

文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201807127 中图分类号 X788 文献标识码 A

李卓键,李敏睿,俞洁,等.辉光放电电解等离子体降解水中阳离子红XL-GRL[J].环境工程学报,2019,13(2):332-340.

LI Zhuojian, LI Minrui, YU Jie, et al. Degradation of cationic red XL-GRL in aqueous solution by using glow discharge electrolysis plasma[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(2): 332-340.

## 辉光放电电解等离子体降解水中阳离子红XL-GRL

李卓键<sup>1,2</sup>,李敏睿<sup>1,2,\*</sup>,俞洁<sup>3</sup>,郑伟<sup>1,2</sup>,王玉如<sup>1,2</sup>,王瑞媛<sup>1,2</sup>,谢国兴<sup>3</sup>,田永国<sup>3</sup>

1. 陕西师范大学地理学国家级实验教学示范中心, 西安 710119

2. 陕西师范大学地理科学与旅游学院, 西安 710119

3. 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070

第一作者:李卓键(1996—),女,硕士研究生。研究方向:辉光放电电解等离子体。E-mail:873946198@qq.com

\*通信作者:李敏睿(1981—),女,博士,副教授。研究方向:水污染控制。E-mail:liminrui@snnu.edu.cn

**摘要** 针对染料废水色度高、难生物降解等问题,提出了用辉光放电电解等离子体(GDEP)技术降解染料废水阳离子红XL-GRL的方法。研究了放电电压、溶液浓度对脱色率的影响;测定了GDEP产生的活性物质以及降解过程中溶液的电导率、pH和TOC去除率的变化;分析了降解中间产物成分。结果表明,在600V电压下,GDEP产生了HO·、H·、O·等高活性物质,他们可使染料分子在130min内的脱色率达到93.32%,在120min内TOC去除率达到了65.80%。降解过程中产生了大量带电离子及酸性中间产物。推测可能的降解机理是,阳离子红XL-GRL分子在HO·作用下双键断裂,生成酚类等产物,接着继续降解为中间产物醌,并进一步氧化为小分子有机酸,最终矿化为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和简单的无机离子。GDEP在有机染料废水处理方面具有一定的应用前景。

**关键词** 辉光放电电解等离子体;染料废水降解;阳离子红XL-GRL;高级氧化技术

随着染料和印染行业迅速发展,新型合成染料和助剂被大量应用,染料成为工业废水中不可忽视的成分<sup>[1-2]</sup>。2015年,我国纺织工业年污水排放量约为18.4×10<sup>8</sup>t,占工业废水总量的11.14%<sup>[3]</sup>。染料废水具有色度深、有机污染物浓度高、可生化性差、化学稳定性高等特点,是处理难度较高的工业废水之一<sup>[4-6]</sup>。大量染料废水未经有效处理排入水体,会造成严重的水体污染,进而对人体健康构成威胁<sup>[7]</sup>。然而,传统的生化处理等工艺不能完全满足染料废水处理的要求<sup>[8]</sup>。因此,如何有效处理染料废水已成为亟待解决的问题。近年来,高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)因具有反应时间短、处理效果好、无二次污染、适用于各类水质等显著优点,已成为处理难降解有机废水最具有应用前景的方法之一<sup>[8-9]</sup>。其中,利用AOPs降解有机废水的常见方法包括(类)Fenton氧化法、光催化氧化、O<sub>3</sub>/UV氧化、电化学氧化等,但目前这些方法存在着成本高、能耗高等缺点<sup>[8,10-11]</sup>。

因此,开发高效节能的AOPs技术是水处理领域的重点研究方向之一。等离子体高级氧化法可快速产生大量高活性粒子,在溶液中同时形成光催化、臭氧氧化等AOPs,能够高效快速处理难降解的有机废水。等离子体依据放电类型可分为辉光放电、直流/脉冲电晕放电和介质阻挡放电等<sup>[7]</sup>。其中,辉光放电电解等离子体(glow discharge electrolysis plasma, GDEP)对染料等有色废水的脱色效果显著,在处理

收稿日期:2018-07-19;录用日期:2018-11-27

基金项目:中央高校基本科研业务费项目(GK201703044, GK201302034, GK201802018);陕西师范大学2017实验技术研究项目(SYJS201723);甘肃省自然科学基金资助项目(17JR5RA077, 17JR5RA075)

