

负载型纳米 Fe-Pd 降解水溶性偶氮染料*

武 俐 邵 超 王晴晴 赵同谦**

(河南理工大学资源环境学院, 焦作, 454003)

摘 要 采用阳离子交换树脂表面为载体,合成了负载型纳米 Fe-Pd 二元复合金属材料,采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析对该材料进行表征,研究了其对一些水溶性偶氮染料的降解效果.实验表明,该材料对 0.05 g·L⁻¹ 甲基橙、日落黄、酸性橙 8、金橙 G 和活性红 2 等偶氮染料有较好的降解效果,纳米双金属中 Pd 含量的增加有利于染料的降解;反应体系初始 pH 值对染料的降解率影响较大,本研究中,pH 4 酸性条件下降解效果最佳;制备的材料在第 10 次活化后,仍有较好的降解效果;为环境中偶氮染料的降解提供了一种有效的方法.

关键词 纳米铁/钯, 负载, 偶氮染料, 降解.

染料废水是较难降解的工业废水之一.偶氮染料占有染料总数的三分之二,其释放到环境中会对受暴露的水生生物产生急性或慢性效应,进而影响食物链,因此,对偶氮染料废水的处理研究备受关注^[1-3].常用的偶氮染料处理方法,主要有物理法^[4]、化学法^[5-6]和生物法^[7].物理法不能彻底降解污染物,化学法成本过高,生物法降解缓慢.由于纳米 Fe 能快速有效地转化多种环境污染物,已应用于处理废水和修复地下水^[8-9].但纳米 Fe 颗粒易流失,难回收,且活性极高,暴露在空气中易氧化甚至发生自燃,因此,有学者将纳米 Fe 固定在特殊的载体上制成负载型纳米 Fe,以提高其重复利用性^[10-11].已有的研究表明,复合纳米金属材料比纳米 Fe 具有更高的反应活性^[12],因此,利用复合纳米金属材料处理环境污染物已成为环境领域的又一研究热点^[13].

本文采用液相还原方法,以 732 型阳离子交换树脂为载体,制备了负载型纳米 Fe-Pd 并对其进行了表征,以甲基橙、日落黄、酸性橙 8、金橙 G 和活性红 2 等 5 种水溶性偶氮染料为研究对象,考察了有关因素对偶氮染料降解效率的影响.在优化的降解反应条件下,研究了制备的负载型纳米 Fe-Pd 的重复使用性能,发现材料经再生活化后降解效果仍较显著,为偶氮染料的降解提供了一种可行有效的方法.

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲基橙购自天津市大茂化学试剂厂;日落黄购自上海晶纯试剂有限公司;金橙 G 购自 Acros 公司(美国新泽西州);活性红 2 和酸性橙 8 购自 Sigma-Aldrich 化学试剂公司(澳大利亚新南威尔士州).5 种偶氮染料结构示意图见图 1.

染料溶液(0.5 g·L⁻¹)均由相应的染料溶解在 500 mL 去离子水中配制;732 型阳离子交换树脂(交换容量(干树脂)≥4.2 mmol·g⁻¹;粒度(0.3—1.2 mm)≥20%;含水量 46%—52%),FeSO₄·7H₂O 和 [Pd(C₂H₃O₂)₂]₃均购自国药集团化学试剂有限公司.所有试剂使用前不加任何纯化步骤.

1.2 负载型纳米 Fe-Pd 的制备

先参照文献[3]报道的方法制备负载型纳米 Fe,本文中使用 FeSO₄·7H₂O 代替 FeCl₂·4H₂O,反应式: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{BH}_4^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe} \downarrow + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 7\text{H}_2 \uparrow$;再将 [Pd(C₂H₃O₂)₂]₃ 缓慢滴加到负载型纳米 Fe 表面,通过还原沉淀反应制备负载型纳米 Fe-Pd,反应式: $\text{Fe}^0 + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd} \downarrow + \text{Fe}^{2+}$,Pd 覆在纳米 Fe 表面,将所

2011 年 10 月 9 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(40701160);河南高校科技创新人才支持计划项目(2008HASTIT004);河南省高校青年骨干教师基金(2101GJS-051)资助.

** 通讯联系人, Tel:03913987236; E-mail:zhaotongqian@126.com

得材料保存在弱碱性水溶液中待用.

