

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018052001

范星, 唐玉朝, 姚顺顺. 紫外-活性炭协同活化过硫酸氢钾对罗丹明 B 的降解[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2711-2720.

FAN Xing, TANG Yuchao, YAO Shunshun. Degradation of Rhodamine B by peroxymonosulfate synergistically activated by UV/activated carbon [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2711-2720.

紫外-活性炭协同活化过硫酸氢钾对罗丹明 B 的降解^{*}

范 星 唐玉朝^{**} 姚顺顺

(安徽建筑大学, 水污染控制与废水资源化安徽省重点实验室, 合肥, 230601)

摘 要 利用紫外光 (UV) 和活性炭 (AC) 协同活化过硫酸氢钾 (PMS) 产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 对染料进行降解. 以罗丹明 B (RhB) 作为目标污染物, 考察了 PMS 浓度、AC 用量、废水初始 pH 等因素对体系降解 RhB 的影响. 实验表明, UV-AC 体系能有效活化 PMS. AC 用量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 的降解率在 5 min 达到 89%, RhB 的降解率随着初始 PMS 浓度和 AC 的用量增加而增大, 但超过一定量时, 对降解的促进就不明显. 降解反应遵循准一级动力学. 自由基清除的实验证明了硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 是主要的活性自由基, 羟基自由基 ($\text{HO} \cdot$) 也起到一定的作用, 同时证明 UV 对 PMS 活化的贡献大于 AC. 通过紫外可见光谱和 FT-IR 光谱分析, 初步推断 RhB 分子降解主要是由于共轭结构裂解和 N-位脱乙基等作用. 五次循环实验后 RhB 的脱色率仍能达到 85% 证明了降解体系的稳定性.

关键词 紫外光, 活性炭, 过硫酸氢钾, 罗丹明 B, 硫酸根自由基.

Degradation of Rhodamine B by peroxymonosulfate synergistically activated by UV/activated carbon

FAN Xing TANG Yuchao^{**} YAO Shunshun

(Anhui Jianzhu University, Key Laboratory of Anhui Province of Water Pollution Control and Wastewater Reuse, Hefei, 230601, China)

Abstract: Synergistic activation of peroxymonosulfate (PMS) by ultraviolet (UV) and activated carbon (AC) produces sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) to degrade dyes. Rhodamine B (RhB) was used as a target pollutant. The effects of PMS concentration, AC dosage, and initial pH of the wastewater on the degradation of RhB were investigated. Experiments showed that UV/AC combination effectively activated PMS. When the AC was dosage $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS concentration $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the degradation rate of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB reached 89% in 5 minutes. The degradation rate increased with the increase of initial PMS concentration and AC consumption. But when it exceeded a certain amount, the promotion of degradation was not obvious. The degradation reaction followed Quasi-first-order kinetics. Free radical scavenging experiment proved that sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) was the main active radical, and hydroxyl radical ($\text{HO} \cdot$) also played a certain role. At the same time, it was proved that the contribution of UV to PMS activation was greater than AC. Through UV-visible spectroscopy

2018 年 5 月 20 日收稿 (Received: May 20, 2018).

^{*} 安徽省教育厅自然科学重点项目 (KJ2015A109), 住建部科学技术项目 (2016-K4-077) 和安徽省重点研究与开发计划 (1704a0902006) 资助.

Supported by Anhui Provincial Department of Education Natural Science Key Project (KJ2015A109), Ministry of Housing and Urban Development Science and Technology Project (2016-K4-077) and Anhui Province Key Research and Development Plan (1704a0902006).

^{**} 通讯联系人, Tel: 13856011459, E-mail: tangyc@ahjzu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13856011459, E-mail: tangyc@ahjzu.edu.cn

and FT-IR spectroscopy, it was preliminarily inferred that the degradation of RhB molecules was mainly due to the effects of conjugated structure cleavage and N-position deethylation. After five cycles of experiments, the decolorization rate of RhB still reached 85%, which proved the stability of the degradation system.

Keywords: UV light, activated carbon, peroxymonosulfate, Rhodamine B, sulfate radical.

近年来,先进的高级氧化工艺在去除染料废水的应用中备受关注.高级氧化的过程中基于原位产生的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)已经广泛地应用在水处理中^[1],与此同时,硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)也越来越受到研究人员的关注,相比于 $\text{HO}\cdot$ ($E^0 = 1.9\text{—}2.7\text{ V}$)^[2], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更高的氧化还原电位 ($E^0 = 2.5\text{—}3.1\text{ V}$)^[3],而且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存活期 ($3\times 10^{-5}\text{—}4\times 10^{-5}\text{ s}$) 比 $\text{HO}\cdot$ 的存活期 ($2\times 10^{-8}\text{ s}$) 要长^[4],有利于与污染物接触.过氧单硫酸酯(PMS)是一种不对称的氧化剂,可以被激活产生羟基自由基和硫酸根自由基,由于其高反应性和产生硫酸根自由基的高潜力,正在成为过氧化氢和过硫酸盐的替代品.PMS 可通过热^[5]、过渡金属^[6]、紫外线^[7]、超声波^[8]、碳催化剂^[9]等活化.PMS 在 UV 的激发下可以产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\text{HO}\cdot$),见式(1).



