

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.008

紫外强化湿式催化过氧化氢氧化降解活性艳红 X-3B 的实验及机理分析*

涂盛辉** 朱细平 刘 婷 梁海营 杜 军 彭海龙

(南昌大学环境与化学工程学院, 南昌, 330031)

摘 要 比较湿式催化过氧化氢氧化(CWPO)和光催化联合湿式催化过氧化氢氧化(UV-CWPO)对活性艳红 X-3B 的处理效果,结果发现后者具有较大的优势,反应 150 min 后,染料脱色率分别为 84.10%和 99.28%.动力学实验表明,两者均符合一级反应动力学方程,且相同反应温度下,UV-CWPO 工艺表观动力学系数为 CWPO 工艺的 1.64—2.75 倍;两者表观活化能 E_a 分别为 40.24 kJ·mol⁻¹和 32.79 kJ·mol⁻¹,UV-CWPO 工艺具有更低的反应活化能,意味着该工艺下染料分子更容易氧化为各种中间体,进而引起染料脱色.比较 CWPO 工艺和 UV-CWPO 工艺反应机理,发现两者在链的引发期不同,并通过叔丁醇作为羟基自由基捕获剂证实前者羟基自由基($\cdot\text{OH}$)产生量较后者更少.利用 GC-MS 检测分析 CWPO 工艺和 UV-CWPO 工艺降解活性艳红 X-3B 过程中产生的中间产物,结果表明两者产生了相同的中间产物,但是前者产生量明显更少,这说明 UV-CWPO 工艺对活性艳红 X-3B 降解更充分.

关键词 UV-CWPO, CWPO, 活性艳红, 反应机理, 羟基自由基, 中间产物.

Experiments and mechanism analysis on the degradation of Reactive Brilliant Red X-3B by UV-assisted CWPO

TU Shenghui** ZHU Xiping LIU Ting LIANG Haiying DU Jun PENG Hailong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang, 330031, China)

Abstract: This article compared the treatment effect of Reactive Red X-3B by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) and UV-assisted catalytic wet peroxide oxidation (UV-CWPO), and found that the latter had significant advantage. After 150 min reaction, the decolorization rates of the dye were 84.10% and 99.28% respectively. The kinetic experiments showed that both processes fitted well to pseudo-first order kinetics model. The apparent kinetic rate of UV-CWPO process was 1.64—2.75 times faster than CWPO process at the same temperature, and the apparent activation energy E_a was 40.24 and 32.79 kJ·mol⁻¹ respectively. UV-CWPO process had a lower activation energy, which meant that in the process the dye molecules were more easily oxidized to a variety of intermediates. Similarities and differences in the reaction mechanism between CWPO and UV-CWPO process were explored and compared. The result indicated that the difference of both processes lied in the initiation of chains, and the former produced less hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), which was confirmed by tert-butanol. The degradation intermediates were detected by GC-MS. The results showed that CWPO and UV-CWPO process produced the same types of intermediates, but the former produced significantly less amount..

Keywords: UV-CWPO, CWPO, Reactive Brilliant Red X-3B, reaction mechanism, hydroxyl radicals, intermediates.

2013 年 12 月 15 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(51162022,21201098)资助.

** 通讯联系人, E-mail: tshnc@163.com

染料废水由于其颜色深、高 TOC 和低生物降解性造成环境严重污染,必须有效处理后达标排放^[1-2].光催化氧化和湿式过氧化氢氧化均为处理染料废水的有效方法,Lin 等^[3]和 Khanikar 等^[4]分别利用这两种方法处理染料废水,取得了理想的效果.然而,两者单独处理有机废水能力有限,在工业化生产中受到限制,因此,本文将光催化与湿式过氧化氢氧化结合处理有机废水,以期取得理想的效果.

本研究前期制备的 $\text{CuO-ZnO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 CuO 是很好的湿式氧化催化剂, ZnO 是一种常见的光催化氧化催化剂,催化活性好^[5].因此,该催化剂在紫外光照下,既可通过 ZnO 形成光生电子和光生空穴产生羟基自由基,也可通过 CuO 湿式氧化法产生羟基自由基,从而降解有机物分子.因此,本文拟对湿式过氧化氢氧化和紫外辅助湿式过氧化氢氧化进行比较,并探索其原因.

1 实验部分

1.1 实验材料

以活性艳红 X-3B 作为实验对象,30% H_2O_2 、稀盐酸等均为分析纯.

