

稀土金属有机骨架材料对染料的吸附性能研究

付秋平 李晓春 严 伟 刘 渊 罗 军 聂盛强

(贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005)

摘 要 以均苯三甲酸和六水合硝酸钇(Ⅲ)为原料,合成了一种稀土金属有机骨架材料 Y(BTC)(H₂O)(Y-BTC)。通过 XRD 对材料的物相进行表征,并采用紫外可见分光光度计研究了刚果红的初始浓度、吸附作用时间、溶液 pH、背景离子和 Y(BTC)(H₂O)活化等因素对其吸附性能的影响。结果表明,Y(BTC)(H₂O)对刚果红的吸附量随着刚果红初始浓度的增加而逐渐增大,并且酸性溶液和活化有利于 Y(BTC)(H₂O)对刚果红的吸附。K⁺、Na⁺、Li⁺ 3 种背景离子的存在不利于 Y(BTC)(H₂O)对刚果红溶液的吸附,这是由于它们会与刚果红抢占 Y(BTC)(H₂O)上的吸附位点,并占据 Y(BTC)(H₂O)孔道而减少 Y(BTC)(H₂O)与刚果红的接触机会。Y(BTC)(H₂O)对刚果红的吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学模型。

关键词 Y(BTC)(H₂O),刚果红,吸附性能

Study on adsorption property of rare-earth metal-organic framework material on dye

Fu Qiuping Li Xiaochun Yan Wei Liu Yuan Luo Jun Nie Shengqiang

(College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005)

Abstract A rare-earth metal-organic framework material Y(BTC)(H₂O)(Y-BTC) was synthesized by benzene-1,3,5-tricarboxylic acid and yttrium(Ⅲ) nitrate hexahydrate as raw materials. The phase of the Y(BTC)(H₂O) was characterized by XRD. The effect of initial concentration of congo red, adsorption time, the solution pH, background ions, Y(BTC)(H₂O) activation on adsorption performance were studied by using UV-visible spectrophotometer. The results shown that the adsorption capacity of Y(BTC)(H₂O) increased with increasing the initial concentration of congo red. Acid solution and activation were beneficial to adsorption of congo red by Y(BTC)(H₂O). The adsorption amount of Y(BTC)(H₂O) on congo red decreased with the addition of background ions Li⁺, K⁺ and Na⁺. The presence of K⁺, Na⁺ and Li⁺ background ions was not conducive to the adsorption of Y(BTC)(H₂O) on congo red. This was because they seized the adsorption site of Y(BTC)(H₂O) and occupied the pore passage of Y(BTC)(H₂O) with congo red, thus reduced the contact opportunities between Y(BTC)(H₂O) and congo red.

Key words Y(BTC)(H₂O), congo red, adsorption property

偶氮染料是工业上应用最多的染料之一,且其具有抗氧化降解性^[1-2]。偶氮染料废弃物的排放会对人类赖以生存的水资源和土壤等环境带来严重的污染和破坏,直接威胁人类和自然界生物的生存环境^[3-4]。因此,在偶氮染料废水排放前一般都会对其进行必要的处理。其中吸附法具有操作简单、经济和可回收利用等优点,是高效去除水中污染物的常见方法之一^[5]。但活性炭、沸石等传统多孔吸附剂的选择性和吸附量均不理想,相比之下,金属有机骨架材料(MOFs)因较高的比表面积和高的孔隙率而在气体吸附和有机污染物吸附方面表现出良好的吸

附性能。另外,MOFs 材料还具有合成简单和孔径结构可调等优点^[6-7]。因此,采用 MOFs 材料作为去除水体中偶氮染料废弃物的吸附剂是一种很好的选择。

刚果红是一种典型的偶氮苯染料。本研究以均苯三甲酸和六水合硝酸钇(Ⅲ)为原料合成了稀土金属有机骨架材料 Y(BTC)(H₂O)(Y-BTC),并研究了它对刚果红染料的吸附性能。探究了刚果红浓度、吸附作用时间、pH、背景离子和活化等因素对 Y-BTC 吸附效果的影响,并对其吸附机理进行了研究。本研究可以为废水中偶氮染料废弃物的去除提

