

铁锌复合金属有机碳材料对酸性橙 7 的 吸附作用研究

王赞琪 张 静* 胡 号 原碧鸿 熊 哲

(四川大学建筑与环境学院,成都 610065)

摘 要 基于铁锌金属有机骨架,制备铁锌复合金属有机碳材料($\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$),并进行了 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附酸性橙 7(AO7)的研究,考察初始 pH、AO7 初始浓度、 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量等因素对 AO7 吸附量的影响,并分析了吸附材料对 AO7 的吸附动力学模型。结果表明,pH 对吸附效果有较大的影响, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 在酸性条件下显示出了良好的吸附性能,在 $\text{pH}=3.0$,AO7 初始浓度在 $10\sim 30\mu\text{mol/L}$ 变化时,单位吸附量随着 AO7 浓度的增加而增大;在 $\text{pH}=3.0$,AO7 浓度为 $20\mu\text{mol/L}$, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量为 0.5g/L 条件下,吸附效果最好, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的降解率可达到 92.90% 。研究结果还表明,吸附动力学符合假二级动力学模型,化学吸附是其主要速度控制步骤。

关键词 金属有机骨架,铁锌复合金属,酸性橙 7,吸附,吸附动力学

Adsorption property of $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ on AO7

Wang Yunqi Zhang Jing Hu Hao Yuan Bihong Xiong Zhe

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The iron-zinc composite metal carbon material ($\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$) was prepared based on Fe-Zn metal organic framework. And adsorption experiment was carried on the acid orange 7 (AO7). The influence of initial pH, initial concentration of AO7, dosages of $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ and other factors on AO7 adsorbing capacity were investigated. And AO7 adsorption dynamics model was analyzed. The results showed that pH had a great influence on adsorption effect, and $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ showed good adsorption performance under acidic conditions. Meanwhile, the data showed that when $\text{pH}=3.0$ and the initial concentration of AO7 changed from 10 to $30\mu\text{mol/L}$, the unit adsorption amount increased with the increase of AO7 concentration. When $\text{pH}=3.0$, the concentration of AO7 was $20\mu\text{mol/L}$ and the dosage of $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ was 0.5g/L , the adsorption effect was the best, and the degradation rate of $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ to AO7 was 92.90% . The results showed that the adsorption kinetics conformed to the pseudo-second-order kinetic model, and chemical adsorption was the main speed control step.

Key words metal organic framework, iron-zinc composite metal, AO7, adsorption, adsorption kinetics

随着科技不断进步,越来越严重的环境污染已然成为制约人类科学进步的一大阻力。在水体、大气和土壤等环境中存在许多破坏生态平衡的有机污染物,而大多数有机物很难被环境自主降解,其中染料废水成为世界公认的严重工业污染源^[1-2]。处理染料污染物的方法有物理法、生物法和化学法等,其中吸附法是处理染料废水较为经济、简便的方法之一^[3-4]。吸附法利用吸附剂的多孔性,将污染物富集转移至吸附剂表面,从而使污染物得以去除,该方法

具有成本相对较低、应用范围广、设计简单、操作运行简便和无二次污染等优点,且吸附剂易再生^[5]。金属有机骨架(Metal Organic Frameworks, MOFs),是一种新型吸附剂,由无机金属和有机配体构筑而成的新型纳米孔结晶材料。与传统吸附剂活性炭、沸石等相比,金属有机骨架化合物具有孔隙率高(高达 90%)、比表面积巨大(超过 $6000\text{m}^2/\text{g}$)^[6]、孔尺寸多样和孔表面官能团多样^[7-8]等优势。

本研究采用制备铁锌复合金属有机骨架($\text{Zn}/$

基金项目:国家自然科学基金(51508353)

作者简介:王赞琪(1998-),女,本科,主要研究方向为水深度处理。

联系人:张静(1981-),女,博士,副教授,主要研究方向为水深度处理。

Fe-MOFs), 再进一步碳化得到铁锌复合金属有机碳材料($\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$)材料。对 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附阴离子染料酸性橙 7(AO7) 的可行性进行了研究。主要考察了影响吸附的主要因素, 并对吸附机理、吸附动力学进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

六水硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、对苯二甲酸(H_2BDC)、聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)、硫酸、氢氧化钠, 均为分析纯, 成都科龙化工有限公司。乙酰丙酮铁 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, 分析纯, 阿拉丁化学试剂有限公司。

