

# 有机膨润土负载纳米铁去除偶氮染料活性艳红 X-3B

任彩霞<sup>1</sup>, 李益民<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 绍兴文理学院化学与化工学院, 浙江绍兴 312000)

**摘 要:**以有机膨润土(CTAB-Bent)为载体,通过  $\text{FeSO}_4$  与  $\text{NaBH}_4$  反应制得有机膨润土负载纳米铁(NZVI/CTAB-Bent),并用 X 射线衍射(XRD)、比表面积(BET)和透射电子显微镜(TEM)对 NZVI/CTAB-Bent 的结构和形貌进行了表征。研究了 NZVI/CTAB-Bent 对偶氮染料活性艳红 X-3B 的反应性能,考察了 pH、染料初始浓度对其去除率的影响,并与相同铁含量的纳米铁(nanoscale zero-valent iron, NZVI)进行了比较。此外,还对 NZVI/CTAB-Bent 还原活性艳红 X-3B 的机理进行了初步探讨。结果表明:有机膨润土作载体较好地克服纳米铁易团聚的缺陷;在相同的实验条件下,NZVI/CTAB-Bent 对 X-3B 的去除率远高于相同铁含量的 NZVI,也明显优于相同含量的有机膨润土和相同铁含量的 NZVI 对 X-3B 去除率的加和。此外,NZVI/CTAB-Bent 还具有更好的重复使用性。

**关键词:**有机膨润土;负载纳米铁;去除;偶氮染料 X-3B

**中图分类号:**X703

**文献标志码:**A

## 0 引 言

偶氮染料广泛地应用于印染行业,其废水化学性质稳定,BOD/COD 值低,较难降解。而且一些染料的代谢中间体具有致癌和致突变性,对环境和人类健康构成极大的威胁。因此如何有效地去除水体中的偶氮染料,已经得到越来越多的关注<sup>[1-2]</sup>。

20 世纪 90 年代,Gillham 等<sup>[3]</sup>将零价铁(zero valent iron, ZVI)应用于氯代有机物的还原脱氯,开创了零价铁处理污染物的一种新途径。零价铁具有原料廉价易得、操作简单、二次污染少及运行成本低等优点<sup>[4]</sup>,可以广泛地应用于硝酸根<sup>[5]</sup>、重金属离子<sup>[6]</sup>以及氯代有机物<sup>[7]</sup>、硝基苯<sup>[8]</sup>、偶氮染料<sup>[9]</sup>等污染物的处理。

由于零价铁和污染物之间发生的是一个表面反应,所以采用更大比表面积的纳米铁(nanoscale zero-valent iron, NZVI),可以明显提高与污染物的反应活性。但 NZVI 易团聚、易氧化,而且 NZVI 表面的疏水性差,使得疏水性的有机物不易在其表面

富集,从而影响了它与污染物的反应能力及使用寿命。为了克服 NZVI 的这些缺陷,一些学者采用壳聚糖、羧甲基纤维素、改性沸石、树脂、活性炭等作载体,制备了性能稳定、反应活性高的负载纳米铁。

本文采用对疏水性污染物具有良好吸附性能的有机改性膨润土为载体,通过液相还原法制得具有良好分散性能和表面疏水性的有机膨润土负载纳米铁(NZVI/CTAB-Bent),并将其用于染料废水中活性艳红 X-3B 的处理,同时考察了介质 pH、X-3B 初始浓度对其去除率的影响,并与相同铁含量的纳米铁进行比较。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

实验所用试剂:铁粉、氯化钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硼氢化钠、七水合硫酸亚铁、盐酸、氢氧化钠均为分析纯。实验用水为去离子水。

钠基膨润土(Na-Bent)系内蒙古产的钙基膨润土经  $\text{NaCl}$  溶液处理得到,其阳离子交换用量(CEC)为 115 mmol/100 g。铁粉在使用前未经任何处理。

收稿日期: 2013-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(20977063, 21047005)

