

常温常压下水合肼对偶氮染料还原脱色反应

杜谨宏¹ 李子燕^{1*} 杜亮¹ 左奇丽¹ 任晓光¹ 张洪彬²
赵静峰² 羊晓东²

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650093; 2. 云南大学化学科学与工程学院, 昆明, 650091)

摘要 研究了在常压条件下,水合肼还原3种模拟偶氮染料废水并使其脱色,脱色效果用酶标仪测定,结果表明,脱色效果较好,脱色率最高可达99%。对常压及不同温度条件下水合肼还原模拟甲基橙废水的脱色反应动力学行为及反应活化能进行了研究,结果表明,反应活化能 $E_a = 59.236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在常压条件下,反应符合一级动力学反应。反应产物用 GC-MS、¹H-NMR 测定,并对反应机理进行了初步探讨。

关键词 水合肼, 偶氮染料, 动力学, 反应机理, 还原脱色。

偶氮染料废水是一大类印染废水。印染废水直接排放到自然水体中会引发水体可见度降低和生物毒性等环境问题,许多研究人员都致力于印染废水的脱色和污染物去除的研究。偶氮染料是指在分子结构中有一个以上的偶氮键($-\text{N}=\text{N}-$)作为发色基团的染料,是染料家族中的一大成员,工业实际使用中的染料一半以上都为偶氮染料^[1]。因此偶氮染料废水成为一大类印染废水。大部分偶氮染料及其中间产物都具有致癌、致畸、致突变的三致作用^[2],对环境特别是水生态环境影响很大。

目前经常使用的偶氮染料废水的处理手段大多是吸附沉淀、絮凝沉降等物理手段,这些处理方法仅仅将染料从水体中分离出来并没有将污染物直接消除,仍然有二次污染的问题需要解决^[3]。其它处理方法则需要较高的操作成本,如:沉降和膜滤^[4]。在偶氮废水处理中最受推崇的是光催化处理。光催化处理是利用光催化剂在光照激发的条件下在其表面产生具有极强氧化性的活性基团(如: H_2O_2 、 $\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{O}_2^\cdot$ 、 O_3)^[5]这些基团可以氧化分解偶氮染料。虽然光催化处理偶氮染料废水不会产生有害的中间产物并且没有二次污染,但是在光催化处理偶氮染料的实际应用过程中仍有许多问题需要解决。例如催化剂的重复利用问题和催化剂在使用过程中的板结问题。

偶氮染料的脱色作用可以由两条途径来实现:(1)使染料发色基团中的 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂,N 主要生成 N_2 ;(2)使发色基团的 $\text{N}=\text{N}$ 双键断裂生成 $-\text{NH}_2$ 。在水溶液中利用水合肼使偶氮染料脱色的研究报道很少。水合肼被广泛用于药物合成、塑料发泡剂、农业杀虫剂、锅炉除垢剂等^[6],还能用于贵金属的清洗回收精炼领域。水合肼是一种碱性的强还原剂。用水合肼氢化降解偶氮染料废水可以使偶氮键断裂从而生成更小分子的芳香胺,从而可以提高废水的生物、化学可处理性^[7]。水合肼作为还原剂来处理偶氮染料产生的脱色效果很好,脱色率最高可达99%,这一脱色效果比 Fenton 试剂氧化^[8]、光催化氧化^[5],所能达到的脱色效果要高。据 Hiroyuki Nakui 和 Kenji Okitsu^[9]的研究,在超声的激活作用下,水合肼可以分解为氮气和水。虽然水合肼处理偶氮染料废水有许多优点,但是相关研究十分少见,因此水合肼对偶氮染料脱色反应的研究十分重要。

