

Keggin 型 NiMo-Zr 杂多酸盐的合成、表征及催化超声降解性能

张治宏^{a, b*} 王晓昌^a 常哲敏^b 吕素娟^b

(^a西安建筑科技大学环境与市政工程学院 西安 710055 ^b西安工业大学材料与化工学院 西安)

摘 要 采用水热合成法制备了 Keggin 型结构的 NiMo-Zr 杂多酸盐, 并利用红外光谱 (IR) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成的产物进行了表征。以酸性绿 B (AGB) 为目标物, 研究了在超声波辐射下, NiMo-Zr 杂多酸盐的投加量、染料废水初始浓度、pH 值等因素对降解效果的影响。结果表明, 新合成的杂多酸盐具有 Keggin 型结构。当将其作为催化剂、投加量为 0.8 g/L、染料废水的初始浓度为 10 mg/L、初始 pH = 5 时, 用 40 kHz 超声频率辐射 60 min 染料废水的降解率最高可达 90.2%。通过动力学分析, 降解反应符合一级反应动力学模型, 降解速率随初始浓度的增加而减小。

关键词 NiMo-Zr Keggin 结构, 杂多酸盐, 超声降解, 酸性绿 B 废水处理

中图分类号: O611.4 X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2009)11-1324-04

杂多酸(盐)以其新颖独特的结构和优良的催化性能, 不仅在有机合成^[1-2]、药物化学^[3-4]等方面得到广泛的应用, 也被众多学者作为光催化剂在水处理领域广泛研究^[5-6], 但由于光对非透明物质, 例如染料废水的穿透力是十分有限的, 因此在一定程度上影响了其降解效果。而超声波则不存在这样的问题, 即使对于水介质, 超声波的洞穿能力一般也在 15~20 cm。另外, 在一般情况下, 光能催化的化学反应, 往往超声波也能胜任。本文以酸性绿 B (AGB) 染料废水为模拟废水, 采用水热合成法自制的具有 Keggin 结构的 NiMo-Zr 杂多酸盐为催化剂, 研究其在超声波辐射作用下的降解效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、冰乙酸、 NaOH 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 以上试剂均为分析纯, 酸性绿 B 染料为工业品。722 型分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司); KQ-100KDE 型高功率数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), 容量 2 L, 频率 40 kHz, 功率 100 W; SP-10A 型数字酸度计 (浙江萧山仪器标准件厂); Thermo Nicolet Nexus 型傅立叶变换红外分光光度计 (美国尼高力公司); XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (日本岛津公司), $\text{CuK}\alpha$ 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $4^\circ \sim 40^\circ$ 。

1.2 催化剂的制备

杂多酸盐 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的合成: 称取 10.65 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.044 mol) 溶于 200 mL 水中, 冰醋酸酸化至 $\text{pH} = 6.5$, 不断搅拌下加入 0.2 mol/L 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL (0.004 mol), 出现白色沉淀, 继续酸化至 pH 约为 5.5, 70°C 下搅拌至澄清, 分批加入 0.2 mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL (0.004 mol), 煮沸回流 1 h 重结晶提纯, 干燥后密封保存, 产物为淡蓝绿色的粉末。

1.3 超声降解试验及分析方法

每次称取一定量的催化剂放入装有 100 mL 一定浓度 AGB 的烧杯中, 然后将烧杯放入装有水的超声波清洗器中, 进行超声辐射。每隔 10 min 取 5 mL 溶液, 经离心分离后, 取上清液用分光光度计在 605 nm 处测量 AGB 的吸光度, 根据 Lambert-Beer 定律可知, 超声降解率可以表示为:

2008-11-17 收稿, 2009-03-02 修回
通讯联系人: 张治宏, 男, 副教授; E-mail: zhzhang0416@163.com; 研究方向: 水污染控制及资源化
©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

