

酸性大红的 Fe-Cu 内电解法还原脱色及其机理

周荣丰, 刘剑平, 高廷耀

(同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要: Fe-Cu 内电解法使酸性大红还原脱色, 其机理是化学还原(零价铁还原和氢加成还原)与电化学还原共同作用的结果, 偶氮双键还原为氢化偶氮。在酸性条件下化学还原起主要作用, 而在碱性条件下电化学还原起主要作用。循环伏安法显示了铜阴极对酸性大红电催化作用, 中性及碱性时比在酸性时更易在铜阴极上还原, 而铁炭法中在炭上只有在酸性条件下才有电化学还原作用。酸性大红的 Fe-Cu 内电解法处理有较宽的 pH 值适应范围, 脱色率可达 95% 以上, COD_{Cr} (化学需氧量) 减少 50% 左右。提高反应温度可以改善酸性大红废水的内电解处理效果。

关键词: 废水处理; 酸性大红; Fe-Cu 内电解; 还原脱色; 循环伏安法

中图分类号: X 131.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2005)08-1069-05

Reductive Decolorization Mechanism of Acid Red 73 by Fe-Cu Internal Electrolysis

ZHOU Rong-feng, LIU Jian-ping, GAO Ting-yao

(National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The decolorization of acid red 73 by Fe-Cu internal electrolysis is a result of chemical reduction, including reduction caused by zero valent iron and caused by hydrogen produced in reactions, and electrochemical reduction. The azo double bond is reduced to hydrogenated azo structure. In acidic solution chemical reduction is dominant and in alkaline solution electrochemical reduction is important. Cyclic voltammetry revealed that the cathodic copper had a stronger electrocatalytic activity for the reduction of acid red 73 in neutral and alkaline solution than in acidic solution. At electrodic carbon, the electrochemical reduction of the dye took place only in acidic solution. The Fe-Cu internal electrolysis of acid red 73 accommodates a wider pH range. The decolorization rate is over 95% and COD_{Cr} reduces by 50%. The increase of temperature improves the efficiency of treatment.

Key words: wastewater treatment; acid red 73; Fe-Cu internal electrolysis; decolorization; cyclic voltammetry

染料废水的脱色降解的主要处理方法有吸附法、絮凝沉淀法、电化学法、氧化法^[1,2]及生物降解法等, 这些方法各有优缺点, 有的反应速度慢, 有的

运行和处理成本高。铁屑/炭法也常用来处理染料废水, 但要在酸性条件下才有较好的处理效果。若以金属铜代替铁炭法中的炭就构成了双金属原电池, 铁

是阳极,而铜是阴极.由于阴极保护的原因,铜一般不会被消耗.铜的加入强化了内电解阴极过程的能力,使得电化学反应的效率得到进一步提高.近来双金属系统的处理方法引起了广泛的兴趣,提高了卤代物脱卤还原的效果^[3,4]. Ma L. M. 等用 Fe-Cu 双金属很好地处理阳离子染料亚甲蓝废水^[5].

本研究以酸性大红(acid red 73)作为偶氮染料的代表,用 Fe-Cu 双金属原电池内电解法还原脱色,取得了理想的效果;用循环伏安法考察了铜对偶氮染料的电催化特性,并对 Fe-Cu 内电解法对偶氮类染料的还原脱色机理进行了深入的研究,还考察了进水 pH 值和反应温度等因素对反应的影响.

酸性大红是一种双偶氮染料,是由对氨基偶氮苯经重氮化后与 G 盐(2-萘酚-6,8-二磺酸盐)偶合而成,取代基团—OH, —SO₃Na 使其具有很好的水溶性.其分子结构式见图 1.偶氮染料脱色降解的关键是破坏其偶氮基.偶氮基在电化学反应中容易成为电活性基团,酸性大红在汞电极上的半波电位为 -0.255 V (以饱和甘汞电极为参比)^[6].