有色有机废水方面得到了广泛关注<sup>[12]</sup>。

GDEP以采用特殊工艺制作的铂丝为阳极,石墨碳棒或不锈钢为阴极,当两极间的电压足够高时,阳极针状电极与周围电解液之间产生辉光、紫外线、冲击波,使周围溶剂迅速气化而形成稳定的蒸气鞘,持续产生如HO·、O·、H·、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>gas</sup>等高能活性粒子<sup>[12]</sup>。其中,HO·的标准电极电位为2.80 V,仅次于F<sub>2</sub>(2.87 V),高于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1.77 V),具有强氧化性<sup>[4]</sup>。同时,HO·具有强加成反应特性,可与有机污染物发生分解反应,从而使有机分子氧化为羧酸,最终降解为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及其他简单无机化合物<sup>[13-14]</sup>。该方法具有装置简单、无二次污染、对大分子有机物的降解效果显著等优点<sup>[4,15]</sup>。

本研究对阳离子红XL-GRL模拟染料废水进行辉光放电电解等离子体降解。利用发射光谱仪、紫外-可见分光光度计、电导率仪、酸度计,结合总有机碳(TOC)分析仪和离子色谱仪,研究电压和染料初始浓度对染料脱色降解的影响。同时分析降解行为,初步探讨GDEP对染料的降解机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

阳离子红XL-GRL(结构式见图1),使用前未纯化,分子式C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>6</sub>,相对分子质量401.30,CAS:12221-69-1,最大吸收波长531 nm;Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为分析纯;实验用水为超纯水。

### 1.2 实验装置和实验方法

DH 1722-6型直流稳压稳流电源(北京大华),内置伏特表和电流表。实验装置见图2,用直径5 mm的不锈钢作为阴极,直径0.5 mm的铂丝电极作为阳极,铂丝一端封存于锥形石英管中并露出锥口1 mm。放电装置为石英器皿,在石英放电器皿侧面开一直径15 mm的石英窗口,便于缩短放电产生的辉光在液体内部的光程,从而减小液体对放电产生的光的吸收,在该窗口中伸入光纤探头进行发射光谱数据测量。在室温(25 ± 2) °C下,以2 g · L<sup>-1</sup>的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为支持电解质,配制浓度为10、20、30、40、100 mg · L<sup>-1</sup>的阳离子红XL-GRL模拟染料废水。将两电极(间距为1.5 cm)同时插入到溶液中,调节电压到600 V,降解过程中以120 r · min<sup>-1</sup>的速度持续搅拌溶液。当阳极针尖发出明亮的辉光时,取降解0、20、40、60、80、100、130 min时的反应液进行紫外光谱的测定;取降解0、30、60、90、120、150、180 min时的反应液进行pH和电导率的测定;取降解0、20、40、60、90、120 min时的反应液进行总有机碳(TOC)和离子色谱的测定。

### 1.3 分析方法

采用八通道高分辨光纤光谱仪(AvaSpec-ULS 2048,荷兰AvaSpec公司)测量GDEP的发射光谱,分辨率0.1 nm,积分时间1.1 ms。

以TU-1901紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)对阳离子红XL-GRL溶液在200~800 nm进行扫描,得到其最大吸收波长为531 nm。然后在531 nm处分别测定阳离子红XL-GRL降解前后的吸光度,脱色率按(1)式计算:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:η为降解t时染料的脱色率,%;A<sub>0</sub>为初始染料

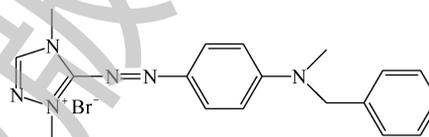


图1 阳离子红XL-GRL的结构式

Fig. 1 Molecular structure of cationic red XL-GRL

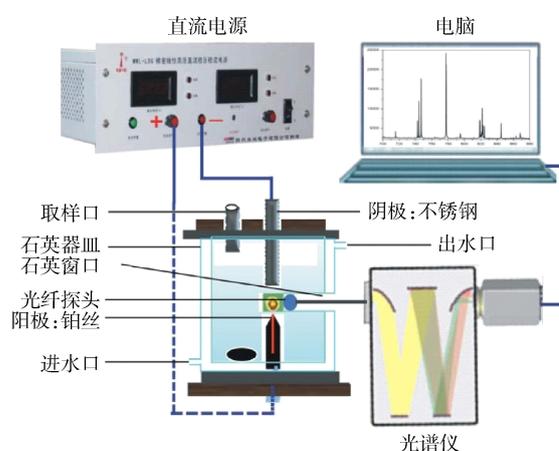


图2 GDEP的产生和光谱检测装置

Fig. 2 Schematic diagram of GDEP and determination system of emission spectrometry