1 实验部分

1.1 实验药品

水合肼购自上海第四化学药品厂,纯度为 AR 级;对氨基偶氮苯、甲基橙和刚果红购自成都西亚试剂。所用染料均为 AR 级试剂,染料结构及特征吸收波长见表 1。

1.2 分析仪器及方法

脱色效果用染料在特征吸收波长(λ_{max})的吸光度和标准曲线法测定。仪器:美国 Molecular Devices

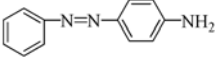
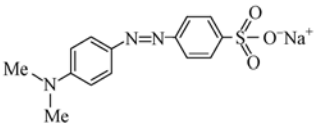
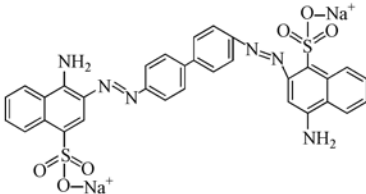
公司生产的酶标仪 SPECTRA MAX 190.

脱色反应产物用 GC-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 分析测定. GC-MS 为美国 Thermo Finnigan 公司的氣質联用仪. 其中气相色谱的色谱柱为 DB-5 MS Ultra Inert (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm , Agilent). 仪器的分析条件设置如下:进样方式为分流,分流流量 75 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分流比 50;进样温度:250 $^{\circ}\text{C}$;载气模式:恒流;升温程序:起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温斜率将温度升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 8 min.

$^1\text{H-NMR}$ 采用 Bruker Av-300M 核磁共振仪. 分析条件:在 300 Hz 处测定,溶剂采用 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{D}_2\text{O}$ (TMS 作内标).

表 1 所用染料

Table 1 Dyes used in the study

染料名称	染料结构	特征吸收波长 λ_{max} /nm	摩尔质量 /($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
对氨基偶氮苯		386	197.2
甲基橙		460	327.3
则果红		488	696.6

1.3 数据分析方法

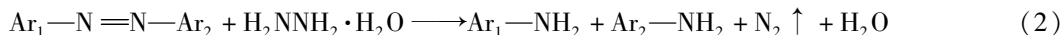
染料的浓度测定通过标准曲线法实现,即根据吸光度值和浓度之间的关系建立标准曲线. 其中,甲基橙的吸光度值标准曲线为:

$$y = 0.0545x - 0.03248 \quad (1)$$

式中, y :吸光度值; x :浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $R^2 = 0.9973$.

1.4 脱色反应及其动力学研究

本研究通过用水合肼还原偶氮键并使其断裂,从而使染料脱色. 反应式如下:



脱色反应试验:在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、常压下,配制浓度均为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3 种偶氮染料溶液,加入 1 mL 水合肼后 pH 值变为 8.5,反应 24 h,其间每隔 60 min 取样分析.

空白对照实验:在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、常压下,配置浓度均为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3 种偶氮染料溶液,用氢氧化钠将溶液 pH 值调至 8.5,不加还原剂水合肼,放置 24 h,其间每隔 60 min 取样分析.

pH 影响实验:将 100 mL 浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的偶氮染料溶液放入 250 mL 烧瓶中后,将烧瓶置于水浴锅在各设计温度下恒温 5 min 后加入 1 mL 水合肼,并用磷酸和氢氧化钠作为 pH 调节剂将溶液 pH 值调至所需值,每隔 30 min 取样并用酶标仪测量溶液的吸光度值.

反应动力学实验:研究了甲基橙在 293 K、303 K、313 K、323 K 4 个不同温度下的反应动力学规律.

2 结果与讨论

2.1 脱色效果

图 1 为水合肼对 3 种偶氮染料的脱色效果. 图 1 表明,不加入还原剂水合肼,3 种偶氮染料均不脱色. 从图 1 中可以看出水合肼在 10 h 内对氨基偶氮苯、甲基橙、刚果红 3 种偶氮染料的脱色率分别达到

97.8%、78.1%、78.0% ;24 h 分别达到 99.44%、98.22%、93.77%。3 种染料的脱色速度为:对氨基偶氮苯 > 甲基橙 > 刚果红,效果都非常明显。