降解率 (%) = $[(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$

式中, A_0 为超声处理前试样的吸光度, A 为超声处理 $t\text{ min}$ 后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 Keggin 型结构 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 光谱表征

杂多阴离子红外特征峰出现在 R 的指纹区 $700 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ [17]。因此, 首先用红外光谱来表征合成的杂多化合物的阴离子构型。从图 1 可看出, 在 $700 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 Keggin 结构杂多阴离子的特征吸收峰, $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 处为不对称的 $\text{Ni}-\text{O}$ 键伸缩振动频率, 906 和 945 cm^{-1} 处为 $\text{Mo}-\text{O}$ 键的伸缩振动频率, 885 cm^{-1} 处的峰为 $\text{Mo}-\text{O}-\text{b}-\text{Mo}$ 桥 (不同 Mo_3O_{18} 组间共同顶的氧桥) 的伸缩振动频率, 771 cm^{-1} 的峰归属于 $\text{Mo}-\text{O}-\text{c}-\text{Mo}$ 桥 (指 Mo_3O_{18} 组内共同边的氧桥) 的伸缩振动频率。另外, $1\,560$ 和 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处为水分子的弯曲振动频率, $3\,430$ 和 $3\,470\text{ cm}^{-1}$ 处为水分子的伸缩振动频率, 在 $1\,100 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 内不存在吸收峰 [8]。红外光谱图进一步说明制备的化合物为具有 Keggin 结构的杂多酸盐。

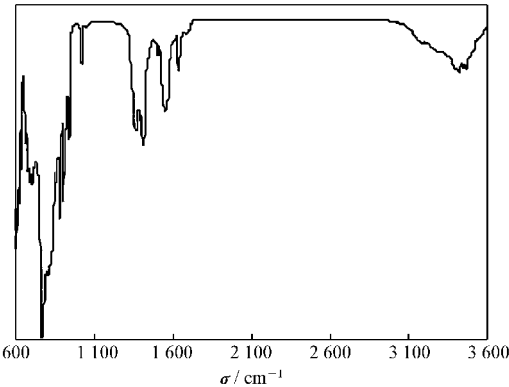


图 1 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 光谱

Fig 1 IR spectrum of $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

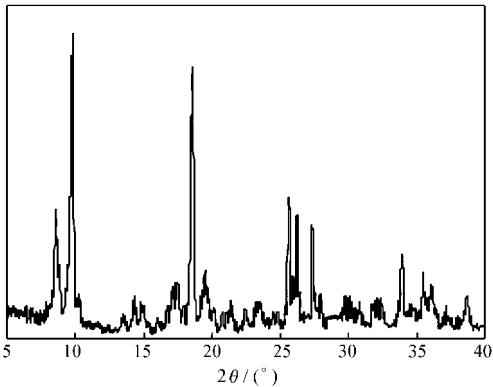


图 2 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 光谱

Fig 2 XRD pattem of $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

2.2 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 光谱表征

XRD 可以表征杂多酸 (盐) 的二级结构或三级结构, 衍射峰出现的位置决定于晶体的点阵结构。对于 Keggin 结构的杂多酸盐衍射峰的位置主要集中在 $8^\circ \sim 10^\circ$ 、 $16^\circ \sim 23^\circ$ 、 $25^\circ \sim 30^\circ$ 和 $31^\circ \sim 38^\circ$ 的 4 个区间内 [9], XRD 谱图见图 2。从图 2 可以看出, 在这 4 个区间内很明显地出现了 Keggin 结构的杂多酸盐的特征衍射峰, 而且第 1 个范围内的衍射峰最强, 第 4 个范围内的衍射峰最弱, 与文献 [10] 基本相符。进一步说明所合成的杂多酸盐具有 Keggin 结构。