作者简介: 任彩霞(1988-),女,浙江诸暨人,硕士研究生,主要从事环境功能材料的制备及污染物控制的研究。

通信作者: 李益民,电子邮箱: liym@usx.edu.cn

偶氮染料 X-3B(纯度 98%),其结构式如图 1 所示。

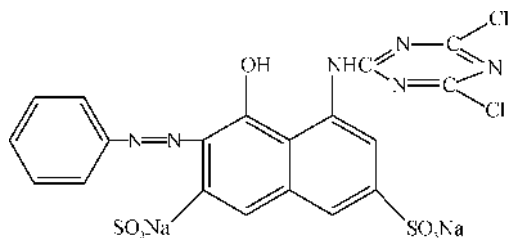


图 1 活性艳红 X-3B 的化学结构式

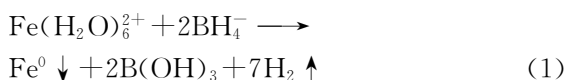
## 1.2 有机膨润土的制备

在 100 mL 水中加入 20 g 钠基膨润土,并按 100%阳离子被交换的比例加入 CTAB,在 70℃水浴中搅拌 1.5 h,离心并用去离子水洗涤 2 次,产物置于 70℃烘箱中干燥,研磨过 100 目筛,然后再在 115℃下活化 2 h<sup>[10]</sup>。由此得到的改性膨润土被标记为 CTAB-Bent。

## 1.3 纳米铁和负载纳米铁的制备<sup>[11]</sup>

### 1.3.1 纳米铁的制备

在搅拌的条件下,将 250 mL 浓度为 0.108 mol/L 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液逐滴滴入到等体积浓度为 0.054 mol/L 的 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 水溶液中,待 NaBH<sub>4</sub> 滴完后,溶液继续搅拌 0.5 h,溶液中铁离子被还原成零价铁:



然后产物被抽滤、洗涤,最后置于真空干燥器中干燥,由此得到的产物被标记为 NZVI。

### 1.3.2 有机膨润土负载纳米铁的制备

将一定量的有机膨润土加入到 250 mL 0.054 mol FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 的水溶液中,搅拌过夜,然后按 1.3.1 与 NaBH<sub>4</sub> 反应,制得有机膨润土负载纳米铁。产物被标记为 NZVI/CTAB-Bent。

## 1.4 试验方法

在一系列盛有 100 mL 初始浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的 X-3B 溶液(pH=7.0,除 pH 实验外)的 250 mL 碘量瓶中,分别加入含铁量相同的还原铁粉、NZVI、NZVI/CTAB-Bent 以及有机膨润土负载纳米铁中相同质量的 CTAB-Bent,在 25℃水浴中以 150 r/min 的速度振荡,定时取样,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,在 536 nm 处测定其浓度。

## 1.5 测定方法

样品的 X 射线衍射分析(XRD)是在日本理学 D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪上进行测定(Cu 靶、K<sub>α</sub> 线);样品的比表面积(BET)在比表面孔隙分析仪 Omnisorp 100 CX 上测量(300℃脱气,液氮 277 K);样品的电子形貌图像(TEM)是在 JEM-1010 型

透射电子显微镜下观察得到。

样品中的铁含量及铁离子溶出量用原子吸收法测定(AA6300C 日本岛津公司)。X-3B 的浓度用 722 型紫外可见分光光度计测定(上海第三分析仪器厂)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

图 2 为样品的 X 射线衍射图,从图中可以看出 NZVI、NZVI/CTAB-Bent 在  $2\theta=44.8^\circ$  处都出现了  $\alpha$ -Fe 特征峰。图 3a 与图 3b 的 TEM 照片显示:未负

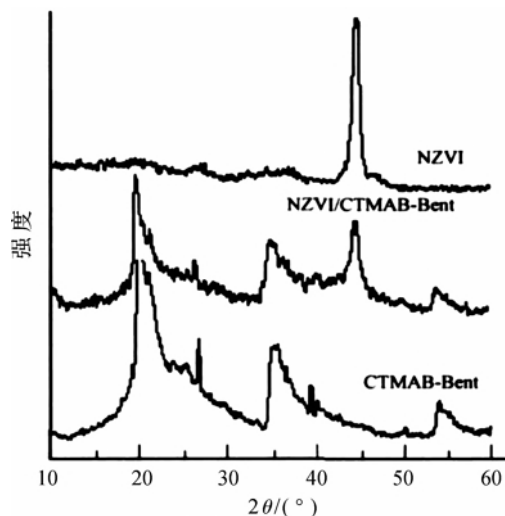
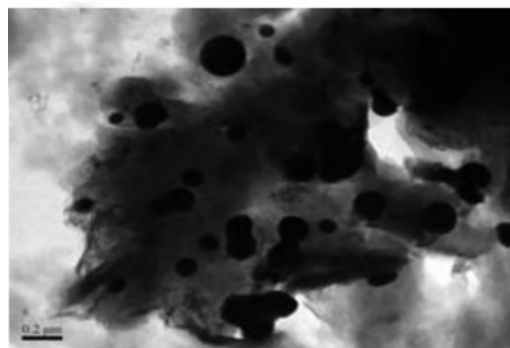