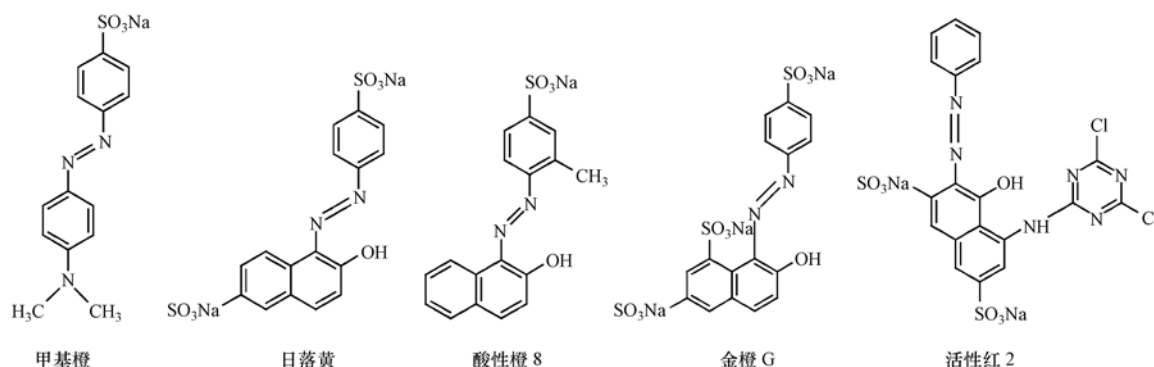


图 1 偶氮染料结构示意图

Fig. 1 Structure of azo dyes

1.3 材料表征

将新制备的负载型纳米 Fe-Pd 利用超声波进行分散,用去离子水、乙醇清洗数次,以去除表面杂质.然后在室温条件下,高纯 N_2 烘干制成电镜试样,用装有能谱分析仪 (INCA-ENERAGY 250) 的扫描电子显微镜 (JSM-6390LV) 观察材料的微观结构.扫描电子显微镜的工作状态:高真空模式,加速电压 15—20.0 kV,工作距离 10 mm;能谱条件:分辨率 (Mn $K\alpha$) 约 133 eV.

1.4 降解实验

反应均在 100 mL 锥形瓶中进行,分别将 1.0 g (湿重) 新制备的材料加到 50 mL 偶氮染料 ($0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中,用 HCl、 Na_2CO_3 调节 pH 值.在常温下于气浴恒温振荡器中振荡反应,转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,开始计时,并间隔一定时间用注射器采样,将样品迅速通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,并转移至 LC 样品瓶中,采用 HPLC (Agilent 1200) 分析测定偶氮染料浓度,评价降解效率.色谱条件:配备四元泵,标准进样量 $50 \mu\text{L}$,紫外检测器检测波长 220 nm,流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 20°C ,XDB-C18 柱 ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$,粒径 $5 \mu\text{m}$),流动相采用乙腈-水进行梯度洗脱.

2 结果与讨论

2.1 负载型纳米 Fe-Pd 的表征

图 2 是树脂空白及树脂负载型纳米 Fe-Pd (Pd 0.063%) 扫描电子显微镜图片 (SEM),从图 2 中可以看出,树脂空白表面较为光滑,且有明显的孔洞.而所负载在树脂上的 Fe-Pd 呈球状或椭球状,粒径主要分布范围在 10—200 nm 之间,且观察负载型纳米 Fe-Pd 在空气中放置无明显颜色变化,表明 Fe-Pd 金属体系在空气中能较稳定存在.

能谱分析显示出树脂空白和整个材料的组成成分,在树脂空白里只发现 C 和 O 的对应峰,而在负载纳米材料中检测出 C、O、Fe 和 Pd 等 4 种元素,其原子百分比分别为 27.96%、41%、31.02% 和 0.01%.由于纳米金属层很薄,电子束容易穿透它并到达树脂表面,因此组成树脂的元素 C、O 等都在能谱图中出现,且具有较高的含量.能谱分析表明,负载型纳米 Fe-Pd 是降解反应中唯一的催化剂.