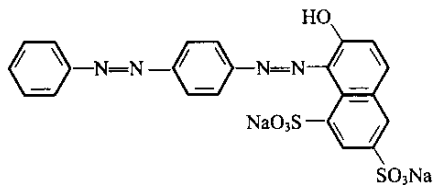


图 1 酸性大红的分子结构

Fig.1 Molecule structure of acid red 73

1 实验材料和方法

1.1 实验材料和试剂

铸铁屑取自金工机械厂,除油后用蒸馏水洗净备用,铜件为市售薄片,剪成细条形备用.实验用水均为去离子水,所用药品均为分析纯.

1.2 实验仪器

756MC 紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),HYG-A 摇瓶柜(太仓市实验设备厂),CHI600A 电化学工作站(上海辰华仪器公司),sension2 加强型便携式 pH/ISE 计(美国 HACH 公司),45600 型 COD 反应器及 DR/2010 分光光度计(美国 HACH 公司).

1.3 实验方法

1.3.1 循环伏安扫描

以石墨电极和自制的铜电极为工作电极,电极

表面积分别为 $1.45, 1.44\text{ cm}^2$,饱和甘汞电极(232 型)为参比电极,铂电极为辅助电极.支持电解质为无水硫酸钠($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).试液通入高纯氮气 90 s 以消除氧的干扰,静止 20 s,在常温下进行循环伏安扫描.

1.3.2 染料水样的处理与测定

将铁屑和铜片按一定比例(质量比 6:1,总质量为 140 g)混匀后,置于 500 mL 广口试剂瓶中,倒入 250 mL 待处理的水样,密闭恒温振荡($140\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)反应一定时间(除测定温度影响之外,其余均为恒温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$),取样过滤稀释后测定.

酸性大红浓度用分光光度法测定.测定波长为 484 nm.标准工作曲线的方程为: $\rho = -0.731 + 49.5A$,相关系数 $R^2 = 0.9993$.式中: ρ 为质量浓度, A 为吸光度.由于是利用染料本身颜色的补色进行测定,因此其脱色率与染料降解率是一致的,可按下式计算脱色率或染料降解率 η :

$$\eta = (1 - n\rho_i/m\rho_o) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_i 为脱色后溶液稀释 n 倍后的质量浓度; ρ_o 为脱色前溶液稀释 m 倍后的质量浓度.

COD_{Cr}(化学需氧量)的测定采用 HACH 比色法.该方法采用美国 HACH 公司特制的瓶装消解液为消解试剂,水样消解后用该公司的 DR/2010 分光光度计比色分析,直接读出水样中的 COD_{Cr} 值.

2 结果与讨论

2.1 酸性大红在铜阴极上的电还原特性

循环伏安法通过电极电位扫描可以考察体系的放电过程,研究电子转移的伴随化学反应,考察所研究体系的电化学性质.在电化学反应中电极材料的电催化性能是很重要的,为此用循环伏安法考察了酸性大红在铜电极和炭电极上电还原特性,如图 2, 3 所示.图 2 中,酸性大红在铜电极上有明显的还原峰:在碱性条件下,在 -0.676 V 有个还原峰(图 2a),在中性条件下还原峰略有负移(-0.717 V),峰电流也要小一些(图 2b);在酸性条件下峰电位大大负移(-1.31 V),峰电流表面看起来很大,其实底电流很大部分是氢峰的电流,酸性大红的还原峰电流并不太大(图 2c).由此表明酸性大红在酸性、中性和碱性溶液中均能在铜阴极上还原,但在碱性时还原电位最小,峰电流最大,随着 pH 值的下降,还原电位逐渐负移,峰电流也逐渐变小,也就是说在中性及碱性时比在酸性时更易还原.