基金项目:贵州省科学技术基金项目(黔科合基础[2018]1007);贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY[2016]251);贵州省一流大学专业建设项目(2017158134);贵阳市科学技术局-贵阳学院科技专项(GYU-KYZ[2019—2020]PT24-05)

作者简介:付秋平(1987-),男,博士,主要研究方向为功能材料。

供相应的理论指导。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

六水合硝酸钇(Ⅲ),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;均苯三甲酸(H_3BTC),上海泰坦科技股份有限公司;甲醇,天津市富宇精细化工有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF),西陇科学股份有限公司;刚果红,天津市化学试剂三厂;氯化钠,汕头市西陇化工厂有限公司;氯化钾,汕头市西陇化工厂有限公司;氯化锂,汕头市西陇化工厂有限公司。

电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9246A型),上海精宏仪器设备有限公司;紫外可见分光光度计(UVBlueStar A型),北京莱伯泰仪器有限公司;X射线衍射仪(XRD,Ultima IV型),日本理学公司。

1.2 表征手段

采用X射线衍射仪测定样品的物相;采用紫外-可见分光光度计测定吸收曲线。

1.3 吸附剂 Y-BTC 的制备

在带盖玻璃瓶中,将 0.04g 六水合硝酸钇和 0.02g 均苯三甲酸溶解于 10mL DMF 和 2mL H_2O 的混合溶液中;将溶液置于 100℃ 的烘箱中反应 15h 后得到晶体;再将晶体置于 120℃ 的烘箱中烘 12h,即得到 Y-BTC 样品。

2 结果与讨论

2.1 Y-BTC 的 XRD 分析

图 1 是稀土金属有机骨架材料 Y-BTC 的 XRD 谱图。从图中可以看出,样品的特征衍射峰与文献[8]谱图吻合,峰型也与文献谱图一致,未出现任何杂质峰,说明合成的样品是纯相 Y-BTC。图中衍射峰的强度很强,说明合成的样品的晶化程度很好。

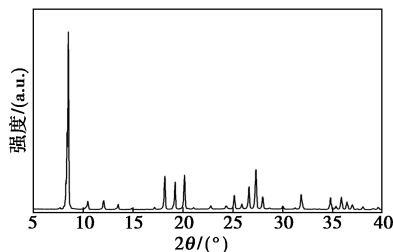


图 1 Y-BTC 的 XRD 谱图

2.2 刚果红浓度和吸附时间对 Y-BTC 吸附效果的影响研究

往 20mL 不同浓度(10、20、40、60、80、100mg/L)刚果红溶液中分别加入 10mg Y-BTC 吸附剂,振荡

吸附 5、15、30、60、90min,研究 Y-BTC 对刚果红的吸附效果。

图 2 是 Y-BTC 吸附剂对不同浓度刚果红的吸附量随吸附时间的变化曲线,由图可见,Y-BTC 对不同浓度的刚果红溶液的吸附均在 5min 内达到吸附-脱附的动态平衡。同时,吸附量随刚果红浓度的增加而增大。

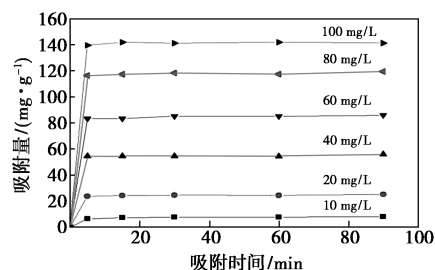


图 2 Y-BTC 对不同浓度刚果红的吸附量随吸附时间的变化

图 3 是 Y-BTC 的吸附量随刚果红浓度的变化关系图,由图可见,吸附量与刚果红浓度之间呈良好的线性关系。这是因为随着刚果红浓度的增加,增大了 Y-BTC 吸附剂表面吸附位点与刚果红溶液的接触几率,同时 Y-BTC 表面和本体溶液之间刚果红的浓度差增加,使得吸附的推动力增大,从而增加了对刚果红的吸附量^[9]。当刚果红浓度为 100mg/L 时,Y-BTC 对刚果红的吸附量为 141mg/g。

