

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2015042403

杨世迎, 石超, 徐婷, 等. pH 对无氧条件下零价铝直接还原酸性橙 7 的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1785-1790

YANG Shiyong, SHI Chao, XU Ting, et al. Effect of pH on directly reductive decolorization of Acid Orange 7 under anaerobic condition by zero-valent aluminum[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1785-1790

pH 对无氧条件下零价铝直接还原酸性橙 7 的影响*

杨世迎^{1, 2**} 石超² 徐婷² 郑迪²

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛, 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛, 266100)

摘 要 探讨了零价铝(ZVAL)在不同 pH(1.0—3.0, 8.0—12.0)条件下对于典型偶氮染料酸性橙 7(AO7)的直接还原脱色效果, 实验表明, ZVAL 酸性和碱性条件下对于 AO7 表现出不同的还原脱色性能. 与酸性条件相比(pH = 1.0 时, 240 min 内 AO7 还原脱色率 17%), ZVAL 在碱性条件下对于 AO7 的还原脱色效果优良, 而且不需要诱导时间, 甚至能够在 pH = 12.0 时, 60 min 内还原脱色 AO7 达 72.3%; 在碳酸钠缓冲溶液中, ZVAL 能够更加有效地还原脱色 AO7, 在 pH = 12.0 时, 60 min 内可以还原脱色 AO7 达到 97%.

关键词 零价铝, pH, 酸性橙 7, 还原脱色, 碳酸钠缓冲溶液.

Effect of pH on directly reductive decolorization of Acid Orange 7 under anaerobic condition by zero-valent aluminum

YANG Shiyong^{1, 2**} SHI Chao² XU Ting² ZHENG Di²

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Qingdao, 266100, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract: Effect of pH (1.0—3.0, 8.0—12.0) on directly reductive decolorization of Acid Orange 7 (AO7), a typical azo dye, under anaerobic condition by zero-valent aluminum (ZVAL) was investigated. The results show that ZVAL had different effects under acidic and alkaline condition on reductive decolorization of AO7. Compared with acidic conditions (17% at pH=1.0 at 240 min), ZVAL under alkaline condition reductively decolorized AO7 more effectively (72.3% at pH 12.0 at 60 min), and the reaction did not need any induction time. Especially in carbonate buffered solution, ZVAL reductively decolorized AO7 up to 97% at pH 12.0 in 60 min.

Keywords: zero-valent aluminum, pH, acid orange 7, reductive decolorization, carbonate buffered solution.

零价金属(ZVMs)具有较强的还原活性, 在水处理领域具有广阔的应用前景^[1-2]. 其中零价铁(ZVI)是最常用的零价金属^[3-5], 然而, ZVI 还原去除有机污染物质的过程中需要很强的酸性条件, 并且通常伴随着溶液中 H⁺ 的消耗, 导致 ZVI 表面钝化, 从而失去金属活性^[4]. 为此, 寻求一种具有更高还原性能的零价金属, 能够在更大 pH 范围内有效还原降解有机污染物质, 具有非常重要的意义.

零价铝(ZVAL)的标准还原电位 $E^0 = -1.662 \text{ V}$ ^[6], 一种很强的还原剂, 是地壳中含量最高的金属. 目前关于 ZVAL 的研究主要集中在强酸和有氧存在的条件下氧化去除水中的有机污染物^[7-11]. Bokare 和 Choi^[7] 发现, ZVAL 在有氧存在条件下 10 h 内将四氯苯酚氧化降解 85%, 而在无氧条件下 10 h 内对于四氯苯酚没有还原去除效果. ZVAL 在氧气条件下氧化去除有机污染物的机理如公式(1)和(2)^[10]:

2015 年 4 月 24 日收稿.

* 国家自然科学基金(21107101)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0532-66782780; E-mail: shiningpup@hotmail.com



ZVAI 需要在强酸性条件下激活分子氧产生过氧化氢,然后催化过氧化氢产生羟基自由基进而氧化去除有机污染物.然而,ZVAI 在有氧条件下氧化去除水中的有机污染物,需要近 2 h 的反应诱导时间,反应体系 pH 值需求低于 4.0 的强酸性条件.