2.3 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 AGB 染料废水降解率的影响

取 100 mL 的 20 mg/L AGB 染料溶液, 在 20°C 和 $\text{pH} = 6.5$ 的条件下, 分别投加不同量的 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 在 40 kHz 超声波下辐射一定的时间, 经离心分离后取样品进行分析, 催化剂投加量对 AGB 染料溶液降解率的影响见图 3。由图 3 可以看出, $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的加入量由 0.0 g/L 增加至 0.8 g/L 时, AGB 的降解率显著提高, 但当杂多酸盐的加入量达到 1.0 g/L 时, AGB 的降解率反而有所下降, 这可能是随着催化剂量的增加, 副反应也增多的缘故。说明单纯地增加杂多酸盐的投加量是不经济的, 应根据经济和效率关系来选择合适的杂多酸盐投加量。本试验条件下, $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为 0.8 g/L 比较合适。

2.4 杂多酸盐超声降解 AGB 染料时初始浓度的影响

分别配制质量浓度为 $10\text{ } 20\text{ } 30\text{ } 40$ 和 50 mg/L 的 AGB 染料水溶液各 100 mL , 投加 0.8 g/L 的 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 催化剂, 其它条件同上, 实验结果见图 4。从图 4 可以看出, AGB 降解率随其初始浓度的增加而减小。这主要是因为, 在催化剂的投加量、超声频率及功率保持不变时, 随着 AGB 染料浓度的增加, 空化气泡表面层处 AGB 染料分子及其中间产物的量趋于饱和, 阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 等自由基向气泡外的扩散, 减少了 $\cdot\text{OH}$ 等自由基与染料分子的反应区域。同时, 过多的中间产物不能及时向外扩

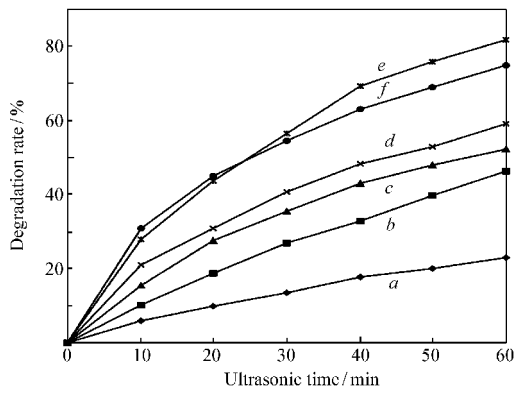


图 3 杂多酸盐的投加量对降解率的影响
Fig. 3 Effects of the amounts of heteropoly salt(HPS)
on degradation rate

$c(\text{HPS}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0 b. 0.2 c. 0.4 d. 0.6 e. 0.8 f. 1.0

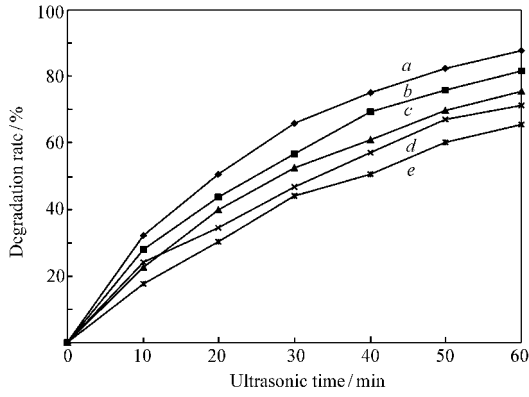


图 4 染料初始浓度对降解率的影响
Fig. 4 Effects of AGB initial concentrations
on degradation rate

$c(\text{AGB}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 10 b. 20 c. 30 d. 43 e. 50

散, 不仅占据了反应区域, 还会加速染料分子降解的逆反应^[11], 因此, 在 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的催化作用下, 染料分子的超声降解率随其初始浓度的增加而降低。