目前,在激发 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的过程中常使用金属或金属氧化物作为催化剂^[10-12],但是它们通常不具有高度选择性、会造成资源浪费以及重金属的二次污染等.作为非金属的碳质材料具有共轭结构和未经质子化的分子对称结构,与金属催化剂相比具有更多的优点(例如成本低廉、没有污染、表面化学性能优越、孔结构丰富等)^[13].活性炭(AC)是水处理中常见的绿色材料之一,可以防止潜在的有毒金属浸出和二次污染,具有巨大的比表面积和孔结构,被广泛地应用于吸附剂、催化剂以及碳基载体的开发^[14].AC 可以通过表面的电子传递来激活 PMS 产生活性自由基,见式(2)、式(3).



罗丹明 B 是一种广泛用于印刷、纺织和照相行业的阳离子染料^[15],但是这种染料会刺激皮肤、眼睛和呼吸道,具有致癌性以及一定的生物毒性.罗丹明 B 染料的顽固性极强,单一的方法很难快速有效经济地将其降解.

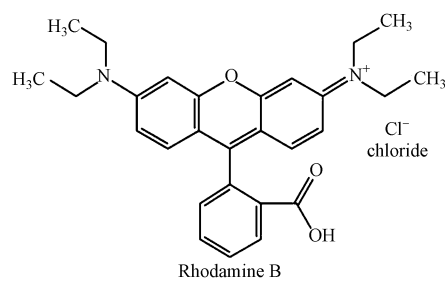
本文以罗丹明 B 染料作为目标污染物,研究 UV 协同 AC 活化 PMS 对罗丹明 B(RhB)的处理效果,探讨影响反应的各种因素以及降解机理,为高级氧化在染料废水中的应用提供一个思路.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

罗丹明 B(分析纯, MACKLIN 公司, 相对分子质量为 479.01, 分子式: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)、过硫酸氢钾 PMS(分析纯, aladdin 公司)、活性炭 AC(分析纯, 郑州启之腾商贸有限公司)、甲醇(分析纯, 天津博迪化工股份有限公司)、叔丁醇(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司)、硫酸(分析纯, 西陇科学股份有限公司)、氢氧化钠、溴化钾、苯酚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司). 实验中所有用水均是去离子水(实验室纯水系统 Basic-Q15, 上海和泰仪器有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A 型, 上海精宏实验设备有限公司)、HJ-3 控温磁力搅拌器(江苏金坛市亿通电子有限公司)、pH 计(雷磁 PHS-3C, 上海仪电科学仪器股份有限公司)、28W 紫外灯(上海季光特种照明电器厂)、傅立叶红外光谱仪(NICOLET AVATAR 330 FT-IR, 美国 NICOLET 公司)、紫外可见分光光度计(T6 新世纪, 北京普析通用仪器有限责任公司)、紫外可见分光光度计(UV-1800, 日本岛津公司)、总有机碳分析仪(liqui TOC II, 德国 ELEMENTAR 元素分析系统公司).

罗丹明 B(RhB)的结构:



1.2 实验方法

在自制的石英玻璃光化学反应器中(如图 1 所示)进行实验,光源为 28 W 紫外灯(254 nm).紫外灯预热 10 min 保持光线稳定,在反应器中通入循环冷凝水保持温度恒定(20 ℃).配制 1 g·L⁻¹的 RhB 储备液,实验时稀释至 10 mg·L⁻¹作为模拟废水.取 200 mL 稀释液放入反应管中,依次加入 PMS、AC,将紫外灯放入反应管,打开磁力搅拌器,开始反应,同时开始计时,在不同的时间点取样,用孔径为 0.45 μm 的滤头过滤,在 553 nm 处进行吸光度的测定.UV-AC 协同活化 PMS 降解 RhB(浓度为 10 mg·L⁻¹)的有效性实验中,在单独或组合的体系下,AC 用量为 0.5 g·L⁻¹、PMS 浓度为 1 mmol·L⁻¹.初始 pH 影响的实验中,用 H₂SO₄和 NaOH 调节模拟废水的初始 pH.自由基清除实验中,以甲醇、叔丁醇和苯酚作为自由基清除剂,依据不同实验,3 种自由基清除剂与 PMS 浓度的摩尔比为 1000:1 或 2000:1.紫外可见光谱实验中,按照特定时间取样,对样品进行 200 nm 至 800 nm 的全波长扫描.在 FT-IR 光谱实验的过程中,取 AC 吸附 RhB 分子后的样品和体系反应完后的 AC 进行 FT-IR 光谱扫描实验.罗丹明 B 的矿化实验利用总有机碳分析仪检测其矿化度.

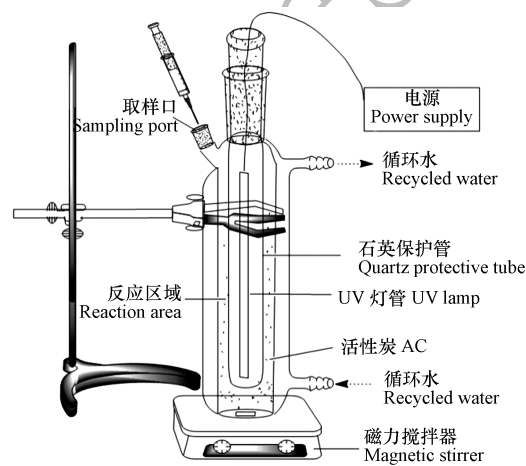


图 1 反应装置图
Fig.1 Diagram of reaction device

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 UV-AC 协同活化 PMS 降解 RhB 的有效性

不同体系对 RhB 降解的有效性如图 2(a) 所示,在室温条件下单独投加 PMS,由于其稳定性较高,在未被外部因子活化产生自由基的情况下,其氧化性不能使 RhB 有效降解.只利用 UV 或者 AC 也不能显著降解 RhB.在 UV/AC、AC/PMS、UV/PMS 体系中,20 min 时 RhB 脱色率分别为 31.8%、37.7%、80.0%,这表明组合方式对 RhB 的降解更加有效.在 UV/AC/PMS 体系中,相比于 UV/AC、AC/PMS、UV/PMS 体系,RhB 脱色率分别提高了 68.2%、62.3%、20%.图 2(b)显示了几种组合活化体系降解 RhB 的准一级动力学模型,都具有较好的相关性; $R^2>0.97$.在 UV/AC、AC/PMS、UV/PMS、UV/AC/PMS 体系中,RhB 降解的准一级动力学速率常数(K_{obs1})分别为 0.0210、0.0299、0.0919、0.1887 min⁻¹.UV 和 AC 同

