



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201902114

中图分类号 X703

文献标识码 A

蒋绍阶, 王洪武. 磁性金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的制备及对偶氮染料刚果红的高效吸附[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2347-2356.

JIANG Shaojie, WANG Hongwu. Preparation of magnetic metal organic framework $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ and its high efficient adsorption towards azo dye congo red[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2347-2356.

磁性金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的制备及对偶氮染料刚果红的高效吸附

蒋绍阶*, 王洪武

重庆大学, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

第一作者: 蒋绍阶(1956—), 男, 博士, 教授。研究方向: 给水处理理论与技术。E-mail: szhjzx@126.com

*通信作者

摘要 采用常温搅拌法, 在聚苯乙烯磺酸钠(PSS)处理过的 Fe_3O_4 表面诱导生长 ZIF-8 壳层, 成功合成了磁性核壳金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$, 并对其吸附去除偶氮染料刚果红的性能进行了探究, 考察了刚果红初始浓度和接触时间、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 投加量以及 pH 对刚果红去除的影响。SEM、TEM、XRD、FT-IR 及 VSM 表征结果证明, ZIF-8 纳米颗粒已成功负载于 Fe_3O_4 表面, 形成了典型的核壳结构, 并且具有优异的磁学性能。吸附实验结果表明, 反应最佳 pH 为 6, 吸附剂投加量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 当反应时间达到 180 min 时, 吸附达到平衡。吸附反应的吸附动力学和吸附等温线分析表明, 刚果红染料在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 上的吸附动力学符合二级动力学方程, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附剂对刚果红具有高效的选择吸附性能并且在循环吸附中展现出良好的循环吸附性能。因此, 磁性核壳金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 作为吸附剂在去除刚果红染料方面有着广阔的应用前景。
关键词 磁性金属有机骨架; $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$; 刚果红; 吸附动力学

近年来, 工业化的迅速发展造成了许多环境污染问题。染料废水作为一种典型的工业废水因其水量大、色度高、组成成分复杂而导致其处理难度非常高^[1]。若未经处理而排放到自然水体, 将会污染水源, 威胁生态环境, 并且其生物毒性通过食物链而最终在人体积累, 严重危害人体健康^[2]。目前, 染料废水的去除方法主要有物理法、化学法及生物法^[3-4]。物理法是目前研究染料废水处理最为广泛的一种处理方法, 其中吸附法作为一种绿色高效的去除技术被广泛地应用于染料废水的去除。吸附剂的选择对于使用吸附法去除染料废水至关重要。目前, 常用的吸附材料有活性炭、焦炭、沸石、壳聚糖以及天然黏土矿物等^[5]。但是这些吸附剂的吸附容量不高, 或者选择吸附性差。因此, 开发一种高效和大吸附量的吸附剂用于染料废水的去除非常必要。

金属有机骨架是通过共价键或者离子共价键自组装金属中心离子和有机配体形成的具有周期性网络结构的配位聚合物^[6]。因其高的比表面积和可调的孔径^[7]、丰富的结构和组成成分、配位不饱和位点能够结合特定官能团^[8]等特点而被广泛应用于储能、气液相分离、催化、光学和磁学等领域^[9-11]。沸石咪唑基骨架(ZIFs)作为 MOFs 材料的一种, 具有优异的化学稳定性和吸附性能。张

收稿日期: 2019-02-27; 录用日期: 2019-04-08

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ25B06-001)

琪颖^[12]研究了 ZIF-8 对硝基苯酚 (PNP) 的吸附效果, 研究表明, ZIF-8 在反应最佳条件下能够高效选择性地吸附 PNP。同时, 磁性纳米复合材料作为吸附剂应用于水处理中也受到广泛关注。孙杨等^[13]利用自制 Fe_3O_4 磁性材料与 MOF-5 合成磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MOF-5 复合材料, 被证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MOF-5 复合材料对于刚果红有良好的吸附剂。基于上述研究, 本研究采用聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 处理 Fe_3O_4 表面诱导生长 ZIF-8 壳层, 在常温搅拌下, 成功合成磁性核壳金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8, 通过 SEM、TEM、XRD、FT-IR 及 VSM 对其进行形貌分析, 考察了刚果红初始浓度及接触时间、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 用量、pH 等因素对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 吸附偶氮染料刚果红废水的影响; 确定了其吸附动力学和吸附等温线; 探讨了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 的选择吸附性能以及循环再生性能, 研究可为复合金属有机骨架材料在染料吸附去除方面的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

仪器: 电子天平 (AL104, 梅特勒-多利多仪器上海有限公司); 超纯水机 (Thermo Scientific Barnstead Easypure II); 精密增力电动搅拌器 (金坛市新航仪器厂); 真空干燥箱 (DZF-6020 型, 上海浦东荣丰科学仪器有限公司); 恒温干燥箱 (101-1 型, 上海东星建材实验设备有限公司); pH 计 (PHB-4 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司); 双功能水浴恒温振荡器 (SHA-B, 金坛市科析仪器有限公司); 扫描电镜 (Quanta FEG 型, 美国 FEI 公司); 分光光度计 (PhotoLab-7600 型, 赛莱默中国分析仪器有限公司)。