1.2 实验装置与方法

实验装置见图 1.取 200 mL 废水置于反应器中,加入一定量催化剂和 30% H_2O_2 ,用稀盐酸或氢氧化钠溶液调节废水 pH,控制反应温度,常压,调节适宜的曝气量,开启 10 W 紫外线消毒灯,在一定搅拌速率下反应一定时间,取样离心后测定.

实验基准条件:模拟染料废水处理量为 200 mL,浓度为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,催化剂 $\text{CuO-ZnO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入量为 2.5 g,30% H_2O_2 加入量为 0.6 mL,pH 值为 4,反应时间为 2.5 h.

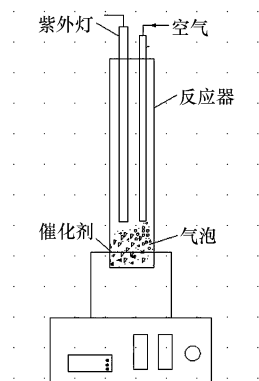


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental setup used in this study

1.3 分析方法

活性艳红 X-3B 的浓度以紫外分光光度计测定;废水 COD 值均采用重铬酸钾法^[6]进行测定;GC-MS 检测分析:柱子型号为:DB5-MASS 膜毛细管柱.载气为氦气,流速为 $39.5\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$,分流比为 1:10.升温程序: $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 20 min,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,保持 15 min.电子轰击源 EI,电子能量为 70 eV,离子源温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,扫描范围为: $m/z\ 45\text{—}600$.

前处理:将反应 20 min 后的溶液取样 25 mL,逐渐加入 10 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 1 mL H_2SO_4 ,使其在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下衍生化 4 h,二氯甲烷萃取.取萃取后的溶液经无水硫酸钠脱水,脱水后的样品取 1 mL 用氮气将有机溶剂吹干,向残留物中加入 1 mL 正己烷,之后取样进入 GC-MS 分析.

2 结果与讨论

2.1 协同效应

温度是湿式催化过氧化氢氧化(CWPO)中的主要影响因素^[7].图 2 分别为 CWPO 工艺和 UV-CWPO 工艺下温度对活性艳红 X-3B 脱色率、COD 去除率的影响曲线及动力学曲线.由图 2 可知,CWPO 工艺

$T/^\circ\text{C}$	CWPO				UV-CWPO				k_2/k_1
	$k_1(\times 10^{-3})/\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$k_2(\times 10^{-3})/\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
20	5.50	126.02	0.9980		9.04	76.67	0.9886		1.64
30	7.60	91.20	0.9955	40.24	13.95	49.68	0.9924	32.79	1.84
40	9.35	74.13	0.9900		19.00	36.48	0.9902		2.03
50	11.92	58.15	0.9925		32.73	21.18	0.9939		2.75

2.2 催化剂性能考察

图 3 为实验温度 50 ℃,无催化剂条件下 UV-WPO 工艺对活性艳红 X-3B 脱色率、COD 去除率的影响.从图 3 中可以看出,无催化剂时,活性艳红 X-3B 脱色率、COD 去除率分别为 55.86%、39.89%,明显低于加入催化剂的体系(图 2).在实验基准条件下,通过重复使用该催化剂,考察其对活性艳红 X-3B 脱色率、COD 去除率的影响,实验结果见图 4.重复使用该催化剂 7 次,其废水脱色率均良好,第 8 次时,脱色率下降明显,催化剂严重失活.这说明该催化剂具有较好的稳定性.

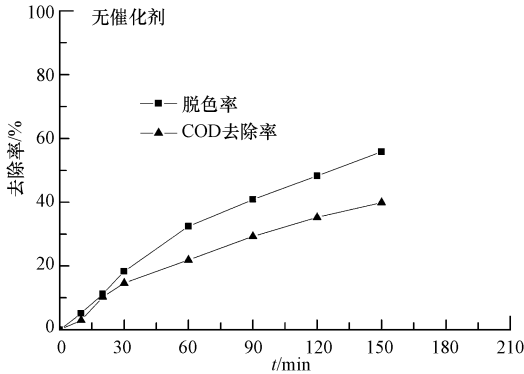


图 3 无催化剂条件下染料去除率曲线图
Fig.3 Dye removal graphs without catalyst

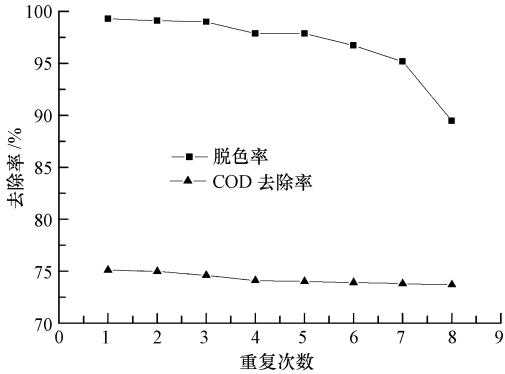


图 4 催化剂重复使用次数对催化体系中脱色率的影响
Fig.4 Effect of reuse time on color removal in the catalytic system