时使用显著提高了 PMS 活化效率,这可能是由于 UV 和 AC 对 PMS 的活化产生了协同作用.一方面 UV 和 AC 都对 PMS 的活化有促进作用(见式(1)一式(3)),另一方面,UV 照射 AC 时有良好的光活性,可以形成一个光化学体系,通过光化学反应生成活性自由基^[16],促进 RhB 的降解.结果证实,UV 和 AC 同时存在下,PMS 能高效分解从而促进 RhB 的降解.

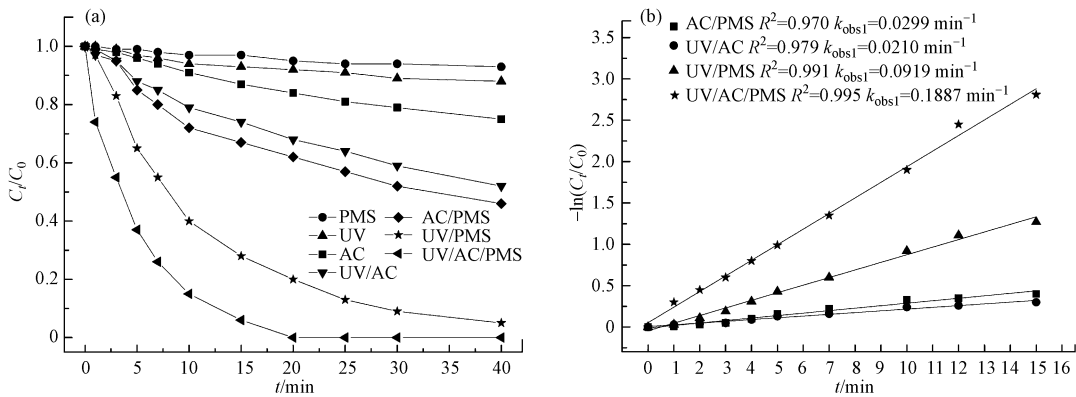


图 2 不同体系下 RhB 降解过程以及准一级动力学拟合
(a) 不同体系下 RhB 降解过程, (b) 准一级动力学拟合

Fig.2 RhB degradation process and quasi-first-order kinetics fitting under different systems

2.2 初始 PMS 浓度对 UV/AC/PMS 体系降解 RhB 的影响

不同初始 PMS 浓度(以下用 $c(\text{PMS})$ 表示)对 UV/AC/PMS 体系降解 RhB 的结果如图 3.随着初始 $c(\text{PMS})$ 的增大,RhB 的降解速率不断加快.初始 $c(\text{PMS})$ 从 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,在反应 3 min 后,RhB 的降解率从 31% 提高到 97%.初始 $c(\text{PMS})$ 在 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时, $c(\text{PMS})$ 是 RhB 降解的主要影响因素.但当初始 $c(\text{PMS})$ 超过 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应在开始的 1 min 内 RhB 就快速降解,随后降解速率的变化减少.在 UV/AC/PMS 体系中,PMS 是活性自由基产生的主要来源,所以随着初始 $c(\text{PMS})$ 的增大,体系中活性自由基越来越多,对 RhB 的降解也就越快.但是当初始 $c(\text{PMS})$ 过高,大量的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 释放到溶液中,自由基之间会发生猝灭反应(见式(4)一式(6))^[17].溶液中的活性自由基还没有与 RhB 发生反应,就大量消耗,造成降解速率变慢甚至抑制反应^[18].所以氧化剂 PMS 的浓度要控制在合理的范围内才能发挥最大的作用.后续实验选用 $c(\text{PMS}) = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为最佳投加量.

