

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2015030904

朱维晃, 杨瑞, 王宏伟. 蒽醌活化过硫酸盐降解罗丹明 B[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1948-1954

ZHU Weihuang, YANG Rui, WANG Hongwei. Degradation of Rhodamine B by quinone-activated persulfate process[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1948-1954

蒽醌活化过硫酸盐降解罗丹明 B^{*}

朱维晃^{**} 杨 瑞 王宏伟

(西安建筑科技大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安, 710055)

摘 要 本文考察了蒽醌活化过硫酸盐过程中降解罗丹明 B 的特征. 实验发现, Fe(III)、不同种类和含量的蒽醌、pH 值变化、添加自由基淬灭剂以及光照/非光照等不同条件下, 对过硫酸盐活化过程中降解罗丹明 B 特征均产生不同程度的影响. 结果表明, 体系中不同含量蒽醌活化过硫酸盐的条件下, 罗丹明 B 表现出不同的降解特征; 酸性和碱性条件下, 过硫酸盐活化过程中氧化降解 RhB 的效能并无明显差别; 相对于甲醇, 叔丁醇可能是更有效的半醌自由基淬灭剂; 含氧化敏感官能团结构的蒽醌类有机物 AQS 和 AQDS 能有效活化过硫酸盐, 促进了过硫酸盐的氧化降解效能, 使得罗丹明 B 脱色程度达到 90% 以上, 这主要是反应体系中蒽醌类有机质能有效活化过硫酸盐生成过硫酸根自由基, 使过硫酸盐的氧化性得到显著提高. Fe(III) 和蒽醌耦合作用对过硫酸盐氧化罗丹明 B 的活化作用比单纯的蒽醌活化效果更显著.

关键词 过硫酸盐活化, 蒽醌类有机质, 罗丹明 B.

Degradation of Rhodamine B by quinone-activated persulfate process

ZHU Weihuang^{**} YANG Rui WANG Hongwei

(Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China)

Abstract: The current study investigated the influences of the simulated solar light irradiation, different quinones containing redox sensitive chemical structure, ferric iron, pH and racial quencher on the decoloration of Rhodamine B by quinone-activated persulfate process. The results showed the decoloration of Rhodamine B was influenced by activated persulfate in the presence of different concentrations of quinone. However, the extent of Rhodamine B decoloration showed no significant difference in acidic or alkaline conditions. Compared with ethanol, TBA was a more effective quencher for semi-quinone racials. Furthermore, the results indicated that the organic compords containing quinone structure, AQS and AQDS could effectively activate persulfate and enhance the degradation efficiency of persulfate and consequently increase the extent of Rhodamine B decolorization. It was attributed to the semi-quinone racials generated by the quinones in the reaction system, because semi-quinone racials could effectively activate persulfates. Interaction between of quinone and Fe(III) plays a key role in the activation of persulfates.

Keywords: persulfate activation, quinone-containing organic matter, Rhodamine B.

过硫酸盐电离产生的过硫酸根离子 $S_2O_8^{2-}$, 具有较强的氧化性, 在适当的条件下可被活化成氧化性更强的 $SO_4^{\cdot-}$, 降解污染物的效能随之得到显著提升, 故过硫酸盐活化技术在高级氧化法去除环境中污

2015 年 3 月 9 日收稿.

* 国家自然科学基金(41373093, 41173095, 41103077); 西建大科技创新基金(ZX1102)资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhuweihuang@gmail.com;

染物中的应用得到越来越广泛的应用.但在常温条件下, $S_2O_8^{2-}$ 中的—O—O—断裂生成 $SO_4^{\cdot-}$ 的反应速率较低,导致对污染物的氧化降解效果不显著.大量的研究表明^[1-4],在热、光、过渡金属离子等条件下, $S_2O_8^{2-}$ 活化分解为 $SO_4^{\cdot-}$ 所需的活化能得到有效降低,使得活化反应速率加快,保证了降解/矿化污染物所需的 $SO_4^{\cdot-}$.因此,如何建立有效活化过硫酸盐的活化方法,并探讨和阐明活化过程中对污染物降解/矿化的机制和特征,是该技术应用于实际环境治理过程中的关键科学问题.由于蒽醌类溶解有机质含有特定的氧化敏感型官能团结构,故在过硫酸盐活化反应中不仅能起到传递电子,充当电子运移体的角色^[5],而且还能生成具有活化过硫酸盐的半醌自由基^[6],显著增强了过硫酸盐对污染物的氧化降解能力.