2.5 溶液初始 pH 值对杂多酸盐超声降解 AGB 的影响

取初始质量浓度为 10 mg/L 的 AGB 染料溶液 6 份, 加入 Ni-Mo-Zr 杂多酸盐 0.8 g/L, 其它实验条件同上, 用 NaOH 、 HCl 调节溶液 pH 值, 降解率见图 5。从图 5 可以看出, 在本实验条件下, $\text{pH} = 5.0$ 时催化剂的活性较好, AGB 的降解率可达 90.2%。这主要是因为溶液中的 pH 值会对杂多酸盐的存在形式及染料分子的离解性产生一定的影响所致。在低 pH 值条件下, 染料分子以分子形式存在, 因此, 可富积在空化气泡表面层或挥发进入空化气泡内, 这样有利于在空化气泡及其表面层的热分解反应的进行, 也可以使空化气泡表面层的 $\cdot\text{OH}$ 等自由基增加, 从而可提高降解反应; 当 pH 值比较高时, 染料分子多以离子形式存在, 不能富积到空化气泡表面层, 更不容易挥发进入到空化气泡内, 反应只在空化气泡气液界面处进行, 不利于降解反应的进行^[12]。而杂多酸盐只能在弱酸性环境下存在, 在强酸或碱性条件下就会分解, 以至于 Ni-Mo-Zr 组成结构发生变化, 失去催化活性^[13], 使 AGB 染料溶液降解率明显降低。

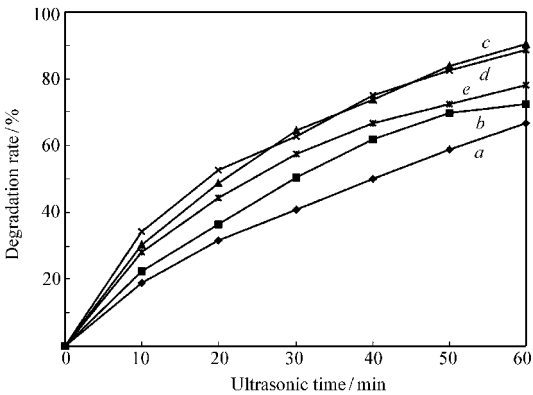


图 5 pH 值对降解率的影响
Fig. 5 Effects of initial pH values on the degradation rate
pH: a. 1.0 b. 3.0 c. 5.0 d. 7.0 e. 9.0

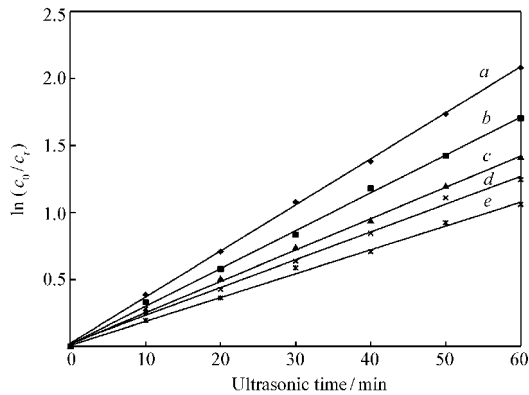


图 6 超声降解动力学
Fig. 6 Ultrasonic degradation dynamics of AGB
 $c(\text{AGB}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 10 b. 20 c. 30 d. 40 e. 50

2.6 $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{Mo}_{11}\text{ZrO}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 催化超声降解 AGB 染料溶液动力学

分别取 100 mL 的 10、20、30、40 和 50 mg/L 的 AGB 染料溶液, Ni-Mo-Zr 投加量为 0.8 g/L, $\text{pH} = 5.0$ 用 40 kHz 超声波照射, 以 $\ln(c_0/c_i)$ 对超声时间 t 作图, 式中, c_0 为未超声时染料溶液的浓度, c_i 为超声 t min 后染料溶液的浓度, 实验结果见图 6。从图 6 可以看出, 随着初始浓度的增加, Ni-Mo-Zr 杂多酸盐超声降解 AGB 染料的降解率随之降低, 但在本实验的浓度范围内, 均基本符合一级动力学模型。

