

文章编号: 1004-1656(2009) 05-0516-05

超声强化 Keggin 型 Fe-Mo-Zr 杂多酸盐降解染料废水

张治宏^{1,2*}, 王彩花^{1,3}, 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 西安科技大学 能源学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 合成了 Fe-Mo-Zr 杂多酸盐催化剂, 并利用红外光谱 (IR) 和 X 射线衍射 (XRD) 对制得的产物进行了表征, 研究了 Fe-Mo-Zr 杂多酸盐超声降解模拟酸性绿 B (AGB) 染料废水的效果。结果表明, 合成的杂多酸盐具有 Keggin 型结构, 催化剂的投加量、染料的初始浓度及初始 pH 值、超声频率及超声时间都对降解效果产生一定的影响。当染料浓度为 10 mg/L, 催化剂的投加量为 0.6 g/L 时, 在 pH 为 5.0 的条件下, 用 40 kHz 超声辐射 60 min 降解率最高可达 93.18%。通过动力学分析: 降解反应符合一级反应动力学模型, 速率常数随初始浓度的增加而减小。

关键词: Fe-Mo-Zr Keggin 结构; 水处理; 超声降解

中图分类号: O614.81 **文献标识码:** A

有机染料因其大多含有偶氮、苯环等, 致使目前使用的化学和生物方法的处理效果都不是特别的理想, 因此研究有效的染料降解途径备受关注^[1,2]。杂多化合物, 特别是具有 Keggin 结构的杂多化合物, 以其新颖独特的结构和优良的催化性能, 不仅在有机合成^[3,4]、药物化学^[5,6]等方面得到应用, 同时也被众多学者作为光催化剂在印染废水处理领域广泛研究^[7,8]。但众所周知, 印染废水色度深, 浊度大, 而光对非透明物质的穿透能力是十分有限的, 因此, 本文利用超声波来替代紫外光, 以模拟酸性绿 B (AGB) 溶液为研究对象, 以自制的具有 Keggin 型结构的杂多酸盐为催化剂, 探讨其超声降解效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

KQ 系列超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (日本岛津公司); Thermo Nicolet Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); UV-2550 紫外-可见分光光度计 (岛津有限公司)。

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 冰乙酸、无水乙醇均为分析纯, 未经过进一步处理, AGB 染料为市售工业品。

1.2 催化剂的制备

按文献 [9] 的方法制备 $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{ZrMo}_{11}\text{O}_{39})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 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 $\text{pH} = 6.5$, 不断搅拌下加入含有 0.2 mol/L $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 20 mL 煮沸回流 1 h 重结晶提纯, 干燥后保存备用。

1.3 分析方法

用紫外可见分光光度计在 200-700 nm 的波长范围内对 AGB 染料溶液进行全程扫描, 确定染料溶液的最大吸收波长为 605 nm, 并在此波长下测量溶液的吸光度, 然后以吸光度对浓度作工作曲线, 待测溶液用内插法确定浓度, 由以下公式计算其降解率, 降解率的计算公式:

$$\text{降解率} = [(C_0 - C) / C_0] \times 100\%$$

式中, C_0 为超声处理前试样的浓度; C 是超声处理 t min 时试样的浓度。

收稿日期: 2008-10-18 修回日期: 2008-03-22

联系人简介: 张治宏 (1973-), 男, 副教授, 在读博士研究生, 研究方向: 水污染控制及资源化。Email: zhizhang0416@163.com

2 结果与讨论

2.1 FeMoO₄-Zr 杂多酸盐的 IR 光谱分析.

红外光谱是杂多阴离子化学中最经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 IR 的指纹区 700–1100cm⁻¹[10]. 因此我们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, 数据见表 1.