溶液的吸光度;  $A_t$  为降解  $t$  时染料溶液的吸光度;  $t$  为降解时间, min。

分别取阳离子红 XL-GRL 模拟染料降解 0、20、40、60、90、120 min 时的反应液 10 mL, 加 40  $\mu$ L、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸酸化后, 用 Vario 总有机碳 TOC 分析仪(德国 elementar 公司)测定降解过程中不同时间 TOC 值, 以计算 TOC 去除率, 从而判断其矿化程度。其中, TOC 去除率按式(2)计算:

$$R = \frac{C_{\text{TOC}_0} - C_{\text{TOC}_t}}{C_{\text{TOC}_0}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R$  为 TOC 去除率, %;  $C_{\text{TOC}_0}$  为初始染料溶液的总有机碳值,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_{\text{TOC}_t}$  为降解时间  $t$  时溶液的总有机碳值,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

pH 和电导率分别采用 pH-FE20 型酸度计(梅特勒-托利多仪器有限公司)和 DDSJ-308F 型电导率仪(上海雷磁仪器厂)测定。

离子色谱分析采用 ICS-1500 离子色谱仪(美国 Dionex)。分别取阳离子红 XL-GRL 模拟染料降解 0、20、40、60、90、120 min 时的反应液, 进样离子色谱仪进行测定。选取染料氧化降解产物中有代表性的甲酸、乙酸、草酸、乳酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸和  $\text{NO}_3^-$  等 8 种物质为目标小分子羧酸和无机阴离子进行离子色谱分析的研究。

## 2 结果与分析

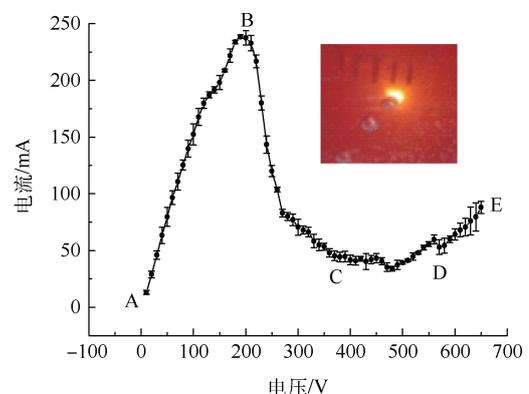
### 2.1 阳离子红 XL-GRL 降解过程中影响脱色率的因素

#### 2.1.1 电流-电压曲线

图 3 为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  支持电解质的 GDEP 电流-电压特性曲线。图 3 中 A~B 段(0~200 V)为欧姆区, 随着电压的增大, 电流呈线性增加, 发生常规电解。B~D 段(200~550 V)为过渡区, 其中: B~C 段(200~350 V), 电流随电压的增大而减小, 阳极针尖处产生大量绝缘性的水蒸气, 电压越大, 产生的气泡越多, 电流越小; C~D 段(350~550 V), 随电压的增大, 电流基本保持在一定的值, 这是因为阳极针尖附近的气泡足够多, 形成了稳定的不导电蒸气鞘,  $V_b$  (550 V) 通常被称为临界电压。当电压低于临界电压时, 产生的辉光较弱, 不易检测到活性粒子。当电压高于临界电压时, 在阳极针尖会产生明亮的辉光, 生成大量可以导电的等离子体<sup>[4]</sup>。D~E 段(550~650 V)即为辉光放电降解区, 随着电压的增大, 蒸气鞘中的气体被击穿而导电, 电流开始稳定增加。因此, 在正常放电情况下, 随着电压升高、电流增大, 产生的辉光越强<sup>[4]</sup>。图 3 内图为 600 V 电压下的辉光照片。可以看出, 辉光呈现黄色, 这是由于溶液中的  $\text{Na}^+$  焰色反应的结果。

#### 2.1.2 不同电压对脱色率的影响

图 4 为不同放电电压下 200 mL、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的阳离子红 XL-GRL 溶液的脱色率随时间变化的关系曲线。从横向对比来看, 同一电压下, 随放电时间的延长, 脱色率逐渐增大。这说明固定电压下放电时间越长, 阳离子红 XL-GRL 染料的脱色效果越强。从纵向对比来看, 同一时间内, 放电电压越大, 脱色率越高。如 80 min 时, 电压为 550、600、650 V 的脱色率分别为 62.24%、76.72%、92.78%。这是因为电压升高, 辉光放电产生的  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等高活性粒子的浓度增加, 导致了自由基与阳离子红 XL-GRL 分子有效碰撞的概率增大, 从而加速了染料大分子的氧化降解<sup>[16]</sup>。从理论上说, 放电电压越



注: A~B 段为欧姆区; B~D 段为过渡区;  
D~E 段为辉光放电降解区。

图 3 GDEP 的电流-电压曲线

Fig. 3 Current-voltage curve of GDEP

高,降解速率越快。但从节约能源的角度来看,电压不宜过高,而且当电压大于650 V时,阳极铂丝易被熔化损坏。因此,确定600 V为降解阳离子红XL-GRL溶液的最佳放电电压。

