

11- 铈钼锆杂多酸盐的制备及超声降解性能

张治宏^{1,2}, 薛 峰^{1,3}, 李 焯², 王晓昌¹

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055 2. 西安工业大学
材料与化工学院, 陕西 西安 710032 3. 总后勤部西安建筑工程研究所, 陕西 西安 710032)

摘要: 采用 $\text{US}/\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 体系超声催化降解酸性绿 B (AGB) 染料废水, 并利用红外光谱 (IR) 和 X 射线衍射 (XRD) 对制得的杂多酸盐进行了表征。以 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐为催化剂, 考察了杂多酸盐的投加质量浓度、染料的初始质量浓度、超声功率及超声频率对超声降解效果的影响。结果表明: 合成的杂多酸盐具有 Keggin 型结构, $\text{US}/\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 体系能有效降解 AGB 染料溶液; 当染料质量浓度为 10 mg/L, 催化剂的质量浓度为 0.8 g/L 时, 功率为 100 W, 频率为 45 kHz 超声辐射 60 min, 染料废水降解率可达 86.9%。该研究为以后利用杂多酸盐超声催化降解水中有机物提供了参考。

关键词: Keggin 结构; 杂多酸盐; 超声降解; 染料废水

中图分类号: X 703 文献标识码: A 文章编号: 1005-9954(2010)09-0074-04

Synthesis and ultrasound degradation performance of 11-CeMoZr heteropoly salt

ZHANG Zhihong^{1,2}, XUE Feng^{1,3}, LI Xuan², WANG Xiaochang¹

(1. College of Environmental and Municipal Engineering Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi Province, China 2. School of Materials and Chemical Engineering Xi'an Technological University Xi'an 710032, Shaanxi Province, China 3. Architecture Engineering Institute, the General Logistic Department of P. L. A., Xi'an 710032, Shaanxi Province, China)

Abstract $\text{US}/\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ system was used for degradation of the acidic-green B (AGB) dye wastewater and the heteropoly salt obtained was characterized by infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffraction (XRD). The influences of the mass concentration of heteropoly salt, the initial mass concentration of AGB dye, ultrasonic power and ultrasonic frequency on the ultrasonic degradation were investigated with the synthesized $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ heteropoly salt as the catalyst. The results show that the heteropoly salt is in Keggin structure and $\text{US}/\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ system can effectively degrade AGB dye solution, the degradation efficiency of AGB solution can reach 86.9% after 60 min irradiation under the conditions of dye mass concentration 10 mg/L, the mass concentration of the heteropoly salt 0.8 g/L, ultrasonic power 100 W, and ultrasonic frequency 45 kHz. The results provide a reference for the ultrasound degradation of organic pollutants in water with heteropoly salt in the future.

Key words Keggin structure; heteropoly salt; ultrasonic degradation; dye wastewater

水溶性偶氮染料是印染行业废水处理的主要对象。由于该类废水大多含有苯环, 用化学和生物等方法处理该类废水的效果均不是特别理想^[1-2], 因此, 人们一直在寻求比较理想的处理方法。杂多酸盐, 特别是具有 Keggin 型结构的杂多酸盐, 因其独

特的催化活性被众多学者用于染料废水的处理, 但目前国内外的报道大多都是在以 W 元素为主的杂多酸盐在紫外光照射下进行降解的^[3-4], 很少有人涉及 Mo 系元素及超声降解染料废水的研究。超声波的洞穿能力很强, 即使在水介质中一般也可达到

基金项目: 西安工业大学校基金项目 (XAGDXJ0911)

作者简介: 张治宏 (1973—), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事水污染控制及资源化方面的研究。电话: 13109508513 E-mail: zhzhang0416@

163.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

15—20 m。同时,光能催化的化学反应,超声波往往也能胜任^[5]。

本实验是以自制的具有 Keggin 型结构的 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐(11-钼钨杂多酸盐)为催化剂,用超声波代替紫外光降解水溶性的偶氮染料酸性绿 B(AGB),并对合成的杂多酸盐进行表征,以此探索 Mo 系 Keggin 型结构杂多酸盐超声降解 AGB 染料溶液的效果。

1 实验

1.1 药品与试剂

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津化学试剂四厂; $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司; 冰乙酸, 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂; NaOH , 分析纯, 沈阳化学试剂厂; HClO_4 , 分析纯, 天津市东方化工厂; 酸性大红染料, 天津化工原料公司染料批发部。所有试剂均未进行纯化处理。

