

超高交联树脂催化剂对水溶液中孔雀绿的催化降解研究*

高冠道 陈金龙** 费正皓 李爱民 鲁俊东 龙 超 张全兴

(污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境学院 南京 210093)

摘 要 通过磺酸铁酞菁(FePcS)与氯甲基化交联聚苯乙烯进行 Friedel-Crafts 反应,合成了一种新型光反应催化剂(命名为 C-FePcS).在可见光的照射下,加入适量的 H_2O_2 ,该催化剂能非常有效地降解难生物降解染料孔雀绿(MG).实验结果表明,脱色率近 100%,总有机碳(TOC)的去除率达到 72%,而且该催化剂对反应环境的 pH 值不敏感.最后对光催化降解的机理进行了合理的推测.

关键词 可见光,光催化氧化,孔雀绿(MG),磺酸铁酞菁(FePcS),超高交联树脂

染料废水成分复杂,浓度高,色度深,毒性强,水质水量变化大,可生化性差,所以一直是工业废水处理的难点,采用目前常用的生化法、絮凝、吸附、膜分离等进行处理均难以满足排放标准要求^[1,2].国内对染料废水的处理一般采用传统的二级生物处理法,废水经二级处理后,虽然能改善出水水质,但因很多染料都是生物难降解或生物毒性很大,故对色度和难降解有机物的去除效果甚差^[3];絮凝沉降法对于处理疏水性、分子质量大的染料废水是有效的,而对摩尔质量小、水溶性好的酸性染料及直接染料均不佳,而且产生大量的化学污泥带来了二次污染^[4,5];而吸附、膜分离等分离方法所造成的浓缩液的处理一直都是需要克服的难题^[6].

近些年来利用羟基自由基($\cdot OH$)降解和矿化有机污染物的深度氧化技术(AOTs)已受到广大环境工作者的共同关注^[7].以利用太阳能为主的多相光催化氧化技术,对有机物的氧化具有广谱性,并能使之完全矿化,而且节约能源,十分符合我国在环境治理中高效率低消耗的要求,是一种非常具有发展前景的环境治理技术^[8,9].磺酸铁酞菁(FePcS)作为仿生化合物(类似细胞色素 P-450),结构类似金属卟啉,卟啉和酞菁作为光催化剂处理水环境中的污染物近年来备受关注^[10~14].将酞菁负载在树脂上,可以提高酞菁的抗氧化能力,而且方便回收.本文中,将磺酸铁酞菁修饰在经氯甲基化的聚苯乙烯二乙烯苯(简称氯球)后交联的球体上,合成了一种新型光反应催化剂(命名为 C-

FePcS),在模拟太阳光的照射下,催化过氧化氢氧化孔雀绿模拟废水,取得了良好的效果.

1 实验部分

1.1 实验装置,仪器与试剂

实验装置见图 1.主要包括卤灯(上海亚明灯泡厂),冷凝管,磁力加热搅拌器,水银接点温度计和电子继电器.

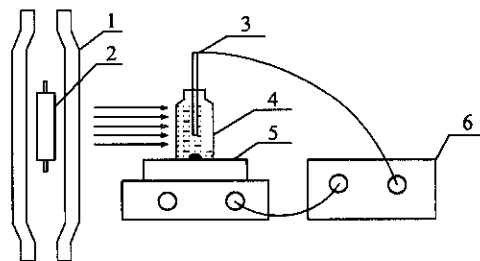


Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic reactor

1) Condensation pipe; 2) Halogen lamp; 3) Thermometer controller; 4) Reactor; 5) Magnetic stirrer; 6) Electronic relay

1.1.1 仪器 紫外可见分光光度计 UV/Vis (UNICAM He λ 10s β), 紫外漫反射 (Perkin Elmer Instruments Lambda 35), TOC 测定仪 (Shimadzu TOC-5000), 原子吸收分光光度计 ASS(Z-1800)和 pH 计(pH-25 型数显 pH 计)

1.1.2 试剂 氯球(实验室自制,交联度为 8%,氯含量为 19.5%),磺酸铁酞菁(FePcS, AR)(结构见图 2),氯化锌($ZnCl_2$, AR),仿 D296 大孔强碱性阴离子交换树脂(实验室自制),孔雀绿

* 2004-09-05 收稿,2004-10-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20274017)及江苏省科技攻关(项目号 BE2004019)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cjl1940@126.com

(MG, AR).