2.2 pH 对反应的影响

实验研究了 pH 对甲基橙脱色反应的影响,其结果见图 2,反应条件为:20 ℃、常压、甲基橙初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、100 mL 染料溶液中水合肼量为 1 mL。由于水合肼本身是碱性的,是一种很强的还原剂,100 mL 溶液中加入 1 mL 水合肼能使溶液 pH 升至 8.5 左右,若此时利用 pH 调节剂将 pH 调回中性则反应速度变得十分缓慢,当 $11 > \text{pH} > 7$ 时脱色反应的速率与 pH 正相关。这主要是因为 pH 较低时溶液中发生如下反应:



由于以阳离子形态存在的肼还原性比较弱^[6],反应速度较慢。当溶液的 pH 由 7 升到 11 时,甲基橙的脱色速度提升很明显。

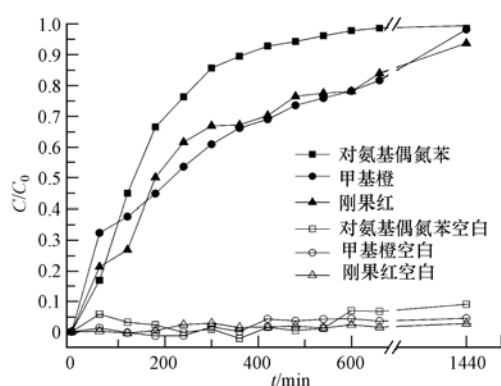


图 1 水合肼对 3 种偶氮染料的脱色效果

Fig. 1 The decolorization kinetics of the three different azo-dyes by hydrazine

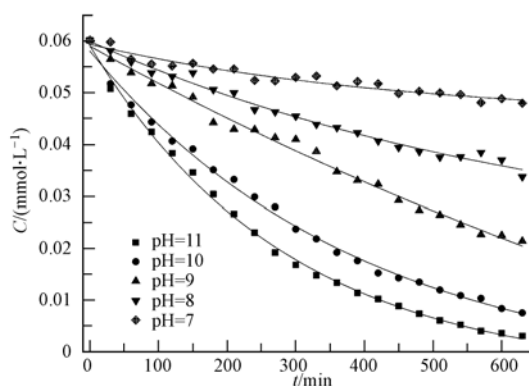


图 2 不同 pH 条件下甲基橙的反应速度

Fig. 2 Effect of pH on Methyl Orange decolorization kinetics

2.3 反应动力学研究

在脱色作用实验中水合肼的用量远远大于偶氮染料,其摩尔浓度比为 $C_{\text{hyd}}:C_{\text{dye}} = 3273:1$,在这种水合肼过量的条件下反应过程中消耗的水合肼量可以忽略不计。化学反应速率方程为:

$$r = kC_A^\alpha = -\frac{dC}{dt} \quad (4)$$

式中, r 为反应速率, k 为反应速率常数, C_A 为反应物浓度, α 为反应级数。

当 $\alpha = 1$ 时对上式积分得:

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = kt \quad (5)$$

由上式看出,当反应物的初始浓度与即时浓度比值的自然对数和时间为线性关系时,该反应符合一级反应动力学规律。图 3 是甲基橙脱色的一级反应模型拟合结果,脱色反应的基本条件为:20 ℃、常压、甲基橙初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、100 mL 染料溶液中水合肼量为 1 mL。由图 3 中可看出,甲基橙浓度的自然对数随时间变化的规律均呈线性关系,线性相关系数 R' (Correlation coefficient) 都能达到 0.99 以上,因此说明该反应符合一级反应动力学模型。

2.4 反应活化能

甲基橙脱色反应的速度受温度影响很大,图 4 中反应的基本条件为:常压、甲基橙初始浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、100 mL 染料溶液中水合肼量为 1 mL。从图 4 中可以看出达到同一脱色率 90%,在温度为 293 K 的条件下需要 17 h (点 A),而在温度为 303 K、313 K、323 K 条件下则分别只需要 4.9 h (点 B)、2.5 h (点 C)、1.7 h (点 D)。因为该反应符合一级反应动力学模型,所以利用作图法可得出不同温度条件下的反应速率常数 k (表 2)。