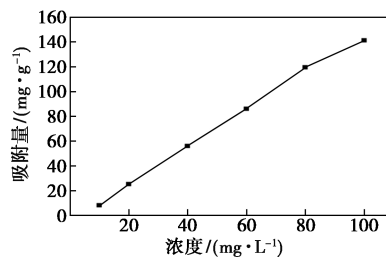


图 3 Y-BTC 的吸附量随刚果红浓度的变化

2.3 背景离子对 Y-BTC 吸附性能的影响研究

往 20mL 浓度为 60mg/L 的刚果红溶液中分别加入 10mmol 的 KCl、NaCl 和 LiCl,然后分别加入 10mg Y-BTC,振荡吸附 15min,研究背景离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 对 Y-BTC 吸附性能的影响,结果如图 4 所

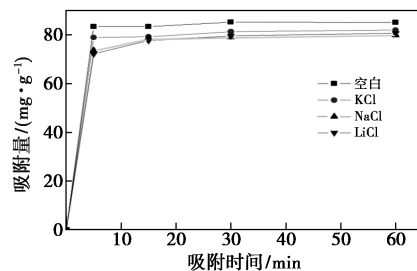


图 4 背景离子对 Y-BTC 的吸附性能的影响

示。由图可见,Y-BTC对刚果红溶液的吸附量因 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 离子的加入而明显减少。因为刚果红是一种阴离子染料,加入的金属阳离子会与刚果红抢占Y-BTC上的吸附位点并占据Y-BTC孔道,减少了Y-BTC与刚果红的接触机会,从而对吸附产生干扰,使得吸附量减小。

2.4 pH对Y-BTC吸附刚果红溶液的影响研究

往溶液pH分别为2、3、5、7、9、11的20mL浓度为80mg/L的刚果红溶液中加入10mg吸附剂Y-BTC,振荡吸附5、15、30、60min后,研究溶液的pH对Y-BTC吸附性能的影响,结果如图5所示。由图可知,Y-BTC在酸性条件下对刚果红的吸附效果明显比碱性条件下要强,pH=2时吸附量最大;并且吸附量随着pH的增大而减小,pH在2~5范围内对吸附量的影响较大;pH=5之后影响趋势趋于平缓。这是因为溶液中 H^+ 浓度较大时, H^+ 离子会存在于Y-BTC的孔道内,使得吸附剂Y-BTC对刚果红这种阴离子染料产生很强的吸引作用,从而产生了较好的吸附效果;随着溶液pH的增大,溶液中 OH^- 浓度明显增大, OH^- 存在于Y-BTC的孔道内,使得吸附剂Y-BTC对刚果红这种阴离子染料产生很强的排斥作用,从而导致其对刚果红的吸附量明显减小。因此,溶液pH对材料吸附性能的影响主要是通过改变吸附剂所带的电荷,影响吸附剂和吸附质之间的静电作用,进而影响吸附剂的吸附效果。