本文研究了自然界中普遍存在的不同种类蒽醌类溶解有机质对染料罗丹明 B (RhB) 降解脱色特征和影响因素,并初步探讨了有机质驱动下的过硫酸盐降解有机污染物的机理,为过硫酸盐活化高级氧化技术应用于实际环境污染治理提供理论依据和参考.

1 实验部分

1.1 光源及反应设备

光源为 500 W 的氙灯,氙灯置于含冷却水的双层石英玻璃夹套中,所有的反应均在 125 mL 玻璃反应瓶中进行,反应装置示意图见图 1.

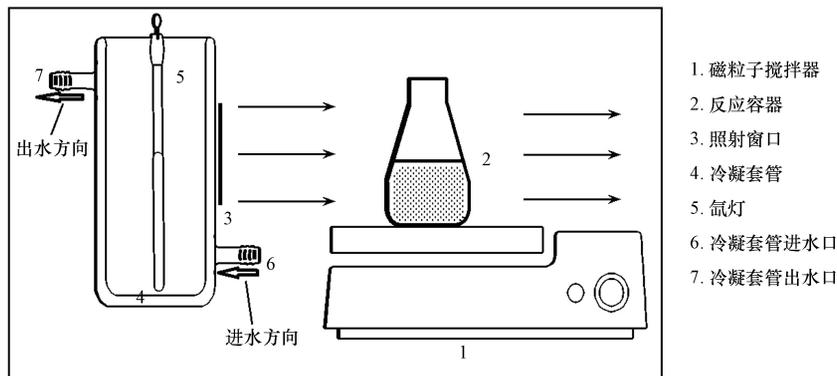


图 1 光源及反应体系示意图

Fig.1 Light source and photoreactor

1.2 体系组成和实验步骤

根据具体的实验目的,100 mL 反应体系中加入相应含量的 $Fe(III)$ 、过二硫酸钾、自由基淬灭剂(甲醇,叔丁醇(TBA))、不同种类和含量的醌: 2-蒽醌磺酸钠(AQS)、2,6-蒽醌二磺酸钠(AQDS)、对苯二醌(HQ),以及不同 pH 的缓冲溶液.pH=2.9、3.3、4.4、5.8 的缓冲溶液为醋酸-醋酸铵体系,pH=1.7 的缓冲溶液为盐酸-氯化钾体系,pH=6.8 的缓冲溶液为磷酸二氢钾-氢氧化钠体系,pH=9.1 的缓冲溶液体系为氯化铵-氨水缓冲溶液体系.不同种类醌的结构式见图 2.

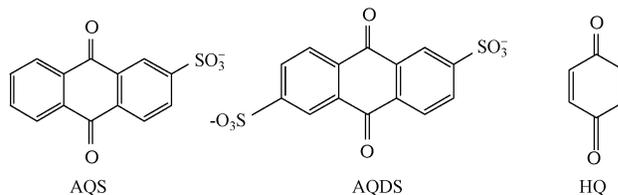


图 2 醌类的分子结构

Fig.2 Chemical structure of quinones

体系中 RhB 浓度均为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.每隔一定的时间移取反应溶液 1.5 mL 至微量石英比色皿中,测定体系中 RhB 脱色后的含量.

1.3 分析与测定方法

为保持反应条件的一致性,灯与反应器的距离均为 10 cm,在图 1 的照射窗口放置滤光片(直径 5 cm)滤去波长小于 420 nm 的光,以保证反应只在可见光区激发条件下进行.进行光照条件下的实验时,均将整个反应装置置于暗箱中.

在 RhB 的最大吸收波长(554 nm)处测定其吸光度,利用朗伯比尔定律,换算成相应的浓度. RhB 的最大吸收波长(554 nm)处和其吸光度的关系为: $y = 2.7124x - 0.1637$,式中, y : RhB 含量($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), x : 554 nm 处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 不同醌类活化过硫酸盐条件下的 RhB 降解特征

考察了不同体系组成及不同醌类条件下过硫酸钾对罗丹明 B 降解特征.结果表明, AQS 对过硫酸盐降解罗丹明 B 的促进程度最为显著,在 300 min 内,其降解率最高可达 90%左右(图 3); AQDS 次之,而 HQ 和对照组相差无几,对罗丹明 B 的降解过程影响较弱.在光照作用下, AQS 和 AQDS 对过硫酸盐降解罗丹明 B 的促进程度比非光照条件下弱.实验进一步表明, Fe(III) 和醌耦合作用对过硫酸盐氧化罗丹明 B 的活化作用比单纯的蒽醌活化效果更显著.