2.2 偶氮染料的降解

负载型纳米 Fe-Pd 用量为 1.0 g (湿重) 时,考察了 Pd 含量的变化对甲基橙降解效率的影响.从图 3 中可以看出,复合金属中 Pd 含量的增加有利于甲基橙的降解.体系中,负载型纳米 Fe 的降解效率最低,降解效率随 Pd 含量的增加而增加,当 Pd 含量超过 0.0395% 后, Pd 含量增加对降解效果没有明显影响.反应 30 min 时,负载型纳米 Fe-Pd (Pd 0.0395%) 对偶氮染料的降解效率为 92.54%,负载型纳米 Fe 的降解效率为 74.6%.负载型纳米 Fe-Pd 比负载型纳米 Fe 对偶氮染料的降解效率高,可能是因为双金属 Fe-Pd 中 Pd 对染料的降解有促进作用,主要包括两方面:一是 Pd 原子表面的催化作用;二是双金属体系在反应溶液中形成微小原电池, Pd 具有较高的氧化还原电位,电子由 Fe 转移到 Pd^[14],有利于提高甲

基橙的降解率. Grittini C^[13] 认为, Pd 是一种加氢催化剂, 因此 Fe 表面上的 Pd 可以收集由 Fe 腐蚀产生的 H_2 , 强化 Fe^0 的还原作用.

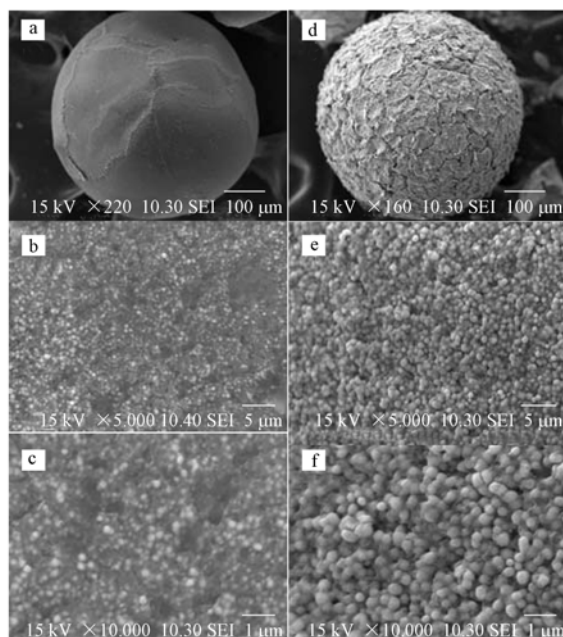


图2 树脂空白(a—c)和树脂负载型纳米 Fe-Pd(Pd 0.063%) (d—f) 扫描电子显微镜图片(SEM)

Fig.2 SEM images of resin(a—c) and resin-supported zero-valent metal Fe-Pd(Pd 0.063%) (d—f)

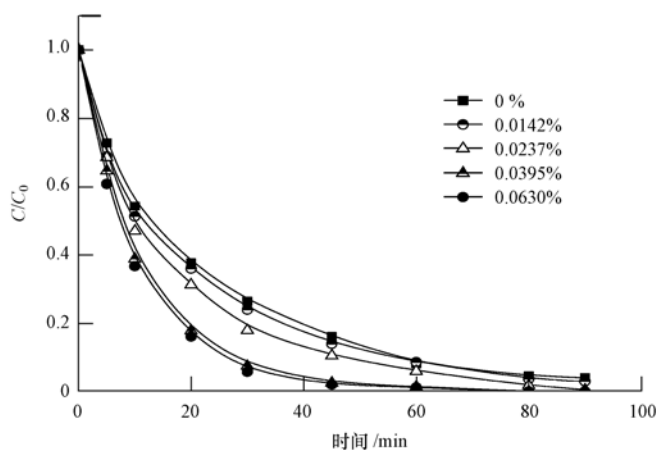


图3 负载型纳米 Fe-Pd 中 Pd 的含量对甲基橙降解效率的影响

Fig.3 Effect of Pd loading in the resin-supported nano Fe-Pd on the degradation of Methyl Orange