2.3 降解机理

紫外辅助湿式催化过氧化氢氧化(UV-CWPO)是在湿式催化过氧化氢氧化基础上引入紫外光,结合了光催化氧化与 CWPO 两种废水处理工艺.光催化氧化与 CWPO 均为自由基反应机制,两者均可通过链的引发期产生足够的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),对于光催化氧化, ZnO 是光催化剂,具有较强的催化活性,与 TiO_2 相似,在紫外光照射下,会在其表面形成光生电子 e^- 和光生空穴 h^+ .光生空穴能与吸附在催化剂表面的 OH^- 、 H_2O 及目标有机物分子发生作用生成 $\cdot\text{OH}$.相应地,光生电子则会与电子受体 O_2 和 H_2O_2 作用生成 $\cdot\text{OH}$ ^[8-9].同时, H_2O_2 亦能在紫外光照下被激发,生成 $\cdot\text{OH}$.而对于湿式催化氧化,紫外光照射下,催化剂表面吸附的染料物分子被激发,与 Cu^{2+} 活性组分作用,该过程遵循“ $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ ”循环规律^[10], Cu^{2+} 还原得到 Cu^+ , Cu^+ 不稳定,易被 H_2O_2 氧化生成 Cu^{2+} 和 $\cdot\text{OH}$ ^[11].同时 Ce 的添加有助于提高催化剂的活性,还能提高催化剂的稳定性,减少活性组分的流出^[12], Ce 亦可参与反应,也遵循“ $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ ”循环规律.然后进入链的发展阶段,产生的大量羟基自由基迅速与染料分子反应,产生自由基的增值.自由基增值后,染料分子即可氧化为 CO_2 、 H_2O 及小分子中间产物.紫外辅助湿式催化过氧化氢氧化机理见图 5.

CWPO 工艺与 UV-CWPO 工艺降解机理不同点在于链的引发期,CWPO 工艺无紫外光引发过程,而是利用 Cu^{2+} 和 Ce^{4+} 产生 $\cdot\text{OH}$,因而 $\cdot\text{OH}$ 的产生量较 UV-CWPO 工艺更少,这可能是导致染料降解率更低的原因之一^[3].

为了验证 UV-CWPO 工艺降解活性艳红 X-3B 过程中 $\cdot\text{OH}$ 的存在及其产生量较 CWPO 更多,采用叔丁醇作为羟基自由基捕获剂进行研究^[13].由图 6 可知,随着叔丁醇浓度的提高,活性艳红 X-3B 脱色率均明显下降.由于叔丁醇与羟基自由基反应的速率常数很大^[14],两者反应生成惰性物质,从而降低目标物的去除率^[15].当不加入叔丁醇时,反应 10 min 后,UV-CWPO 工艺和 CWPO 工艺下染料脱色率分别为 25.96%和 18.12%,反应 30 min 后,分别为 75.49%和 42.12%.随着叔丁醇浓度的增加,在与活性艳红 X-3B 竞争中,大部分羟基自由基被叔丁醇捕获,当加入相同叔丁醇 ($2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时,UV-CWPO 和 CWPO 工艺下活性艳红 X-3B 脱色率下降程度相差不大,这可能是因为两种工艺均产生大量羟基自由基,少量叔丁醇捕获剂对羟基自由基捕获量少.但是当继续增加叔丁醇时,CWPO 体系中产生的羟基自由基几乎都被叔丁醇捕获,脱色率几乎为 0,而 UV-CWPO 体系中尚有部分羟基自由基存在,但是脱色率不足 10%.以上结果表明,一方面,叔丁醇有效抑制了 $\cdot\text{OH}$ 与活性艳红 X-3B 氧化降解;另一方面,间接说明了 UV-CWPO 体系中较 CWPO 体系中产生了更多的羟基自由基.

