

紫外光照射下铁锰物种对酸性橙 II 的脱色研究*

汪宁改¹ 李国亭^{1*} 刘秉涛¹ 李东颖¹ 刘会娟² 曲久辉²

(1 华北水利水电学院, 郑州, 450011; 2 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 以高铁酸钠原液对酸性橙 II 进行氧化脱色, 并对比了高锰酸钾在紫外光照射下的脱色能力. 结果表明, 254 nm 紫外光照射提高了高铁酸钠原液与高锰酸钾的脱色效能, 而且紫外光和高铁酸钠原液联合使用时, 对染料的脱色速率是单独紫外光和单独高铁酸钠原液脱色速率的 1.11 倍, 产生了一定的协同作用. 通过对比紫外光照射下硝酸铁和硫酸锰的脱色能力, 证明低价态的水合 Fe(II)物种具有较强的光反应性, 异丙醇淬灭试验证明产生了大量羟基自由基. 另外, 在所考察的 pH 范围内, 无论紫外光照射与否, 相对于硫酸锰和高锰酸钾, 硝酸铁和高铁酸钠原液都保持了较高而稳定的脱色能力.

关键词 高铁酸盐, 高锰酸钾, 酸性橙 II, 脱色.

高铁酸盐是理想的双效水处理药剂, 可以完全杀灭微生物, 部分氧化降解无机污染物和有机污染物, 还能够去除胶体和悬浮态的颗粒物和重金属等物质^[1]. 因此, 20 世纪 70 年代以来, 作为一种对环境友好的绿色水处理剂, 高铁酸盐得到了广泛的关注和研究^[2-6]. 但高铁酸盐能够自催化分解, 具有不稳定性, 很难长期保存^[7]. 固态高铁酸盐(高铁酸钾)制备成本较高, 一般限于特定的用途, 很难实现大规模应用. 相反, 高锰酸钾稳定性强, 易于保存, 目前已经在水处理中得到应用^[8-9].

本文以湿式氧化法制备高铁酸钠原液, 在紫外光照射下进行偶氮染料酸性橙 II 的脱色试验, 重点对比了高锰酸钾的脱色效果, 同时研究了低价态铁锰物种在紫外光照射下的光反应性.

1 实验部分

1.1 高铁酸钠和高铁酸钾的制备

以次氯酸钠浓溶液为反应液, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料, 按照 Schreyer^[10] 的制备方法及操作程序, 离心分离除去溶解度较小的 NaCl 和 KCl 等结晶, 制得高铁酸钠原液, 其中含有尚未反应的次氯酸钠. 在冰水浴条件下, 向高铁酸钠原液中加入固体 KOH 至饱和, 抽滤可得到 K_2FeO_4 结晶.

取高铁酸钠原液、未干燥的 K_2FeO_4 结晶和高锰酸钾, 分别配制成一定浓度的碱性溶液, 用于偶氮染料酸性橙 II 的氧化脱色, 它们的浓度指所含高铁酸盐和高锰酸盐的浓度. 除高锰酸钾溶液外, 其它溶液现用现配.

1.2 实验方法

在 50 mL 酸性橙 II 溶液中, 分别加入一定量的高铁酸钠原液、高铁酸钾和高锰酸钾溶液, 中速搅拌, 反应时间均为 30 min. 每隔一定时间取样, 需要时加亚硫酸钠或抗坏血酸淬灭反应及消除氧化剂颜色对吸光度的影响. 所有试验均重复两次.

高铁酸盐的浓度测定: 用 HP-8453 紫外可见分光光度计 (安捷伦公司) 在 505 nm 波长处测定高铁酸盐溶液的吸光度值.

酸性橙 II 浓度测定: 用直接分光光度法测定 484 nm 处吸光度变化.

$$\text{脱色率} = \left[\frac{(A_1 - A_2)}{A_1} \right] \times 100\%$$

式中, A_1 为酸性橙 II 的初始吸光度值; A_2 为反应后酸性橙 II 的吸光度值.