电子天平(AR124CN 型), 奥豪斯仪器(常州)有限公司; 磁力加热搅拌器(78-1 型), 金坛市科析仪器有限公司; 精密增力电动搅拌器(JJ-1 型), 常州荣华仪器制造有限公司; 水热合成反应釜(KH-100 型), 上海一凯仪器设备有限公司; 高速离心机(TGL-16G 型), 上海安亭科学仪器厂; 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030A 型), 上海鸿都电子科技有限公司; 真空干燥箱(DZF-6020 型), 上海博讯实业有限公司; 管式炉(OTF-1200X 型), 合肥科晶材料技术有限公司; 梅特勒 pH 计(FE28 型), 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 紫外-分光光度计(UV-Vis, UV-1600 型), 上海美普达仪器有限公司。

1.2 吸附剂的制备

对 $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}^{[9]}$ 材料的制备方法进行改良后制备 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 材料。称取 1.0636g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.3552g $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 溶于 50mL DMF 和 30mL 乙醇的混合溶液中, 再将 80mg H_2BDC 和 60mg PVP 加入溶液中。随后采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030A 型, 上海博讯实业有限公司)150℃充分反应 12h。采用 DMF 和乙醇冲洗, 并采用高速离心机(TGL-16G 型, 上海安亭科学仪器厂)进行离心, 得到的产物采用真空干燥箱(DZF-6020 型, 上海博讯实业有限公司)80℃中干燥 24h, 此时得到 Zn/Fe -MOFs。将得到的 Zn/Fe -MOFs 在通氮气条件下, 采用管式炉(OTF-1200X 型, 合肥科晶材料技术有限公司)进行煅烧, 以 2℃/min 的速度进行升温, 煅烧温度为 650℃。最终碳化得到 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 材料。

1.3 样品的测试

采用紫外-分光光度计(UV-Vis, UV-1600 型, 上海美普达仪器有限公司)对底物浓度进行测试, 在

目标物最大吸收波长 484nm^[10] 进行测定, 记录溶液吸光度值, 并通过标准曲线算出 AO7 浓度的变化, 求出不同时刻的吸附量。采用梅特勒 pH 计[FE28 型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]对溶液初始 pH 进行检测。

采用准一级动力学、准二级动力学模型对 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附 AO7 的动力学机理进行探讨^[11-12], 2 种模型的线性表达式见式(1)、式(2)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中, q_e 为溶液达到吸附平衡时吸附剂的吸附量, mg/g; q_t 为某一时刻吸附剂的吸附量, mg/g; k_1 为准一级平衡速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

对颗粒内扩散模型进行分析采用颗粒内扩散方程^[13], 见式(3)。

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + I \quad (3)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量, mg/g; k_{id} 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{-2})$; I 为与边界层厚度有关的常数; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 吸附的影响因素研究

2.1.1 溶液 pH 对吸附的影响

在 AO7 初始浓度为 $15\mu\text{mol/L}$, 温度 25℃, 催化剂投加量为 0.2g/L 条件下, 分别采用 0.1mol/L H_2SO_4 和 0.1mol/L NaOH 调节溶液 pH 为 3.0、4.0、5.8、9.0, 反应时间 90min 内条件下, 考察 pH 对复合催化剂去除 AO7 效果的影响。由于 AO7 的 $pK_{a1}=1$, $pK_{a2}=11.4$, 在 pH 为 3~9 条件下, AO7 以阴离子的形式存在^[14]。

溶液 pH 对 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附 AO7 的影响见图 1。从图可以看出, pH 对 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附 AO7 有明显的影响, 在酸性条件下和碱性条件下, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的吸附有明显的差异, 在

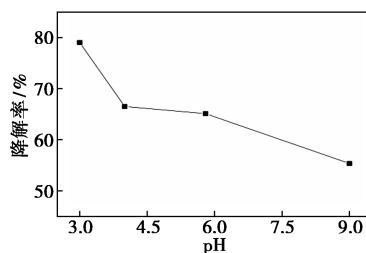


图 1 溶液 pH 对 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附 AO7 的影响

pH=3.0 条件下, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的降解率可达到 79.06%, 随着 pH 增大, 降解率呈降低态势, 在 pH=9.0 条件下, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的降解率只有 55.37%。

采用 Zeta 电位法^[15]测出的 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 吸附剂的等电点为 6.11。在 pH 小于等电点条件下, 吸附剂带正电, 与 AO7 阴离子存在静电吸引的作用, 因此 pH 越小, 吸附剂和 AO7 两者电性相差越大, 吸附作用越强, 所以在酸性条件下去除率更高, 随着 pH 升高, 吸附剂表面的负电荷逐渐增多, 两者之间的静电斥力作用逐渐增强, 因此 AO7 的去除率随着 pH 的增加逐渐减弱。