材料与试剂: 六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (分析纯, 国药化学试剂有限公司); 2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) (分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) (30%, 阿拉丁试剂有限公司); 甲醇 (CH_3OH) (分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); Fe_3O_4 纳米颗粒 (99%, 成都麦卡希有限公司); 氢氧化钠 (NaOH) (分析纯, 重庆川东化工有限公司); 盐酸 (HCl) (分析纯, 重庆川东化工有限公司); 氯化钠 (优级纯, 阿拉丁试剂有限公司); 刚果红 (分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 去离子水, 实验室自制。

1.2 磁性金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 的制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 的合成参照文献中的方法^[14]。将 1.5 g 的聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 溶解在 150 mL 去离子水中并超声处理 30 min, 配制成 PSS 溶液, 将 0.25 g 的 Fe_3O_4 纳米颗粒加入到 PSS 溶液中并在室温下超声 30 min, 然后, 通过外部磁体将 Fe_3O_4 纳米粒子与溶液分离并用水洗涤 3 次; 处理后的 Fe_3O_4 纳米微粒投加到 ZIF-8 的合成液中 (1.19 g 硝酸锌, 2.63 g 二甲基咪唑和 80 mL 甲醇), 在 50 °C 水浴条件下, 机械搅拌 8 h, 然后通过磁铁把合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 磁性核壳颗粒与反应体系分离。用甲醇溶液洗涤磁性粒子 3 次, 并在真空干燥箱中 60 °C 烘干 12 h, 最后获取 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8。

1.3 材料表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta FEG, FEI 公司, 美国) 和透射电子显微镜 (TEM, Tecnai F30, FEI 公司, 美国) 对磁性金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 的微观形貌进行分析。采用 X 射线衍射 (XRD, X'Pert PRO MPD, 帕纳科分析仪器有限公司, 荷兰) 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 的晶体结构进行表征。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 表面官能团信息采用傅里叶变换红外分光光度计 (FT-IR, Nicolet iS50, Nicolet 公司, 美国) 测定。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 的磁学性能采用振动样品磁强计 (7400 型, Lake shore 公司, 美国) 进行测试。

1.4 吸附实验

本实验选择阴离子偶氮染料刚果红为模拟染料废水, 研究磁性金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 材料对其去除效果, 在一系列规格为 50 mL 的锥形瓶内, 倒进 20 mL 刚果红染料溶液, 准确投加一定质量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 吸附剂, 把锥形瓶放入振荡器中, 25 °C 下恒温振荡, 吸附一段时间后, 用磁铁将吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 从溶液中分离出来, 取上层溶液用分光光度计测定光度值, 然后分别计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIF-8 的吸附容量和刚果红去除率。

去除率和单位吸附量的计算方法见式 (1) 和式 (2)。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

式中: η 为去除率; C_0 为刚果红的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为刚果红浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q 为吸附剂的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 质量, g。

1) 吸附动力学实验。取不同初始浓度的 20 mL 刚果红溶液, 并投加 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附剂 10 mg。在 25 °C 下进行恒温振荡, 分别吸附 5、10、20、30、60、90、120、180 和 240 min 后, 离心混合溶液并测定上清液的吸光度。吸附数据由一级动力学方程^[15]和二级动力学方程^[16]来进行拟合。一级动力学方程见式 (3), 二级动力学方程见式 (4)。

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附剂的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q 为吸附剂在 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min; K_1 为一级动力学速率常数, min^{-1} ; K_2 为二级动力学速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

2) 吸附等温线测定。配置 20 mL 初始浓度为 50~300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的刚果红溶液, 加入 10 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附剂。将混合溶液的 pH 调节至 6, 并在 25、30、35 °C 下进行振荡, 直至吸附达到平衡。吸附数据由 Langmuir 吸附等温方程^[17](见式 (5)) 和 Freundlich 吸附等温方程^[18](见式 (6)) 进行拟合。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qb} + \frac{C_e}{q} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

式中: q_e 为吸附剂的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 为吸附能有关常数; K_f 为 Freundlich 系数; n 为 Freundlich 常数。

3) 选择吸附实验。在实验中, 使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 作为吸附剂以吸附刚果红、直接蓝 86、甲基橙、亚甲基蓝染料, 以此来考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的选择吸附性能。取 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不同染料 20 mL, 加入 10 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$, 在恒定温度下吸附 12 h, 测定吸附后的浓度。

4) 循环性能实验。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的刚果红溶液后, 使用蒸馏水反复冲洗吸附剂, 随后采用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行解吸, 然后烘干用于下一个周期中。重复 5 次, 考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的吸附解吸能力。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 表征