图 2 样品的 XRD



(a) 纳米铁



(b) 有机膨润土负载纳米铁

图 3 TEM 照片

载的纳米铁,呈树枝状团聚,但用 CTAB-Bent 作载体体制得的 NZVI/CTAB-Bent,其粒径在 50 ~ 150 nm,并且较均匀地分散在有机膨润土表面,无明显团聚现象。这表明有机膨润土作载体能有效地克服纳米铁的团聚行为。

ZVI、NZVI、NZVI/CTAB-Bent 以及 CTAB-Bent 的 BET 比表面积分别为 0.35、33.5、27.7 和 8.82 m<sup>2</sup>/g,可见铁纳米化后,比表面积较微米级的 ZVI 大大增加。经测定:NZVI、NZVI/CTAB-Bent 中的铁含量分别为 57.9%和 16.7%。

## 2.2 不同铁样品的还原性能

### 2.2.1 不同铁样品还原性能的比较

图 4 为用相同铁含量的还原铁粉 ZVI(0.025 0 g), NZVI(0.043 2 g),NZVI/CTAB-Bent(0.149 7 g)和与 NZVI/CTAB-Bent 含相同土量的 CTAB-Bent (0.124 7 g)对 X-3B 的去除曲线。由图 4 可见,在相同的实验条件下反应 120 min 后,还原铁粉对 X-3B 的去除率仅达 12.3%,纳米铁为 58.3%,由于纳米铁具有更大的比表面积和更多的表面活性点,因此纳米铁对 X-3B 的去除效果与还原铁粉相比明显提高。有机膨润土通过吸附作用去除 22.4%的 X-3B。NZVI/CTAB-Bent 在反应 40 min 时,对 X-3B 的去除率已达 94.5%,120 min 后,去除率为 96.7%。可见,有机膨润土负载纳米铁(NZVI/CTAB-Bent)对 X-3B 的去除率不仅远大于相同铁含量的纳米铁,也明显高于纳米铁与有机膨润土对 X-3B 的还原和吸附之和,这清楚地表明:NZVI/CTAB-Bent 在对 X-3B 的处理过程中存在着明显的吸附和还原之间的协同作用。由于 ZVI 与污染物之间的反应发生在 ZVI 的表面,金属表面直接电子转移是还原反应的决速步骤<sup>[10]</sup>。因此采用疏水性强、对 X-3B 有良好吸附性能的有机膨润土作载体,可以大大增加 X-3B 在纳米铁表面吸附富集,增强纳米铁与 X-3B 之

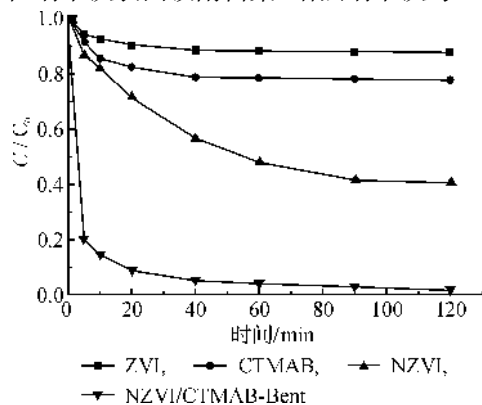


图 4 不同铁样品去除 X-3B 的比较

间的电子转移,从而明显地提高了对 X-3B 的去除率(图 4)。

### 2.2.2 pH 对 X-3B 去除的影响

为了考察 pH 对 X-3B 去除率的影响,用 0.043 2 g NZVI 和 0.149 7 g NZVI/CTAB-Bent 去除 5 个不同初始 pH 值(3.0、4.0、5.0、7.0、9.0)的 X-3B 溶液,实验结果见图 5。