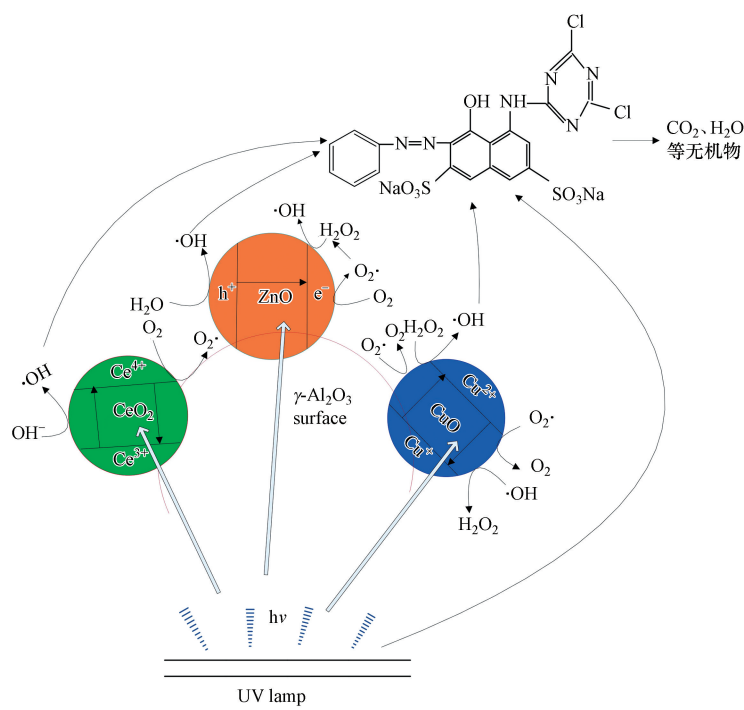


图 5 紫外辅助湿式催化氧化处理活性艳红 X-3B 降解机理
Fig.5 Mechanism of X-3B degradation in UV-CWPO process

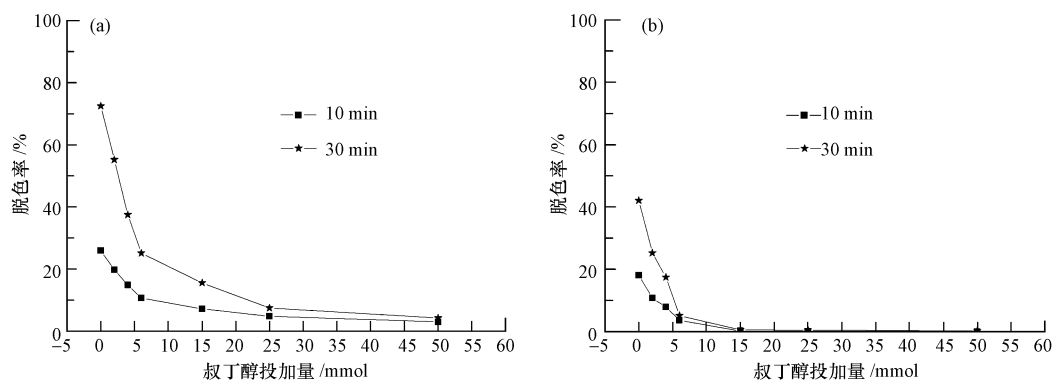


图 6 不同工艺条件下叔丁醇对活性艳红 X-3B 的去除效果
(a) UV-CWPO 工艺; (b) CWPO 工艺

Fig.6 Effect of tert-butanol on reactive brilliant red X-3B removal

为了更充分地探究 CWPO 工艺和 UV-CWPO 工艺降解机理的不同,通过 GC-MS 检测分析 UV-CWPO 工艺活性艳红 X-3B 中间产品(图 7),UV-CWPO 工艺活性艳红 X-3B 可能降解路径图如图 8 所示.由于活性艳红 X-3B 发色基团偶氮键极易被羟基自由基攻击,形成苯胺类物质(S_1)^[16],苯胺类物质极容易在羟基自由基作用下形成苯酚(S_2)^[8]及 D_3 ,而活性艳红 X-3B 裂解还形成萘环类物质(S_3)及三嗪环物质(S_4)^[17].萘环类物质开环形成 D_2 、 D_4 、 D_5 .而后 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 继续开环形成 D_1 .而 S_4 可能会去除氯、氨基形成 S_5 ^[18].通过 GC-MS 分析 CWPO 工艺降解活性艳红 X-3B 的降解产物,也检测到 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 ,峰面积分别为:4.02、10.45、4.06、4.68、6.78.与 UV-CWPO 工艺相比(4.43、15.90、4.40、5.53、8.83)明显更低,这也说明 UV-CWPO 工艺对活性艳红 X-3B 降解更充分.