1) SEM 和 TEM 分析。图 1(a)~(c) 是在不同放大倍数下的 SEM 图, 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 纳米粒子呈现不规则的立方体结构, 并且表面分布了很多 ZIF-8 晶体。图 1(d)~(f) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 在不同放大倍数下的 TEM 图, 可以看出, 该复合材料呈现明显的核壳形态, ZIF-8 已成功地生长在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面。这种磁性复合材料的平均粒径在 200 nm 左右。SEM 和 TEM 表征很好地证明了合成的材料即为核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 。

2) XRD 分析。由图 2 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 材料在 2θ 为 30.16°、35.52°、43.18°、53.52°、57.06° 处均出现了特征峰, 与实验中 Fe_3O_4 的表征图谱比较, 特征峰的位置相同, 分别对应的是 Fe_3O_4 的 (220)、

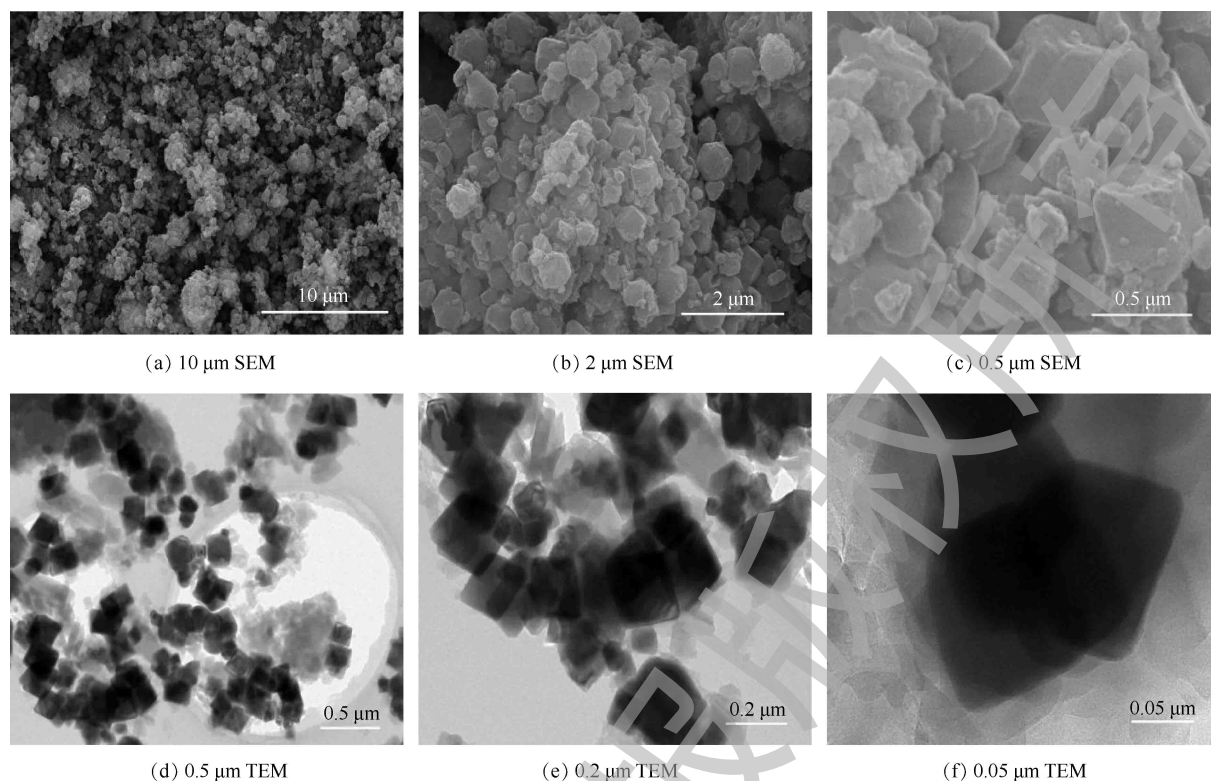


图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的SEM图和TEM图
Fig. 1 SEM and TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$

(311)、(400)、(422)和(511)衍射晶面。同时,在(011)、(002)、(112)、(022)、(013)、(222)处均出现了与实验表征的ZIF-8图谱对应一致的衍射峰。所以,可断定 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 已成功合成,且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 中 Fe_3O_4 的晶型结构没有遭到破坏。这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 不仅具备ZIF-8的高效吸附性能,同时还具有 Fe_3O_4 的磁性分离性能。

3) FT-IR分析。从图3中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 红外图谱可知,在 3454 cm^{-1} 处出现了对应于水分子中的O—H键的特征吸收峰。 3135 cm^{-1} 和 2926 cm^{-1} 分别归属于ZIF-8结构中咪唑分子芳香族与脂肪族的C—H键的特征峰。咪唑环中C=N键的伸缩振动峰出现在 1565 cm^{-1} 处,C—N键的振动吸收峰出现在 1146 和 993 cm^{-1} 处。在 420 cm^{-1} 处出现了Zn—N官能团振动峰,最重要的是在 580 cm^{-1} 处出现了属于 Fe_3O_4 的Fe—O振动吸收峰^[19]。综合上述分析,可以进一步确定成功合成的核壳结构物质就是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 。