### 2.1.3 不同初始染料浓度对脱色率的影响

在600 V电压下,分别对初始浓度为10、20、30、40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的阳离子红XL-GRL溶液进行放电反应,研究不同初始染料浓度对脱色率的影响(图5)。由图5可知,不同初始染料浓度的阳离子红XL-GRL脱色率均随放电时间的延长而增大,这一现象符合同一电压下放电时间越长,染料脱色效果越显著的规律。在同一时间内,不同阳离子红XL-GRL初始浓度的脱色率大小并无明显规律,且差异较小。可见,在上述实验条件下,不同阳离子红XL-GRL溶液的初始浓度对降解过程中脱色效果影响不明显。而郑继东等<sup>[14]</sup>曾在相同的实验条件下,发现随罗丹明B初始浓度的增大,脱色率逐渐降低。由此说明,在相同实验条件下,浓度范围和梯度为10、20、30、40  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,阳离子红XL-GRL染料与罗丹明B染料的初始浓度对各自降解过程脱色效果的影响程度不同。

## 2.2 阳离子红XL-GRL的降解过程机理

### 2.2.1 GDEP产生的活性粒子

图6为600 V电压下GDEP的发射光谱。从图6可以看出,波长为283.0~307.0 nm的谱线为OH(A-X)跃迁谱带,464.0 nm处为OII的跃迁谱线,486.1、656.3 nm处为氢原子的 $\text{H}_\beta$ 和 $\text{H}_\alpha$ 谱线,777.1 nm处为激发态O原子的跃迁谱线<sup>[17-18]</sup>。这说明,在放电过程中,电极周围被气化的水分子会被高能电子激发,产生大量的 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ <sup>[19]</sup>,为染料降解提供能量来源。与此同时,588.9 nm和589.1 nm处为Na的原子谱线,是因为支持电解质 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中含有 $\text{Na}^+$ 。

### 2.2.2 阳离子红XL-GRL的分子结构破坏

图7为600 V电压下阳离子红XL-GRL降解过程中紫外-可见光谱随时间的变化情况。从图7中可看出,阳离子红XL-GRL在290 nm和531 nm处存在明显的吸收峰,对应苯环吸收带和使染料显色的共轭结构(生色团)吸收带。随着时间的延长,531 nm处的吸收峰显著下降,说明GDEP降解过程中,阳离子红XL-GRL的共轭结构逐渐遭到破坏。

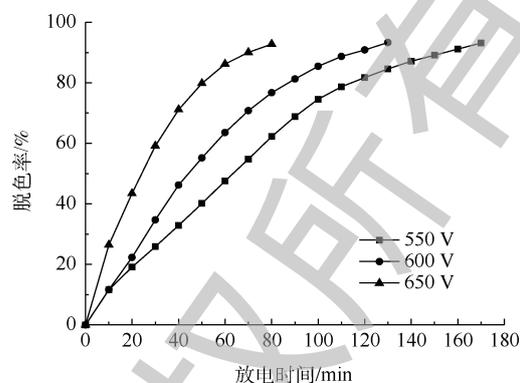


图4 不同电压下脱色率随放电时间的变化

Fig. 4 Change of decolorization with discharge time under different discharge voltage

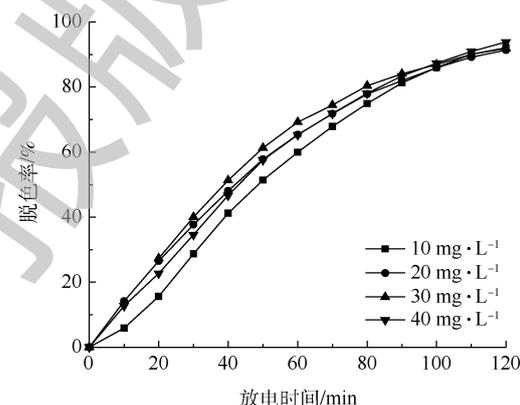


图5 600 V下不同浓度的阳离子红XL-GRL脱色率随放电时间的变化

Fig. 5 Change of decolorization rate with discharge time under different initial concentration of cationic red XL-GRL at 600 V

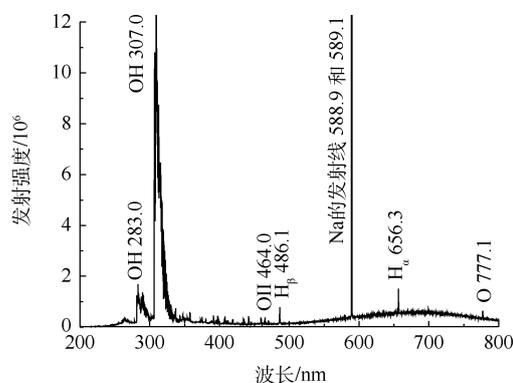


图6 600 V时20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 阳离子红XL-GRL中GDEP的发射光谱