图 3 表明,在炭电极,酸性大红在酸性的时候有一还原峰(−0.690 V)(图 3c),而在中性及碱性的时候没有还原峰(图 3a,b)。说明酸性大红只在酸性

条件下才能在炭阴极上还原,这也正好与铁炭法一般只在酸性条件下进行反应才有明显效果的现象相吻合。

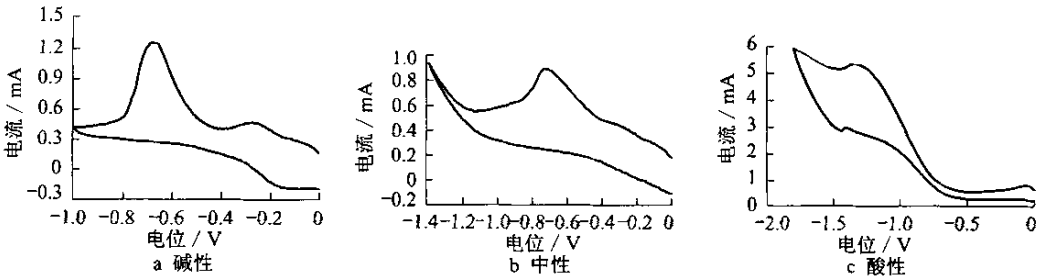


图 2 酸性大红在铜电极上的循环伏安图(扫描速度 = 0.2 V·s⁻¹)

Fig.2 Cyclic voltammograms of acid red 73 on copper electrode(scan rate = 0.2 V·s⁻¹)

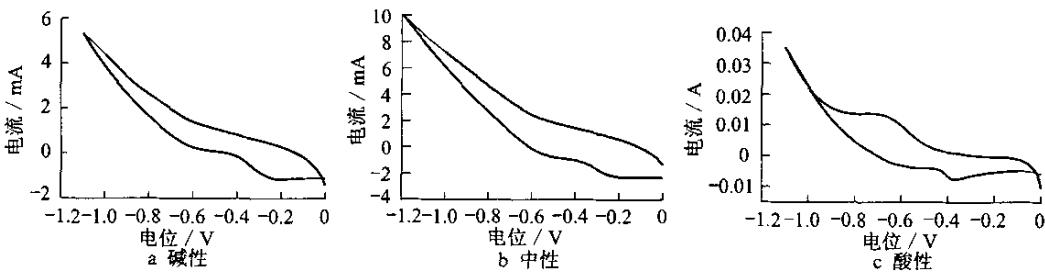


图 3 酸性大红在炭电极上的循环伏安图(扫描速度 = 0.1 V·s⁻¹)

Fig.3 Cyclic voltammograms of acid red 73 on carbon electrode(scan rate = 0.1 V·s⁻¹)

相比于碳,酸性大红更易在铜阴极上还原(特别是在中性及碱性的条件下)。充分说明了铜的加入强化了内电解阴极过程的能力,起到了电催化的作用,电化学反应的效率得到进一步提高。

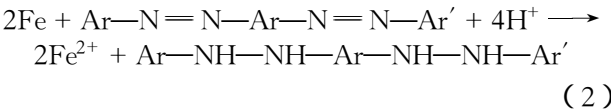
酸性大红经 Fe-Cu 内电解处理,发色团偶氮双键被还原,从图 4 处理前后的紫外-可见光光谱扫描图,可鉴别出物质结构的变化。

移,经 Fe-Cu 内电解处理 3 h 后,苯环和萘环仍然存在,说明它们没被破坏。而在 240 nm 出现了一个强吸收,它的形成是由于偶氮键被还原生成了氢化偶氮(Ar—NH—NH—Ar')^[7]。在可见区域,酸性大红在处理前 484 nm 和 528 nm(红色溶液的吸收峰)处有两个强吸收,而处理后几乎完全消失,红色基本消除,表明苯环间的发色团偶氮双键被还原打开,生成了苯和萘的相关衍生物。

2.2 还原脱色机理

铁内电解方法处理酸性大红废水的机理复杂,既有混凝沉淀,也有化学反应和电化学反应等,既有均相反应也有异相反应。为进一步探明其脱色还原的反应机理,设计下面试验:在几个相同配制的酸性大红溶液里(25 mL 200 mg·L⁻¹),分别加入分析纯还原铁粉 1 g,在不同的 pH 值下反应一段时间;另一个除了 1 g 铁粉外另加少量的铜粉(0.2 g)。取上清液测其脱色率,结果如表 1 所列。