4) VSM分析。如图4所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的磁滞回线为过原点的S型曲线,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 材料是典型的超顺磁性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的饱和磁化强度为 $49.68\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,由于ZIF-8在壳层的覆盖, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的磁饱和度相对于 Fe_3O_4 有所降低,但是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 仍然具有优异的磁学性能。

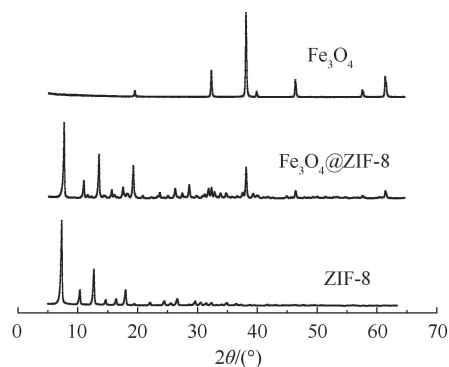
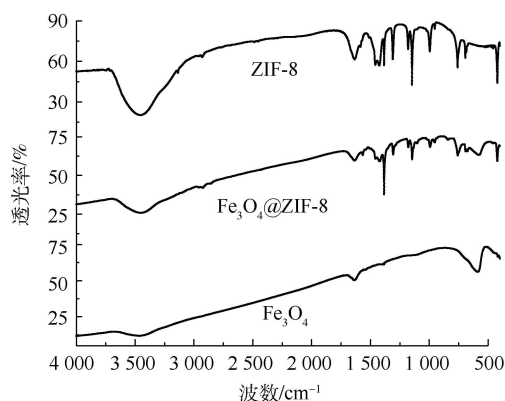
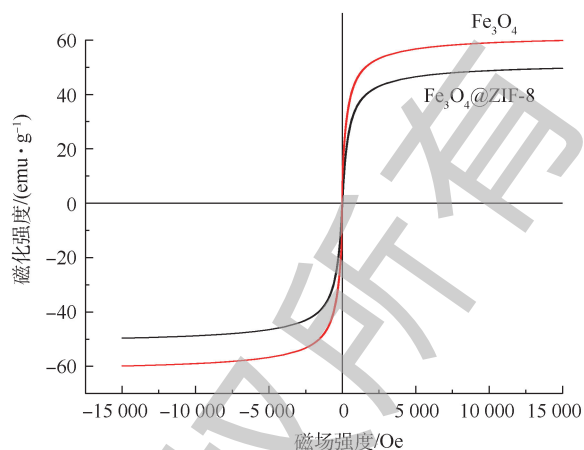


图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的XRD图
Fig. 2 XRD patterns of synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$

图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的 FT-IR 图谱Fig. 3 FT-IR spectra of synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的 VSM 图谱Fig. 4 Magnetic curves for synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$

2.2 刚果红初始浓度及接触时间的影响

从图 5 可以看出, 在同一浓度下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的单位吸附容量随着反应时间的增加而增加, 在反应的前 10 min 左右, 单位吸附容量已达平衡吸附量的 50%。这表明反应最初是快速吸附阶段。当反应时间为 180 min 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的单位吸附量逐渐达到平衡。并且在不同的刚果红初始浓度下, 随着初始浓度的升高, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的单位吸附量也逐渐升高。当初始浓度由 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的单位吸附量由 $60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高到 $136 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 投加量的影响

图 6 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 投加量对吸附效果的影响, 当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 投加量为 5 mg 时, 吸附去除率达到 68.7%, 从 5 mg 变化到 10 mg 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 对刚果红染料的去除率升高到 95.2%。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 投加量大于 10 mg, 其去除率约为 98%, 刚果红的吸附去除率升高幅度不大, 并且随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附剂投加量的不断增长, 其单位吸附容量是一直减少的, 这是因为当染料初始浓度和体积恒定时, 单位质量的吸附剂吸附染料的质量随着吸附剂投加量的增多而减少。并且过多的吸附剂量将导致吸附剂位点的聚集和重叠, 增加了扩散的难度。

同时, 从经济角度来看, 过多的吸附剂投加会造成成本的增加。因此, 选择 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附剂的用量为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

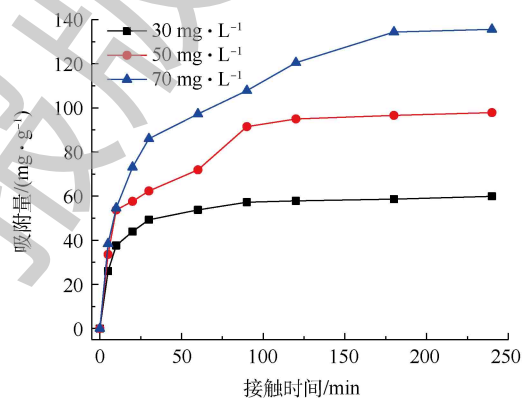
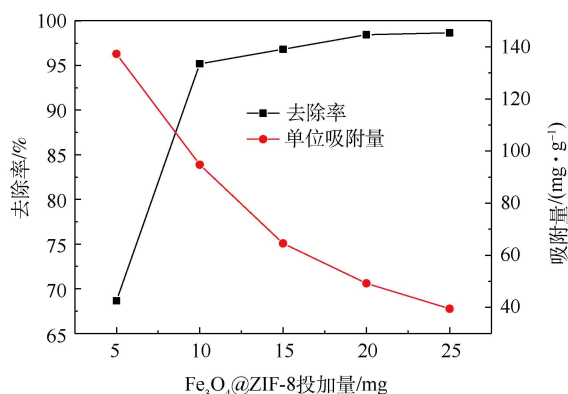