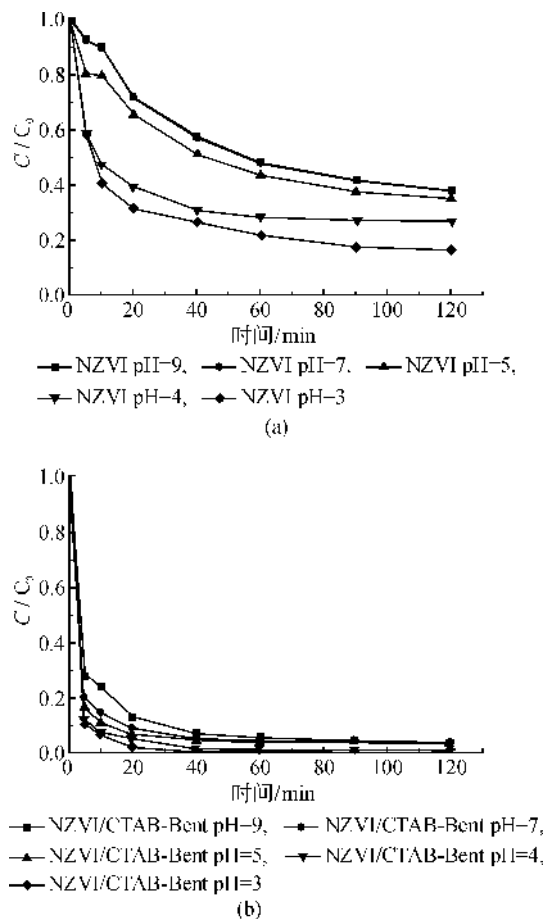
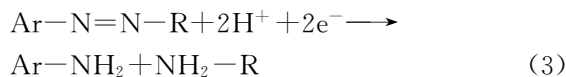
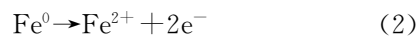


图 5 初始 pH 对纳米铁(a)和有机膨润土负载纳米铁(b)去除 X-3B 的影响

由图 5a 可知,随着溶液初始 pH 值的增大,对 X-3B 的去除率逐渐下降,在 pH=3.0、4.0、5.0、7.0、9.0 时,NZVI 对 X-3B 的去除率分别为 83.6%、73.2%、65.0%、58.3%、55.7%。这是因为体系中存在如下反应:



式中氢离子是反应物,故 pH 越小越易促使反应进行;此外,随着氢离子的消耗,溶液 pH 升高,铁的氧化物和氢氧化物逐渐生成,它附着在零价铁表面,阻碍了电子的转移,从而抑制了 X-3B 去除反应的进一步进行,使得 X-3B 去除率下降。从图 5b 可

以看出,介质 pH 对 NZVI/CTAB-Bent 处理 X-3B 的影响比较小,在 pH=9.0 时,X-3B 的去除率仍能达到 94.8%。图 6 是初始 pH=7.0 时,两个体系反应过程中溶液 pH 值的变化,可见 NZVI/CTAB-Bent 与 X-3B 反应过程中,体系 pH 值变化小于 NZVI 与 X-3B 的体系(约小 0.4 个单位)。这是因为有机膨润土(CTAB-Bent)表面含有众多可以交换的表面羟基(如 Si—OH, Al—OH),这些表面羟基具有两性,它们能适当地缓冲反应介质 pH 值的变化<sup>[12]</sup>。

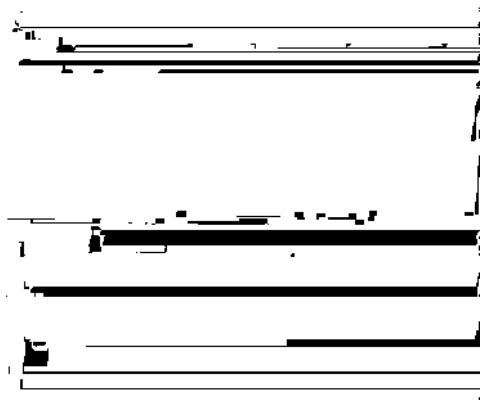


图 6 纳米铁和有机膨润土负载纳米铁与 X-3B 反应过程中 pH 的变化

### 2.2.3 X-3B 初始浓度对去除的影响

图 7 表示 0.149 7 g NZVI/CTAB-Bent 和 0.043 2 g NZVI 对初始浓度分别为  $0.5 \times 10^{-4}$ 、 $1.0 \times 10^{-4}$ 、 $1.5 \times 10^{-4}$ 、 $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的 X-3B 的去除结果。