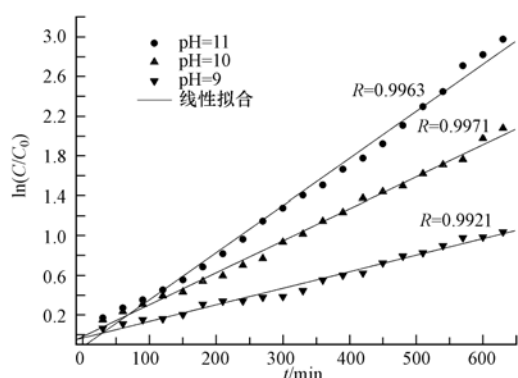


图3 甲基橙脱色的一级反应模型拟合

Fig. 3 Kinetic plots of Methyl-Orange decolorization process

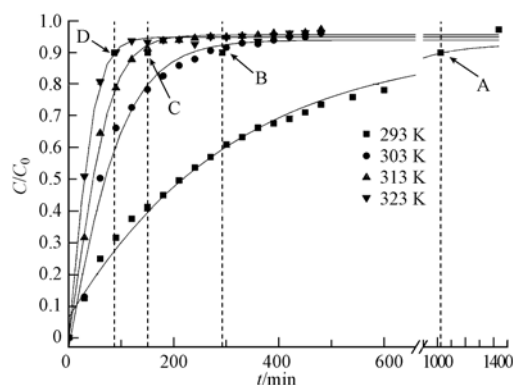


图4 标准大气压下不同温度对反应速率的影响

Fig. 4 Methyl-Orange decolorization rate impacted by temperature

表2 不同温度下的反应速率常数 k Table 2 Reaction rate(k) at different temperatures

温度/K	反应速率常数(k)	相关系数(R')	温度/K	反应速率常数(k)	相关系数(R')
293	0.00217	0.9961	313	0.0143	0.9872
303	0.00689	0.9929	323	0.0206	0.9815

将阿累尼乌斯公式积分:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B \quad (6)$$

式中, $\ln k$ 与 $1/T$ 之间为线性关系. 由作图法求出(图5)水合肼对甲基橙的脱色反应的活化能为: $E_a = 59.236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

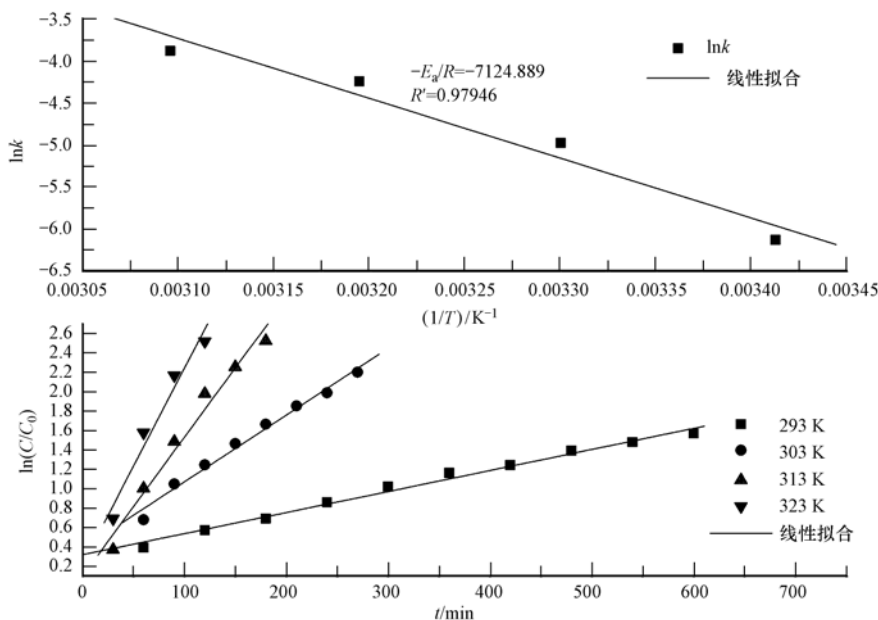


图5 甲基橙脱色反应的活化能推导

反应速率和 $1/T$ 的线性关系(上), $\ln(C_0/C)$ 与时间的关系(下)