图 5 接触时间和初始浓度的影响

Fig. 5 Effect of contact time and initial concentration on CR adsorption

图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 投加量的影响Fig. 6 Effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ dosage on CR adsorption

2.4 pH 的影响

移取 20 mL 的 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的刚果红溶液, 通过 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液调节 pH 从 3 变化到 10, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 吸附剂的投加量为 10 mg , 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下以 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度恒温振荡 6 h, 利用分光光度计测定溶液的分光度, 考察初始的 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 吸附效果的影响, 实验结果如图 7 所示。如图 7(a) 所示, 当 $\text{pH}<6.0$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的单位吸附容量随着 pH 的升高而升高, 而且升高幅度很大; 在 $\text{pH}=6.0$ 时, 单位吸附量达到最大值, 这是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 表面带的正电荷数量增加, 与刚果红分子产生静电引力导致吸附量升高; 当 $\text{pH}>6.0$ 时, 单位吸附量随着 pH 的升高而减小。这可由图 7(b) 来解释。实验测得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的等电点为 8.37。当 $\text{pH}<8.37$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 表面是带有正电荷的, 而刚果红分子带有负电荷, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 因为强烈的静电引力而吸附刚果红染料, 随后 pH 的升高, 溶液中的 OH 逐渐增多并且和阴离子刚果红染料竞争 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的吸附位点, 从而导致吸附量下降。当 $\text{pH}>8.37$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 表面由原来的正电荷转为负电荷, 它与带负电的刚果红分子相互排斥导致其单位吸附容量减少有关。因此, 在低 pH 时, 静电引力使刚果红吸附量增加, 随着 pH 的升高, 刚果红与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 之间产生静电斥力, 吸附量逐渐降低。

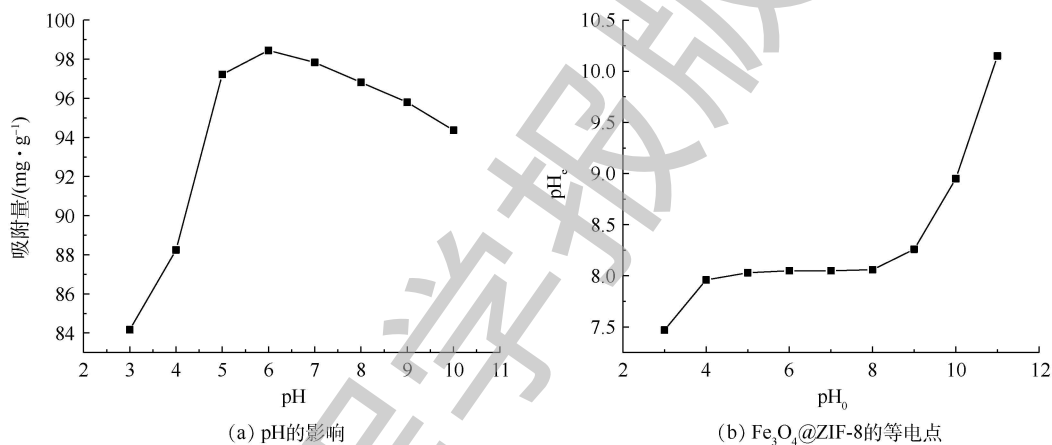


图 7 pH 的影响以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的等电点

Fig. 7 Adsorption effect of pH and isoelectric point of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$