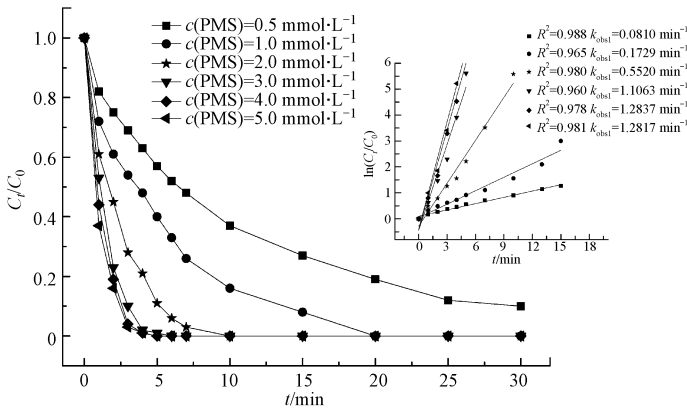


图 3 UV/AC/PMS 体系下 PMS 浓度对 RhB 降解的影响

Fig.3 Influence of PMS concentration on degradation of RhB in UV/AC/PMS system

2.3 AC 用量对 UV/AC/PMS 体系降解 RhB 的影响

AC 用量对 UV/AC/PMS 体系降解 RhB 的影响如图 4 所示.AC 比表面积大,有丰富的孔隙结构,提供了吸附位点,会吸附溶液中 RhB 分子,随着 AC 用量增大,吸附能力也就越强.为了排除 AC 在初始阶段对 RhB 分子大量吸附以及后续的持续吸附对实验的影响,先对染料废水进行暗反应吸附实验,待吸附达到饱和后(反应 90 min),再启动光化学反应体系.在 UV/AC/PMS 体系中,AC 用量从 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,体系对 RhB 的降解率从 82% 增加到 95%(反应 5 min),AC 用量增加促进了体系对 RhB 的降解.AC 用量的增加会提供更多的活性位点,通过电子传导^[19],这些活性位点有利于体系中 PMS 的活化,产生更多的活性自由基,从而促进 RhB 的降解.虽然 AC 用量的增加并没有呈现出对体系的抑制作用,但当 $\text{AC}>0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,RhB 分子降解率变化不大,降解效率没有得到特别明显的改善.所以综合经济效益考虑,本实验选取 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为 AC 的最佳投加量.

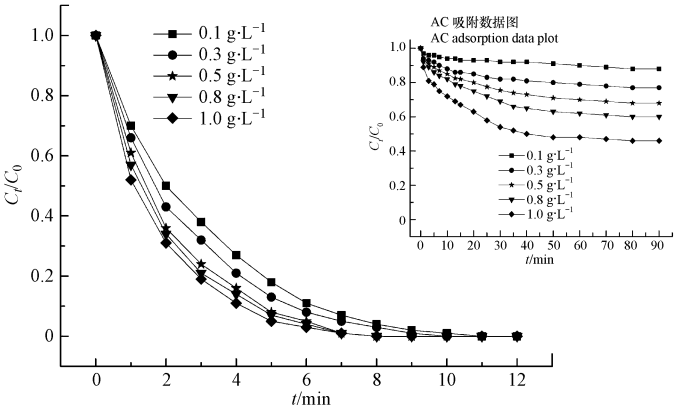


图 4 UV/AC/PMS 体系下 AC 投加量对 RhB 降解的影响
Fig.4 Effect of AC addition on the degradation of RhB in UV/AC/PMS system

2.4 初始 pH 对 UV/AC/PMS 体系 RhB 降解的影响

不同初始 pH 对 UV/AC/PMS 体系降解 RhB 的影响如图 5 所示.为了排除不同初始 pH 下 AC 吸附 RhB 分子的差异对实验的影响,先进行预吸附实验,在不同初始 pH 下的染料溶液中各投加 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的 AC,实验结果发现在不同初始 pH 下 AC 对于 RhB 分子的吸附是不同的,pH=10 时吸附效果最好,去除率为 55%,pH=7 时吸附量最少,去除率为 47%.虽然不同 pH 下 AC 对 RhB 分子的吸附量有所不同,但差异并不是很明显.

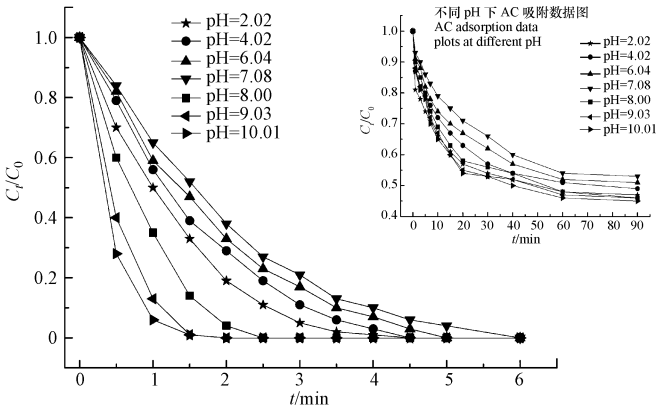


图 5 初始 pH 对 UV/AC/PMS 体系降解 RhB 的影响
Fig.5 Effect of initial pH on the degradation of RhB in UV/AC/PMS system

在 UV/AC/PMS 体系中进行不同初始 pH 的 RhB 溶液的降解实验中,初始 pH 值在 2—7 时,随着 pH 的增加,RhB 的降解率降低,在中性的情况下,降解效果最差.碱性条件下,随着 pH 的继续升高,降解效果提升.这可能是由于在不同 pH 下体系生成的自由基种类和活性强弱不同导致的.酸性条件下,当

pH<4 时,HSO₃⁻ 和 SO₄⁻ 的氧化还原电位较高^[20],而且 RhB 分子在酸性条件下主要是带正电荷,所以容易受到带负电荷的 SO₄⁻ 的攻击.在碱性条件下,由于碱活化 PMS 的作用,以促进强氧化性自由基的形成,这些强氧化性的自由基会攻击 RhB 分子,促进其脱色降解.有研究^[21-22]发现 PMS 在碱活化的过程中会产生超氧自由基和单线态氧等强氧化性的物质去攻击污染物,证明了碱/PMS 能够降解多种污染物.由此可以推断,AC 吸附对 UV/AC/PMS 体系降解不同初始 pH 的 RhB 有一定的影响,但主要还是由于活性自由基对 RhB 分子的作用.