在利用 ZVAI 直接还原去除水中污染物中,Murphy^[12]研究发现 ZVAI 能够有效地还原去除硝酸盐.Chen 等^[13]利用 Al/Fe 双金属来还原四氯化碳,发现 Al/Fe 具有协同作用,比单独零价铁的还原能力提高了 10 倍.这些研究都证实了 ZVAI 具有很强的还原能力.但是 Lin 等^[14]指出为了利用 ZVAI 的还原能力,ZVAI 必须去除它的表面氧化层.Cheng 等^[15]利用 pH=2.0 的硫酸浸洗 ZVAI,能够有效去除 ZVAI 的表面氧化层.同时,由于铝是两性金属,其氧化物均能与酸或碱反应,Murphy^[12]发现在碱性溶液中(pH > 9.0),ZVAI 的表面氧化层也能够去除,ZVAI 得以很好地还原硝酸盐甚至硫酸盐.

但是到目前为止,尚无研究单独利用 ZVAI 在无氧条件下直接还原去除水中有机污染物.本文探究了未做任何表面预处理的 ZVAI 在无氧的酸性、碱性条件下,对于典型偶氮染料酸性橙 7(AO7)的直接还原脱色效果;研究结果将为 ZVAI 在无氧和更加宽泛的 pH 条件下,直接还原去除水中有机污染物提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 实验材料

酸性橙 7(AO7);100—200 目零价铝粉(未做表面预处理);硫酸(H₂SO₄);氢氧化钠(NaOH);碳酸氢钠(NaHCO₃);碳酸钠(Na₂CO₃)均为分析纯,购于上海化学试剂公司.模拟废水采用无氧水与 20 mg·L⁻¹ AO7 配制.需要说明的是,实验发现 ZVAI 对于 AO7 的吸附效果可以忽略.

无氧水的制备:量取一定量蒸馏水,加热煮沸,通高纯氮气除氧,密封冷藏待用,两天内使用.

碳酸钠缓冲溶液的配制:根据碳酸钠的 pK_a(10.32)计算需加入的碳酸钠和碳酸氢钠的质量调节缓冲溶液的 pH 值.计算公式见式(3).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg(\text{CO}_3^{2-})/(\text{HCO}_3^-) \tag{3}$$

1.2 实验方法

配制的 20 mg·L⁻¹ AO7 模拟废水,利用 10%的硫酸和 10%的氢氧化钠,或者碳酸钠缓冲溶液调节到所需 pH,保持溶液无氧.将 100—200 目的 0.5 g 铝粉加入到无氧反应溶液中,在恒温振荡器中振荡,转速为 240 r·min⁻¹温度为 25 ±2 °C.按照所设定的时间快速取样和检测.

实验均重复 3 次,取平均值进行分析和讨论.

1.3 分析方法

(1)分析仪器:Alpha-系列分光光度计(上海,谱元);国华数显恒温水浴锅;国华 SHA-C 恒温振荡器;雷磁 PHS-3C 型 pH 计;Shimadzu -UV1206 紫外光谱仪.

(2)测试方法:AO7 浓度采用分光光度法测定,特征吸收波长 484 nm;通过 C/C₀来计算 AO7 的剩余量(C 为任一取样时刻 AO7 的浓度,C₀为 AO7 的初始浓度).经过不同时间处理的 AO7 的紫外吸收光谱图采用 Shimadzu -UV1206 扫描.pH 采用雷磁 PHS-3C 型 pH 计测定.

2 结果与讨论

2.1 ZVAI 酸性条件下直接还原脱色 AO7

图 1 所示,未做任何表面预处理的 100—200 目 ZVAI 在 pH=1.0、2.0、3.0 时还原脱色水中的 AO7.结果发现,在 pH=3.0 时,ZVAI 在 240 min 内对 AO7 没有还原脱色效果;但在 pH=2.0 时,ZVAI 在 180 min 开始还原脱色 AO7,但 240 min 内还原脱色率仅为 10%;在 pH=1.0 时,ZVAI 在 120 min 开始还原脱色 AO7,240 min 内还原脱色效率提升为 17%.同时,不难发现即使在 pH=1.0 的强酸性条件下,

ZVAI 都需要长达 120 min 的诱导时间,才能对 AO7 进行还原脱色.这主要由于 ZVAI 的表面存在惰性氧化层,在强酸性下氧化层腐蚀比较缓慢,Bokare 和 Choi^[7]利用 ZVAI 降解 4-CP 时也发现 ZVAI 需要 120 min 的诱导时间.