2.5 吸附动力学

由图 8 可知, 吸附数据的拟合结果是二级动力学模型明显优于一级动力学模型, 其线性相关

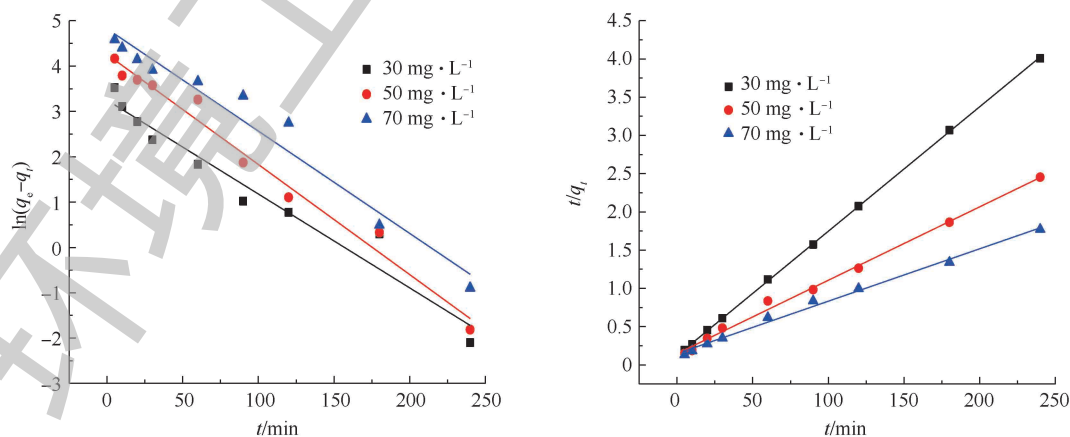


图 8 不同动力学模型拟合结果

Fig. 8 Fitting results of various kinetic models

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 对刚果红染料的动力学拟合参数Table 1 Parameters of kinetic models for CR onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$

| 初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | $q_{e, \text{exp}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 一级动力学模型 | | | 二级动力学模型 | | |
|--|---|---|-------|-------|---|----------|-------|
| | | $q_{e, \text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | K_1 | R^2 | $q_{e, \text{cal}}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | K_2 | R^2 |
| 30 | 60 | 26 | 0.021 | 0.947 | 61 | 0.002 25 | 0.999 |
| 50 | 98 | 71 | 0.024 | 0.978 | 104 | 0.000 63 | 0.995 |
| 70 | 136 | 124 | 0.023 | 0.963 | 145 | 0.000 32 | 0.993 |

注: $q_{e, \text{exp}}$ 和 $q_{e, \text{cal}}$ 为平衡吸附量实验值和拟合值。

性更高。具体的拟合数据如表 1 所示, 一级动力学模型和二级动力学模型拟合的效果都很好, 其中二级动力学模型拟合的可决系数 R^2 均大于 0.99, 并且在不同初始浓度的刚果红溶液下, 通过二级动力学模型计算的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 单位吸附容量与通过实验获得的实际单位吸附容量相接近。这与之前报道的 ZIF-8 吸附刚果红染料的研究^[20]一致。因此, 偶氮染料刚果红在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 上的吸附过程满足二级动力学模型。这表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附刚果红的过程属于化学吸附过程。

2.6 吸附等温线

由图 9 可知, 当反应温度升高时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 对偶氮染料刚果红的单位吸附容量不断增加。温度由 25 $^{\circ}\text{C}$ 升到 35 $^{\circ}\text{C}$ 时, 平衡吸附量由 211 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高到 385 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明吸附反应为吸热反应。并且随着刚果红初始浓度 C_0 的增加, 吸附达到饱和时的平衡浓度 C_e 增加, 平衡吸附量的变化趋势是先快速增加后逐渐变缓。利用 Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程分别线性拟合吸附等温线中的数据, 得到等温方程的模拟结果 (如图 10 所示)。吸附等温方程相关参数见表 2。由图 10 可知, Langmuir 等温吸附

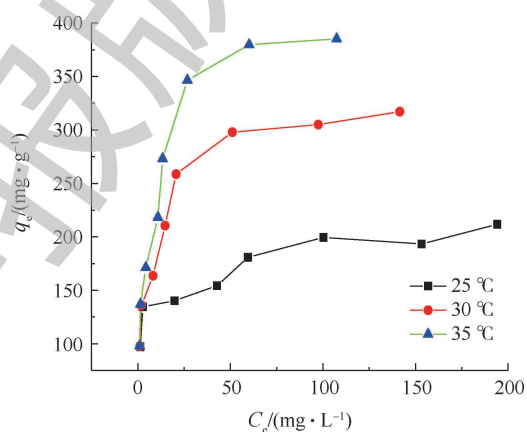
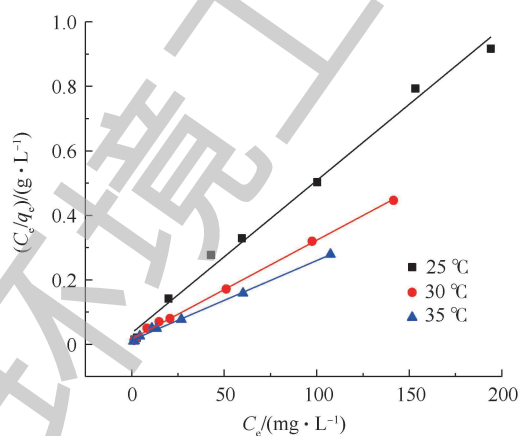
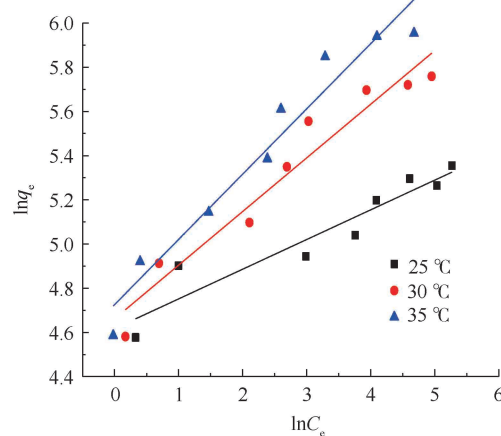