表 1 N_a5 [Fe(ZMo₁₁O₃₉)]·XH₂O 的 IR 数据 (cm⁻¹)

Tab 1 IR Data for N_a5 [Fe(ZMo₁₁O₃₉)]·XH₂O

Y _{ZrO₄}	Y _{Mo-Od}	Y _{Mo-Ob-Mo}	Y _{Mo-O-Mo}
1040, 1010	941, 922	877	773

从表 1 可以看出, 该化合物具有 Keggin 型结构杂多化合物的特征振动谱带, 与文献 [11] 中的一致. 在 ZMo₁₁O₃₉⁸⁻ 阴离子中, 存在四种氧原子, 其中有 4 个氧原子连接着中心原子 Mo, 记为 O_a, 12 个不同单元之间共用的桥氧 O_b, 12 个单元内共用边的桥氧 O_c 和 12 个端氧 O_d. 这些氧原子与 Mo 及 Zr 原子之间分别存在四种键, 即: Zr-O_a, Mo-O_b-Mo, Mo-O_c-Mo, Mo-O_d. 从表 1 中数据可以看出, Zr-O_a 和 Mo-O_d 的振动峰发生劈裂, 主要是由于 Zr⁴⁺ 体积大, 分子相对松弛, 因此分子的内聚力比较小, 分子中各原子结合的不是很紧密, 以至于与之相关的化学键震动形式发生明显的不同而使吸收峰造成劈裂[12].

2.2 FeMoO₄-Zr 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° 的四个区间内[13], 数据见表 2.

表 2 N_a5 [Fe(ZMo₁₁O₃₉)]·XH₂O 的 X 射线粉末衍射数据

Tab 2 Data of X-ray powder diffraction of N_a5 [Fe(ZMo₁₁O₃₉)]·XH₂O

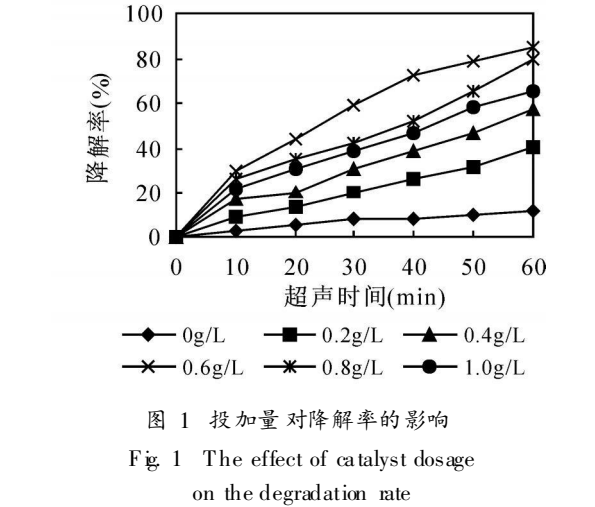
2θ/(°)	I/I ₀	2θ/(°)	I/I ₀
8.40	100	21.98	130
9.84	228	27.6	156
16.1	78	28.22	176
18.84	120	29.92	134
19.18	80	31.44	114
21.20	120	33.50	90
21.68	138	35.20	102

从表 2 可以看出, 2θ 在这四个区间内很明显地出现了 Keggin 结构的特征吸收峰. 进一步说明所合成的杂多酸盐具有 Keggin 结构.

2.3 FeMoO₄-Zr 杂多酸盐投加量对 AGB 染料废水

降解率的影响

取 100mL、20mg/L 染料溶液放入烧杯中, 分别投加不同量的 FeMoO₄-Zr 杂多酸盐, 置于装有一定体积水的容量为 2L 的超声波清洗器中, 在 40kHz、50W 的条件下辐射一定的时间, 经离心分离后取样品进行分析, 催化剂投加量对染料溶液降解率的影响见图 1.



从图 1 可以看出, 降解效果随着超声辐射时间的延长而增加. 当杂多酸盐催化剂的投加量由 0g/L 增加到 0.6g/L 时, 染料废水的超声降解率是随着催化剂的投加量的增加而增加, 最高可达 90.17%. 但是当催化剂的投加量增加到 0.8g/L 后, 染料的降解率反而降低. 本实验条件下的催化剂投加量以 0.6g/L 为宜.