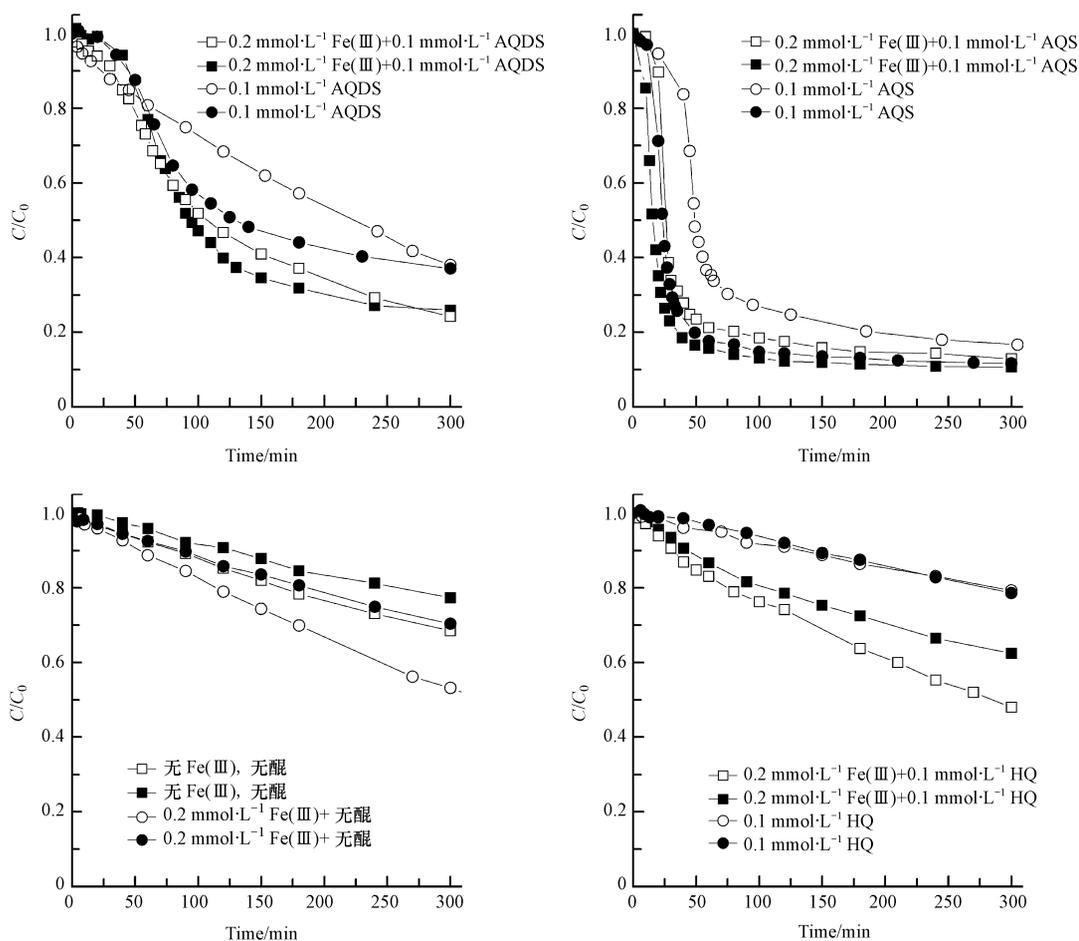


图 3 含不同种类醌的反应体系中罗丹明 B 降解特征

(空心图标为光照条件下,实心图标为非光照条件下, $\text{pH}=2.9$)

Fig.3 characteristics of RhB degradation in reaction systems containing different quinones

醌首先生成具有还原性的半醌自由基^[7],半醌自由基是活化过硫酸盐的关键物种,涉及到的反应如下:



在可见光作用下:



在可见光照激发下, 醌生成半醌自由基的速度得到提升(反应 2), 随后半醌自由基将体系中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (反应 4), Fe^{2+} 在活化过硫酸盐的过程中被氧化为 Fe^{3+} (反应 5)^[8]. 在“可见光-醌”耦合体系中, 不同形态的铁可实现持续的循环转变, 为活化过硫酸盐提供了额外的活化剂 Fe^{2+} , 故 Fe(III) 和醌耦合作用对过硫酸盐氧化罗丹明 B 的活化作用比单纯的醌活化效果更显著, 这和醌在活化 Fenton 反应中充当的角色类似^[9], 具体过程可用图 4 表示.