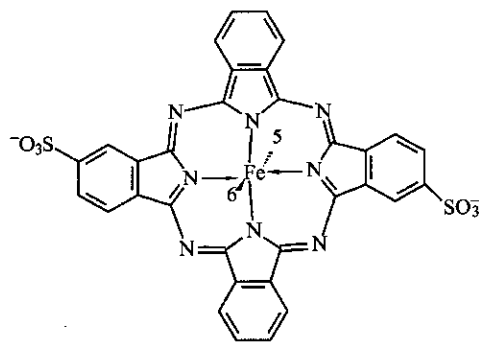


Fig. 2 Structure of iron sulfophthalocyanine (FePcS)

1.2 催化剂的制备

将 20 g 经过干燥的氯球,加入到 150 mL 特定的溶剂中,溶胀 8 h,加入 3 g ZnCl_2 及 1 g FePcS,快速搅拌,在 80 °C 下反应 12 h.所得催化剂在索氏提取器中以无水乙醇萃洗 8 h,干燥,保存.测得 FePcS 的负载量为 2.13%,该催化剂命名为 C-FePcS.

将 1 g FePcS 溶解到 150 mL 去离子水中,然后将 20 g D296 树脂(已用 1 mol/L HCL 和 1 mol/L NaOH 轮流洗 3 次)加入到该溶液中,搅拌 8 h.所得催化剂用去离子水清洗 4 h.该催化剂命名为 D-FePcS.

1.3 模拟染料废水的光催化降解

配制 0.1 mmol/L MG 溶液,取 500 mL 放入反应器中,磁力搅拌器搅拌,水银节点温度计和电子继电器联合控制磁力搅拌器加热,控制温度为 50 °C.将 500 W 的卤灯放入冷凝管中,灯管中心距反应器的中心为 10 cm.待反应器的温度稳定后,加入一定量的催化剂,待吸附平衡后加入过氧化氢,开启灯源,按一定的时间取样,用 UV/Vis 检测.

1.4 分析测试方法

对所取的每个样品稀释一定的倍数,用 UV/Vis 测定在 617 nm 处的吸光度.根据公式 $n = (c_0 - c)/c_0$ 计算脱色率.式中, c_0 , c 分别为原溶液和一定时间所取样品的浓度. TOC 测定仪测定样品的总有机碳,根据公式 $n = (T_0 - T)/T_0$ 计算矿化率.式中, T_0 , T 分别为原溶液和一定时间所取样品的 TOC 值. ASS 测定每个样品中铁的含量,以确定是否有铁离子的脱落.紫外漫反射测定 FePcS 负载前后催化剂吸光性质的变化.

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件下 MG 的降解反应

为了考察催化剂、可见光、 H_2O_2 对 MG 降解反应的影响,设计了 4 组不同条件的实验,结果见图 3.对于有催化剂参加的反应,先吸附 4 h,以保证吸附达到平衡,然后再进行催化氧化实验.图 3 中,曲线 a(加催化剂,可见光),曲线 b(加催化剂, H_2O_2)和曲线 c(加可见光, H_2O_2)显示出脱色反应几乎不发生,而曲线 d(催化剂,可见光, H_2O_2)显示出了良好的脱色效果,反应 400 min 的脱色率达到 70%,反应 750 min 的脱色率达到 95%,这说明催化剂 C-FePcS 可以充分利用可见光催化 H_2O_2 产生更多的 $\cdot\text{OH}$,促使了 MG 染料的脱色.用 ASS 测试反应溶液中的铁离子含量小于 0.1 mg/L,说明催化剂中铁离子的固定是稳定的,同时可以排除均相 Fenton 反应的可能.以 $\ln c$ 对光照时间 t 作图,得到动力学反应方程 $\ln c = -0.0047 t + 4.0196$,相关系数 $R^2 = 0.9888$,符合一级反应动力学.综上可知光、 H_2O_2 和催化剂是 MG 降解反应进行的必要条件,在该反应条件下,可以达到良好的处理效果.

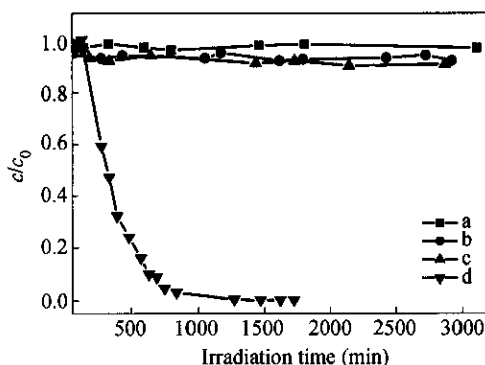


Fig. 3 MG degradation under various conditions

a) In the presence of C-FePcS under visible light; b) In the presence of C-FePcS and H_2O_2 in the dark; c) In the presence of H_2O_2 under visible light; d) In the presence of C-FePcS and H_2O_2 under visible light;

All the reactions were performed at pH 6.0, with 100 mg of C-FePcS, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{MG}] = 0.1 \text{ mmol/L}$

2.2 MG 的光降解过程

按照图 3 中曲线 d 的反应条件,在不同时刻取样,然后对所得的样品进行 UV-Vis 扫描,见图 4.图中的时间是指取样时刻,从图中可见, MG 在 617 nm 的吸收峰随反应时间的延长而降低,而且

主要吸收峰蓝移,大约在 550 nm 处,表明有中间产物生成,同时说明 MG 的发色基团被破坏.