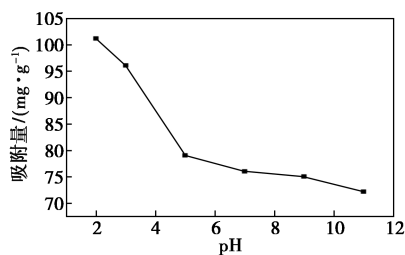


图5 溶液的pH对Y-BTC吸附性能的影响

2.5 活化对Y-BTC吸附刚果红溶液的影响研究

往两份20mL浓度为60mg/L的刚果红溶液中分别加入10mg吸附剂Y-BTC和经活化处理的吸附剂Y-BTC(Y-BTC活化:将样品Y-BTC置于真空干燥箱中在150℃热处理12h),振荡吸附5、15、30、60、90min,研究活化对吸附剂Y-BTC吸附性能的影响,结果如图6所示。由图可知,活化后的Y-BTC最大吸附量为102mg/g,未活化的最大吸附量为85mg/g;未活化的吸附平衡时间为5min,而活化后的吸附平衡时间为60min。活化后的Y-BTC材

料的吸附量增加,同时吸附平衡时间也有所延长。这是因为将Y-BTC置于150℃的真空干燥箱中真空处理12h后,将其孔道中的部分水分子及端基杂质分子被去除干净,使得吸附位点和材料比表面积增加,因此吸附性增强。同时,活化使得Y-BTC的密度减小,材料起初大多浮于溶液上面,需要经过一段时间才能使吸附剂与刚果红溶液充分接触,使得吸附过程达到平衡的时间延长。

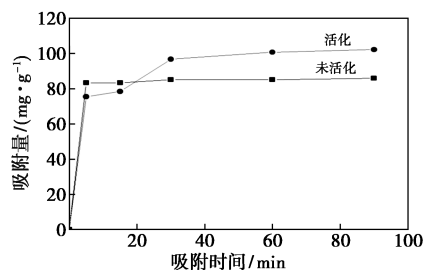


图6 Y-BTC活化对吸附性能的影响

2.6 吸附等温线研究

吸附等温模型是衡量吸附剂与吸附质之间的相互作用关系。为评价Y-BTC对刚果红的吸附行为,本研究采用Langmuir模型[式(1)]和Freundlich模型[式(2)]对实验数据进行拟合分析^[3]。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \quad (1)$$

$$\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

式中, C_e 为吸附平衡时染料溶液的浓度,mg/L; Q_e 为吸附平衡时染料的吸附量,mg/g; Q_m 为单分子层吸附时的最大吸附量,mg/g; b 为Langmuir常数; k 和 n 分别是与吸附能力和吸附强度有关的Freundlich常数。

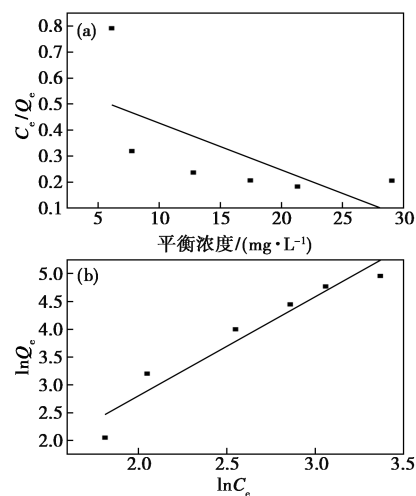


图7 Y-BTC对刚果红的吸附等温线
[(a)Langmuir吸附;(b)Freundlich吸附]

利用以上吸附等温模型对数据进行线性拟合,结果如图 7 所示。由图 7(a)和图 7(b)可知,对刚果红的吸附体系中,Freundlich 模型的恒温吸附系数 $r^2=0.91505$,高于 Langmuir 模型的恒温吸附系数 $r^2=0.30526$,显然 Freundlich 模型拟合曲线的线性明显比 Langmuir 模型拟合结果要好。因此,Y-BTC 对刚果红的吸附更适合 Freundlich 等温吸附模型。

2.7 吸附动力学研究

吸附动力学模型常用于研究吸附剂对吸附质的吸附机理^[10],本研究采用准一级动力学模型[式(3)]和准二级动力学模型[式(4)]对吸附实验数据进行拟合分析。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中, Q_t 为 t 时间的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数,g/(mg·min)。