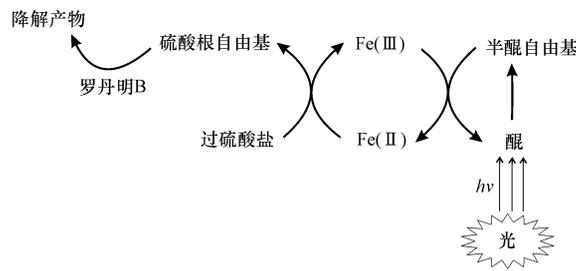


图 4 光照条件下“醌-铁-过硫酸盐”耦合反应体系中罗丹明 B 降解过程示意图

Fig.4 Proposed mechanism for RhB degradation in reaction systems of “quinones-iron-persulfate”

实验中还发现光照条件下, 罗丹明 B 的降解程度要低于相应的非光照条件下, 主要是因为光激发作用下, 半醌自由基大量生成, 同时过量的半醌自由基和体系中生成的硫酸根自由基发生淬灭作用^[10], 降低了硫酸根自由基的含量, 导致对罗丹明 B 的氧化降解能力降低.

和 Fenton 高级氧化反应相比, $SO_4^{\cdot -}$ 的半衰期 ($t_{1/2} = 4\text{ s}$) 长于 Fenton 反应中产生的羟基自由基 $OH \cdot$ ($t_{1/2} < 1\text{ ms}$), 故延长了其与待降解产物的接触反应时间, $SO_4^{\cdot -}$ 利用率高, 故过硫酸盐在合适的活化剂存在条件下, 因生成氧化性更强的 $SO_4^{\cdot -}$, 从而使得其对污染物降解和矿化的效能得到显著提升. 对照组实验表明(图 3), 无铁和醌的反应体系中, 过硫酸盐降解罗丹明 B 的程度显著低于含醌或“铁-醌”耦合体系, 这主要是在对照组中, 由于缺乏过硫酸盐的活化剂, 体系中过硫酸根离子 $S_2O_8^{2-}$ 不能有效活化为具有更强的氧化性的硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot -}$, $E^\ominus = 2.6\text{ V}$)^[11-12].

2.2 体系中醌含量对 RhB 降解特征的影响

随着体系中醌含量的增加, 促进了反应(1)的进行, 半醌自由基含量得到提升, 对过硫酸盐的活化效果也随之升高, 罗丹明 B 的降解程度更显著(图 5). 当 AQDS 含量继续增加至 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 罗丹明 B 的降解程度出现下降趋势, 原因与光照条件下类似, 即随着醌含量的增加, 经反应(1)生成的半醌自由基含量也随之升高, 体系中累积的过量半醌自由基淬灭硫酸根自由基, 使得活化硫酸盐的效果降低. 另一方面, 过量的半醌自由基可发生歧化反应, 生成醌和氢醌, 而氢醌也是硫酸根自由基的有效淬灭剂.

在低含量的醌活化硫酸盐的条件下 (AQS: $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, AQDS: $0.02, 0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 罗丹明 B 呈现线性降解特征(图 5), 可表示为: $C/C_0 = kt + b$, 式中 C_0 和 C 分别为罗丹明 B 含量和反应 $t(\text{min})$ 时的罗丹明 B 含量, k 为反应速率常数, b 为与体系相关的参数, 具体见表 1. 当 AQDS 和 AQS 含量分别增加至 0.08 和 $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 活化硫酸盐的条件下, 罗丹明 B 的降解特征可用指数衰减模式 (ExpDec) 表示: $C/C_0 = a \exp(-t/b) + c$, ExpDec 拟合的相关系数范围为 $0.9564\text{—}0.9978$ (表 2), 式中, a, b, c 均为常数, 参数 b 是与反应时间 t 密切联系的参数, 其绝对值的物理意义为, 当降解率为 $a/e + c$ 时, 反应所经历的时间. ExpDec 拟合结果表明, 参数 b 的绝对值随体系中 AQS 含量增加而减小, 即随着 AQS 含量越高, 对过硫酸盐的活化效果越显著. 当 AQDS 含量上升至 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 参数 b 的绝对值出现降低的现象,

即过高含量的 AQDS 弱化了过硫酸盐的活化效果,和前述关于体系中醌含量对 RhB 降解特征的影响结论一致.