Fig. 6 Emission spectrum of GDEP in 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  cationic red XL-GRL at 600 V

同时,吸收峰从降解前 531 nm,于反应 60、100 min 时分别紫移至 527、522 nm。这是由于阳离子红 XL-GRL 染料中富电子的助色团脱落,使其生色团上的电子云密度降低,电子被激发的概率降低,需要更高能量来激发,引起了最大吸收波长的紫移<sup>[20-21]</sup>。图 7 内图为 290 nm 处染料吸光度随放电时间变化的趋势图。可以看出,吸光度先升高后下降,说明染料分子共轭结构遭到破坏后生成苯环结构,随后苯环被进一步降解<sup>[22]</sup>。放电 130 min 时,290 nm 附近的吸光度下降趋势较明显,531 nm 附近的吸光度  $A$  基本趋于 0。这说明阳离子红 XL-GRL 分子中的苯环和共轭结构被  $\text{HO}\cdot$  氧化破坏的效果明显。

### 2.2.3 阳离子红 XL-GRL 的矿化程度

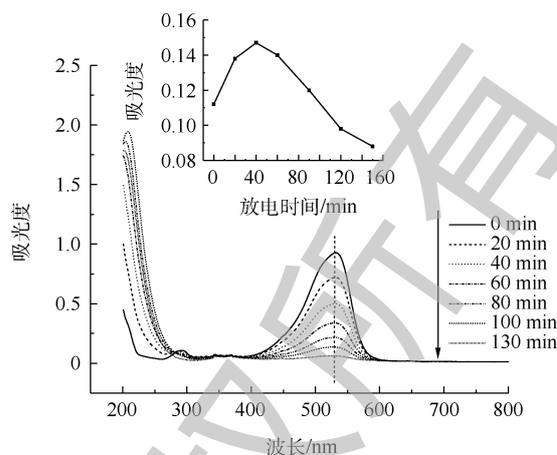
在 600 V 下, GDEP 降解阳离子红 XL-GRL 过程中 TOC 去除率随放电时间的变化见图 8。从图 8 中可以看出,随放电时间的延长,TOC 去除率不断增大,且增速先快后慢。这是因为反应前期染料大分子易直接被矿化或先降解为中间产物再被矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,使 TOC 去除率增加较快。随着反应的进行,逐渐生成较难降解的中间产物,使 TOC 去除率增加趋势减缓。至 120 min 时,TOC 去除率为 65.80%,没有完全矿化,说明此时还存在一些难以继续降解的无色小分子。

### 2.2.4 降解过程中溶液 pH 和电导率的变化

图 9 为 GDEP 降解过程中溶液 pH 和电导率随时间变化的情况。从图 9 中可以看出,随着放电时间的延长,pH 先减小后增大,电导率不断增大。这是因为在降解阳离子红 XL-GRL 模拟染料废水的前期,不断生成的羧酸等中间产物和带电粒子使 pH 减小,导致电导率增大;而后这些有机酸又与  $\text{HO}\cdot$  等高活性粒子进行反应,进一步被消耗,导致 pH 增大<sup>[4,23]</sup>。

### 2.2.5 中间产物的离子色谱测定

运用离子色谱分析方法,检测到反应液中的小分子有机羧酸较多,主要包括甲酸、乙酸、草酸、乳酸、丁二酸等有机酸以及  $\text{NO}_3^-$ 。其中,  $\text{NO}_3^-$  的峰值和峰面积较小,可能是因为与苯环相连的偶氮基被  $\text{HO}\cdot$  直接攻击,而以  $\text{N}_2$  的形式分解<sup>[20]</sup>,继续反应



注:内图为290 nm时吸光度的变化。

图7 600 V时阳离子红 XL-GRL 的放电时间对吸光度的影响

Fig. 7 Effect of discharge time on absorbance of cationic red XL-GRL at 600 V

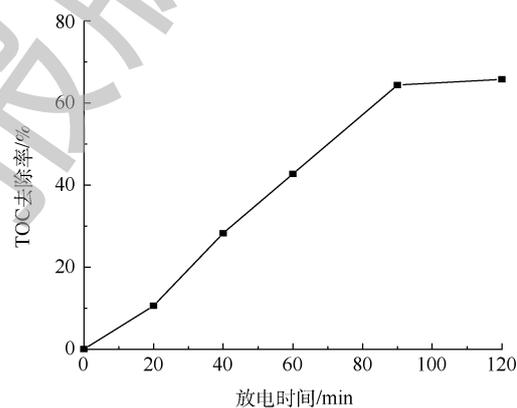


图8 600 V下阳离子红 XL-GRL 的随放电时间对 TOC 去除率的影响

Fig. 8 Effect of discharge time on TOC removal ratio for cationic red XL-GRL at 600 V