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钠原液、高铁酸钾和高锰酸钾氧化脱色能力的对比

在 $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的酸性橙 II 水溶液中, 投加高铁酸钠原液、高铁酸钾和高锰酸钾, 比较这三种氧化剂对酸性橙 II 的脱色效果, 结果如图 1 所示. 在中性条件下, 当投加量均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 30 min 内高铁酸钠原液、高铁酸钾和高锰酸钾对酸性橙 II 的脱色率分别达到 95.2%, 62.0% 和 17.7%, 高铁酸钠原液的脱色效果明显强于高铁酸钾和高锰酸钾. 这是由于高铁酸钠是以液态形式投加, 在湿法制备的高铁酸钠原液中仍然剩余部分次氯酸盐尚未反应, 产生了氧化脱色作用, 因此, 其脱色效果优于纯高铁酸钾和纯高锰酸钾. 同时, 对于高铁酸钠原液和高锰酸钾, 脱色率都随着氧化剂浓度的提高而增大. 另外, 高铁酸钾和高锰酸钾的脱色反应主要在前 5 min 完成, 5 min 时反应就基本达到平衡. 而高铁酸钠原液的脱色率随着反应时间的延长而不断提高, 这也是因为剩余的次氯酸盐产生持续的氧化脱色作用. 由此可见, 高铁酸钠原液对酸性橙 II 的去除效果明显优于纯高铁酸钾和纯高锰酸钾. 固态高铁酸盐具有不稳定性, 很难长久保存, 但如果使用高铁酸钠原液直接进行水处理, 不仅可以提高反应效果, 而且可以省去高铁酸盐纯化和贮存步骤. 因此, 在以下试验中选用高铁酸钠原液和高锰酸钾进行脱色效果对比.

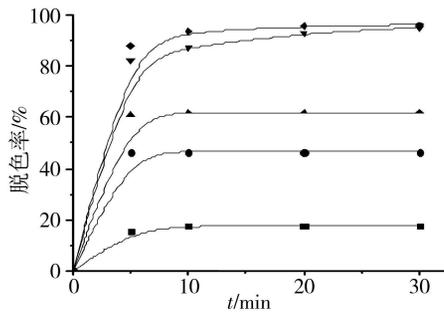


图 1 高铁酸钠原液、高铁酸钾和高锰酸钾去除酸性橙 II 效果

■ $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KMnO}_4$ ● $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KMnO}_4$ ▲ $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ K}_2\text{FeO}_4$
▼ $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{FeO}_4$ ◆ $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{FeO}_4$

Fig 1 Decolorization of Acid Orange II by sodium ferrate(VI) solution, potassium ferrate(VI) and potassium permanganate

2.2 紫外光照射对高铁酸钠原液和高锰酸钾脱色的促进作用

在酸性橙 II 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的水溶液中, 投加相同浓度的高铁酸钠原液和高锰酸钾 ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 考察 254 nm 紫外光照射对脱色效果的影响. 结果表明, 紫外光照射对两种氧化剂的脱色效果均有一定程度的促进作用. 高铁酸钠原液、UV 254nm 及二者联用时的表观速率常数 (K) 分别为: $7.297 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($R = 0.91$), $0.395 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($R = 0.95$) 和 $8.564 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($R = 0.95$). 紫外光和高铁酸钠原液联合使用对酸性橙 II 的降解速率是单独紫外光和单独高铁酸钠原液降解速率的 1.11 倍, 产生了一定的协同作用, 但紫外光和高锰酸钾联用则没有产生协同作用. 这可能是由于高铁酸钠在氧化过程中产生了水合 Fe(III) 物种, 它们对于紫外光照射能产生光解作用, 生成羟基自由基等强氧化性物种, 从而提高了脱色效果^[11].

