解后的铁离子并没有与 OH^- 结合生成沉淀, 因此, 可以判断: 高铁降解后的铁将与脱落下来的萘环形成络合物.

在阴极, 氢离子得电子生成氢气, 当生成的氢气量大时, 就会还原高铁酸根, 使得高铁的处理效果降低. 这与实验处理后期脱色率增长缓慢的结果相符, 所以应当采用搅拌的方式尽快将氢气驱除.

3 结论

(1) 高铁氧化酸性红 B 的优化条件为: 最佳氢氧化钠投加量为 10g (初始溶液 $\text{pH} = 13 \pm 0.5$); 优化电流强度为 $i = 1\text{A}$; 连续搅拌, 高铁能迅速地将酸性红 B 氧化降解.

(2) 电化学在线生成高铁氧化脱色酸性红 B 的反应遵循一级反应动力学.

(3) UV-V is 扫描光谱表明, 高铁氧化酸性红 B 的过程中除了破坏偶氮双键之外, 还破坏了苯环、萘环或杂环不饱和共轭体系; 同时伴随着给电子助色团的脱落, 使染料生色基团上的电子云密度

下降，从而引起紫移现象。

(4) 高铁分解后的铁离子并没有与 OH^- 结合生成沉淀，由此可以判断，高铁降解后的铁与降解产物以络合形式存在于溶液中。

参 考 文 献

[1] 郑曦，陈日耀，陈晓等，电化学法生成 Fenton 试剂及其在工业染料废水降解脱色中的应用. 环境污染治理技术与设备，2001，**2** (4)：72—76

[2] 刘会娟，曲久辉，雷鹏举，锰砂催化电化学方法对染料 K_2G 脱色效果的研究. 环境化学，2002，**21** (1)：68—71

[3] Wang A M, Qu J H, Liu H J et al., Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Aqueous Solution by Electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*, 2004，**54**：1189—1196

[4] 曲久辉，雷鹏举，多功能高铁絮凝剂电化学合成的机理和条件. 环境化学，1997，**16** (6)：528—533

[5] 杨锦宗，染料的分析与剖析. 北京：化学工业出版社，1987，162—163

ON-LINE OXIDATIVE DECOLORATION ACID RED B BY
ON-LINE ELECTRO-SYNTHESIZED FERRATE

YUAN Bao-ling¹ LAN Hua-chun¹ YANG Ye-zhen¹ LIU Hui-juan² QU Jiu-hui²

(1 College of Environment & Resources Fuzhou University Fuzhou 350002;

2 State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences
Chinese Academy of Sciences Beijing 100085)

ABSTRACT

Ferrate as a strong oxidant can be synthesized by electrochemistry method in high pH solution which can be provided by the alkalinity of dyewastewater. So the technique of on-line synthesized ferrate and on-line oxidation of ferrate for decolorizing acid red B were studied. The optimum of ferrate electrolysis for decolorizing acid red B was studied and the results show that the efficiency of decoloration can be achieved above 90% when the NaOH dose is 10g, current $i=1\text{A}$ under constant stirring. The reaction of decoloration by electro-synthesis ferrate follows a first-order dynamics. The mechanism of decolorization was studied by scanning the absorbance decreasing of acid red B in the UV-V is spectrum and stimulating the electrolysis process for acid red B decoloration.

Keywords electrochemistry ferrate acid red B decoloration