2.5 UV 协同 AC 活化 PMS 体系中自由基的分析

甲醇(MA)和叔丁醇(TBA)是两种常见的自由基清除剂.MA 含有 α-H,与 SO₄⁻ 和HO· 有较高的反应速率,可作为 SO₄⁻ 和HO· 的清除剂,TBA 与HO· 有较高的反应速率,而对 SO₄⁻ 的猝灭效果不好^[23],故本试验采用 MA 和 TBA 作为自由基清除剂.UV/AC/PMS 体系自由基抑制结果如图 6(a)所示,反应 5 min 后,UV/AC/PMS 体系在不加自由基抑制剂时,RhB 降解率是 89%,加入 MA 和 TBA(MA 和 TBA 与 c(PMS)的摩尔比为 1000:1)后的体系与不加自由基抑制剂的空白样相比,RhB 的去除率分别降低了 69%和 30%.两种自由基抑制剂对反应都有抑制作用,两者抑制效果的差异说明 SO₄⁻ 比HO· 更加有效,所以 UV/AC/PMS 体系中主要的活性自由基是 SO₄⁻.

为研究有无 AC 的两种体系(UV/AC/PMS 和 UV/PMS)的自由基抑制情况,将 MA 和 TBA(MA 和 TBA 与c(PMS)的摩尔比为 1000:1)加入两种体系,实验结果如图 6(a)、6(b).在 MA 和 TBA 存在时,UV/AC/PMS 的抑制率比 UV/PMS 的抑制率分别降低了 12%和 11%,说明在 AC 的存在下,降解效果较好,这可能是由于在 AC 存在下的体系自由基抑制剂清除后残余的活性自由基更多.

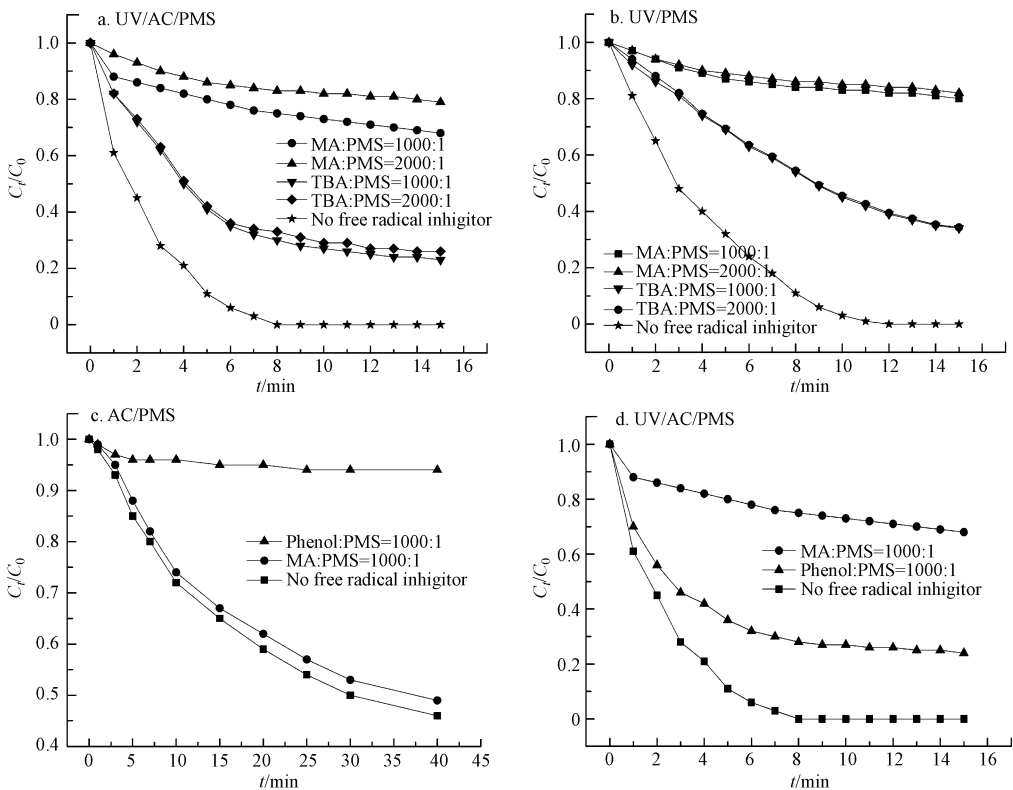


图 6 自由基清除剂对不同体系降解 RhB 的影响

(a. MA 和 TBA 对 UV/AC/PMS 体系中自由基清除;b. MA 和 TBA 对 UV/PMS 体系中自由基清除,
c.MA 和 Phenol 对 AC/PMS 体系中自由基清除;d.MA 和 Phenol 对 UV/AC/PMS 体系中自由基清除)

Fig.6 Effect of free radical scavengers on the degradation of RhB by different systems

为验证此推断,进一步投加自由基抑制剂(MA 和 TBA 与c(PMS)的摩尔比为 2000:1)发现,在 UV/PMS体系中,增加 MA 和 TBA 的投量后,降解的抑制率分别提高了 2%和 1%,而在 UV/AC/PMS 体系中,相同条件下,降解的抑制率提高了 11%和 3%.自由基抑制剂的增加对 UV/PMS 体系的抑制作用没

有太大的影响,而对 UV/AC/PMS 体系的抑制作用却增强了很多,说明 UV/AC/PMS 体系中残余的活性自由基比 UV/PMS 体系中的多,从而说明了 AC 在 UV/AC/PMS 体系中促进了活性自由基的生成。