图 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 对刚果红的吸附等温线
Fig. 9 Adsorption isotherms for the adsorption of CR on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$



(a) Langmuir模型拟合



(b) Freundlich模型拟合

图 10 不同吸附等温线拟合结果

Fig. 10 Fitting results of various adsorption isotherms

表2 Langmuir和Freundlich常数及可决系数
Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption constants and correlation coefficients

| 温度/°C | Langmuir模型 | | | | Freundlich模型 | | |
|-------|--|-----------------------------------|-------|-------|------------------------------------|------|-------|
| | $q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | R_L | R^2 | $K_f/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$ | n | R^2 |
| 25 | 211 | 0.135 | 0.024 | 0.992 | 101.21 | 7.44 | 0.881 |
| 30 | 327 | 0.184 | 0.018 | 0.998 | 105.81 | 4.12 | 0.934 |
| 35 | 405 | 0.192 | 0.017 | 0.996 | 112.78 | 3.39 | 0.944 |

模型具有更高的线性相关性。由表2可知, Langmuir模型计算得到的可决系数更高($R^2>0.99$), 故 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的吸附等温线符合Langmuir模型。这表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对刚果红染料的吸附行为是单层吸附。同时, R_L 值均在0~1之间, 表明吸附容易进行。因此, Langmuir吸附等温线模型适用于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对刚果红的去除。通过Langmuir吸附等温模型计算得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 最大单位吸附容量为 $405\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的选择吸附性能

本实验考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对染料的选择吸附性能, 结果如图11所示。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对于染料的去除率为刚果红>直接蓝86>甲基橙>亚甲基蓝。这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对染料分子的结合能力有差别, 并且可能和染料分子的结构和组成有关系。亚甲基蓝是表面带有正电荷的阳离子类型的偶氮染料, 在实验条件下, 表面带有正电荷的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 和亚甲基蓝染料发生静电互斥, 造成亚甲基蓝的吸附容量非常低。而其他3种染料都是表面带负电荷的阴离子型偶氮染料, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对刚果红的去除率接近100%, 对直接蓝86的去除率也非常高, 甲基橙的去除率就非常低。这可能是因为刚果红和直接蓝86染料分子带有2个 $-\text{SO}_3$ 基团, 而甲基橙带有1个 $-\text{SO}_3$ 基团, 造成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对染料分子的静电引力的强弱存在差别^[21]。同时, 直接蓝86染料的分子质量和分子体积大于刚果红染料, 造成直接蓝86的去除率低于刚果红染料。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 适用于去除阴离子类型的偶氮染料刚果红。

2.8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的循环再生性

在实验中, 对吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的重复利用效果进行了实验验证。由图12可知, 当循环次数增加时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 对刚果红染料的去除率是不断下降的, 但是下降的幅度非常小。经过5次循环后, 去除率从最开始的98%下降到93%, 只下降了5%。显然, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 具备非常优异的循环吸附特性, 该材料可以重复用于阴离子偶氮染料刚果红废水的去除。

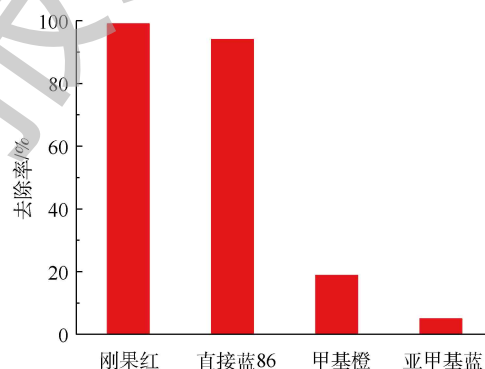


图11 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的选择吸附性能

Fig. 11 Ability of selective adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$

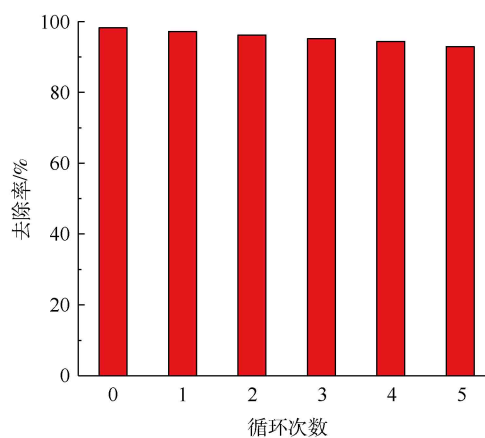


图12 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$ 的循环再生性能

Fig. 12 Reusability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-8}$

3 结论

1) 采用常温机械搅拌法成功将 Fe_3O_4 纳米颗粒和金属有机骨架 ZIF-8 复合, 制备出磁性核壳金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 。