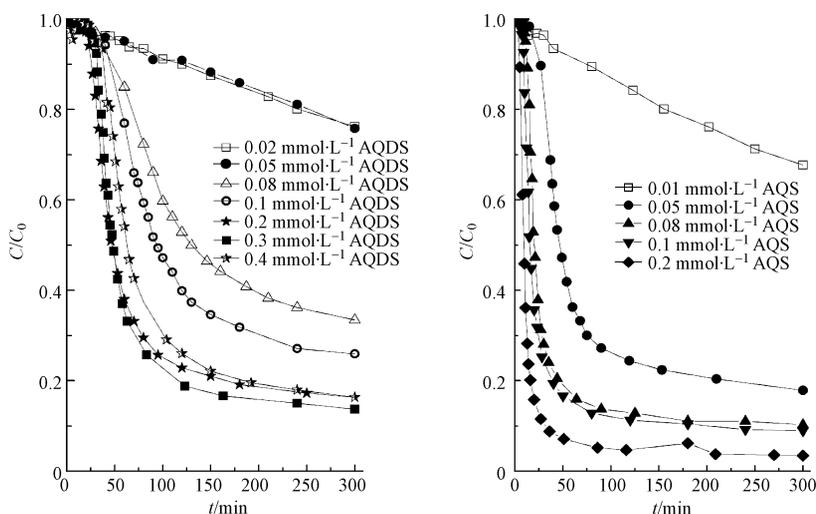


图5 体系中醌含量对 RhB 降解的影响

(RhB: $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe(III): $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 过二硫酸钾: $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=2.9. 无光体系, 其它条件详见图中的标注和实验部分)

Fig.5 Effect of quinone concentrations on RhB degradation

表1 低含量的醌活化硫酸盐降解罗丹明 B 线性拟合参数

Table 1 linear fitted parameters for RhB degradation by persulfate activated by low concentration quinones

	$k \times 10^{-4}$	b	Adj. R-Square
$0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQS	-11.2 ± 0.35	0.9916 ± 0.004	0.9859
$0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQDS	-7.89 ± 0.13	0.9943 ± 0.001	0.9961
$0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQDS	-7.85 ± 0.19	0.9970 ± 0.002	0.9931

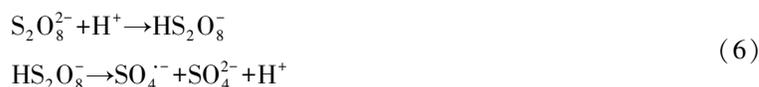
表2 醌活化硫酸盐降解罗丹明 B 的 ExpGro 模型拟合参数

Table 2 ExpGro fitted parameters for RhB degradation by persulfate activated by quinones

	a	b	c	Adj. R-Square
$0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQS	1.365 ± 0.098	-33.2 ± 3.20	0.184 ± 0.024	0.9650
$0.08 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQS	1.733 ± 0.119	-14.22 ± 1.19	0.111 ± 0.021	0.9746
$0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQS	1.721 ± 0.098	-10.98 ± 0.699	0.113 ± 0.013	0.9882
$0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQS	1.103 ± 0.056	-10.34 ± 1.076	0.035 ± 0.026	0.9564
$0.08 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQDS	1.349 ± 0.044	-63.30 ± 2.18	0.330 ± 0.006	0.9978
$0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQDS	1.498 ± 0.052	-53.31 ± 2.09	0.252 ± 0.009	0.9948
$0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQDS	1.496 ± 0.064	-32.78 ± 2.00	0.173 ± 0.015	0.9880
$0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQDS	3.193 ± 0.172	-21.72 ± 0.771	0.159 ± 0.008	0.9959
$0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ AQDS	2.503 ± 0.155	-31.03 ± 1.429	0.186 ± 0.009	0.9943