图 8(a)和图 8(b)分别为 Y-BTC 对刚果红的准一级和准二级吸附动力学模型,通过对比可知,准二级动力学模型对吸附刚果红的吸附动力学数据拟合效果明显好于准一级动力学模型的吸附效果。另外,二级动力学模型的吸附量的实验值(54.3814)与理论值(54.3774)十分接近。因此,Y-BTC 对刚果红的吸附可以用准二级动力学模型来描述,该吸附过程主要受化学吸附控制^[11]。

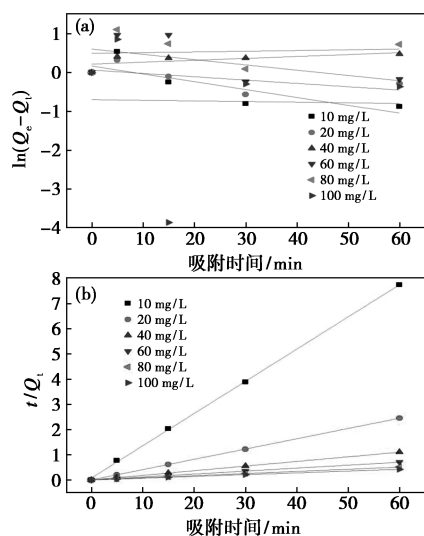


图 8 Y-BTC 对刚果红的准一级和(a)准二级(b)吸附动力学模型

3 结论

(1)采用溶剂热法合成了稀土有机金属材料 Y-BTC,其对刚果红具有很好的吸附效果。吸附时间为 5min,Y-BTC 用量为 10mg 的条件下,Y-BTC 对 20mL 浓度为 100mg/L 的刚果红溶液的吸附量达到 141mg/g。

(2)用 10mg 未活化的 Y-BTC,对 20mL 浓度为 60mg/L 的刚果红溶液进行吸附,5min 达到吸附平衡,最大吸附量为 85mg/g;用 10mg 活化的 Y-BTC,对 20mL 浓度为 60mg/L 的刚果红溶液进行吸附,60min 达到吸附平衡,最大吸附量为 102mg/g。因此,活化的 Y-BTC 是一种具有潜在应用价值的染料吸附材料。

参考文献

- [1] 陈晔,陈刚,陈亮,等.偶氮染料分子结构对其生物脱色影响的研究进展[J].环境科学与技术,2011,34(8):65-69.
- [2] Li W, Cui X, Wang P, et al. Enhanced photosensitized degradation of rhodamine B on CdS/TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(9):3025-3031.
- [3] 张华,李祥鹏,张雯,等.功能化锌金属有机骨架对刚果红染料的吸附[J].天津工业大学学报,2018,37(1):26-31.
- [4] 张子元,王寅岗.改进水热法合成纳米 Co_xFe_(3-x)O₄ (0≤x≤2)及其对刚果红染料的吸附性能[J].环境工程学报,2017,11(2):899-907.
- [5] 张巧利,徐强,张媛媛,等.磁性介孔碳的制备及对水体中染料的吸附去除[J].环境化学,2018,37(11):218-224.
- [6] 林佳,林晓明,石光,等.MOFs 作为模板制备锂离子电池负极材料的研究进展[J].科学通报,2018,63(16):1538-1549.
- [7] 李莹,林雨,孙晓英,等.MOF 复合材料的制备及应用研究进展[J].化工新型材料,2018,46(3):6-9.
- [8] 李忠月,刘昆,张运兴,等.一系列稀土金属有机骨架的储气以及荧光性质[J].无机化学学报,2012,28(4):710-714.
- [9] 雒和明,赵霞,陈娜丽,等.改性焦粉对亚甲基蓝吸附性能及机理的研究[J].离子交换与吸附,2011,27(2):152-159.
- [10] Reineke T M, Eddaoudi M, Fehr M, et al. From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(8):1651-1657.
- [11] Hameed B H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3):204-212.

收稿日期:2019-05-27