为研究 UV 和 AC 对 PMS 活化的贡献,采用甲醇(MA)和苯酚(Phenol)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的清除剂^[24],MA 是亲水性化合物,可以清除溶液中的活性自由基,而 Phenol 是疏水性化合物,极易扩散到 AC 表面,可以清除 AC 表面的活性自由基^[24]。在两种含有 AC 的体系(AC/PMS、UV/AC/PMS)中加入适量的 MA 和 Phenol,实验结果如图 6(c)、6(d)所示。在 AC/PMS 体系中,Phenol 的加入对体系降解 RhB 有很强的抑制作用,说明 PMS 的活化发生在 AC 的表面。AC 活化 PMS 产生了表面自由基(见式(2)、式(3)),这对于促进反应有着至关重要的作用。在 UV/AC/PMS 体系中,MA 和 Phenol 存在下,与空白样比较,RhB 降解率分别降低了 69%和 27%,这说明溶液中游离的活性自由基的贡献率高于 AC 表面及其周围的活性自由基,由此可以初步推断,在 UV/AC/PMS 体系中降解 RhB 的过程中,UV 激发 PMS 产生活性自由基的贡献率高于 AC,但 AC 的作用也不能忽视。

2.6 UV/AC/PMS 体系降解 RhB 的紫外可见光谱及 FT-IR 光谱

为了探究被 AC 吸附的 RhB 分子是否被活性自由基氧化,将 UV/AC/PMS 体系反应后的 AC 过滤出来,然后用甲醇提取表面的吸附物,将提取物在 200—800 nm 之间进行紫外可见光谱扫描,结果如图 7。AC 表面提取物在 553 nm 和 259 nm 两个主要特征吸收峰的信号很弱,说明提取物主要的成分并不是 RhB 分子,RhB 分子已经几乎完全被氧化,分解成一些小分子物质。这证明了吸附在 AC 表面的 RhB 分子最终会被体系中的活性自由基氧化。

RhB 的结构图如图 1 所示,分子中有苯环、N-位乙基和 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 共轭结构等。RhB 降解过程的紫外可见光光谱图如图 8 所示,N-位乙基和共轭结构(发色基团)的破坏是 RhB 降解过程中的主要方式^[25]。在紫外区域(259 nm)和可见光区域(553 nm)分别存在两个主要的 RhB 特征吸收峰。随着反应进行,553 nm 处的特征吸收峰逐渐降低源于 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 共轭结构的破坏。观察到 553 nm 处光谱峰蓝移,可能是由于 N-位脱乙基的发生。在 259 nm 处的吸收峰降低表明苯环结构遭到了破坏。由此推测在反应过程中 RhB 分子共轭结构逐渐被破坏并且有可能通过 N-位脱乙基形成其他小分子物质。

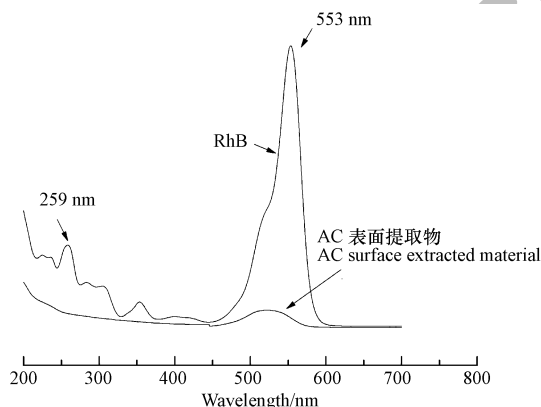


图 7 RhB 以及 AC 表面提取物的 UV-vis 吸收光谱

Fig.7 UV-Vis absorption spectra of RhB and AC surface extracts

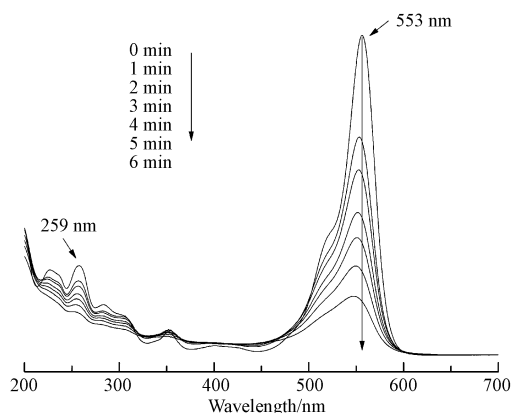


图 8 RhB 降解过程的 UV-vis 吸收光谱

Fig.8 UV-Vis absorption spectra of RhB degradation

进行 FT-IR 光谱以确认在 RhB 反应之前和之后是否存在一些键合基团,如图 10 所示。在 RhB 反应前, 3067 cm^{-1} 和 2966 cm^{-1} 为 $-\text{CH}$ 的伸缩振动峰, 1593 cm^{-1} 和 1409 cm^{-1} 是芳族环振动, 1334 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{芳基}$ 键振动, 1265 cm^{-1} 是烷基卤化物振动, 794 cm^{-1} 是由 $\text{C}-\text{H}$ 变形导致的。反应过后, 3402 cm^{-1} 和 898 cm^{-1} 出现了两个新峰,这可能是由于 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动引起的, 1409 cm^{-1} 和 1334 cm^{-1} 的峰消失,说明芳香链被破坏了。

结合以上实验结果表明,AC 在 UV/AC/PMS 体系中吸附的 RhB 分子最终会被氧化,随着反应的进行,RhB 溶液从玫红色褪变成无色,发色基团被破坏。反应过程中 RhB 分子中的芳香链、N-位乙基和共轭结构逐渐被破坏,产生更小的有机分子。

2.7 不同体系下 RhB 的矿化情况

为了探究 RhB 是否矿化,在其脱色过程中监测 TOC 的变化.在 UV/AC/PMS、UV/PMS 和 AC/PMS 等 3 种体系下对 RhB 的矿化情况进行分析,结果如图 10 所示.在 UV/PMS 和 AC/PMS 体系中 RhB 完全脱色(180 min)后观察到 30%和 17%的 TOC 去除,虽然脱色效果明显,但是在这两种体系下 RhB 的矿化度一般.在 UV/AC/PMS 体系下 RhB 的脱色迅速且在 180 min 时 TOC 的去除率达到 59%,明显提升了 RhB 的矿化度.因此,在 UV 协同 AC 降解 RhB 的过程中,不仅脱色速率得到了提高,而且 RhB 的矿化度也显著提升,RhB 分子被分解成小分子物质,进一步矿化成 H₂O 和 CO₂等无害物质.