可见,NZVI/CTMAB-Bent 在前 20 min 与这 4 个浓度的 X-3B 反应都很迅速,反应 120 min 后,去除率分别为 99.8%、96.7%、95.0%、80.4%;而反应 120 min 后,NZVI 对这 4 个浓度的 X-3B 的去除率仅为 68.6%、58.3%、53.0%和 45.5%。可见,在相同的实验条件下,对于不同初始浓度的 X-3B, NZVI/CTAB-Bent 都比 NZVI 表现出更好的去除效果。

研究表明:Langmuir-Hinshelwood(L-H)方程:

$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kK C_0} + \frac{1}{k}$  可用于表面催化反应的动力学描述<sup>[13]</sup>,式中  $r_0$  表示初始反应速率, $C_0$  表示初始浓度, $k$  表示反应速率常数, $K$  表示吸附常数。表 1 为根据初始反应速率拟合的结果。表 1 可以看出: NZVI 和 NZVI/CTAB-Bent 与 X-3B 反应均较好地符合 L-H 动力学方程,而且 NZVI/CTMAB-Bent 的表现反应速率常数和吸附常数均比纳米铁大,这

说明 NZVI/CTAB-Bent 对 X-3B 的吸附能力和还原能力都比纳米铁强,并且吸附常数与反应速率常数成正相关。

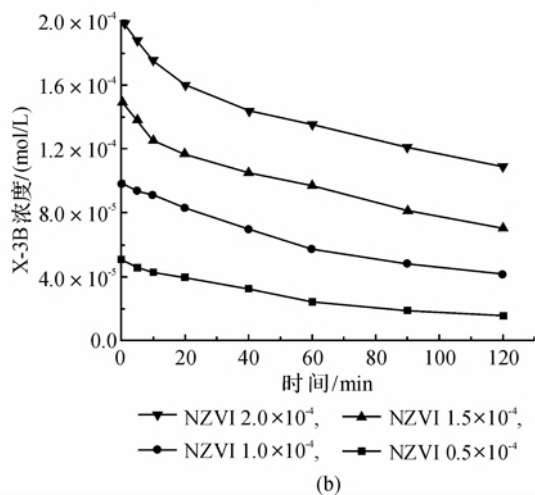
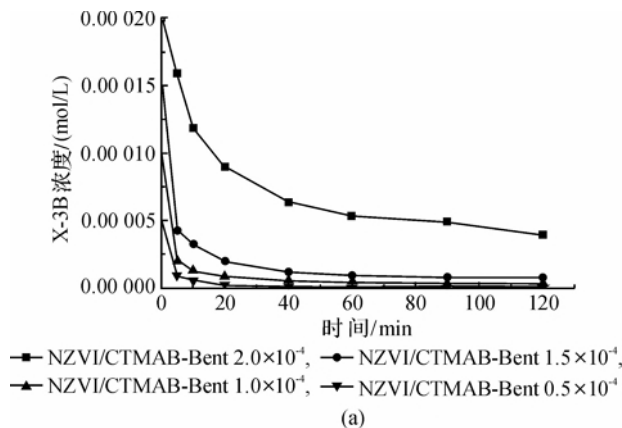


图 7 初始浓度对有机膨润土负载纳米铁(a)和纳米铁(b)去除 X-3B 的影响

表 1 L-H 动力学方程拟合

	$k/(\text{mmol/L} \cdot \text{min})$	$K/(\text{L/mol})$	$R^2$
NZVI	$5.56\text{E}-5$	349	0.991
NZVI/CTMAB-Bent	$7.37\text{E}-4$	504	0.997

### 2.3 重复使用性和铁离子溶出量的比较

催化剂的反应活性和重复使用性是两个很重要的参数,为此考察了 NZVI/CTAB-Bent 和 NZVI 对 X-3B 反应的重复使用性。重复性实验是在反应 120 min, X-3B 几乎完全去除后,直接在反应体系中补充一定量的 X-3B 溶液与去离子水,使反应液体积和 X-3B 的浓度均与第 1 次相同。此过程每个体系重复 4 次,结果如图 8。

在相同的实验条件下,重复使用 4 次后,NZVI/CTAB-Bent 对 X-3B 的去除率从 96.7%降低到 85.5%,而 NZVI 从 58.3%降低到 34.8%,这说明负载纳米铁具有较好的重复使用率。