2.3 不同 pH 条件下紫外光照射对高铁酸钠原液和高锰酸钾脱色效果的影响

在酸性橙 II 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的水溶液中, 投加高铁酸钠原液 ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 和高锰酸钾 ($30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 考察初始 pH 条件对脱色效果的影响, 结果如图 2 所示. 高铁酸钠原液对酸性橙 II 的脱色迅速, 溶液很快变成淡黄色甚至近于无色. 酸性和中性条件更利于染料的脱色, 碱性条件下反应稍慢, 这主要是由酸性和中性条件下高铁酸盐的氧化能力较强的缘故. 在 254 nm 紫外光照射时, 各 pH 条件下对染料的脱色率均有不同程度的提高. 尤其是在碱性条件时, 紫外光照射明显促进了染料的降解, 脱色率由 87.8% 上升至 95.3%, 使其脱色效果与酸性和中性条件时相近.

无论 254 nm 紫外光照射与否, 初始 pH 条件对高锰酸钾脱色效果的影响都较大. 总的说来, 酸性条件下酸性橙 II 的脱色率最高, 接近 100%, 碱性条件下次之, 中性条件下脱色率最低 (54.4%). 在 254 nm 紫外光的照射下, 整个 pH 范围内脱色率均增大, 反应速度也加快. 尤其以碱性条件下紫外光的促进作用最强, 脱色率从 76.5% 提高到 91.0%.

从整体上看, 高铁酸钠原液对偶氮染料酸性橙 II 的降解保持了极强的氧化能力和较宽的 pH 适应范围, 比高锰酸钾更具优越性. 而且, 254 nm 紫外光照射对高铁酸钠原液和高锰酸钾的脱色效率都具有促进作用.

2.4 低价态铁锰物种对酸性橙 II 的脱色效果

在酸性橙 II 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的水溶液中, 投加 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 硝酸铁和硫酸锰, 考察这两种物质在中性条件下对酸性橙 II 的脱色效果, 结果如图 3 所示. 图 3 表明, 反应 30 min, 低价态铁锰物种对酸性橙 II 的脱色率分别为 4.6% 和 2.8%, 脱色效果较好, 硝酸铁的脱色率略高于硫酸锰的脱色率. 由于硝酸铁和硫酸锰本身并无氧化作用, 它们对酸性橙 II 的去除作用主要来自所生成的新生态氢氧化物的絮凝吸附作用. 因此, 对于水溶性强的酸性橙 II 来说, 单纯依赖于絮凝作用是很难快速脱色的.