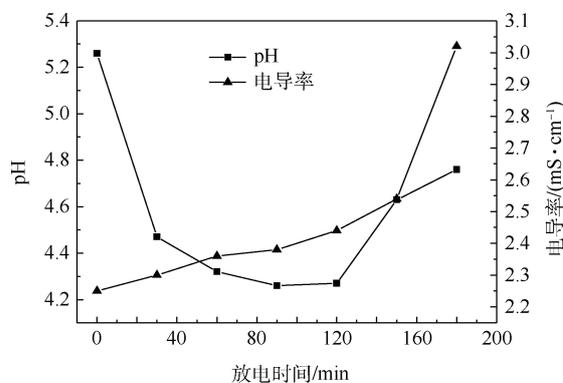


图9 溶液的 pH 和电导率随时间的变化

Fig. 9 Change of degradation solution pH and conductivity with time

后转化为  $\text{NH}_4^+$ , 并不以  $\text{NO}_3^-$  为主要存在形式。同时, 在阳离子系统中也检测到  $\text{NH}_4^+$ 。根据上述检测结果, 结合研究中的结果<sup>[24]</sup>分析, 认为阳离子红 XL-GRL 染料中的有机 N 经降解后主要以  $\text{NH}_4^+$  的形式存在。

离子色谱检测到的甲酸、乙酸、乳酸、丁二酸等是有机物降解过程中经常生成的有机酸。结合图 10 所示的 GDEP 降解阳离子红 XL-GRL 时产生的小分子有机酸浓度随时间的变化趋势可以看出, 反应前期甲酸、乙酸、草酸的浓度均升高较快, 且甲酸浓度最高。在降解 60 min 时, 甲酸和草酸浓度达到峰值, 之后逐渐开始下降。这说明 GDEP 可将染料大分子降解为多种小分子有机酸, 同时结构相对复杂的小分子酸可以被进一步降解为更简单的小分子酸, 甚至最终被矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和简单无机离子。

离子色谱检测结果与 pH 和电导率的变化趋势相吻合, 并确定了染料降解过程中生成的小分子有机羧酸的具体种类。

### 2.3 降解机理探讨

通过上述结果与分析, 明确了 GDEP 降解阳离子红 XL-GRL 的能量来源、分子结构被破坏的情况、生成的中间产物和最终降解产物, 进而可总结出具体的降解路径和机理。

$\text{HO}\cdot$  具有很高的活性, 可以发生亲电加成反应 ( $\text{HO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$ )、脱氢反应 ( $\text{HO}\cdot + \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CR}_2\cdot$ ) 和电子转移反应 ( $\text{HO}\cdot + \text{RX} \rightarrow \text{XR}\cdot + \text{OH}^-$ ); 另外,  $\text{H}\cdot$  具有强还原性 ( $E = -2.30 \text{ V}$ ), 可以通过自由基引发链加成反应使有机物彻底变成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及无机酸根离子等。结合 GDEP 发射光谱、紫外-可见吸收光谱、TOC 分析、降解液的 pH 和电导率分析、离子色谱分析, 推断出阳离子红 XL-GRL 降解的可能路径(见图 11)。

1) 在高电压下 (>550 V), 溶液中的水分子被辉光放电产生的高能电子轰击产生  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$  等高能活性粒子, 这可以从发射光谱得到验证, 该过程称为自由基形成过程。

2)  $\text{HO}\cdot$  和  $\text{H}\cdot$  进攻阳离子红 XL-GRL 分子, 导致偶氮键、胺键等断裂, 产生苯二胺、对羟基苯甲酸、对苯二酚等芳香类化合物。从紫外-可见吸收光谱中 531 nm 处最大吸收峰的消失和 290 nm 处降解前期吸收峰的增大, 可以说明染料双键断裂, 生成苯环类有机物。结合研究<sup>[25-26]</sup>发现, 在光催化降解其他染料时, 用 GC-MS 和高效液相色谱检测到生成邻羟对羟基苯甲酸、对苯二酚等化合物。

3) 紫外-可见吸收光谱 290 nm 处吸光度随放电时间的延长先升高后降低, 说明苯环类化合物被进一步降解, 生成中间产物醌<sup>[20,27]</sup>。