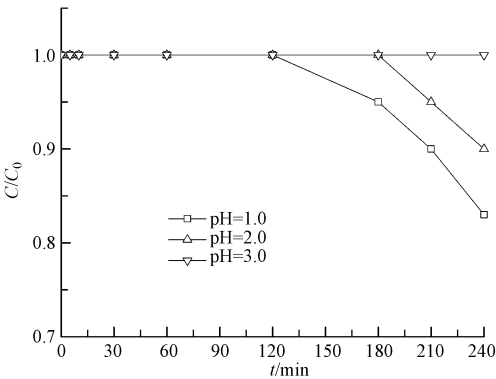


图 1 ZVAI 在 H₂SO₄调节酸性条件下还原脱色 AO7

Fig.1 Reductive degradation of AO7 under acidic condition adjusted by sulfuric acid

可见,未做任何表面预处理的 ZVAI 在酸性条件下需要较长的诱导时间对 AO7 进行还原脱色.而且随着 pH 的降低,所需要的诱导时间越短,还原脱色 AO7 的效果越好.ZVAI 在酸性条件下的反应如式(4)和(5)所示,ZVAI 的氧化层首先与酸反应得以去除,进而纯净的 Al⁰与 AO7 进行还原脱色反应,同时伴随着 Al⁰的腐蚀制氢反应.



2.2 ZVAI 碱性条件下直接还原脱色 AO7

2.2.1 碱性非缓冲体系

如图 2 所示,采用 NaOH 调节 pH<10.9 时,ZVAI 不能还原脱色水中的 AO7,但当 pH≥10.9 时 ZVAI 开始还原脱色水中的 AO7,并且还原脱色效果随着 pH 值的增大而升高.在 pH 值为 11.5 和 12.0 时,AO7 的还原脱色效果分别达到 55.2%和 72.3%.同时,在强碱性条件下,ZVAI 还原脱色 AO7 不需要诱导时间,反应在 10 min 内基本完成.由此可见,与酸性条件相比,ZVAI 在强碱性条件下对于 AO7 具有更好的还原脱色效果,并且不需要诱导时间.这可能是由于 ZVAI 的表面氧化层在 pH≥10.9 下更容易腐蚀,ZVAI 得以向 AO7 提供电子从而还原脱色 AO7.Murphy^[12]的研究也表明 ZVAI 还原硝酸盐的反应也需要在碱性下才能进行.

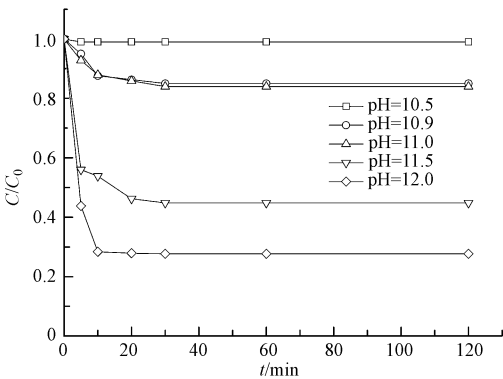


图 2 ZVAI 在 NaOH 调节碱性条件下还原脱色 AO7

Fig.2 Reductive degradation of AO7 by ZVAI under alkaline condition adjusted with sodium hydroxide

本研究也测定了溶液反应前后 pH 的变化,如表 1 所示.随着 pH 初始值的升高,pH 终止值(120 min 时)变大,表明反应溶液需要保持较高的 OH⁻浓度,才能腐蚀 ZVAI 的表面氧化层,进而诱导发生还原脱色反应.在采用 NaOH 调节初始 pH≥10.9 时,ZVAI 才能还原脱色 AO7.

表 1 NaOH 调节碱性条件下反应溶液初始和终止 pH 值

Table 1 Initial and final solution pH under alkaline condition adjusted with sodium hydroxide

反应体系	AO7/Al ⁰				
初始 pH(0 min)	10.5	10.9	11.0	11.5	12.0
终止 pH(120 min)	8.5	8.9	8.9	9.5	10.0