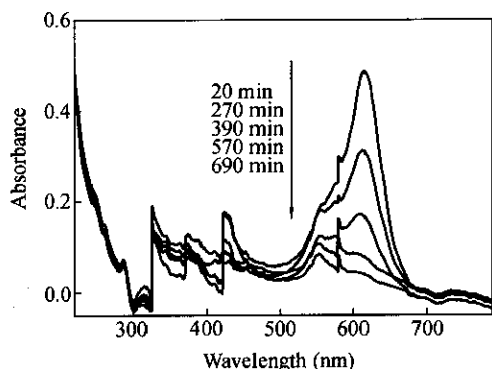


Fig. 4 UV/Vis spectral changes of MG in the presence of C-FePcS and H_2O_2 under visible light

2.3 催化剂的量对反应的影响

实验条件除催化剂的量不同外,其余均采用图 3 中曲线 d 的实验条件,实验结果见图 5. 增加催化剂的量显然可以提高反应速度,但是过高的催化剂用量必然会增加处理费用. 所以有必要在满足处理效果的前提下,尽量减少催化剂的量. 从图 5 中可见,在前 500 min, 300 mg 的催化剂处理效果明显要比 100 mg 和 50 mg 的催化剂好的多,但是在 700 min 后, 300 mg 与 100 mg 的处理效果基本接近(脱色率约 95%). 对于 50 mg 的催化剂,在前 700 min 内与 100 mg 的催化剂处理效果无多大差别,但之后, 50 mg 的催化剂始终达不到一个理想的处理效果. 100 mg 的催化剂的脱色率在 750 min 时已达到 95%,在 1200 min 前脱色率已接近 100%;而 50 mg 催化剂的脱色率在 750 min 仅为 84%,一直到 2000 min 左右才能达到 95% 的脱色率. 综合考虑反应速度,处理效果及催化剂的用量,在本实验条件下均选用 100 mg 催化剂.

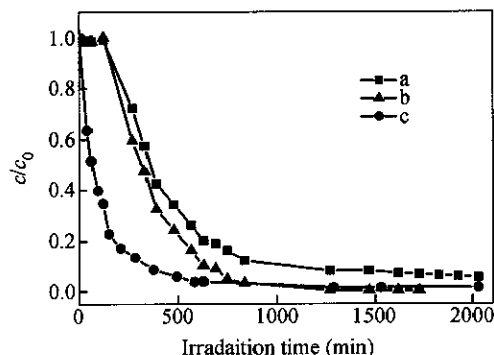


Fig. 5 Effect of content of C-FePcS on photocatalytic degradation of MG
a) C-FePcS = 50 mg; b) C-FePcS = 100 mg; c) C-FePcS = 300 mg

2.4 MG 脱色与矿化的鉴定

为了确定此光反应仅仅是脱色反应还是降解反应,采用图 3 曲线 d 的反应条件,对反应体系中不同时刻的 TOC 进行了测定(见图 6). 前 600 min 内,脱色率达到 90%,而 TOC 几乎不变,之后,脱色率进一步提高,同时 TOC 开始急剧降低,当反应时间达到 1270 min 时,脱色率近 100%,TOC 的去除率也达到 72%,继续增加反应时间,TOC 几乎保持不变. 这说明 MG 的降解首先是 MG 的发色基团断裂,发生脱色反应,当脱色反应基本完成时,才开始中间产物的降解矿化反应. 这一推断也可以从实验现象观察到: MG 反应溶液由深蓝色渐渐变淡,在 600 min 左右,溶液几乎无色,这一过程可认为是脱色反应;之后,溶液又渐渐变红,说明发生了降解反应,有新的产物产生;然后溶液又变为无色,表明降解的产物进一步矿化为小分子,使溶液的红色消失.