1.2 主要设备

Thermo Nicolet Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 日本岛津公司; KQ-100VDE, 频率为 28, 45, 100 kHz 可调, 功率为 100 W 可调, 昆山市超声仪器有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义予华仪器有限公司; PHS-2 酸度计, 上海第二分析仪器厂; TDL-40B 型离心机, 上海安亭科学仪器厂; 722 型分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

称取 10.65 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 水中, 冰乙酸酸化至 $\text{pH} = 6.5$ 不断搅拌下加入 0.2 mol/L $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL, 出现白色沉淀, 继续酸化至 $\text{pH} = 5.5$ 左右, 70 °C 条件下搅拌至澄清, 分批加入 0.2 mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL, 煮沸回流 1 h, 重结晶提纯, 干燥后保存备用, 产物为黄色粉末。

1.4 催化剂活性评价

催化剂的催化性能可以通过染料的降解率来表示。具体方法: 每次称取一定量的催化剂放入装有 100 mL 一定质量浓度 AGB 的烧杯中, 然后将烧杯放入装有一定量水的超声波清洗器中, 打开开关进行超声辐射。每隔一定的时间取 5 mL 溶液, 经离心分离后, 取上清液用 722 型分光光度计在 605 nm 处测量 AGB 的吸光度, 根据 Lambert-Beer 定律可知,

降解率 η 可以表示为

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \quad (1)$$

式中: A_0 为超声处理前试样的吸光度, A_t 为超声处理时间 t 后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐的 IR 光谱分析

红外光谱是杂多阴离子化学中最常使用的研究测定方法, 用它可以鉴别多阴离子, 特征峰出现在 R 的指纹区 700—1 100 cm^{-1} ^[6]。因此首先用红外光谱来表征合成的杂多化合物的阴离子的构型, 见图 1。

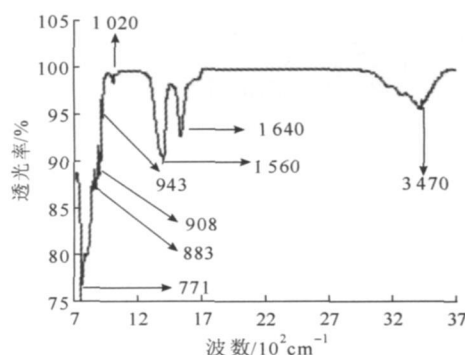


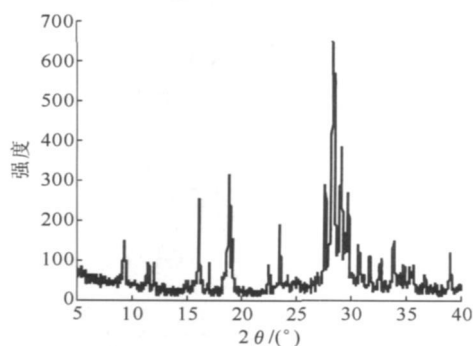
图 1 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 光谱

Fig 1 IR spectrum of $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

从图 1 可以看出, 在 700—1 100 cm^{-1} 内出现了 Keggin 结构杂多阴离子的特征吸收峰: 1 020 cm^{-1} 为不对称的 Ce—O 键伸缩振动频率, 908, 943 cm^{-1} 为 Mo—O 键的伸缩振动频率, 883 cm^{-1} 的峰为 Mo—Ob—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 Mo—O—Ce—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, 1 640 cm^{-1} 是水分子的弯曲振动频率, 3 470 cm^{-1} 是水分子的伸缩振动频率, 在 1 100—1 200 cm^{-1} 区域内不存在吸收峰^[7], 红外光谱图说明制备的为化合物为具有 Keggin 结构的杂多酸盐。

2.2 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐的 XRD 光谱

X 射线粉末衍射可以表征杂多酸盐的结构, 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 2θ 为 7°—10°, 16°—22°, 25°—30° 和 33°—38° 的 4 个区间内^[8], 见图 2。

图 2 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 光谱Fig 2 XRD spectrum of $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

从图 2 可以看出, 2θ 在这 4 个区间内很明显地出现了 Keggin 型结构的特征吸收峰, 进一步说明所合成的杂多酸盐具有 Keggin 型结构。

2.3 杂多酸盐超声催化性能

2.3.1 投加质量浓度对 AGB 染料废水降解率的影响

取 100 mL、10 mg/L 为染料溶液放入烧杯中, 分别投加不同质量浓度的 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐, 置于装有一定体积水的容量为 3 L 的 KQ-100 VDE 超声波清洗器中, 在室温条件下, 采用 45 kHz、80 W 的条件辐射染料废水一定的时间, 经离心分离后取样品进行分析, 催化剂投加质量浓度 ρ 对染料溶液降解率的影响见图 3。