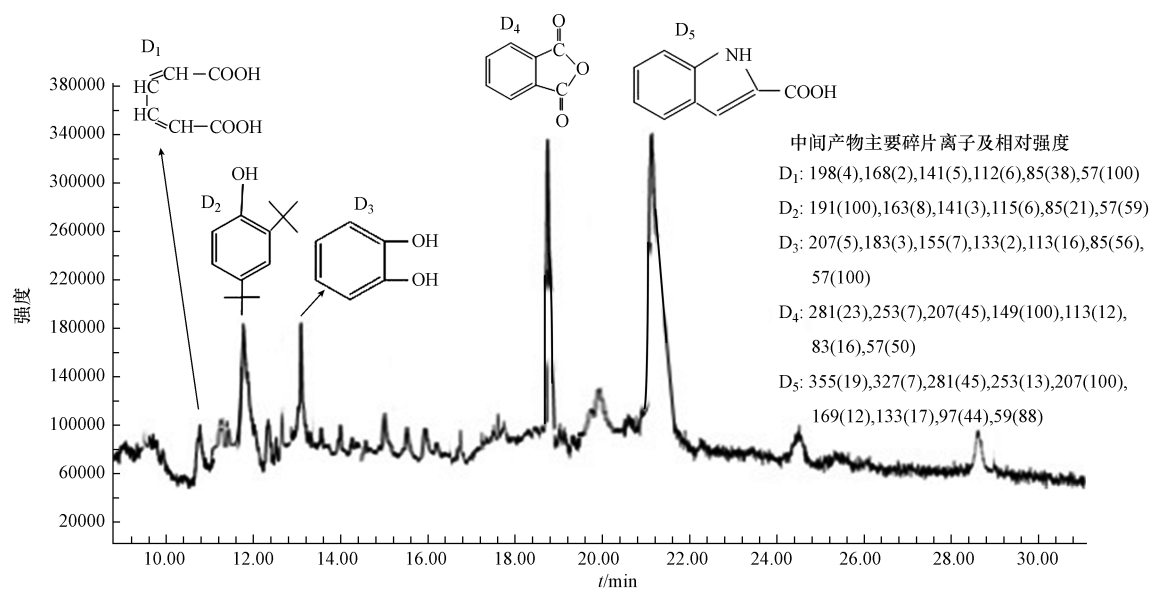


图 7 UV-CWPO 工艺活性艳红 X-3B 降解中间产物气相色谱图

Fig.7 Gas chromatogram of intermediates formed from Reactive Red X-3B by UV-CWPO process

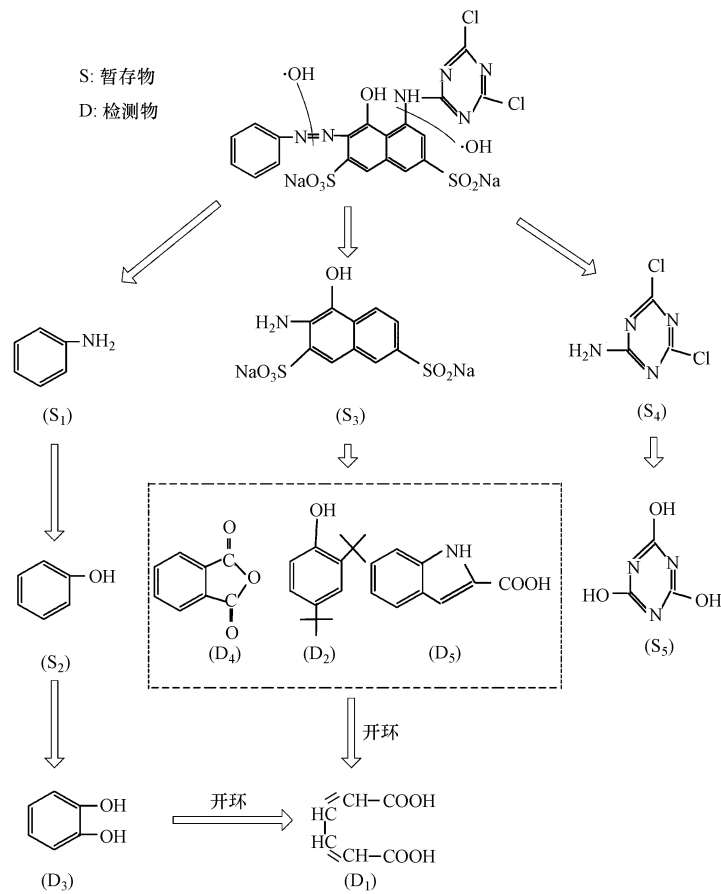


图 8 UV-CWPO 工艺处理过程活性艳红 X-3B 的降解路径图

Fig.8 Possible degradation pathway of X-3B Reactive Red X-3B in UV-CWPO process

3 结论

(1)通过比较 CWPO 工艺和 UV-CWPO 工艺下活性艳红 X-3B 降解效果,结果表明后者明显更优.