2.3 pH 对 RhB 对 RhB 降解的影响

pH 值对 RhB 降解特征的影响表明,当 pH=5.8,各体系中 RhB 降解程度最弱(图 6),表明在此 pH 条件下,AQS 和 AQDS 难以有效活化过硫酸盐.当 pH=2.9 时, RhB 降解率显著提高,分别由 pH=5.8 条件下的 45.3%增加至 74.1%(AQDS 体系,图 6)以及 26.93%增加至 89.3%(AQS 体系,图 6). pH 在其它范围变化时,含 AQS 体系中的 RhB 降解率均超过 90%(图 6);对于 AQDS 来说,其它 pH 条件下,RhB 降解率在反应末期 300 min 时,达到 90%左右,与含 AQS 体系类似.酸性条件下的过硫酸根自由基形成反应分别如下^[13]:



通过反应(1)和(2)累积的 SO_4^{\ominus} , 在碱性条件下生成羟基自由基(OH^\ominus , $E^\ominus = 2.7\text{V}$)^[1]



因 OH^\ominus 的 $E^\ominus(2.6\text{V})$ 和 SO_4^{\ominus} 的 $E^\ominus(2.7\text{V})$ 接近, 故在酸性和碱性条件下, 氧化降解 RhB 的效能并无明显差别, 在反应末期都达到 90% 以上(图 6).

在不同 pH 条件下, 含不同醌(AQDS 和 AQS)体系中, 进一步开展了自由基淬灭实验(自由基淬灭剂分别为甲醇和叔丁醇). 结果表明, 添加淬灭剂的条件下, pH 对活化效果的影响与未添加淬灭剂条件下, 趋势基本一致, 表明 pH 对葱醌的影响并不明显.

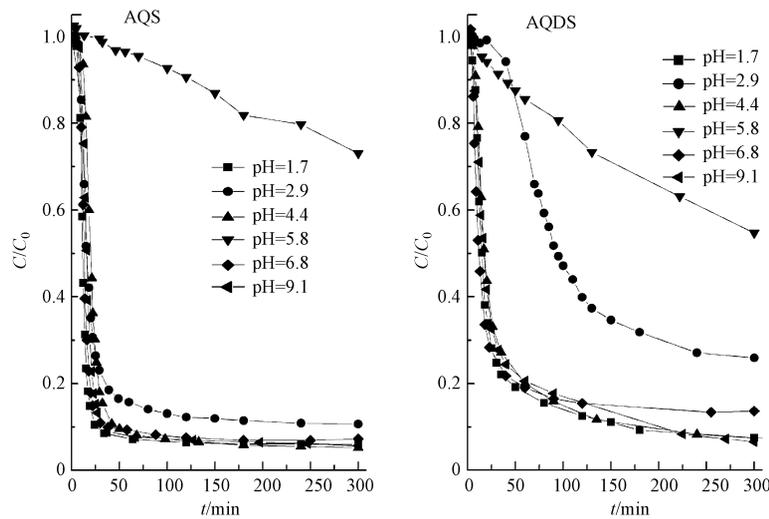


图 6 pH 值对 RhB 降解的影响

(RhB: $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{III}): 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 过二硫酸钾: $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. AQS: $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, AQDS: $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 无光体系)

Fig.6 Effect of pH values on the RhB degradation

2.4 自由基淬灭剂对 RhB 降解特征的影响

添加自由基淬灭剂 TBA 和甲醇后, RhB 降解程度均得到不同程度的抑制. 含 AQDS 体系中的 RhB 降解受 TBA 的抑制程度最显著(图 7).

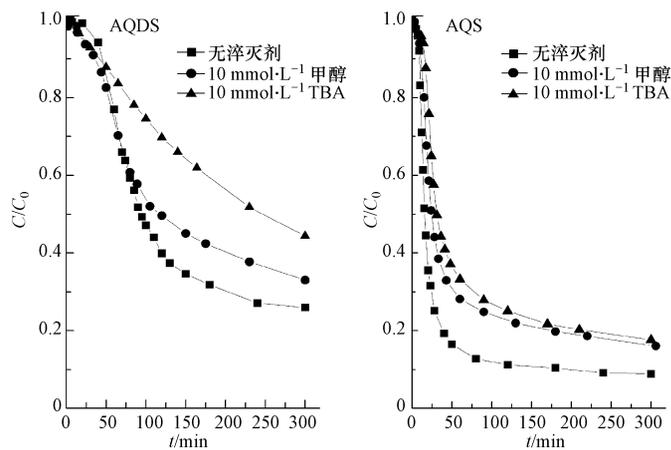


图 7 自由基淬灭剂对 RhB 降解特征的影响

(RhB: $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{III}): 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 过二硫酸钾: $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=2.9. AQDS: $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, AQS: $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 无光体系)