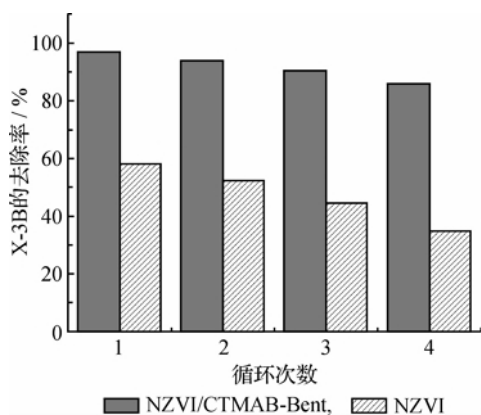


图8 纳米铁和有机膨润土负载纳米铁的重复使用性能的比较

此外,还比较了 NZVI/CTAB-Bent 和 NZVI 去除 X-3B 的过程中铁离子的溶出量,结果如图 9。

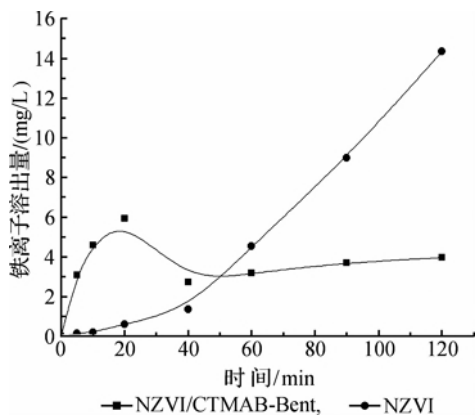


图9 与 X-3B 溶液反应过程中铁离子溶出量的比较

由图 9 可知,在纳米铁与 X-3B 的反应过程中,铁离子溶出量随着反应的进行逐渐上升。而 NZVI/CTAB-Bent 与 X-3B 的反应过程中,溶液中只检测到少量的铁离子,这可能是由于有机膨润土可以很好地吸附反应过程中生成的铁离子,减少其在环境中的排放量,避免了二次污染。

#### 2.4 反应机理的初步探讨

为了考察反应过程中 X-3B 的变化,用 0.149 7 g NZVI/CTAB-Bent 去除 X-3B (pH = 7.0) 溶液,测定反应时间为 0、20、40、120 min 时反应液的紫外-可见 (UV-VIS) 吸收光谱,结果如图 10。

由图 10 可知,X-3B 有 4 个较强的吸收峰分别位于 210、280、330、536 nm。在紫外区,210、280、330 nm 处的吸收峰分别对应于苯环,三氮杂环和萘环,而在 536 nm 可见光处的吸收峰是由苯环和萘环通过偶氮双键相连所构成的整个共轭体系所引起的<sup>[14]</sup>。在 NZVI/CTAB-Bent 与 X-3B 反应 20 min 后(图 10(b)),位于 330 nm 和 536 nm 处的吸收峰均消失,说明分子中的萘环和偶氮双键( $-N=N-$ )

已经被破坏<sup>[14]</sup>,从而使染料还原褪色。但是 280 nm 处的三氮杂环的吸收峰直到 120 min 也未完全消失,只是峰强度略有减小,此外 210 nm 处的苯环的吸收峰也依然存在,这表明分子中的三氮杂环和苯环并未被破坏,这些峰的强度随反应进行逐渐减弱,可能是由于 CTAB-Bent 的吸附作用造成的<sup>[14]</sup>。

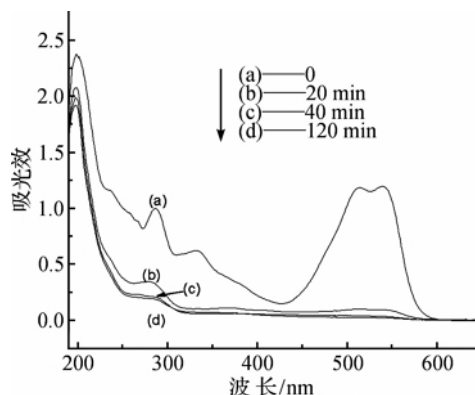


图10 NZVI/CTAB-Bent 处理 X-3B 溶液的吸收光谱

在零价铁处理 X-3B 的体系中, $Fe^0$  的还原作用破坏了 X-3B 分子的发色基或助色基,进而达到了还原去除的目的<sup>[1]</sup>。笔者推测:NZVI/CTAB-Bent 对 X-3B 的去除作用,可能涉及到两个方面的作用:①有机膨润土将 X-3B 分子吸附到  $Fe^0$  表面上,增加了 X-3B 在 ZVI 表面的浓度,促进了两者之间的电子转移;②在  $Fe^0$  还原下, $Fe^0$  与水反应生成  $H^+$  和电子<sup>[1-2]</sup>。在这两方面的共同作用下,能促使 X-3B 分子中的萘环,偶氮双键发生断裂,从而被还原。