同时,通过两者动力学研究也证实了这一结论,后者表观动力学常数为前者的 1.64—2.75 倍,计算两者表观活化能 E_a ,分别为 $40.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $32.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,可以看出 UV-CWPO 工艺具有更低的反应活化能,意味着紫外光下染料分子更容易氧化为各种中间体,进而引起染料脱色。

(2) 探讨 UV-CWPO 工艺和 CWPO 工艺机理的异同点,并通过叔丁醇捕获剂证实后者降解效果更低源于该工艺羟基自由基($\cdot\text{OH}$)产生量较前者更少。

(3) 利用 GC-MS 检测分析 UV-CWPO 工艺和 CWPO 工艺降解活性艳红 X-3B 过程中产生的中间产物,结果表明两者产生了相同的中间产物,但是后者产生量明显更少,这说明 UV-CWPO 工艺对活性艳红 X-3B 降解更充分。

参 考 文 献

- [1] Daneshvar N, Ashassi Sorkhabi H, Kasiri M B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112: 55-62
- [2] Zhao W R, Shi H X, Wang D H. Ozonation of Cationic Red X-GRL in aqueous solution: Degradation and mechanism[J]. Chemosphere, 2004, 57: 1189-1199
- [3] Lin F, Zhang Y N, Wang L, et al. Highly efficient photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds and dyes on TiO_2 with dual cocatalysts Pt and RuO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 127: 363-370
- [4] Khanikar N, Bhattacharyya K G. $\text{Cu}(\text{II})$ -kaolinite and $\text{Cu}(\text{II})$ -montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 233: 88-97
- [5] 王能亮,解立平.光催化氧化法降解有机污染物影响因素及其效率提高途径[J].应用化工,2007,36(2):183-187
- [6] 陈志铮,刘勇弟,化艳娇,等.光催化氧化($\text{UV}+\text{TiO}_2$)法处理印染废水生化出水及其各类有机物去除[J].环境化学,2013,32(9):1792-1797
- [7] Dai Q, Zhou M H, Lei L C. Wet electrolytic oxidation of Cationic Red X-GRL[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 137: 1870-1874
- [8] Catherine Galindo, Patrice Jacquesb, André Kalta. et al. Photodegradation of the aminoazobenzene Acid Orange 52 by three advanced oxidation processes: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2 and VIS/TiO_2 : Comparative mechanistic and kinetic investigations[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 130(1): 35-47
- [9] Marta I Litter. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 1999, 23: 89-114
- [10] Caudo S, Centi G, Genovese C, et al. Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H_2O_2 [J]. Topics in Catalysis, 2006, 40(1/4): 207-219
- [11] Chen Q Q, Wu P X, Dang Z, et al. Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye Reactive Brilliant Orange X-GN[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71: 315-323
- [12] Mullins D R, Overbury S H, Huntley D R, et al. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces[J]. Surf Sci, 1998, 409: 307-319
- [13] Zhou N J, Xue G, Bu D, et al. Catalytic ozonation of trace sulfadiazine in water by ZnOOH [J]. China Environmental Science, 2011, 31(2): 233-238
- [14] Langlais B, Reckhow D A, Brink D R, et al. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering: Cooperative Research Report[M]. Michigan USA: Lewis Publisher, 1991: 18-19
- [15] Zhou K, Huo M X, Wang X X, et al. Catalytic ozonation of Active Red MX-5B in water with Si-FeOOH [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(4): 997-1003
- [16] Wang X K, Wei Y C, Wang C, et al. Ultrasonic degradation of Reactive Brilliant Red K-2BP in water with CCl_4 enhancement: Performance optimization and degradation mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 81: 69-76
- [17] Wu F, Deng N S, Hua H L, et al. Degradation mechanism of azo dye C.I. Reactive Red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1233-1238
- [18] Hu C, Jimmy C Y, Hao Z P, et al. Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 42(1): 47-55