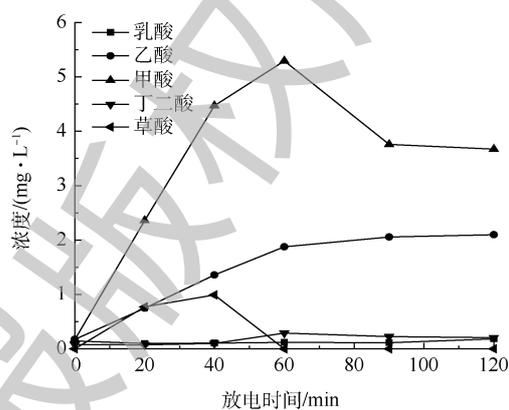
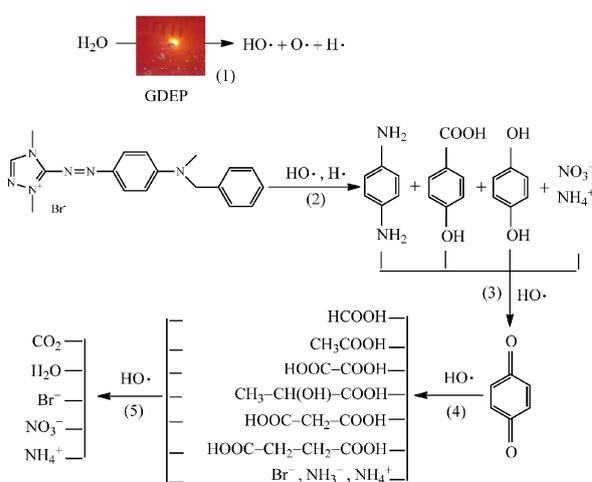


图 10 GDEP 降解阳离子红 XL-GRL 时产生的小分子有机酸浓度随时间的变化

Fig.10 Change of organic small molecule acid concentration of cationic red XL-GRL with degradation time



注: (1)~(5)表示降解路径。

图 11 GDEP 降解阳离子红 XL-GRL 的机理  
Fig. 11 Degradation mechanism of cationic red XL-GRL by GDEP

4) 小分子有机酸的形成。离子色谱检测到体系中存在甲酸、乙酸、草酸、乳酸、丙二酸、丁二酸等, 导致溶液 pH 降低, 导电率升高。

5) 小分子有机酸最终降解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和简单无机离子(如  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ )等, 这已从离子色谱检测结果得到验证。

### 3 结论

1) 辉光放电电解等离子体(GDEP)技术作为一种新型高级氧化技术, 可使阳离子红 XL-GRL 染料模拟废水有效脱色氧化。同一电压下, 脱色率随放电时间的延长而增大; 同一时间内, 脱色率随电压的增大而增大, 最佳电压为 600 V; 初始浓度为 10、20、30、40  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的阳离子红 XL-GRL 溶液脱色率差异不明显。

2) GDEP 发射光谱中存在的  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$  等高活性粒子, 可有效破坏阳离子红 XL-GRL 分子中的生色团, 并使助色团脱落, 引起最大吸收峰紫移。130 min 内可使 200 mL、20  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的阳离子红 XL-GRL 染料脱色率达到 93.32%, 脱色效果较好。

3) GDEP 降解阳离子红 XL-GRL 的机理是:  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$  等高活性粒子攻击阳离子红 XL-GRL 分子, 导致双键断裂, 生成芳香类化合物, 继而降解为醌, 进一步氧化为小分子有机酸, 最终矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和简单无机离子(如  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ )等。

### 参考文献

- [1] HEYDARTAEMEH M R. An innovative application of  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  mineral nanoparticles for adsorption of malachite green dye from wastewater effluents[J]. *Journal of Mining & Environment*, 2018, 9(1): 143-152.
- [2] 唐嘉丽, 岳秀, 于广平, 等. 双氧水协同生化法处理实际印染废水[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(7): 1942-1950.
- [3] 中华人民共和国生态环境部. 环境统计年报 2015 [EB/OL]. [2017-02-23]. [http://www.zhb.gov.cn/gzfw\\_13107/hjtj/hjtjnb/201702/P020170223595802837498.pdf](http://www.zhb.gov.cn/gzfw_13107/hjtj/hjtjnb/201702/P020170223595802837498.pdf), 2015.
- [4] 李敏睿, 柳淑娟, 班宁宁, 等. 辉光放电电解等离子体降解水体中的亚甲基蓝[J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 51(2): 42-46.
- [5] 孙华, 洪英, 高廷耀, 等. 染料生产废水处理工艺探讨[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2001, 29(10): 1246-1250.
- [6] 陆泉芳, 俞洁. 辉光放电等离子体降解模拟染料废水的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(11): 1799-1803.
- [7] 欧晓霞, 张凤杰, 王崇, 等. 芬顿氧化法处理水中酸性品红的研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(7): 1453-1456.
- [8] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J]. *化工学报*, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [9] 吴晴, 刘金泉, 王凯, 等. 高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J]. *水处理技术*, 2015, 41(11): 25-29.
- [10] RIBEIRO A R, NUNES O C, PEREIRA M F R, et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched directive 2013/39/EU[J]. *Environment International*, 2015, 75(2): 33-51.