### 3 结 论

a) 有机膨润土作载体制得的负载纳米铁 (NZVI/CTAB-Bent),较好地克服了纳米铁易团聚的缺陷。

b) 与相同铁含量的 NZVI 相比,NZVI/CTAB-Bent 对 X-3B 的处理效率明显提高,也高于 NZVI 的还原和有机膨润土的吸附之和,表现出吸附与还原之间良好的协同效应。

c) 有机膨润土 (CTAB) 的存在,使得 X-3B 在 NZVI 表面浓度富集,促进了 X-3B 与 NZVI 之间的电子转移,从而增强了 NZVI 的还原能力。

d) Langmuir-Hinshelwood (L-H) 方程的拟合结果表明:NZVI/CTAB-Bent 与 X-3B 反应的表现速率常数和吸附常数均大于纳米铁体系。

e) 与未负载的纳米铁比较,NZVI/CTAB-Bent 具有更好的重复使用性。

## 参考文献:

- [1] Hou M F, Li F B, Liu X M, et al. The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zero valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1/2): 305-314.
- [2] Nam S, Tratnyek P G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron[J]. Water Research, 2000, 34(6): 1837-1845.
- [3] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32(6): 958-967.
- [4] Fan X M, Guan X H, Ma J, et al. Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(8): 1028-1035.
- [5] Li J F, Li Y M, Meng Q L. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174: 188-193.
- [6] Lee T Y, Lim H J, Lee Y H, et al. Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water[J]. Chemosphere 2003, 53(5): 479-485.
- [7] Son A, Lee J, Chiu P C. et al. Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron[J]. Water Research 2006, 40: 2027-2032.
- [8] Keum Y S, Li Q X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron[J]. Chemosphere 2004, 54(3): 255-263.
- [9] Chatterjee, S, Lim S R, Woo S H. Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 27-32.
- [10] Zhu L Z, Li Y M, Zhang J Y. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(5): 1407-1410.
- [11] 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.
- [12] Oh Y J, Song H, Shin W S, et al. Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2007, 66(5): 858-865.
- [13] Janda V, Vasek P, Bizova J, et al. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron[J]. Chemosphere 2004, 54(7): 917-925.
- [14] Zhang Y, Dou X M, Liu J, et al. Decolorization of reactive brilliant red X-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction using an Fe-Ce bimetal catalyst[J]. Catalysis Today 2007, 126(3/4): 387-393.

## Removal of Azo Dye Reactive Brilliant Red X-3B by Organobentonite Loaded Nanoscale Zero-valent Iron

REN Cai-xia<sup>1</sup>, LI Yi-min<sup>2</sup>

(1. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** This research prepares organobentonite loaded nanoscale zero-valent iron (NZVI/CTAB-Bent) through the reaction of  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{NaBH}_4$  with organobentonite (CTAB-Bent) as the carrier and represents the structure and morphology of NZVI/CTAB-Bent through X-ray diffraction (XRD), specific surface area (BET) and transmission electron microscopy (TEM); studies the reactivity property of NZVI/CTMAB-Bent for azo dye reactive brilliant red (X-3B); investigates the influence of pH and initial concentration of dye on its removal rate; makes a comparison with nanoscale zero-valent iron (NAVI) with the same iron content; and preliminarily discusses the mechanism of NZVI/CTMAB-Bent reducing reactive brilliant red X-3B. The result shows that the defect that NAVI is easy to reunite can be well overcome with organobentonite as the carrier; under the same experimental conditions, NZVI/CTAB-Bent has a far higher removal rate of X-3B than NZVI with the same iron content and the sum of removal rates of X-3B of organobentonite with the same content and NZVI with the same iron content. In addition, NZVI/CTAB-Bent has a better reusability.

**Key words:** organobentonite; loaded nanoscale zero-valent iron; removal; azo dye X-3B

(责任编辑: 许惠儿)