2.1.2 底物浓度对吸附的影响

在 pH=3.0 条件下, AO7 初始浓度对吸附量的影响见图 2。从图可以看出, 在相同时间内, pH=3.0 条件下, 随着 AO7 浓度从 $10\mu\text{mol/L}$ 增加到 $30\mu\text{mol/L}$, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的单位吸附量从 15.74mg/g 增加至 25.25mg/g 。这可能是因为随着 AO7 初始浓度升高, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 能够吸附的 AO7 的量越大, 固液两相之间的浓度差越大, 使 AO7 向 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 表面迁移的推动力越大。所以 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 表面的吸附位点被更多的 AO7 离子包围, 致使单位吸附量增加。

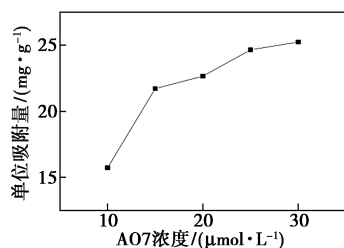


图 2 AO7 初始浓度对吸附量的影响

在 pH=3.0 条件下, AO7 初始浓度对降解率的影响见图 3。从图可以看出, 在 pH=3.0 条件下, 随着 AO7 初始浓度的增加, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的降解率从 82.21% 降至 47.04%。这可能是由于在吸附剂量一定的条件下, 吸附剂能够提供的吸附点位总数是一定的, 所能吸附 AO7 的量有限。

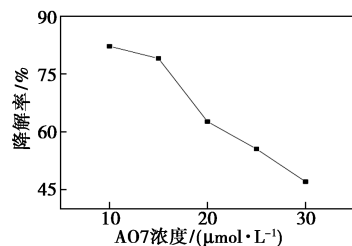


图 3 AO7 初始浓度对降解率的影响

2.1.3 吸附剂用量对吸附的影响

保持其他条件一致, 在 pH=3.0, AO7 浓度为 $20\mu\text{mol/L}$ 条件下, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量对单位吸附量的影响见图 4。从图可以看出, 在 pH=3.0, AO7 浓度为 $20\mu\text{mol/L}$ 条件下, 随着 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量从 0.05g/L 增加至 0.50g/L , $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的单位吸附量从 64.83mg/g 下降至 13.53mg/g 。这有可能是因为在 AO7 浓度没有变化条件下, 吸附剂的吸附位点未达到饱和, 因此单位吸附量有所下降^[16]。

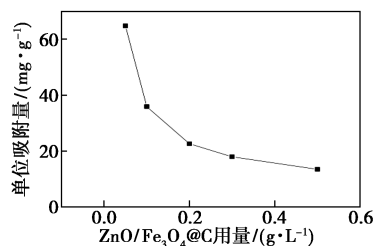


图 4 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量对单位吸附量的影响

保持其他条件一致, 在 pH=3.0, AO7 浓度为 $20\mu\text{mol/L}$ 条件下, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量对降解率的影响见图 5。从图可以看出, 在 pH=3.0, AO7 浓度为 $20\mu\text{mol/L}$ 条件下, 随着 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量的增加, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的吸附率呈增长态势, 在 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量为 0.50g/L 条件下, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 对 AO7 的降解率达到 92.90%, 而在 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量为 0.05g/L 条件下, 对 AO7 的降解率仅为 45.10%, 可能的原因是在吸附剂投量增大时, 能够提供更大的比表面积, 更多的吸附电位, 使得单位体积内能与 AO7 碰撞的表面活性吸附位点的数目大大增加, 因此整体显示出更高的去除率。

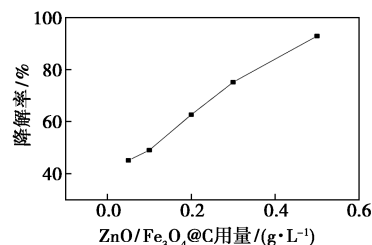


图 5 $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 用量对降解率的影响

2.2 吸附动力学研究

由于吸附质在固-液界面上的停留时间是由吸附速率控制的, 为研究吸附剂吸附溶质的速率, 对材料进行吸附动力学研究。

吸附动力学拟合参数见表 1。从表 1 可知, 在 5

个不同 AO7 浓度条件下拟合得到的准二级动力学曲线均比准一级动力学曲线的相关系数(R^2)要高,且都在 0.99 以上,拟合得到的吸附量(q_e)也和研究结果的数据基本吻合,证明准二级动力学模型更符合 ZnO/Fe₃O₄@C 催化剂对 AO7 的吸附动力学过程^[16],整个吸附过程为化学吸附。