参 考 文 献

- 1 ZHANG WeiHong(张卫红), WU Shan-Shan(吴姗姗), WANG Jun(王军), REN XiaoQian(任晓乾). *Petrochem Technol*(石油化工) [J], 2008, **37**(6): 795
- 2 LIANG BiChao(梁必超), YANG DeQin(杨德琴), KONG DeJin(孔德尽), SHI Li(施力). *J East Chinese Univ Sci Technol*(Nat Sci Edn)(华东理工大学学报(自然科学版)) [J], 2008, **34**(3): 315
- 3 LIU Ding(刘鼎), XU YiMing(许宜铭). *Acta Phys Chem Sin*(物理化学学报) [J], 2008, **24**(9): 1584
- 4 Vesna Kuntić, Maja Stanojević, Ivanka HokljajnerAntunović. *Chem Monthly* [J], 2006, **137**: 803
- 5 WU Chuan(武钊). *Chinese J Spec Lab*(光谱实验室) [J], 2007, **24**(4): 687
- 6 WANG Ling(王玲). *Technol Equip Environ Pollution Control*(环境污染治理技术与设备) [J], 2006, **7**(1): 129
- 7 WANG En-Bo(王恩波), HU ChangWen(胡长文), XU Lin(许林), Author(著). *Introduction to Polyoxometalates Chemistry*(多酸化学导论) [M], Chapt 2(第 2 章). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998: 15
- 8 LIU HuYong(刘慧勇), ZHANG ChenKai(张晨凯). *J Fuzhou Univ*(Nat Sci)(福州大学学报(自然科学版)) [J], 2000, **28**(4): 74
- 9 ZHANG FuMin(张富民), GUO MaiPing(郭麦平), GE HanQing(葛汉青), WANG Jun(王军). *Chem Ind Eng Prog*(化工进展) [J], 2006, **25**(10): 1171
- 10 SHEN Yi(沈怡), LI KunLan(李坤兰), YU JiaYou(余加祐). *J Dalian Inst Light Ind*(大连轻工业学院学报) [J], 2004, **23**(4): 242
- 11 CHEN Wei(陈伟), FAN Jin-Chu(范瑾初). *Water Wastewater Eng*(给水排水) [J], 2000, **126**(15): 19
- 12 CAO ShiHui(曹世晖), DAI You-Zhi(戴友芝). *Environ Protection Chem Ind*(化工环保) [J], 2006, **26**(6): 475
- 13 LIU Ning(刘宁). Masteral Dissertation([硕士学位论文]). Dalian(大连): Dalian Jiaotong University(大连交通大学), 2004

Synthesis, Characterization of Ni-Mo-Zr Heteropoly Salt with Keggin Structure and Its Ultrasonic Degradation Efficiency

ZHANG ZhiHong^{a, b*}, WANG Xiao-Chang^a, CHANG ZheMin^b, LV Su-Juan^b

(^aCollege of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055

^bSchool of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an)

Abstract The Ni-Mo-Zr heteropoly salt with Keggin structure has been hydrothermally synthesized and characterized by R and XRD. Efficiency of ultrasonic degradation of the heteropoly salt for the acidic-green B (AGB) dye as the objective compound was investigated, and the influence factors on the ultrasonic degradation efficiency, such as the amount of the heteropoly salt, the initial concentration and the pH value of the acidic-green B dye wastewater, were explored. The results show that newly synthesized Ni-Mo-Zr heteropoly salt had Keggin structure. When the amount of the heteropoly salt was 0.8 g/L, the initial concentration of the dye wastewater was 10 mg/L and the initial pH value of the wastewater was 5.0 and ultrasonic irradiation was carried out for 60 min at 40 kHz, the degradation rate was optimum and up to 90.2%. After dynamic analysis, it showed the degradation reaction was in accord with the first order dynamics model and the degradation rate was decreased with the increasing of the initial concentration of the acidic-green B.

Keywords Ni-Mo-Zr; Keggin structure; heteropoly salt; ultrasonic degradation; acidic-green B wastewater treatment