Fig.7 Effect of radical quencher on the RhB degradation

含 AQS 体系中也存在类似的现象(图 7), 即 TBA 对醌活化过硫酸盐体系中产生的自由基淬灭效果强于甲醇. 已有研究报道表明^[13-14], 在过硫酸盐体系中, 甲醇比 TBA 能更有效的抑制过硫酸盐对污染物的氧化降解能力, 与本实验结果明显不同, 可能有以下几方面原因: (1) 前人报道的过硫酸盐体系中的活化剂为金属离子, 加热以及调节体系 pH 值等, 而本实验中用含氧化还原敏感性官能团的醌作为活化

剂,活化机制存在差异,(2)根据 2.1 节中反应(1)–(5),可知醌活化过硫酸盐的关键物种是半醌自由基,因此可推测相对于甲醇,TBA 可能是更有效的半醌自由基淬灭剂。

3 结论

(1) AQS 和 AQDS 二种醌能有效活化过硫酸盐,使得其对罗丹明 B 的降解程度得到显著提高,而 HQ 相同条件下活化过硫酸盐效果不明显.体系中加入 Fe(Ⅲ)后,形成的“铁-醌”耦合体系,对过硫酸盐氧化降解罗丹明 B 的活化作用比单纯的蒽醌活化效果更显著。

(2)随着体系中醌含量的增加,对过硫酸盐的活化效果也随之升高,罗丹明 B 的降解程度更显著,但过高含量的醌并不能使得活化效果持续加强.不同含量的醌活化硫酸盐的条件下,罗丹明 B 分别呈现线性降解特征(低含量醌体系)和指数衰减模式(高含量醌体系)。

(3)在 pH 值为明显的酸性条件和碱性条件下,反应经 300 min 后,RhB 降解率均超过 90%.当 pH=5.8,各体系中 RhB 降解程度最弱。

(4)添加自由基淬灭剂 TBA 和甲醇后,RhB 降解程度均得到不同程度的抑制.RhB 降解受 TBA 的抑制程度最显著,TBA 可能是更有效的半醌自由基淬灭剂,使得过硫酸盐活化程度受到抑制。

参 考 文 献

- [1] Rao Y F, Qu L, Yang H, et al. Degradation of carbamazepine by Fe(Ⅱ)-activated persulfate process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268:23-32
- [2] Liang C, Liang C P, Chen C C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(Ⅲ) for degradation of trichloroethylene[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, 106(3-4): 173-182
- [3] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat activated persulfate: kinetics and products[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(3): 1010-1015
- [4] 刘国强,王斌楠,廖云燕,等.热活化过硫酸盐降解水中的 2-氯苯酚[J].环境化学,2014,33(8):1396-1403
- [5] Kang S H, Choi W. Oxidative degradation of organic compounds using zero-valent iron in the presence of natural organic matter serving as an electron shuttle[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(3): 878-883
- [6] Leng Y, Guo W, Shi X, et al. Polyhydroquinone-coated Fe₃O₄ nanocatalyst for degradation of rhodamine B based on sulfate radicals[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(38):13607-13612
- [7] Taguchi K, Fujii S, Yamano S, et al. An approach to evaluate two-electron reduction of 9,10-phenanthraquinone and redox activity of the hydroquinone associated with oxidative stress[J]. Free Radical Bio Med, 2007, 43(5):789-799
- [8] Chen R, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(8): 2399-2406
- [9] 朱维晃,袁博,杨瑞.蒽醌类溶解有机质和模拟太阳光耦合驱动下的 Fenton 法对罗丹明 B 脱色特征的影响因素研究[J].环境科学学报,2015,35(2):508-513
- [10] Fang G, Gao J, Dionysiou D D, et al. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(9): 4605-4611
- [11] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(16):6423-6428
- [12] 杨世迎;陈友媛;胥慧真,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2008,20(9):1433-1438
- [13] Liang C, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 106-113
- [14] Zou J, Ma J, Chen L, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) cycle with hydroxylamine[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(20): 11685-11691