在纯铁粉的试验中,起降解脱色作用的主要是化学氧化还原反应



酸性大红在紫外区的两个吸收峰 210 nm 和 320 nm,分别对应苯环结构(210 nm)和萘环结构(310 nm),但由于附近其他基团的影响而有所偏

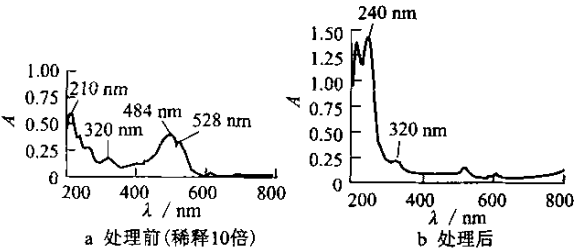
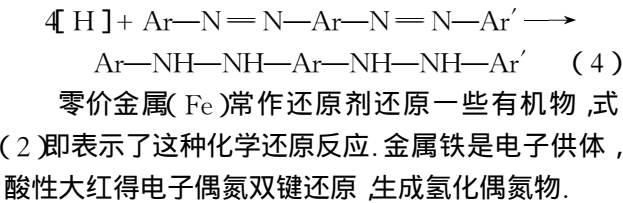
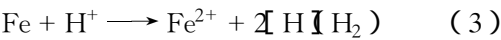


图 4 处理前后酸性大红的吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra of acid red 73 before and after treatment



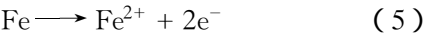
在酸性溶液里,金属铁也会与H⁺发生置换反应,有大量的H₂放出(式(3)),其间初生态的氢[H]有很强的还原性,使偶氮双键氢加成,也生成氢化偶氮物(式(4)).

表 1 机理研究试验的脱色率

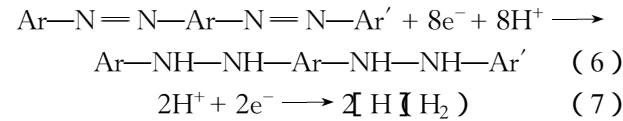
Tab.1 Decolorization rate of experiments of pure Fe powder and Fe-Cu powder %

处理时间/ min	铁粉			铁铜粉
	pH=2.0	pH=6.7	pH=11.0	pH=11.0
30	98	81	28	54
60	99	91	32	69
90	99	96	36	79

在铁铜粉的试验中,除了发生化学反应外,还存在电化学反应
阳极(铁):



阴极(铜):



式(2)~(7)中生成的氢化偶氮物可以进一步还原为苯胺和萘胺,或者经重排生成联苯胺之类的化合物^[8].除了还原脱色外,生成的Fe²⁺与溶解氧再进一步氧化为Fe³⁺,生成Fe(OH)₃等絮状胶体,吸附络合絮凝作用也会去除一部分染料,但一般并没有破坏偶氮双键.

从表1可见,在酸性、中性、碱性条件下,纯铁粉均能将偶氮染料酸性大红还原脱色,但随着pH值的升高,脱色率随之下降(尽管中性、碱性时有Fe(OH)₃引起的混凝沉淀的去除作用).这是因为纯铁粉还原脱色的主要反应机理是金属铁的还原作用(式(2))及置换反应产生的[H]的加成还原作用(式(4)),而这两个反应均是在酸性条件下得到加强.在pH=11.0时,式(2)反应减弱,式(3)的置换反应更是微弱,脱色率大大降低.但是同样在pH=11.0时,在纯铁粉中加少量铜粉,脱色提高一倍.脱色率的提高是由于增加了Fe-Cu电化学内电解的作用.酸性大红直接在铜阴极表面得到电子还原,生成氢

化偶氮物(式(6)),图4b).图2的循环伏安图也印证了酸性大红能在铜阴极上得电子还原,而且在中性及碱性时比在酸性时更易进行.另外,阴极铜上还有H⁺的还原(式(7))[H]的形成同样也引发了偶氮双键氢加成(式(4)),这是间接的电极(还原)反应.