AO7 溶液在不同 pH 下还原脱色的紫外吸收光谱变化如图 3 所示.结果表明,AO7 在 pH = 10.5 时,反应后 AO7 的紫外最大吸收波峰(484 nm)并未发生偏移且几乎未被破坏;而在 pH = 12.0 时,反应后 AO7 的紫外最大吸收波峰 484 nm 几乎消失,并产生了新的峰(249 nm).这说明 ZVAl 对于 AO7 进行脱色产生了还原产物.这与其他零价金属还原脱色 AO7 的机理基本一致,Cao 等^[16]和 Perey 等^[17]利用零价铁还原脱色偶氮染料发现,零价铁给偶氮染料提供电子,促使偶氮键断裂和硝基的转化,形成胺类物质.而 ZVAl 在碱性条件下对于 AO7 的还原脱色反应式如(6)和(7)所示,ZVAl 的表面氧化层首先与强碱反应得以去除,然后纯净的 Al⁰给 AO7 提供电子,进行还原脱色反应,同时反应中伴随着 Al⁰的腐蚀制氢反应.

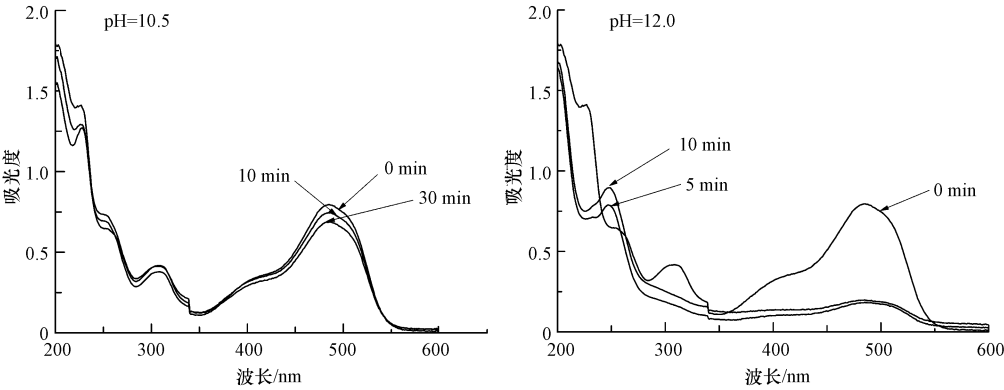


图 3 pH = 10.5 和 pH = 12.0 (NaOH 调节) 条件下,AO7 溶液还原脱色的紫外吸收光谱变化图

Fig.3 Changed Change of UV-vis absorption spectra of the AO7 reductive degradation at pH = 10.5 and 12.0 adjusted with sodium hydroxide

2.2.2 碱性缓冲体系

以上的研究中发现,ZVAl 在碱性条件下能够还原脱色 AO7,但是反应溶液需要维持较高浓度的 OH⁻,才能将 ZVAl 的表面氧化层进行腐蚀.而 Kammer^[18]指出,零价铝的表面氧化层还可以在碳酸钠溶液中进行腐蚀,因此本实验利用碳酸钠缓冲溶液来维持溶液中的 OH⁻ 浓度,探究碳酸钠缓冲溶液对于 ZVAl 还原脱色 AO7 的影响.如图 4 所示,ZVAl 能够在 10.5—12.0 的碳酸钠缓冲溶液中,更加有效地还原脱色 AO7.而且,随着 pH 升高,还原脱色效果明显提高.在缓冲溶液 pH = 11.5 和 12.0 时,60 min 内 ZVAl 对于 AO7 的还原脱色效率分别达到 92.6%和 97%.而在碱性非缓冲溶液下,ZVAl 对于 AO7 的还原脱色反应需要在 pH ≥ 10.9 时才会发生,当 pH 值提升到 12.0 时,还原脱色 AO7 的还原脱色效率为 72.3%.明显可以看出,ZVAl 在缓冲溶液 pH = 11.5 的还原脱色效果远高于碱性非缓冲溶液 pH = 12.0 的效果.这说明碳酸钠缓冲溶液的存在极大地提高了 ZVAl 还原脱色 AO7 的能力.

图 5 是 AO7 在碳酸钠缓冲溶液(pH = 11.5)下 ZVAl 还原脱色的紫外吸收光谱图,结果发现与经过不同时间处理的 AO7 在 pH = 12.0 的紫外吸收光谱图几乎吻合,也证实了 ZVAl 在碳酸钠冲溶液中对于 AO7 的脱色反应是还原脱色,与碱性下非缓冲溶液的反应是一致的.