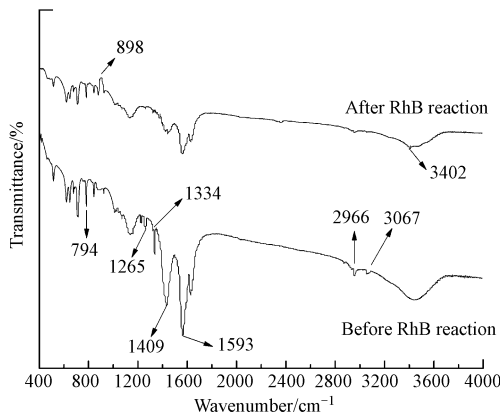


图 9 罗丹明 B(RhB)氧化前后的 FT-IR 光谱图
Fig.9 FT-IR spectra of Rhodamine B before and after oxidation

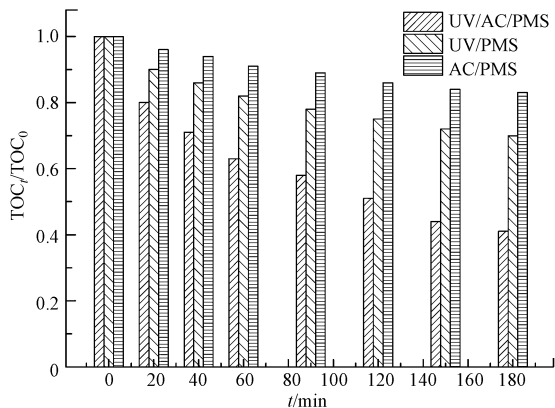


图 10 不同体系下 RhB 降解过程中 TOC 的变化
Fig.10 Changes of TOC during the degradation of RhB under different systems

2.8 UV/AC/PMS 体系的稳定性

为考察 UV/AC/PMS 体系的稳定性,对 RhB 的降解进行循环实验.每次反应结束后,将 AC 收集起来并用去离子水冲洗后,在 105℃下烘干,然后再一次被利用在新一轮的反应中,实验结果如图 11 所示.在经过 5 次循环实验后,RhB 溶液的脱色率从 94%降低到 85%(每次反应 15 min 后测定),虽然脱色率下降了 9%,但是整体的脱色效果还是比较显著,说明 UV/AC/PMS 体系的稳定性尚佳.对于脱色率的降低,可能是由于前一次反应后,AC 表面吸附了 RhB 分子分解后的小分子物质,占据了其表面的催化位点,使 UV 协同 AC 对于 PMS 的活化效率降低,从而导致 RhB 脱色率的降低.

2.9 UV 协同 AC 活化 PMS 降解 RhB 的反应机制

UV 和 AC 能协同活化 PMS 已在上文得到验证,反应机制示意图如图 12.UV 照射下,溶液中 PMS 会被激发出主要的活性自由基 SO₄^{•-},自由基攻击 RhB 分子的过程大部分发生在溶液体系中,AC 表面及其周围也参与了 RhB 分子的降解.

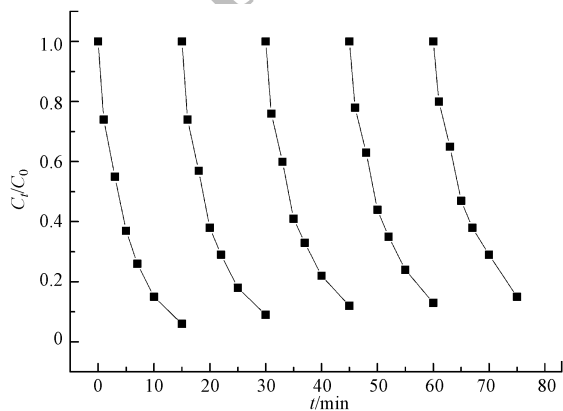


图 11 RhB 降解的循环实验
Fig.11 Cycling experiment of RhB degradation

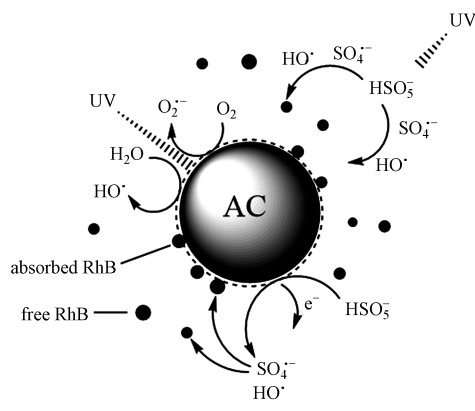


图 12 UV-AC 活化 PMS 降解 RhB 反应机制的图形概要
Fig.12 UV-AC activated PMS degradation mechanism of RhB

UV 与 AC 会形成非均相光催化系统产生电子空穴,这些电子空穴会负责参与形成少量的羟基自由基和超氧自由基从而促进 RhB 分子的降解^[26].AC 在反应过程中吸附 RhB 分子,同时 AC 表面的活性位点会和 PMS 作用产生强有力的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化 RhB 分子,并且吸附到 AC 表面的 RhB 分子几乎都被氧化降解.