2.4 AGB 染料废水初始浓度对降解率的影响

分别配制浓度为 10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L 和 50mg/L 的 AGB 染料废水各 100mL 投加 0.6g/L 的 FeMoO₄-Zr 杂多酸盐, 实验条件同上, 实验结果见图 2.

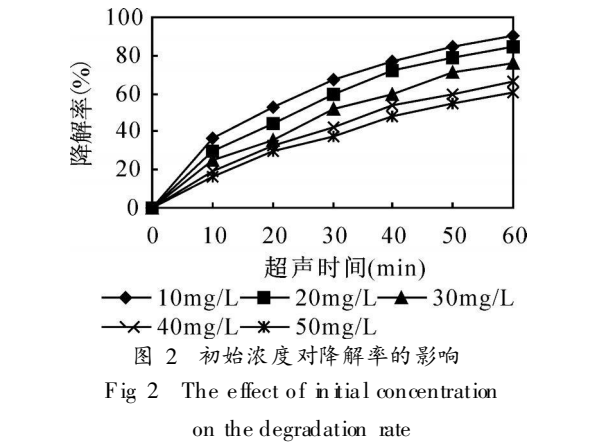


图 2 初始浓度对降解率的影响

从图 2可以看出,在超声波辐射 60min后,初始浓度为 10mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L和 50 mg/L 的染料废水的去除率分别为 90.17%、84.90%、76.07%、66.65%和 60.24%,随其初始浓度的增加而减小;去除总量为 9.02 mg/L、16.98 mg/L、22.82 mg/L、26.66 mg/L和 30.12 mg/L,却随着初始浓度的增加而增加。这主要是因为,在催化剂的投加量、超声频率及输入溶液中的声强保持不变时,催化剂的活化位、溶液中空化气泡及所产生的·OH 等自由基的数目保持相对稳定,当浓度比较稀时,降解反应发生的可能性与反应物的浓度成正比,因此,单位时间单位体积内对染料的去除总量随初始浓度的增加而增加。在其他条件不变的情况下,随着染料浓度的增加,空化气泡表面层处染料分子及其中间产物的量趋于饱和,阻碍了·OH 等自由基向气泡外的扩散,减少了·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散,不仅占据了反应区域,还会加速染料分子降解的逆反应^[14-16],因此,染料分子的降解率随其初始浓度的增加而降低。

2.5 溶液初始 pH 值对降解率的影响

取初始浓度为 10mg/L的染料溶液七份,加入 FeMg-Zr杂多酸盐 0.6g/L,其它实验条件同上,用 NaOH、稀 H₂SO₄调节溶液的 pH 值,降解率见图 3。

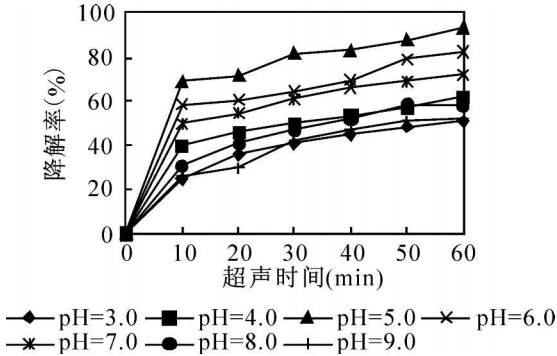


图 3 pH 值对降解率的影响
Fig 3 The effect of initial pH on the degradation rate

从图 3可以看出,在本实验条件下, pH = 5.0 时,催化剂的活性最好,溶液的降解率可达 93.18%。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,因此可富集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,也可以使空化泡表面层

的·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,不能富集到空化气泡表面层,更不容易挥发进入到空化泡内,反应只在空化泡气液界面处进行,不利于降解反应的进行^[17];而同时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 Keggin 型结构发生变化,失去催化活性,从而使染料溶液降解率明显降低。

2.6 超声频率对杂多酸盐超声降解率的影响

取初始浓度为 10mg/L的染料溶液四份,加入 FeMg-Zr杂多酸盐 0.6g/L,调节 pH 值为 5.0 分别用 25、40、60和 80kHz 的超声波照射,其它条件同上,降解率见图 4。