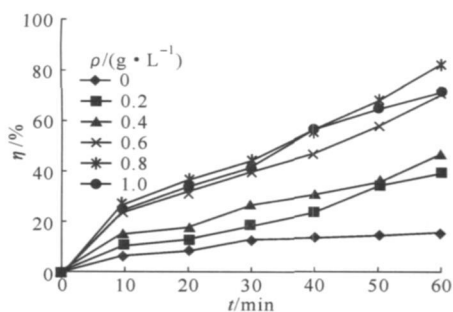


图 3 投加质量浓度对降解率的影响

Fig 3 Effect of catalyst mass concentration on degradation rate

从图 3 可以看出, 降解率随着超声时间的延长而增加。当杂多酸盐催化剂的投加质量浓度由 0 增加到 0.8 g/L 时, 染料废水的超声降解率随着催化剂的投加质量浓度的增加而增加, 最高可达 81.86%。但是当催化剂的投加质量浓度增加到 1.0 g/L 后, 染料的降解率有所降低。本实验条件下的催化剂投加质量浓度以 0.8 g/L 为宜。

2.3.2 AGB 初始质量浓度对降解率的影响

分别配制质量浓度为 10、20、30、40、50 mg/L 的

AGB 染料废水各 100 mL, 投加 0.8 g/L 的 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐, 实验条件同 2.3.1 节, 实验结果见图 4。

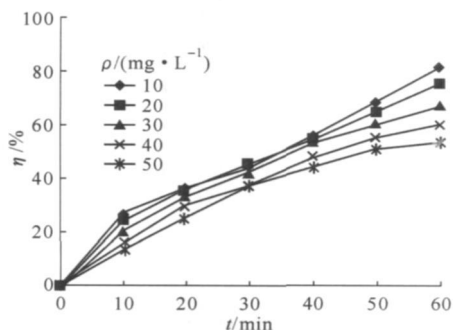


图 4 初始质量浓度对降解率的影响

Fig 4 Effect of initial mass concentration on degradation rate

从图 4 可以看出, 对于 AGB 染料溶液来说, 降解率随其初始质量浓度的增加而减小。这主要是因为, 在催化剂的投加质量浓度、超声频率及输入溶液中的声强保持不变时, 空化点随着染料初始质量浓度的增加而趋于饱和, 使反应程度降低^[9-10]; 而且在降解过程中会产生更多的中间体和中间产物, 这些中间产物的存在不仅会吸收或相互碰撞消耗一部分超声能量, 使得空化泡崩溃的瞬间能量不足弱化了空化效应, 并且由于所产生的 $\cdot\text{OH}$ 等自由基没有选择性, 中间体将和染料分子竞争与自由基反应, 导致染料分子与自由基反应的机率减少, 因此引起降解率的降低^[11-12]。

2.3.3 超声功率对 AGB 降解率的影响

取 100 mL、10 mg/L 的染料溶液, 加入 0.8 g/L 的 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐, 改变超声波的功率, 其他实验条件同 2.3.1 节, 研究超声功率 P 对降解率的影响, 实验结果见图 5。

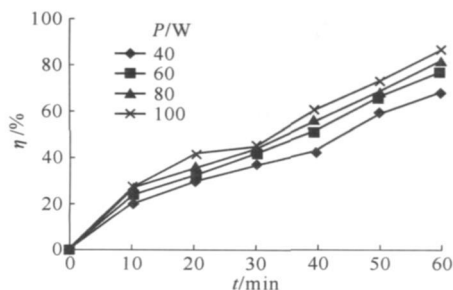


图 5 超声功率对降解率的影响

Fig 5 Effect of ultrasound power on degradation rate

在一般的有机物降解过程中, 单纯超声辐射, 降解率会随着超声输出功率的增大而增加。在本实验

中, $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐催化超声降解 AGB 染料溶液也出现了类似的现象。这是因为随着超声输出功率的增大, 超声空化效应逐渐加强, 产生 $\cdot\text{OH}$ 等自由基的能力加强, 因此对污染物的氧化去除能力随之加强, 使 AGB 染料的降解率升高^[13]。

2.3.4 超声频率对 AGB 降解率的影响

取 100 mL, 10 mg/L 的染料溶液, 加入 0.8 g/L 的 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐, 超声波的功率为 100 W, 改变超声频率, 其他实验条件同 2.3.1 节, 研究超声频率 f 对降解率的影响, 实验结果见图 6。