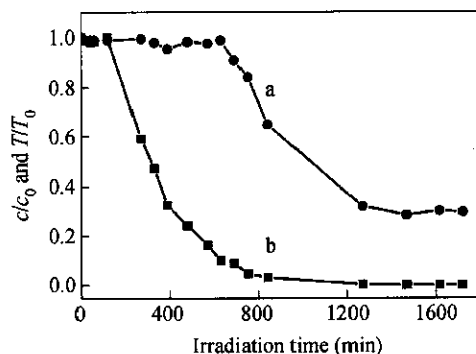


Fig. 6 Curves of decolorness and mineralization of MG
a) TOC; b) Colorness

2.5 pH 对 MG 降解的影响

在均相 Fenton 反应中,合适的 pH 一般为 3 ~ 5, pH 过高,会导致铁离子的沉淀,而过低的 pH 使 Fe^{3+} 很难被还原为 Fe^{2+} , 这样对所处理的废水 pH 值要求比较苛刻. 然而,用超高交联树脂催化剂降解水溶液中孔雀绿时发现,催化剂对溶液 pH 值并不敏感. 采用图 3 中曲线 d 的实验条件,改变溶液 pH 值,实验结果见图 7. 从图中可见, pH 值为 6.0 和 4.0 的反应稍优于 pH 值为 10.0 和 8.0 的反应,但最终都可达到同样的处理效果. 这主要是由于多相光催化氧化是一种不同于一般的均相 Fenton 的很复杂的反应过程,一方面多相光催化氧化的铁离子被固定在载体上,高的 pH 值也不会导致它的沉淀,另一方面多相光催化氧化的机理非常复杂, H_2O_2 的基本化学行为是以轴向亲

和加成到过渡金属络合物的金属中心,即 FePcS 的铁中心形成络合物 HOOFePcS ,在可见光的照射下, HOOFePcS 形成一个中间过渡激发态,随后这个过渡态产物的键迅速裂解产生活泼物种羟基自由基($\cdot\text{OH}$),铁离子的价态也在其间完成转变^[15],紧接着 $\cdot\text{OH}$ 立即与吸附在载体上的有机物反应并有效的把它们降解.这种机理的光催化氧化反应受 pH 的影响有限.

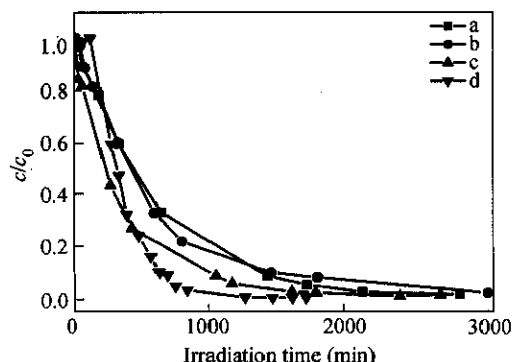


Fig. 7 Effect of pH on photocatalytic degradation of MG
a) pH = 10.0; b) pH = 8.0; c) pH = 4.0; d) pH = 6.0

2.6 催化剂 D-FePcS 与 C-FePcS 的比较

对催化剂 D-FePcS 采用与催化剂 C-FePcS 同样的反应条件,但是催化剂 D-FePcS 几乎无任何处理效果.而且经过 1 个批次的反应后,催化剂 D-FePcS 已由原来的深蓝色变回到催化剂载体 D296 的本色.故推测是由于催化剂的脱落导致了活性的丧失.而催化剂 C-FePcS 经过 3 个批次的实验,活性几乎无变化.压碎催化剂 D-FePcS,发现仅表面一层是蓝色,内部仍是 D296 的本色,而催化剂 C-FePcS 内外为均一的蓝色.导致两种催化剂活性和性能差别的原因在于,催化剂 D-

FePcS 是靠静电引力使活性基团 FePcS 和 D296 表面可交换基团产生作用;而催化剂 C-FePcS 是通过 Friedel-Crafts 反应产生了共价键,将活性基团均匀地修饰在整个树脂球微环境内.

2.7 紫外漫反射

图 8 显示了催化剂 C-FePcS(曲线 1),催化剂载体氯球(曲线 3)的紫外漫反射图谱,曲线 2 是 FePcS 的水溶液的紫外可见吸收图谱.