溶液 pH 值会影响纳米材料表面特性、表面吸附和存在形式等, 对偶氮染料的降解效率起重要作用^[15]. 图4 所示为不同 pH 值下偶氮染料的降解效率. 从图4 可以看出, 酸性条件有利于反应体系活性的提高, 染料的降解率随溶液 pH 值的降低而增加. 在酸性条件 ($pH = 4$) 下, 偶氮染料的降解效果和降解速率最好; 在碱性条件 ($pH = 10$) 下, 偶氮染料的降解效果和降解速率最差. 可能是因为较低 pH 条件下 ($pH_{pzc} \approx 8.0$), 材料表面带正电荷^[16], 染料分子带负电荷, 使染料易吸附于材料表面, 从而提高降解效果. 当溶液 pH 值高于材料表面等电点时, 纳米 Fe-Pd 表面带负电荷, 此时在碱性溶液中易被带正电荷的氧化产物所覆盖, 而影响偶氮染料的降解率.

2.3 降解过程中的物料平衡

纳米材料比表面积较大, 有较强的表面吸附能力, 为避免将材料表面吸附的反应物的量计为被降解的量, 采用分别测定反应物和产物浓度, 根据反应的化学计量比研究吸附作用的影响. 考察了反应体系

pH 值为 7、25 ℃、负载型纳米 Fe-Pd (Pd 0.0395%) 条件下的物料平衡实验. 图 5 是偶氮染料的物料平衡曲线, 从图 5 可以看出, 反应初期存在吸附作用, 但随反应时间的增加, 吸附作用会逐渐降低, 直至消失. 由总量曲线可知, 在 20 min 时, 吸附对甲基橙、日落黄、酸性橙 8 降解的贡献, 分别为 33%、29%、39%. 结果表明, 最终的降解效果不是由吸附引起的, 而是负载型纳米 Fe-Pd 对偶氮染料的化学降解过程.

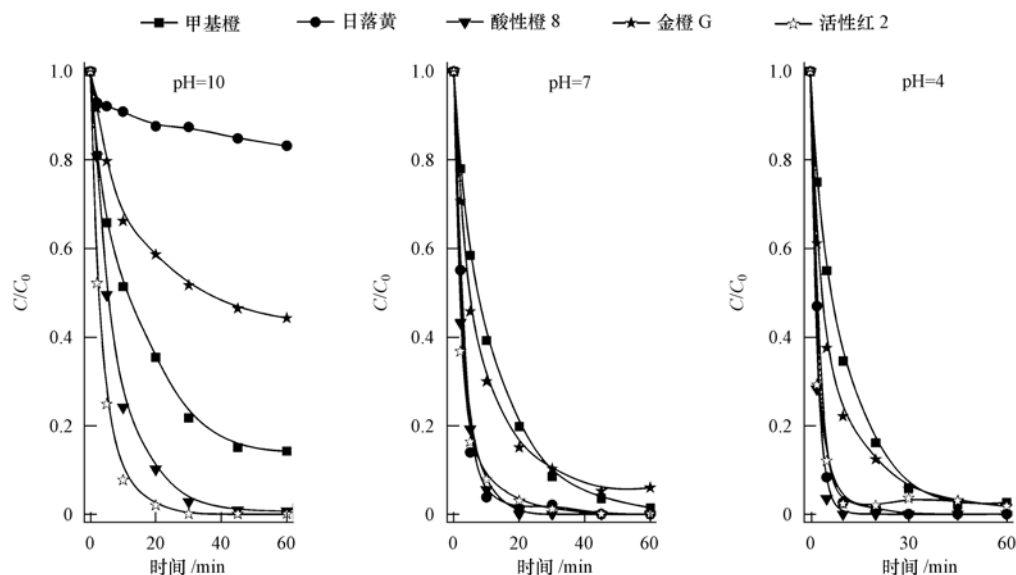


图 4 负载纳米 Fe-Pd (Pd 0.0395%) 对偶氮染料降解率的影响

Fig. 4 Degradation of azo dyes by the resin-supported nano Fe-Pd (Pd 0.0395%) at different pH