综上所述,偶氮染料的Fe-Cu内电解还原脱色机理包括了化学还原和电化学还原,在酸性条件下化学还原起主要作用,电化学还原作用较弱,而在碱性条件下化学还原减弱了,但电化学还原起了较大的作用.因此Fe-Cu内电解在广泛的pH范围内对酸性大红还原脱色能力都较强.对于铁炭内电解法,化学还原的机理基本上和Fe-Cu相同,是金属铁的还原作用及置换反应产生的[H]的加成还原作用,在酸性条件下得到加强.而酸性大红在炭阴极的电化学还原也只在酸性条件下才有作用(图3),因此铁炭内电解法一般在酸性条件下运用.

2.3 pH值对降解速率的影响

200 mg·L⁻¹酸性大红溶液,在不同的初始pH值下,用Fe-Cu内电解法处理2.5 h,结果见表2.

表 2 pH值对染料降解的影响

Tab.2 Effect of pH on decolorization rate

项目	pH				
	2.0	4.0	7.0	9.0	11.0
脱色率/%	97	99	98	99	97
COD _{Cr} 去除率/%	44	54	57	50	48

200 mg·L⁻¹的酸性大红的色度约为3 000倍,COD_{Cr}为126 mg·L⁻¹.由表2可见,经2.5 h的处理,尽管pH值不同,但脱色效果都很好,都能达到95%以上.Fe-Cu内电解法由于铜的加入强化了内电解阴极过程的能力,起了电催化的作用,使偶氮染料(以酸性大红为代表)的脱色还原在各个pH条件下都能进行,与铁炭内电解法必须在酸性条件下进行相比,在实际工程中就大大节省了调节pH值的酸碱用量.但从表1可知,酸性条件下的化学还原速度是相当快的,30 min已基本完全脱色;而电化学还原相对较慢(受传质和电化学反应速度的影响).本试验虽然采用铁屑和铜片,与铁粉和铜粉相比,粒度大表面积小,无论是化学还原还是电化学还原都要比表1试验慢得多.但试验结果表明,经过2.5 h的处理,在酸性、中性和碱性条件下,都能达到满意的脱色效果.2.0~2.5 h的Fe-Cu内电解法作为生化处理的预处理在工程上是可以接受的,而且还有增强可生化性等功效^[9].

COD_{Cr}的去除率只有50%左右,这是由于酸性

大红中的 G 盐部分(2—萘酚—6,8—二磺酸盐)具有萘环结构而十分稳定^[1],要进一步降低 COD_{Cr},应继续进行生化处理或其他的物理化学处理.

2.4 反应时间对降解的影响

200 mg·L⁻¹的酸性大红水样,pH=6.8,不同反应时间处理后测定出水残留染料质量浓度,结果见表 3.可以看出,残留染料浓度随反应时间的延长而降低.在前 0.5 h 内酸性大红的去除率就达到了 77%,而后的 2 h 去除率呈缓慢增长.这是因为前期的化学还原较快,反应物浓度又较大,去除率自然就大,在后期,随着反应的进行,式(2)和式(3)都消耗了许多 H⁺,pH 值上升,电化学还原反应起主导作用,去除的速率相对缓慢.

2.5 反应温度对染料降解的影响

对质量浓度为 200 mg·L⁻¹,pH=6.8 酸性大红水样,在不同的温度 θ 下进行 Fe-Cu 内电解处理,测酸性大红染料降解 50% 所用的时间 $t_{1/2}$.由表 4 可以看出,在 15~30℃,酸性大红降解速率随温度升高增加明显,而在 30~40℃,影响减弱.这可能是因为低温时温度的升高对化学还原反应的影响较大,到了 30~40℃,化学反应的速率已经很高,温度的升高对其影响不大,而温度对受传质和电化学反应速度控制的电化学还原影响也较小.