表 2 记录了反应溶液前后 pH 值的变化.结果显示,在缓冲溶液条件下 OH⁻ 的浓度保持在较高的水平,ZVAl 的表面氧化层可以得到更有效的溶解.由此可见,在碳酸钠缓冲溶液体系中,OH⁻ 维持在较高浓度,使得 ZVAl 表面氧化层得到有效溶解,极大地提高了 ZVAl 对于 AO7 的还原脱色效果.

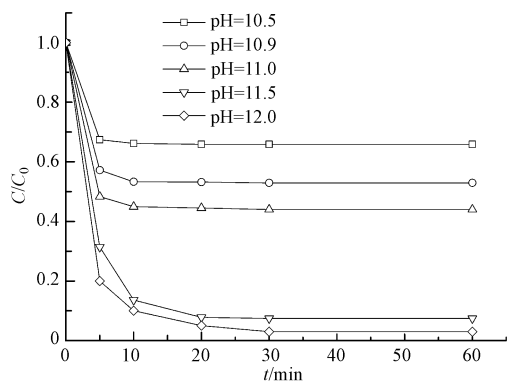


图 4 ZVAI 碳酸钠缓冲溶液下还原脱色 AO7

Fig.4 Effect of carbonate buffered solution on AO7 reductive degradation by ZVAI

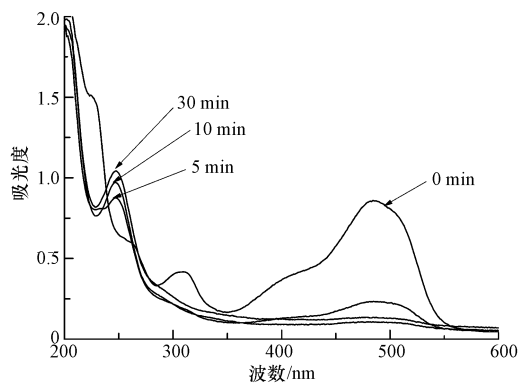


图 5 AO7 溶液在碳酸钠缓冲溶液 pH=11.5 的紫外吸收光谱变化图

Fig.5 Chang of UV-vis absorption spectra of the AO7 reductive degradation at pH 11.5 in carbonate buffered solution

表 2 碳酸钠缓冲溶液下反应溶液初始和终止 pH 值

Table 2 Initial and final pH value of carbonate buffered solution

反应体系	AO7/Al ⁰				
初始 pH(0 min)	10.5	10.9	11.0	11.5	12.0
终止 pH(60 min)	9.2	9.3	9.5	10.2	10.7

图 6 是在碳酸钠缓冲溶液 pH=11.5 时,ZVAI 投加量对于 AO7 的还原脱色效果的影响.随着 ZVAI 的投加量增加,还原脱色效率增大.当 ZVAI 的投加量增加时,随着 ZVAI 表面氧化层的去除,更多的 Al⁰ 给 AO7 提供电子,使 AO7 的还原脱色效果增强.

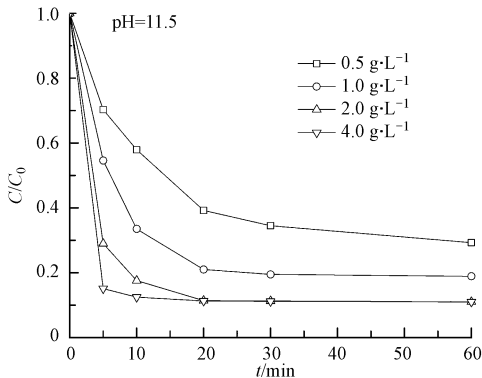


图 6 不同 ZVAI 投加量在碳酸钠缓冲溶液 pH 11.5 下对 AO7 还原脱色的影响

Fig.6 Effect of ZVAI dosage on AO7 reductive degradation at pH 11.5 in the carbonate buffer

综上实验结果,未做预处理的 ZVAI 在无氧环境下还原脱色 AO7 可能的机理如图 7 所示.