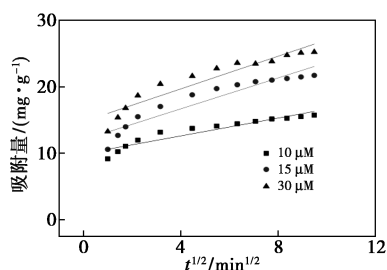
表 1 吸附动力学拟合参数

初始浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	15	20	25	30
平衡吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	15.74	21.73	22.67	24.67	25.25
准一级动力学					
拟合吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	6.10	9.94	14.82	9.40	11.79
反应速率常数(k_1)/ min^{-1}	0.0396	0.0466	0.0805	0.0420	0.048
相关系数(R^2)	0.9083	0.9518	0.8537	0.9138	0.8944
准二级动力学					
拟合吸附量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	15.75	21.98	23.09	24.88	25.45
反应速率常数(k_2)/ [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]	0.0635	0.0456	0.0433	0.0404	0.0393
相关系数(R^2)	0.9987	0.9989	0.9993	0.9992	0.9984

2.3 颗粒内扩散模型分析

颗粒内扩散模型常用来分析反应中的控制步骤,确定 AO7 在催化剂上的吸附机制^[17]。以 t 时刻吸附剂的吸附量(q_t)对 $t^{1/2}$ 作图,对其进行线性拟合并求得颗粒内扩散速率常数(k_{id})。对颗粒内扩散模型,根据 McKay 理论,在 q_t 与 $t^{1/2}$ 呈良好线性关系且通过原点时,吸附速率的唯一控制步骤是吸附质在吸附剂颗粒内扩散过程^[18]。

ZnO/Fe₃O₄@C 吸附 AO7 的内扩散动力学模型图见图 6。从图可以看出,拟合曲线并没有体现出较好的线性关系且均没有经过原点,说明内扩散不是控制 AO7 吸附过程的唯一步骤。

图 6 ZnO/Fe₃O₄@C 吸附 AO7 的内扩散动力学模型图

内扩散模型拟合参数见表 2。从表 2 可知,随着 AO7 浓度的减少,颗粒内扩散速率常数不断降低,内扩散速率常数的降低会影响 ZnO/Fe₃O₄@C 对 AO7 的吸附量,这与之前研究得到的结论相

吻合^[17]。

表 2 内扩散模型拟合参数

初始浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	扩散速率常数(K_d)/ [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$]	相关系数(R^2)
10	0.6722	0.8909
15	1.1642	0.8799
30	1.2312	0.8850

3 结论

(1) ZnO/Fe₃O₄@C 对 AO7 有较好的吸附效果,吸附效果受 pH 影响,最佳 pH=3;同时受到 AO7 初始浓度、催化剂用量等因素的影响。在 pH=3.0, AO7 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$, ZnO/Fe₃O₄@C 用量为 0.50 g/L 条件下, ZnO/Fe₃O₄@C 对 AO7 的降解率达到 92.90%。

(2) ZnO/Fe₃O₄@C 吸附 AO7 的吸附动力学符合假二级动力学模型,说明该过程主要为化学吸附。吸附剂投量和 AO7 初始浓度均会影响吸附量,趋势为随着吸附剂投量的增加,吸附量逐渐减少,而随着 AO7 初始浓度的上升,吸附量会逐渐增加。

(3) ZnO/Fe₃O₄@C 对 AO7 的吸附过程中,颗粒内扩散起主要作用,但并不是唯一的方式。

参考文献

- [1] 姚淑华,陈爽,邹沛宸,等.磷钨酸掺杂二氧化钛光催化剂的吸附性能及光催化活性[J].化工学报,2015,66(9):3456-3461.
- [2] 李燕怡,曹宝月,徐珊,等.铁掺杂的多孔 SiO₂ 对罗丹明 B 的吸附和助催化降解研究[J].合成材料老化与应用,2018,47(2):81-86.
- [3] 廉菲,刘畅,李国光,等.高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究[J].环境科学,2012,33(1):147-155.
- [4] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 70-80.
- [5] 李小娟,何长发,黄斌,等.金属有机骨架材料吸附去除环境污染物的进展[J].化工进展,2016,35(2):586-594.
- [6] 朝鲁门.新型金属有机骨架晶体材料的设计合成结构与性能研究[D].长春:吉林大学化学学院,2013.
- [7] Wang F, Li F L, Xu M M, et al. Facile synthesis of a Ag(I)-doped coordination polymer with enhanced catalytic performance in the photodegradation of azo dyes in water[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(11): 5908-5916.
- [8] Tan Y X, He Y P, Wang M, et al. A water-stable zeolite-like metal-organic framework for selective separation of organic dyes[J]. RSC Advances, 2014, 4(3): 1480-1483.

(下转第 182 页)