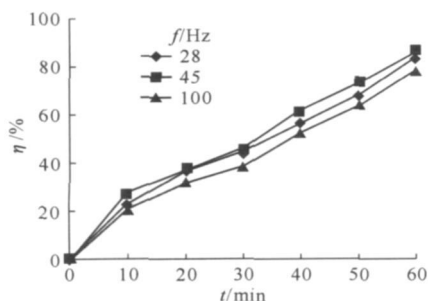


图 6 超声频率对降解率的影响

Fig 6 Effect of ultrasound frequency on degradation rate

超声频率效应的研究是超声降解水体中污染物的一个重要内容^[14], 在一定的频率范围内, 随着频率的增高, $\cdot\text{OH}$ 自由基的产率也相应增加, 有利于氧化反应, 但超过一定的范围, 频率增高将会使空化难以发生。因为频率增高, 声波膨胀相时间变短, 空化核来不及增长到可产生效应的空化泡; 即使形成了空化泡, 由于声波的压缩相时间过短, 空化泡可能来不及发生崩溃, 从而影响到污染物的降解率^[15]。实验的结果与理论分析基本一致, 为了获取比较好的降解率, 超声反应不宜在高频范围内进行, 在本实验条件下, 选择 45 kHz 作为超声频率, 不仅降解效果好, 而且在降解过程中噪音较小, 减少了对人体的危害。

3 结论

(1) 实验合成的 $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐基本符合 Keggin 型结构杂多酸盐的特征。

(2) $\text{Na}_5[\text{Ce}(\text{ZMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 杂多酸盐能够利用超声波对 AGB 染料溶液进行降解。

(3) 在本实验条件下, 对 AGB 染料溶液降解的最佳条件: 杂多酸盐的投加质量浓度为 0.8 g/L, AGB 染料溶液的质量浓度为 10 mg/L, 超声功率为 100 W, 频

率为 45 kHz 时, 处理 60 min 降解率最高可达 86.9%。

参考文献:

- [1] 黄延召, 王光龙, 张宝林, 等. 超声降解偶氮染料活性艳红 X-3B 的动力学研究 [J]. 化学工程, 2007, 35(10): 30-33
- [2] 夏良树, 王孟, 李来丙, 等. $\text{US}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系超声催化降解甲基橙的研究 [J]. 化学工程, 2007, 35(7): 58-61
- [3] 罗宿星, 伍远辉, 勾华. 稀土杂多酸盐光催化降解活性染料废水的研究 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(12): 47-49
- [4] 王力, 杜翠红, 黄高凌, 等. 杂多酸盐在可见光照射下对染料的催化降解 [J]. 集美大学学报: 自然科学版, 2009, 14(2): 137-140
- [5] 王君, 韩建涛, 张向东, 等. 氧化钒掺杂二氧化钛催化超声降解甲基橙的研究 [J]. 化工环保, 2004, 24(3): 161-164
- [6] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 13-16
- [7] 刘慧勇, 张晨凯. 负载型钼-钒-磷杂多酸的制备及应用 [J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2000, 28(4): 74-77
- [8] 张富民, 郭麦平, 葛汉青, 等. 合成钼钒磷杂多酸的新方法及其催化性能 [J]. 化工进展, 2006, 25(10): 1171-1174
- [9] FINDIK S, GÜNDÜZ G. Sonolytic degradation of acetic acid in aqueous solutions [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(2): 157-162
- [10] 张占梅, 郑怀礼, 胡鹏, 等. 响应面法优化低频超声协同 H_2O_2 降解偶氮染料酸性绿 B [J]. 环境科学研究, 2009, 22(3): 270-276
- [11] SONG Shuang, XIA Min, HE Zhiqiao, et al. Degradation of *p*-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis [J]. J Hazard Mater, 2007, 144(1/2): 532-537.
- [12] SONG Shuang, YANG Haping, HE Zhiqiao, et al. Mechanism of decolorization and degradation of C1Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis [J]. Chemosphere, 2007, 66(9): 1782-1788.
- [13] 王君, 潘志军, 张朝红, 等. 普通锐钛型 TiO_2 催化超声降解十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 的研究 [J]. 环境科学研究, 2006, 19(3): 81-87
- [14] NING Ping, XU Jinqiu, XU Xiaojun, et al. Research progresses of ultrasonic cavitation process for degradation of organic pollution in water (continued) [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002, 22(6): 333-337
- [15] 朱昌平, 何世传, 单鸣雷, 等. 超声技术在废水处理中的应用与研究进展 [J]. 计算机与应用化学, 2005, 22(1): 28-32