Fig. 5 Estimation of the activation energy for Methyl Orange hydrogenation

Plot of $1/T$ vs $\ln k$ (top), Plot of time vs $\ln(C_0/C)$ under different temperature conditions (bottom)

2.5 反应机理分析

产物结构由 GC-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 测定(表3). 对氨基偶氮苯脱色产物的 GC-MS 分析结果显示, 谱图中

出现两个主峰,保留时间分别为 6.01 min 和 9.10 min,在其质谱图中 6.01 min 的物质峰对应的质荷比(m/z)93.1、66.2、65.2、39.2 与仪器自带的标准物质匹配结果(library search)显示该物质与苯胺的正反匹配率(SI、RSI)分别达到 910、930;9.10 min 的物质峰对应的质荷比(m/z)108.1、80.0、53.2、32.2 与仪器自带的标准物质匹配结果显示该物质与 1,4-二苯胺(benzene-1,4-diamine)的正反匹配率(SI、RSI)分别达到 824、731.由此可推断对氨基偶氮苯被还原之后产生了苯胺和 1,4-二苯胺两种产物.

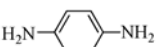
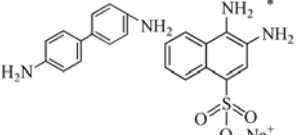
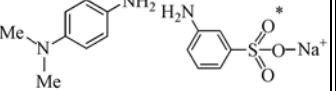
甲基橙脱色产物的 GC-MS 分析结果显示谱图中只发现一个主峰(10.01 min),10.01 min 的质谱图中的质荷比(m/z)136.0、135.0、121.0、120.0、94.1、93.1、92.1、65.2、32.2 与仪器自带的标准物质匹配结果显示该物质与 N,N-二甲氨基苯胺(N1,N1-dimethylbenzene-1,4-diamine)的正反匹配率(SI、RSI)分别达到 901、879.由此可推断甲基橙还原反应产生的一部分产物为 N,N-二甲氨基苯胺.由于甲基橙偶氮键断裂生成的一部分产物中含有苯磺酸盐,它易溶于水难被有机溶剂萃取,GC-MS 不能其结构测定.

刚果红脱色产物的 GC-MS 分析结果显示谱图中 15.75 min 有一个主物质峰,在 15.75 min 的质谱图中质荷比(m/z)185.3、184.0、183.0、156.0、130.0、92.0、91.1、43.2、32.2 与仪器自带的标准物质匹配结果显示该物质与联苯胺(benzidine)的正反匹配率(SI、RSI)分别达到 907、902.由此可证明刚果红还原反应产生的一部分产物为联苯胺.刚果红脱色后的产物萘磺酸盐是一个易溶于水的物质,难以萃取出,GC-MS 不能测定其结构.

对 GC-MS 不能分析确定的产物经分离纯化后,用 $^1\text{H-NMR}$ 进行了结构确定,所得结果见表 3.

表 3 反应产物的 GC-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果

Table 3 Decolorization products identified by GC-MS and $^1\text{H-NMR}$

染料名称	鉴定出的产物结构	染料名称	鉴定出的产物结构
对氨基偶氮苯		刚果红	
甲基橙			

注:带*号的产物经柱层析分离纯化后由 $^1\text{H-NMR}$ 检测,其它产物由 GC-MS 检测.

从产物的分析结果(表 3)可知,在 20 ℃ 和常压条件下水合肼与甲基橙、对氨基偶氮苯、刚果红等偶氮染料在水溶液中可以发生氢化还原反应,使偶氮键发生断裂使染料褪色并生成与染料结构对应的芳香胺化合物,如反应式(2),由此可初步推断其反应机理,见图 6.