3 结论 (Conclusion)

(1)UV 协同 AC 活化 PMS 降解 RhB 是可行高效的,初始 $c(\text{PMS})$ 和 AC 用量对降解在一定范围内成正比影响,但投量不宜过大,最优条件下 5 min 就可以到达 89%的脱色效果, RhB 分子矿化度也得了提升.并且 RhB 的降解符合准一级动力学.

(2)UV 协同 AC 活化 PMS 的过程中,产生的主要活性自由基为硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),羟基自由基($\text{HO}\cdot$)也起到了一定的作用.RhB 降解过程主要是由于芳香链、共轭结构裂解和 N-位脱乙基等作用.

(3)降解 RhB 的反应中,UV 协同 AC 促进了 PMS 生成活性自由基,UV 激发 PMS 产生活性自由基的贡献率高于 AC.AC 在体系中起到了吸附 RhB 作用,但吸附的染料分子最终会被氧化,这种反应主要发生在 AC 表面及其周围.循环实验证明了协同体系的稳定性良好.

参考文献 (References)

- [1] XU Y M, LU H Q. Degradation of the dye X-3B by UV/Fe(III)-generated hydroxyl radicals in aqueous solution[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 136: 73-77.
- [2] BUXTON G V. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{OH}$) in aqueous solution[J]. Journal of Physical & Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.
- [3] NETA P, HUIE R, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Journal of Physical & Chemical Reference Data, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [4] LIN H, WU J, ZHANG H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 117(4): 18-23.
- [5] ANTONIOU M G, DE LA CRUZ A A, DIONYSIOU D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e^- transfer mechanisms[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(3-4): 290-298.
- [6] 范斯娜, 吕文英, 姚坤, 等. 亚铁离子活化过硫酸氢钾复合盐降解水溶液中萘普生[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2767-2770. FAN S N, LU W Y, YAO K, et al. Degradation of naproxen in aqueous by peroxymonosulfate activated by ferrous ion [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(6): 2767-2770 (in Chinese).
- [7] SHARMA J, MISHRA I M, DIONYSIOU D D, et al. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 276: 193-204.
- [8] YIN R, GUO W, WANG H, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 145-153.
- [9] 刘曼, 李一兵, 王彦斌, 等. 掺铜介孔碳活化过硫酸氢盐高效降解双酚 A[J]. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4151-4158. LIU M, LI Y B, WANG Y B, et al. Activation of peroxymonosulfate by copper doped ordered mesoporous carbon for efficient destruction of bisphenol A. [J]. China Environmental Science, 2017, 37(11): 4151-4158 (in Chinese).
- [10] LAI L, YAN J, LI J, et al. Co/Al₂O₃-EPM as peroxymonosulfate activator for sulfamethoxazole removal: Performance, biotoxicity, degradation pathways and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 676-688.
- [11] LIU S, ZHAO X, ZENG H, et al. Enhancement of photoelectrocatalytic degradation of diclofenac with persulfate activated by Cu cathode [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 168-177.
- [12] TAN C, DONG Y, FU D, et al. Chloramphenicol removal by zero valent iron activated peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism of radical generation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1006-1015.
- [13] LIU Y, ZHANG N, KANG H, et al. WS₂ Nanowires as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries[J]. Chemistry, 2015, 21(33): 11878-11884.
- [14] YIN C, AROUA M, DAUD W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 52(3): 403-415.
- [15] GUO C, XU J, HE Y, et al. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO₂ catalysts under simulated solar irradiation[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3798-3803.
- [16] VELASCO L F, FONSECA I M, PARRA J B, et al. Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation[J]. Carbon, 2012, 50(1): 249-258.

- [17] TAN C, GAO N, DENG Y, et al. Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 452-460.
- [18] 冯善方, 邓思萍, 杜嘉雯, 等. 三维有序介孔 Co_3O_4 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B[J]. *环境科学*, 2016, 37(11): 4247-4254.
- FENG S F, DENG S P, Du J W, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate with three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 for the Degradation of Rhodamine B [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(11): 4247-4254(in Chinese).
- [19] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [20] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 4790-4797.
- [21] QI C, LIU X, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base; Implications for the degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- [22] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5116-5123.
- GE Y J, CAI X W, LIN H, et al. Base activation of peroxymonosulfate for the degradation of ciprofloxacin in water [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5116-5123(in Chinese).
- [23] 杨照荣, 崔长征, 李炳智, 等. 热激活过硫酸盐降解卡马西平和奥卡西平复合污染的研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 98-104.
- YANG Z R, CUI C Z, LI B Z, et al. Degradation of carbamazepine and oxcarbazepine by heat-activated persulfate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 98-104(in Chinese).
- [24] LINDSEY M E, TARR M A. Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 444-449.
- [25] LI J P, ZHANG X, AI Z H, et al. Efficient visible light degradation of rhodamine b by a photo-electrochemical process based on a Bi_2WO_6 nanoplate film electrode[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 6832-6836.
- [26] VELO-GALA I, LOPEZ-PENALVER J J, NCHEZ-POLO M, et al. Role of activated carbon surface chemistry in its photocatalytic activity and the generation of oxidant radicals under UV or solar radiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 412-423.