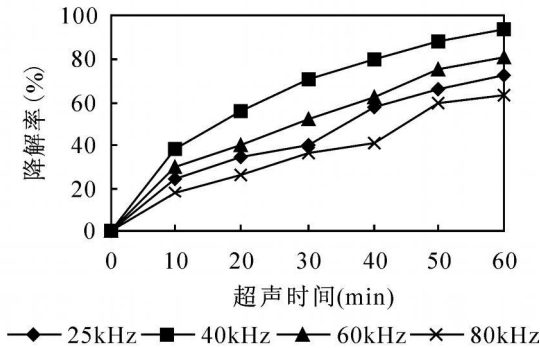


图 4 超声频率对降解率的影响
Fig 4 The effect of ultrasonic frequency on the degradation rate

从图 4可以看出,40kHz 频率的超声波的降解效果比其它三个频率的高。这可能是因为:低频时气泡半径比高频时大,而崩溃时间也比高频长。对于难挥发的染料分子来说,高频导致崩溃时间变短,有更多的·OH 自由基能逃逸出空化泡外,避免崩溃时间长而在泡内互相重新结合,因而会使降解率增加,但频率高会导致空化强度下降,液体中的能量衰减加速,将会使空化过程变得难以发生。这样的话,由空化泡内水分子断裂生成的·OH 自由基会减少,因而会使降解率降低。在这两种作用下,于是出现对应于染料分子降解的最佳频率^[14-16]。因此,对于不同的染料分子,应通过实验确定其最佳超声降解频率。

2.7 FeMg-Zr杂多酸盐催化超声降解 AGB 染料溶液动力学

染料溶液的超声降解速率可用一级反应速率方程描述^[18],即 $\ln(C_0/C_t) = k_d t$ 将图 2.4 的数据按上式进行拟合,考查本实验条件下的降解速率是否满足一级动力学模型,结果如表 3 所示。

表 3 不同染料浓度下反应以一级动力学拟合的结果

Tab 3 First order modeling results at various dye concentrations

染料初始 浓度 (mg/L)	速率常数 k (min^{-1})	半衰期 (min)	相关 系数 r
10	0.0374	18.53	0.9969
20	0.0313	22.14	0.9981
30	0.0238	29.12	0.9950
40	0.018	38.51	0.9975
50	0.0154	45.00	0.9971

从表 3 可以看出, 各拟合直线的的相关系数都在 0.99 以上, 所以染料废水在超声协同杂多酸盐降解过程中符合一级反应动力学模式。

参考文献:

[1] 王占华, 许德玄, 陈瑜, 等. 放电极雾化介质阻挡放电低温等离子体对染料溶液的脱色研究 [J]. 环境科学研究, 2007, 20(6): 126-130

[2] 韩春媚, 林林, 谷庆宝, 等. 偶氮染料 4BS 光解动力学和总氮脱除的初步研究 [J]. 环境科学研究, 2007, 20(6): 101-105

[3] 王伟, 管洪刚. 硅钨酸催化合成水杨酸甲酯的研究 [J]. 科技通报, 2000, 16(2): 111-115

[4] Gerrit J M euzelaar Leendert Maat et al A. Dieck-Alder reactions of carbonyl-containing dienophiles catalyzed by tungstophosphoric acid supported on silica gel [J]. *Catal Lett*, 1998(56): 49-51.