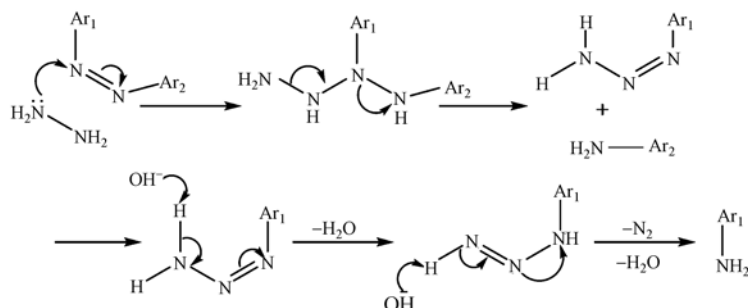


图 6 水合肼还原偶氮化合物机理

Fig. 6 Mechanism of azo dye reduction by hydrazine hydrate

3 结论

对水合肼在 20 ℃ 和常压条件下还原脱色 3 种模拟偶氮染料废水的研究结果表明,反应对偶氮染料具有很好脱色效果,脱色率最高可达 99%. 生成的产物结构简单更易进行下一步处理. 在以甲基橙为例

的脱色研究中,当 pH 值属于 7—11 的范围内该反应的速率与 pH 正相关. 动力学研究发现当水合肼过量时甲基橙的脱色反应符合一级反应动力学模型. 温度对甲基橙的脱色反应速率影响很大,根据 4 个不同温度下的反应速率的测定推算出该反应的活化能 $E_a = 59.236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 根据脱色产物的 GC-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果,初步探讨了水合肼还原偶氮化合物的反应机理.

参 考 文 献

- [1] Zollinger H. Chemistry of Color[M]. Stürich: Verlag Helvetica Chimica Acta, 2006: 41-62
- [2] Huang C P, Huang Y F, Cheng H P, et al. Kinetic study of an immobilized iron oxide for catalytic degradation of azo dye reactive black B with catalytic decomposition of hydrogen peroxide[J]. Catalysis Communications, 2009, 10 (5): 561-566
- [3] Padmanabhan P V A, Sreekumar K P, Thiagarajan T K, et al. Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis[J]. Vacuum, 2006, 80 (11/12): 1252-1255
- [4] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. Water Research, 2010, 44 (10): 2997-3027
- [5] Khataee A R, Pons M N, Zahraa O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO_2 nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168 (1): 451-457
- [6] Cardulla F. Hydrazine[J]. Journal of Chemical Education, 1983, 60 (6): 505-508
- [7] 王连生,陈海柳. 有机污染化学[M]. 高等教育出版社, 2004: 178-183
- [8] Nerud F, Baldrian P, Gabriel J, et al. Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the $\text{Cu/pyridine}/\text{H}_2\text{O}_2$ system[J]. Chemosphere, 2001, 44 (5): 957-961
- [9] Nakui H, Okitsu K, Maeda Y, et al. Hydrazine degradation by ultrasonic irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146 (3): 636-39
- [10] Panda N, Sahoo H, Mohapatra S. Decolorization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185 (1): 359-365

Azo-dye decolorization under ambient conditions using hydrazine hydrate as reducing agent

DU Jinhong¹ LI Ziyang^{1*} DU Liang¹ ZUO Qili¹ REN Xiaoguang¹
ZHANG Hongbin² ZHAO Jingfeng² YANG Xiaodong²

(1. Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China;

2. Faculty of Chemistry and Chemistry Engineering, Yunnan University, Kunming, 650091, China)

ABSTRACT

This paper studied decolorization of three azo-dyes by hydrazine hydrate under ambient conditions. The results show that hydrazine hydrate achieved a decolorization rate as high as 99% in the azo-dye decolorization process, and the decolorization rate is positively correlated with pH. The kinetic of methyl-orange decolorization process was also studied. The decolorization of Methyl-Orange follows the first order reaction and the activation energy is $59.236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Results of GC-MS and $^1\text{H-NMR}$ analysis of the reaction products indicate that the decolorization procedure is done by azo bond cleavage.

Keywords: hydrazine hydrate, azo-dye, kinetic, GC-MS, decolorization.