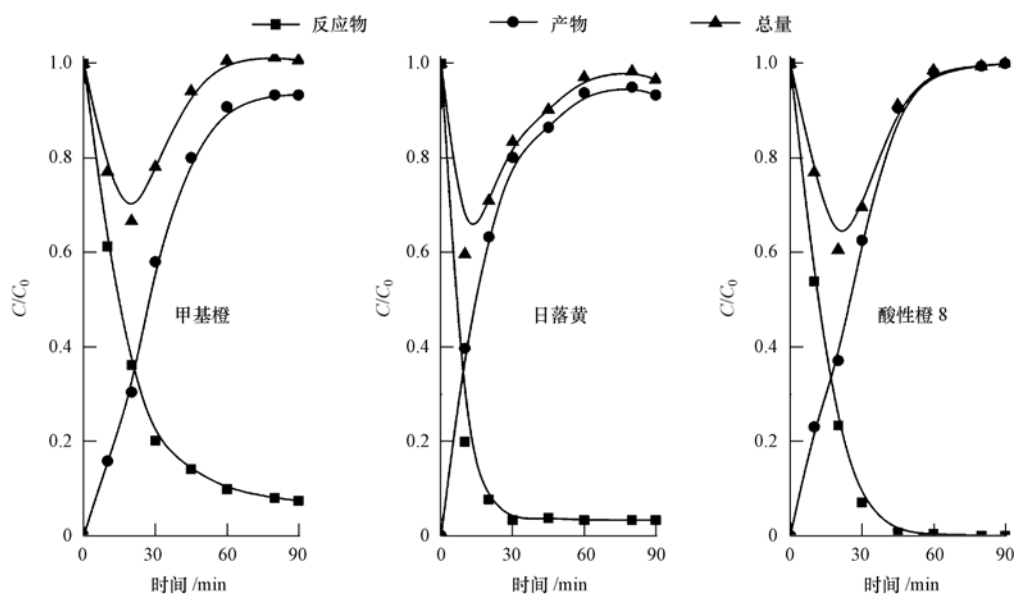


图 5 物料平衡曲线

Fig. 5 Material balance curve

2.4 负载型纳米 Fe-Pd 的再生

在 25 ℃、pH = 4、负载型纳米 Fe-Pd 中 Pd 含量为 0.0395% 的条件下, 考察了材料对偶氮染料降解后的活化再生. 用去离子水和乙醇清洗处理过染料废水的树脂, 以去除表面杂质. 再用 KBH_4 处理这些树脂, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 所有新活化的负载型纳米 Fe-Pd 均能快速降解染料, 尽管随再生次数的增加, 降解效率有所下降, 但这种变化较为缓慢. 到第 10 次活化, 经过 60 min, 降解效率依然能达到 100%, 效果仍较显著.

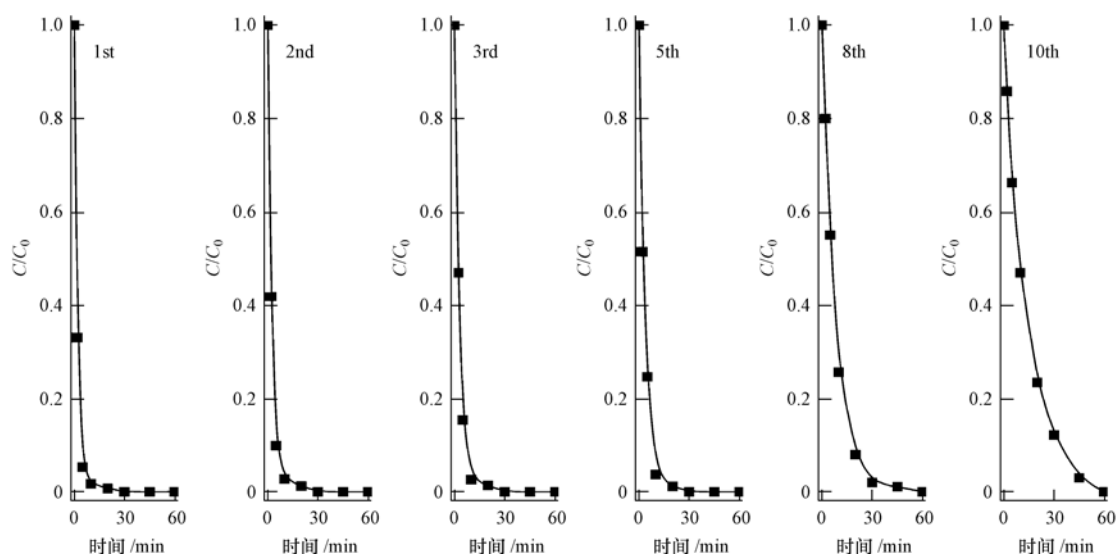


图6 阳离子交换树脂负载零价纳米 Fe-Pd (Pd 0.0395%) 再生使用对日落黄的降解效果

Fig.6 Degradation of Sunset Yellow dye by resin-supported nano Fe-Pd (Pd 0.0395%) during repeated use