[5] Vesna Kuntić, Maja Stanojević, Ivanka Hockljajner-Antunović, et al. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Amino Acid Derivatives of the Heteropolytungstophosphoric Acid [J]. *Monatsh für Chemie*, 2006, 137: 803-810

[6] 刘术侠, 王力, 刘彦勇, 等. 钨钛磷稀土杂多酸盐的合成及其抗爱滋病毒活性的研究 [J]. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 59-63

[7] 白波, 董岁明. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{T} \cdot \text{D}_2/\text{S} \cdot \text{O}_2$ 复合光催化剂的制备及性能研究 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(1): 36-39

[8] 李敏娇, 钟俊波, 马迪, 等. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C} \cdot \text{O}_2$ 光催化脱色甲基橙溶液的研究 [J]. 化学研究与应用, 2008, 20(3): 244-248

[9] 陈亚平, 朱志平, 赵玉英, 等. 十一钨钛杂多酸盐 $\text{M}_{n-1}\text{XW}_{11}\text{T} \cdot \text{O}_{40}$ (X = Si, B, Zn) 的合成及其氧化还原性质

3 结论

(1) 杂多酸的合成受温度及 pH 值影响比较大, 应严格控制反应时的条件。

(2) 杂多酸的投加量、溶液的初始浓度及初始 pH 值、超声频率及超声时间都会对降解率产生一定的影响。在本实验条件下, 当 AGB 浓度为 10mg/L, 催化剂浓度为 0.6g/L, 在 pH 为 5 时, 40kHz 超声辐射 60min 降解率最高可达 93.18%。

(3) 超声强化 Keggin 型结构 Fe-Mo-Zr 杂多酸盐降解 AGB 染料反应基本符合一级动力学反应模型。

[J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 205-210

[10] 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

[11] 罗茜, 简敏, 张进, 等. 硅钼钒和硅钨钒杂多酸的制备及其在苯直接羟基化脂苯酚中的活性研究 [J]. 化学研究与进展, 2006, 18(6): 629-633

[12] 王伟. 隔的 11-钨钛 (钼) 多元杂多化合物的合成、表征及在金属表面化学处理方面的应用研究 [J]. 化学研究与应用, 2000, 12(12): 265-268

[13] 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

[14] 陈伟, 范瑾初. 超声降解水体中有机污染物的效果及影响因素 [J]. 给水排水, 2000, 126(15): 19-21

[15] Francony A, Petrier C. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies 20kHz and 500 kHz [J]. *Ultrasonic Sonochemistry*, 1996, 3(2): 77-82

[16] Hua Inez Hoffmann M. R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology [J]. *Environmental Sci & Technol*, 1997, 31(8): 2237-2243

[17] 曹世晖, 戴友芝. 超声波技术降解水中氯代有机物的研究进展 [J]. 化工环保, 2006, 26(6): 475-478

[18] 王君, 孙伟, 张朝红, 等. 普通金红石型 $\text{T} \cdot \text{O}_2$ 的转晶及声催化降解酸性红 B 的研究 [J]. 染料与染色, 2007, 44(3): 30-34

Study on ultrasonic enhanced FeMo-Zr heteropoly salt with kegglin structure degradation of dye acidie-green B (AGB)

ZHANG Zhi-hong^{1,2*}, WANG Cai-hua^{1,3}, WANG Xiao-chang¹

(1 College of Environmental and Municipal Engineering Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2 School of Materials and Chemical Engineering Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China

3 School of Energy Engineering Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract The FeMo-Zr heteropoly salt was synthesized and characterized by IR and XRD. The ultrasonic degradation efficiency of the acidie-green B dye wastewater with FeMo-Zr heteropoly salt was studied. The results showed that the heteropoly salt was Keggin structure. These factors, such as the amount of the heteropoly salt, the initial concentration and the pH value of the acidie-green B dye wastewater, the ultrasonic frequency and the irradiation time were all effected the degradation efficiency. When the amount of the heteropoly salt was 0.6 g/L, the initial concentration of the dye wastewater was 10 mg/L, the initial pH value of the wastewater was 5.0 and the ultrasonic frequency was 40 kHz with ultrasonic irradiation 60 min, the degradation rate was optimum and up to 93.18%. After dynamics analysed, the degradation reaction was accord with the first order dynamics model, and the rate constant of the degradation increased with the decreasing of the initial concentration of the acidie-green B.

Key words FeMo-Zr Keggin structure; wastewater treatment; ultrasonic degradation

(责任编辑 钟安永)