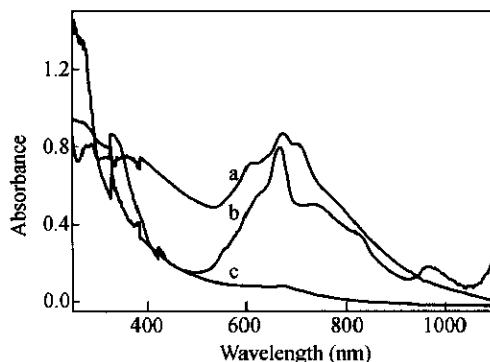


Fig. 8 Diffuse reflectance absorption spectra of C-FePcS (a) and matrix(c), and UV-Vis absorption spectra of C-FePcS(b) in an aqueous solution

氯球在可见光区没有吸收,而催化剂 C-FePcS 在 550 ~ 800 nm 的区域内有一宽的吸收带,这说明该催化剂可吸收可见光.对比曲线 1 与曲线 2,可知 FePcS 无论在均相的水溶液中还是固定在氯球上都能吸收可见光,但是由于树脂微环境的影响,使得催化剂 C-FePcS 的最大吸收略微红移.另一个重要的差别是催化剂 C-FePcS 的吸光带比均相的 FePcS 溶液的吸光带宽,这对于充分利用可见光是非常有利的,因此仅从光源的能量利用上来说也是固载起来要比均相好.考虑到催化剂的可回收性及抗氧化能力,更是要选择固载的方式.

REFERENCES

- Wang Aimin(王爱民), Yang Lihong(杨立红), Zhang Sujuan(张素娟), Jiang Guilian(姜桂兰). Industrial Water Treatment(工业水处理), 2001, 21(8): 4 ~ 7
- Dong Zhenhai(董振海), Xu Weichang(胥维昌). Dyestuffs and Coloration(染料与染色), 2003, 40(3): 175 ~ 178
- Li Chuan(李川), Xia Jie(夏洁). Environmental Protection Science(环境保护科学), 2003, 29(117): 6 ~ 9
- Qiu Zumin(邱祖民), Liu Xiaocheng(刘小成). Journal of Safety and Environment(安全与环境学报), 3(5): 50 ~ 53
- Lei Lecheng(雷乐成), Wang Dahui(汪大辉). China Environmental Science(中国环境科学), 1999, 19(1): 42 ~ 46
- Ben A R, Liu M G, Vigneswaran S. Water Science and Technology, 1993, 27(10): 141 ~ 149
- Bolton J R. Solar Detoxification, Solar Energy, 1996, 56(5): 375
- Zhang Guilian(张桂兰), Quan Xie(全燮), Yang Fenglin(杨凤林), Xue Daming(薛大明), Zhao Yazhi(赵雅芝), Chen Jingwen(陈景文). Environmental Science(环境科学), 1999, 20(3): 79 ~ 81
- Wang Yizhong(王怡中), Fu Yan(符雁). Acta Energaie Solaris Sinica(太阳能学报), 1998, 19(2): 117 ~ 126

- 10 Alexander M. Science, 1981, 211: 132 ~ 134
- 11 Meunier B. Chem Rev, 1992, 92: 1411 ~ 1456
- 12 Sorokin A, Meunier B. Chem Commun, 1994, 1799 ~ 1780
- 13 Sorokin A, Seris J L, Meunier B. Science, 1995, 268: 1163 ~ 1166
- 14 Tao X, Ma W, Zhang T, Zhao J. Angew Chem Int Ed, 2001, 113: 3013
- 15 Cheng M M, Ma W H, Li J, Huang Y P, Zhao J C. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1569 ~ 1575

DEGRADATION OF MALACHITE GREEN IN AQUEOUS SOLUTIONS WITH A NOVEL CATALYST OF HYPERCROSSLINKED RESIN

GAO Guandao, CHEN Jinlong, FEI Zhenghao, LI Aimin, LU Jundong, LONG Chao, ZHANG Quanxing

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Due to the high concentration, thicken color, great toxicity and bad degradation of the dye wastewater, its treatment is always a difficult subject. Attention has been paid to the application of porphyrin and PcS as photocatalyst for wastewater treatment. As a bionic compound, the structure of phthalocyanine sulfonic iron (FePcS) (like P-450) is similar to that of porphyrin modified metal. In this paper, A novel catalyst of hypercrosslinked resin, named as C-FePcS, was synthesized by using the Friedel-Crafts reaction between FePcS and post-crosslinked beads of chloromethylated polyvinylbenzene-styrene. The catalyst was characterized by diffuse reflectance absorption spectra, and essential conditions of photo reaction were discussed. Upon visible light irradiation in the presence of H_2O_2 , this catalyst was found to be highly effective for the degradation of nonbiodegradable malachite green (MG) in aqueous solutions with decolorness rate of near 100% and total organic carbon (TOC) removal rate of 72%. The influence factors of degradation of MG with visible light at different conditions including acidity, dosage of catalyst were investigated. This catalyst was hardly affected by pH of the solution. A possible reaction mechanism was also proposed.

Key words Visible light, Photodegradation, Malachite green (MG), Phthalocyanine sulfonic iron (FePcS), Hypercrosslinked resin