表 3 酸性大红废水质量浓度 ρ 与处理时间 t 的关系
Tab.3 Relation between the dye concentration and treatment time

t/h	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	200.0	45.5	24.2	14.4	8.41	6.80

表 4 不同温度 θ 染料降解 50% 所用时间 $t_{1/2}$
Tab.4 Effect of temperature on decolorization time

$\theta/^\circ C$	15	25	30	40
$t_{1/2}/min$	14	10	8	7

3 结论

(1)循环伏安法显示了铜阴极对酸性大红的电催化作用,中性及碱性时比在酸性时更易在铜阴极上还原,而在炭上,只有在酸性条件下才有电化学还原作用.

(2)Fe-Cu 内电解法对酸性大红的还原脱色是化学还原(零价铁还原和氢加成还原)与电化学还原共同作用的结果,使偶氮双键还原为氢化偶氮.在酸

性条件下化学还原起主要作用,而在碱性条件下电化学还原起主要作用. Fe-Cu 内电解法在酸性、中性、碱性下对酸性大红均具有较好的还原脱色效果.

(3)酸性大红在酸性、中性和碱性下经 2.5 h 的 Fe-Cu 内电解法处理均能达到满意的脱色效果,脱色率可达 95% 以上,COD_{Cr}减少 50% 左右;提高反应温度可以改善酸性大红废水的处理效果.

参考文献:

[1] 贺启环,叶招莲,孟新静,等.二氧化氯催化氧化处理酸性大红染料废水的研究[J].染料工业,2002,39(5):47-48.
HE Qi-huan, YE Zhao-lian, MENG Xin-jing, et al. A study on chlorine dioxide catalysis and oxidation for treating acid brilliant scarlet dye wastewater[J]. Dyestuff Industry, 2002, 39(5):47-48.

[2] Solozhenko E G, Soboleva N M, Goncharuk V V. Decolorization of azodye solutions by fenton's oxidation[J]. Water Research, 1995, 29(9):2206-2210.

[3] LIEN Hsing-lung, ZHANG Wei-xian. Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al[J]. Chemosphere, 2002, 49(4):371-378.

[4] 全 雯,刘会娟,杨凤林,等.二元金属体系对水中多氯有机物的催化还原脱氯特性[J].中国环境科学,1998,18(4):333-336.
QUAN Xie, LIU Hui-juan, YANG Feng-lin, et al. Dechlorination of three polychlorinated hydrocarbons in water using bimetallic system[J]. China Environraemal Science, 1998, 18(4):333-336.

[5] Ma L M, Ding Z G, Gao T Y, et al. Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system[J]. Chemosphere, 2004, 55(9):1207-1212.

[6] 钱国祗,范秉宪,刘红蕾,等.极谱法对酸性染料还原性的研究[J].染料工业,1993,30(5):5-10.
QIAN Guo-di, FAN Bing-xian, LIU Hong-lie, et al. Study on reduction of acidic dyes with polarography[J]. Dyestuff Industry, 1993, 30(5):5-10.

[7] WU Feng, DENG Nan-sheng. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2000, 41:1233-1238.

[8] 王积涛,胡青眉,张宝申,等.有机化学[M].天津:南开大学出版社,1993.
WANG Ji-tao, HU Qing-mei, ZHANG Bao-shen, et al. Organic chemistry[M]. Tianjin: Nankai University Press, 1993.

[9] 徐文英,周荣丰,高廷耀,等.混合化工废水处理工艺的研究[J].给水排水,2003,29(5):52-55.
XU Wen-ying, ZHOU Rong-feng, GAO Ting-yao, et al. Treatment of mixed wastewater of chemistry engineering[J]. Water and Wastewater Engineering, 2003, 29(5):52-55.

(编辑 曲俊延)