3 结论

通过交换还原的方法制备负载型纳米 Fe-Pd 能较好地降解水溶性偶氮染料. 实验表明, 纳米双金属中 Pd 含量的增加有利于染料的降解. 反应 30 min 时, 负载型纳米 Fe-Pd (Pd 0.0395%) 对偶氮染料的降解效率比负载型纳米 Fe 的降解效率高, 达到 92.54%; 与中性和碱性反应体系相比, 酸性条件对染料的降解效率最好; 制备的材料在第 10 次活化后, 仍有较好的降解效果. 因此, 采用负载型纳米 Fe-Pd 处理水溶性偶氮染料具有一定的实际应用价值.

参 考 文 献

- [1] 孙剑辉, 孙胜鹏, 乔利平, 等. 负载型纳米 TiO_2/AC 对偶氮染料的光催化降解研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 420-425
- [2] Fan J, Guo Y H, Wang J J, et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166: 904-910
- [3] 赵宗山, 刘景富, 邵超, 等. 离子交换树脂负载零价纳米铁快速降解水溶性偶氮染料[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38(1): 60-66
- [4] Tan B H, Teng T T, Omar A K M. Removal of dyes and industry dye wastes by magnesium chloride[J]. Water Res, 2000, 34(2): 597-601
- [5] Xu G R, Zhang Y P, Li G B. Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 1299-1305
- [6] Wang Y F, Zhao D, Ma W H, et al. Enhanced sonocatalytic degradation of azo dyes by Au/TiO_2 [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(16): 6173-6178
- [7] Su Y Y, Zhang Y F, Wang J, et al. Enhanced bio-decolorization of azo dyes by co-immobilized quinone-reducing consortium and anthraquinone[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(12): 2982-2987
- [8] 李铁龙, 康海彦, 刘海水, 等. 纳米铁的制备及其还原硝酸盐氮的产物与机理[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 294-296
- [9] Liang F, Fan J, Guo Y, et al. Reduction of nitrite by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(22): 8550-8554
- [10] 胡六江, 李益民. 有机膨润土负载纳米铁去除废水中硝基苯[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1107-1112
- [11] 郭延辉, 樊静, 王建玲, 等. 树脂固载纳米铁对偶氮染料直接湖蓝 5B 的脱色性能研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 337-341
- [12] 徐新华, 周红艺, 汪大群. 金属催化还原技术对 p -二氯苯的脱氯[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 97-101
- [13] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q. Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of Pd/Fe bimetallic system[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(11): 2898-2900
- [14] Zhang W X, Wang C B, Lien H L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles[J]. Catalysis Today,

1998, 40(4): 387-395

[15] Yang G C C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways[J]. Water Res, 2005, 39: 884-894

[16] Li X, Elliott, Zhang W. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects[J]. Crit Rev Solid State Mater Sci, 2006, 31: 111-122

Degradation of azo dye by resin-supported nano-iron/palladium

WU Li TAI Chao WANG Qingqing ZHAO Tongqian *

(Department of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454003, China)

ABSTRACT

In the paper, the resin-supported nano-iron/ palladium was synthesized by liquid-phase chemical reduction method. The obtained nano particles were characterized by scanning electron microscope (SEM), and the degradation of typical water-soluble azo dyes by the resin-supported nano-iron/palladium was studied. The experimental results indicated $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of typical azo dyes, including Methyl Orange, Sunset Yellow, Acid Orange 8, Orange G and Reactive Red 2, were efficiently degraded by the nano-iron/palladium. With increasing palladium content, better degradation effect of azo dyes was obtained. Initial pH was proven to have significant effect on the degradation of azo dyes, with the best degradation effect obtained in the acidic condition. The supported nano-iron/palladium still had good degradation effect even after ten cycles of degradation and activation.

Keywords: nano-iron/palladium, support, azo dyes, degradation.