- [11] 仙光, 张光明, 刘毓璨, 等. Fenton法处理电镀有机废水[J]. 环境工程学报, 2018, 12(4): 1007-1012.
- [12] SENGUPTA S K, SINGH O P. Contact glow discharge electrolysis: A study of its chemical yields in a aqueous inert-type electrolysis[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, 369(1/2): 113-120.
- [13] CHENG M, ZENG G, HUANG D, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 582-598.
- [14] 郑继东, 陆泉芳, 俞洁, 等. 辉光放电电解等离子体降解水体中的罗丹明 B[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2164-2170.
- [15] 王凤秋. 辉光放电等离子体技术在模拟废水降解过程中的应用研究[D]. 西安: 西北大学, 2013.
- [16] 陆泉芳, 俞洁, 刘永军, 等. 接触辉光放电等离子体降解水体中的对氯硝基苯[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2003, 39(1): 49-53.
- [17] JAMRÓZ P, GREĐA K, POHL P, et al. Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode: Production of active species and application in wastewater purification processes[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2014, 34(1): 25-37.
- [18] SUN B, KUNITOMO S, IGARASHI C. Characteristics of ultraviolet light and radicals formed by pulsed discharge in water[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(17): 3814-3820.
- [19] LIU Y, SUN B, WANG L, et al. Characteristics of light emission and radicals formed by contact glow discharge electrolysis of an aqueous solution[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012, 32(2): 359-368.
- [20] 张亚平, 韦朝海. 光Fenton氧化降解染料阳离子红GTL[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(4): 688-693.
- [21] ZHAO W R, SHI H X, WANG D H. Ozonation of cationic X-GRL in aqueous solution: Degradation and mechanism[J]. Chemosphere, 2004, 57(9): 1189-1199.
- [22] 田东凡, 王玉如, 宋薇, 等. UV/PMS降解水中罗丹明B的动力学及反应机理[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1868-1876.
- [23] JIANG B, ZHENG J T, QIU S, et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 348-368.
- [24] 罗汉金, 刘佳乐, 朝海, 等. 染料溶液的臭氧脱色效率和残留物的分析研究[J]. 环境化学, 2006, 25(5): 602-605.
- [25] GAO J Z, YU J, LU Q F, et al. Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis[J]. Dyes Pigments, 2008, 76(1): 47-52.
- [26] 陆泉芳, 俞洁, 杨彩玲, 等. 辉光放电电解降解水体中阳离子桃红FG的机理[J]. 化工学报, 2018, 69(6): 2664-2671.
- [27] 龚丹. 蒽醌染料的TiO<sub>2</sub>光催化降解产物分析及其降解过程研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2013.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

## Degradation of cationic red XL-GRL in aqueous solution by using glow discharge electrolysis plasma

LI Zhuojian<sup>1,2</sup>, LI Minrui<sup>1,2,\*</sup>, YU Jie<sup>3</sup>, ZHENG Wei<sup>1,2</sup>, WANG Yuru<sup>1,2</sup>, WANG Ruiyuan<sup>1,2</sup>, XIE Guoxing<sup>3</sup>, TIAN Yongguo<sup>3</sup>

1. National Demonstration Center for Experimental Geography Education, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

2. School of Geography and Tourism, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

\* Corresponding author, E-mail: liminrui@snnu.edu.cn

**Abstract** For high chroma and refractory dye wastewater, a glow discharge electrolysis plasma (GDEP) technique was used to degrade cationic red XL-GRL in dye wastewater. The effects of discharge voltage and dye concentration on the decolorization rate were investigated. The active species produced by GDEP, solution conductivity, pH, TOC removal rate during degradation process were determined, as well as the intermediate products. The experimental results showed that highly active species such as HO·, O· and H· are produced at the 600 V, which could lead to 93.32% dye decolorization after 130 min treatment, and 65.80% TOC removal after 120 min treatment. A large number of charged ions and acidic intermediates were produced accordingly. Moreover, a possible degradation mechanism was that the double bonds in cationic red XL-GRL molecular were broken under the action of HO·, and phenols were formed. They were degraded into quinones, and further oxidized into small-molecule organic acids. Finally, these acids were completely mineralized into CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and simple inorganic salt. As an advanced oxidation technique, GDEP has a promising application prospect in organic dye wastewater treatment.

**Keywords** glow discharge electrolysis plasma (GDEP); degradation of dye wastewater; cationic red XL-GRL; advanced oxidation processes