2) 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 作为新型吸附材料, 系统考察了其对刚果红染料的吸附效果。当刚果红初始浓度为 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 对刚果红的去除率达到 98%。实验表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 的吸附量随着刚果红初始浓度的增加而增加, 同时 pH 对吸附效果有很大的影响, 低 pH 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 和刚果红之间产生静电吸引; 随着 pH 的不断升高, 刚果红与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 之间产生静电斥力, 吸附量逐渐降低。

3) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附刚果红的动力学符合二级动力学模型, 等温线符合 Langmuir 模型, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 对刚果红的吸附是物理吸附与化学吸附并存, 静电引力是其主要的吸附机理。

4) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 吸附材料展示出优异的循环吸附性能以及对刚果红染料的高效选择性。因此, 磁性核壳金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$ 作为新型吸附材料在去除刚果红染料方面有着巨大的潜力。

参 考 文 献

- [1] 龚正君, 周文波, 陈钰. 花生壳活性炭对水中荧光素钠的吸附及动力学[J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 221-225.
- [2] 叶琳. 改性豆渣对污水中染料物质的吸附研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [3] GREENWALD M J, REDDING A M, CANNON F S. A rapid kinetic dye test to predict the adsorption of 2-methylisoborneol onto granular activated carbons and to identify the influence of pore volume distributions[J]. *Water Research*, 2015, 68: 784-792.
- [4] LIU F, GUO Z, LING H, et al. Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2016, 227: 104-111.
- [5] YANG R, LI H J, HUANG M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. *Water Research*, 2016, 95: 59-89.
- [6] CHAMPNESS N R, SCHRODER M. Extended networks formed by coordination polymers in the solid state[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1998, 3(4): 419-424.
- [7] LU W G, WEI Z W, GU Z Y, et al. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5561-5593.
- [8] EVANS J D, SUMBY C J, DOONAN C J. Post-synthetic metalation of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5933-5951.
- [9] LEE J Y, FARHA O K, ROBERTS J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1450-1459.
- [10] KRENO L E, KIRSTY L, FARHA O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2): 1105-1125.
- [11] LI J R, JULIAN S, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 869-932.
- [12] 张琪颖. 基于金属有机骨架材料的高效吸附剂研发[D]. 济南: 济南大学, 2016.
- [13] 孙杨, 陆广明, 唐祝兴. 磁性纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@MOF-5$ 的制备及其对刚果红吸附性能的研究[J]. 辽宁化工, 2017, 46(11): 12-

14.

- [14] 张通. ZIF-8包覆的核-壳结构材料的合成及其应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [15] ZHOU L C, MENG X G, FU J W, et al. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292(1): 735-741.
- [16] MOGHADDAM H K, PAKIZEH M. Experimental study on mercury ions removal from aqueous solution by MnO_2 /CNTs nanocomposite adsorbent[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 21: 221-229.
- [17] LORENC-GRABOWSKA E, RUTKOWSKI P. High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: Kinetics and mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316(1): 435-442.
- [18] YANG G, CHEN H L, QIN H D, et al. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 293(3): 299-305.
- [19] LI B J, CAO H Q, SHAO J, et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanocrystals@graphene composites for energy storage devices[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(13): 5069-5075.
- [20] 顾兵. 沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)对染料废水中刚果红的吸附效果和特征分析研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [21] 张湛杭, 张景丽, 刘建明. 金属有机骨架ZIF-67对刚果红的吸附性研究[J]. *天津城建大学学报*, 2017, 23(4): 267-272.
- (本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Preparation of magnetic metal organic framework Fe_3O_4 @ZIF-8 and its high efficient adsorption towards azo dye congo red

JIANG Shaojie*, WANG Hongwu

Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

*Corresponding author, E-mail: szhjzx@126.com

Abstract The magnetic core-shell metal organic framework Fe_3O_4 @ZIF-8 was successfully synthesized by treating the surface of Fe_3O_4 with sodium polystyrene sulfonate (PSS) and inducing ZIF-8 shell growth on it under continuous stirring at room temperature. The performance of adsorption and removal of azo dye congo red by Fe_3O_4 @ZIF-8 was investigated. The effects of initial concentration and contact time, Fe_3O_4 @ZIF-8 dosage and pH on congo red removal were investigated. The characterization of SEM, TEM, XRD, FT-IR and VSM showed that ZIF-8 nanoparticles have been successfully loaded on the surface of Fe_3O_4 to form a typical core-shell structure with excellent magnetic properties. The experimental results showed that the optimum pH was 6, the dosage of adsorbent was $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the adsorption equilibrium was achieved at the reaction time of 180 min. The adsorption kinetics of congo red on Fe_3O_4 @ZIF-8 was in accordance with the second-order kinetic equation, and the adsorption isotherm followed Langmuir model. Fe_3O_4 @ZIF-8 adsorbent had high selective adsorption performance for congo red and presented good reusability in cyclic adsorption. Therefore, magnetic core-shell metal-organic framework Fe_3O_4 @ZIF-8 had broad application prospects in the removal of congo red dyes as adsorbent.

Keywords magnetic metal organic framework; Fe_3O_4 @ZIF-8; congo red; adsorption kinetics