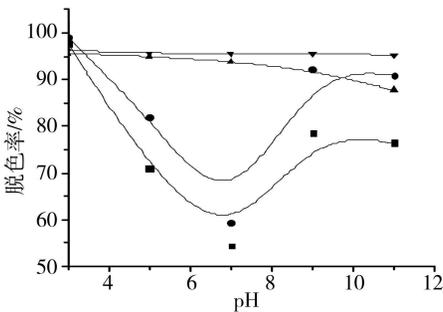


图 2 初始 pH 值对酸性橙 II 脱色效果的影响

—■—Mn(VII) —●—Mn(VII)+UV —▲—Fe(VI) —▼—Fe(VI)+UV

Fig 2 Effect of initial pH value on the decolorization of Acid Orange II

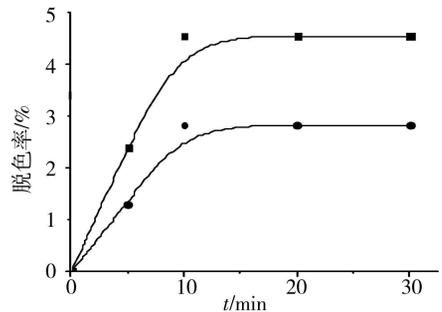


图 3 硝酸铁与硫酸锰去除酸性橙 II 效果对比

—■—Fe —●—Mn

Fig 3 Decolorization of Acid Orange II by ferric nitrate and manganese sulfate

2.5 不同 pH 条件下紫外光照射对低价态铁锰物种脱色效果的影响

由于高铁酸钠原液和高锰酸钾本身具有极强的氧化性, 对染料的脱色都保持较高效率, 使得紫外光照射对氧化体系的促进作用显得不甚清晰, 因此, 考察了紫外光照射条件下硫酸锰和硝酸铁对酸性橙 II 的脱色效能, 以此证明低价态铁锰物种所发挥的作用. 在 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的酸性橙 II 溶液中, 投加硫酸锰和硝酸铁 ($10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 考察不同 pH 条件下紫外光照射对脱色效率的影响, 结果如图 4 所示. 实验结果表明, 紫外光照射条件下, 硝酸铁具有比硫酸锰更强的脱色能力, 而且紫外光照射大大提高了硝酸铁对酸性橙 II 的脱色效能. 尤其是酸性条件下 ($\text{pH} = 3$), 紫外光照射下硝酸铁对酸性橙 II 的脱色率达到了 32.7%, 硫酸锰仅仅达到了 11.4%. 这是因为酸性条件下, 铁的水合物会发生光解作用产生强氧化性的羟基自由基^[11]: $(\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \cdot\text{OH})$, 这也从另一方面证明, 酸性条件下锰的水合物对紫外光的光反应性相对较弱, 而铁的水合物的存在则更利于提高整个体系的氧化能力.

pH = 11 时, 紫外光照射下硝酸铁和硫酸锰脱色率相近, 说明该条件下二者的光反应性和吸附能力相近. 这与图 2 所示结果类似, 在 pH = 11 和紫外光照射条件下, 高铁酸钠原液和高锰酸钾也表现出相近的脱色能力.

2.6 异丙醇的淬灭效应

异丙醇是常用的羟基自由基淬灭剂, 为此我们考察了投加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 异丙醇对紫外光照射条件下硝酸铁脱色效果的影响, 加入异丙醇后整个体系的脱色率较未加异丙醇时下降了 41.0%, 证明该反应体系存在着强的羟基自由基氧化机制. 然而, 在相同的反应条件下, 考察异丙醇对紫外光照射下高铁酸钠原液脱色效果的影响, 发现异丙醇的淬灭效应微弱, 加入异丙醇后整个体系的脱色率较未加异丙醇时仅下降了 0.4%. 这是由于尽管羟基自由基是氧化反应活性极强的物种, 但相对于高铁酸

钠原液来说, 在该反应过程中羟基自由基所能氧化的酸性橙 II 的量相对较少, 导致羟基自由基的淬灭效应并不明显. 这说明, 在该反应体系中, 起脱色作用的主要是高铁酸钠原液的化学氧化作用, 羟基自由基所占份额较少. 而羟基自由基的氧化能力极强 (2.80 V/NHE), 可以协助化学氧化过程发挥更高的污染物去除能力, 这也是施加紫外辐射的意义之所在.

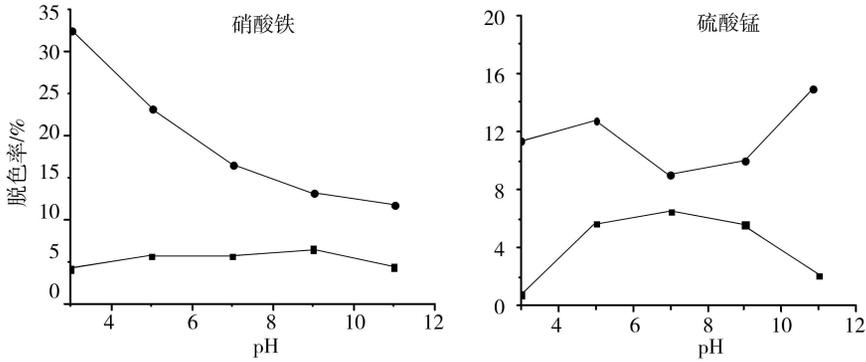


图 4 不同 pH 条件下紫外光照射对酸性橙 II 脱色效率的影响

—■— 无UV 254nm照射 —●— UV 254nm照射

Fig 4 Effect of initial pH value on the decolorization of Acid Orange II by ferric nitrate and manganese sulfate in presence of UV 254 nm irradiation

3 结论

(1) 用高铁酸钠原液对酸性橙 II 的脱色效果明显优于高铁酸钾和高锰酸钾.