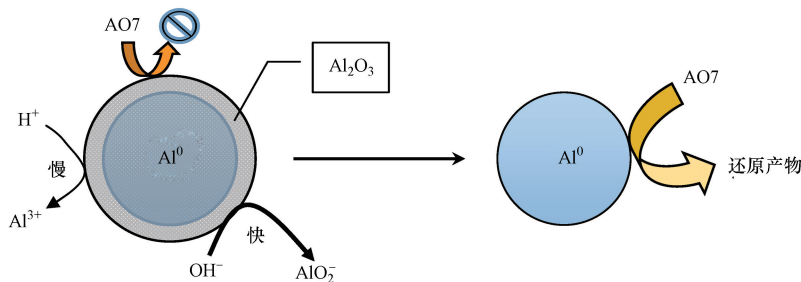


图 7 ZVAI 无氧条件下还原脱色 AO7 反应机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of AO7 reductive decolorization by ZVAI under anaerobic condition

图 7 显示了未做任何预处理的 ZVAI 表面氧化层在强酸性和强碱性条件下的反应原理,结合图 7 和本文的实验结果可以看出,在强酸性条件下,ZVAI 表面氧化层的去除非常缓慢,导致 AO7 很难与 Al^0 发生还原脱色反应;而在强碱性条件下,ZVAI 的表面氧化层能非常迅速地被腐蚀去除,裸露出纯净的 Al^0 ,进而与 AO7 进行电子转移发生还原脱色反应,产生新的还原产物(其紫外最大吸收波峰在 249 nm)。

3 结论

证实了 ZVAI 在无氧条件下对水中有机污染物具有较强的还原性能.在碱性条件下,尤其是在碳酸钠缓冲溶液中,ZVAI 能够很好地还原脱色典型偶氮染料 AO7,无需表面预处理,无需诱导期.ZVAI 无氧条件下能够在碱性 $\text{pH}=10.9\text{—}12$ 下才能直接还原脱色 AO7,而在碱性碳酸钠缓冲溶液下,在 $\text{pH}=10.5$ 就能发生还原脱色反应,而且,碳酸钠缓冲溶液的存在极大地提高了零价铝还原降解酸性橙 7 的效果。

参 考 文 献

- [1] Cheng S F, Wu S C. The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1263-1270
- [2] 杨世迎, 马楠, 王静, 等. 零价铁/过二硫酸盐去除水中硝基苯的还原与氧化机理[J]. 环境化学, 2013, 32(11): 2127-2133
- [3] Hung H H, Ling F H, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultra-sound[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(9): 1758-1763
- [4] Mu Y, Yu H Q, Zheng J C, Et al. Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-iron[J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 789-794
- [5] Xia S, Gu Z, Zhang Z, et al. Removal of chloramphenicol from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron particles[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257(6): 98-104
- [6] Lien H L, Yu C C, Lee Y C. Perchlorate removal by acidified zero-valent aluminum and aluminum hydroxide[J]. Chemosphere, 2010, 80(8): 888-893
- [7] Bokare A D, Choi W. Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(18): 7130-7135
- [8] Zhang H, Cao B, Liu W, et al. Oxidative removal of acetaminophen using zero-valent aluminum-acid system: Efficacy, influencing factors, and reaction mechanism[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(2): 314-319
- [9] Wu C C, Hus L C, Chiang P N, et al. Oxidative removal of arsenite by $\text{Fe}(\text{II})$ -and polyoxometalate (POM)-amended zero-valent aluminum (ZVAI) under oxic conditions[J]. Water Research, 2013, 47(7): 2583-2591
- [10] Wang A, Guo W, Hao F, et al. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by zero-valent aluminum under ultrasonic irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(2): 572-575
- [11] Liu W, Zhang H, Cao B, et al. Oxidative removal of bisphenol a using zero valent aluminum-acid system[J]. Water research, 2011, 45(4): 1872-1878
- [12] Murphy A P. Chemical removal of nitrate from groundwater [J]. Nature, 1991, 350: 223-225
- [13] Chen L H, Huang C C, Lien H L. Bimetallic iron-aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride[J]. Chemosphere, 2008, 73(5): 692-697
- [14] Lin C J, Wang S L, Huang P M, et al. Chromate reduction by zero-valent Al metal as catalyzed by polyoxometalate[J]. Water Research, 2009, 43(20): 5015-5022
- [15] Cheng Z, Fu F, Pang Y, et al. Removal of phenol by acid-washed zero-valent aluminium in the presence of H_2O_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 284-290
- [16] Cao, J H, Wei L P, Huang Q G, et al. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution[J]. Chemosphere, 1999, 38(3): 565-571
- [17] Perey J R, Chiu P C, Huang C P, et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of azo dyes [J]. Water Environment Research, 2002, 74(5): 221-225
- [18] Kammer C. Aluminium Handbook Volume 1: Fundamentals and Materials[M]. Aluminium-Verlag, 1999