(2) 254 nm 紫外光照射能够提高高铁酸钠原液与高锰酸钾的脱色效能, 而且 254 nm 紫外光和高铁酸钠原液共同作用时产生了一定的协同作用. 通过紫外光照射下硝酸铁和硫酸锰的脱色能力对比, 证明低价态铁的水合物具有更强的光反应性. 异丙醇淬灭试验证明, 紫外光照射和硝酸铁存在条件下产生了大量羟基自由基.

(3) 在所考察的 pH 范围内, 无论紫外光照射与否, 相对于硫酸锰和高锰酸钾, 硝酸铁和高铁酸钠原液都保持了较高而稳定的脱色能力.

参 考 文 献

- [1] Jiang J Q, Lbyd B. Progress in the Development and Use of Ferrate(VI) Salt as an Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment [J]. *Wat. Res.*, 2002, **36**: 1397—1408
- [2] Li C, Li X Z, Graham N. A Study of the Preparation and Reactivity of Potassium Ferrate [J]. *Chemosphere*, 2005, **61**: 537—543
- [3] 苑宝玲, 曲久辉, 王敏. 高铁酸盐对藻类毒素的降解 [J]. *环境科学*, 2002, **23** (2): 96—99
- [4] 陆晶, 黄丽, 邵春雷等. 高铁酸钾氧化降解罗丹明 (RhB) 水溶液的研究 [J]. *环境化学*, 2007, **26** (3): 366—370
- [5] 夏庆余, 孔健健, 郑曦等. 高铁酸盐深度处理垃圾渗滤液 [J]. *水处理技术*, 2005, **31** (7): 58—60
- [6] 马军, 李圭白, 范萃苓等. 高铁酸钾的氧化助凝效能研究 [J]. *中国给水排水*, 1992, **8** (4): 4—7
- [7] 李国亭, 贾汉东, 高玉梅等. Fe^{VI} 化合物的定性鉴定及稳定性分析 [J]. *郑州大学学报 (理学版)*, 2003, **35** (2): 76—78
- [8] 张锦, 陈忠林, 范洁等. 高锰酸钾及其复合药剂强化混凝除藻除嗅对比 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, **36** (6): 736—738
- [9] 马军, 陈忠林, 李圭白等. 高锰酸盐复合药剂助凝处理高稳定性地表水 [J]. *中国给水排水*, 1999, **15** (9): 1—3
- [10] Thompson GW, Ockern A L T, Schreyer J M. Preparation and Purification of Potassium Ferrate(VI) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73** (2): 1379—1381
- [11] Wu Feng, Deng N, Ansheng. Photochemistry of Hydrolytic Iron(III) Species and Photoinduced Degradation of Organic Compounds A Mini review [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**: 1137—1147

DECOLORIZATION OF ACID ORANGE II BY Fe AND Mn SPECIES IN THE PRESENCE OF ULTRAVIOLET IRRADIATION

WANG Ning-gai¹ LI Guo-ting¹ LIU Bing-tao¹ LI Dong-ying¹ LIU Hui-juan² QU Jiu-hui²

(1 North China University of Water Conservancy and Electric Power, Zhengzhou, 450011, China)

2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

ABSTRACT

Sodium ferrate(VI) solution was prepared by wet oxidation method and it was directly used for decolorization of Acid Orange II under UV 254 nm irradiation in comparison with potassium permanganate. It revealed that the UV 254 nm irradiation could enhance the removal of color by both oxidants. The decolorization efficiencies of the combined process is 1.11 times that of UV 254 nm irradiation and sodium ferrate(VI) solution alone, which suggests a synergetic effect possibly caused by the photo reactivity of Fe(III) species. The effect of ultraviolet was also investigated by addition of ferric nitrate and manganese sulfate. The results indicated that hydrolytic Fe(III) species from ferric nitrate was more efficient for color removal. The subsequent isopropanol quenching experiment proved the generation of a number of hydroxyl radicals. In addition, sodium ferrate(VI) solution and ferric nitrate showed a comparatively higher color removal in the presence and absence of UV 254 nm irradiation in all the pH conditions examined in comparison with sodium permanganate and manganese sulfate.

Keywords ferrate(VI), potassium permanganate, Acid Orange II, decolorization