

原位合成 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ -金属有机框架及其对萘的吸附机理和性能研究

郭成龙¹ 谢海媚¹ 张 勇² 邓双双¹ 彭夫敏^{1*}

(1.安徽大学化学化工学院,合肥 230601;2.安徽建筑大学环境与能源工程学院,合肥 230601)

摘 要 采用溶剂热法原位合成 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ -金属有机框架($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$)。首先通过溶剂热法合成 CuFe_2O_4 ,生成的 CuFe_2O_4 在加热的过程中会释放出 Cu^{2+} ,释放出的 Cu^{2+} 和有机配体结合进行原位生长形成 HKUST-1,最终得到 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 复合物。用合成的复合物样品对水溶液中的多元环芳烃-萘进行吸附测试,在吸附过程中 CuFe_2O_4 不但提供吸附活性位点,而且因其良好的磁性,在外部磁场的作用下易于回收再生。将 CuFe_2O_4 负载在 HKUST-1 上,能增强 CuFe_2O_4 小尺寸颗粒的稳定性和分散性,提高了对萘的捕获能力和吸附能力。经过测试,吸附剂的用量为 0.5g/L 时,对萘的吸附效果达到 90%。最后,通过动力学模型和热力学模型来说明其吸附机理。

关键词 铁酸铜,金属有机骨架,萘,吸附

In-situ synthesis of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Cu-MOF}$ and its adsorption mechanism and property for naphthalene

Guo Chenglong¹ Xie Haimei¹ Zhang Yong² Deng Shuangshuang¹ Peng Fumin¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui university, Hefei 230601;
2.School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601)

Abstract $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ -metal-organic frameworks ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$) was synthesized in situ by solvothermal method. Firstly, CuFe_2O_4 was synthesized by solvothermal method. The synthesized CuFe_2O_4 released Cu^{2+} during heating, then HKUST-1 was formed by the released Cu^{2+} were combined with organic ligands in-situ growth. Finally, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ complex was obtained. The adsorption test was carried out by using a polycyclic aromatic hydrocarbon-naphthalene in an aqueous solution with the synthesized composite sample. CuFe_2O_4 not only provided an adsorption active site during the adsorption process, but also it was easy to recover and regenerate under the action of an external magnetic field due to its good magnetic properties. The loading of CuFe_2O_4 on HKUST-1 can enhance the stability and dispersibility of CuFe_2O_4 small-sized particles and improved the capture ability and adsorption capacity of naphthalene. After testing, the amount of adsorbent was 0.5g/L, and the adsorption effect on naphthalene can reach 90%. Finally, the adsorption mechanism was illustrated by a kinetic model and a thermodynamic model.

Key words copper ferrite, metal-organic frameworks(MOF), naphthalene, adsorption

多元环芳烃是指具有两个或两个以上苯环形成的一类有机化合物,是石油化合物中有毒和持久性污染物。多环芳烃可以在环境中存在多年,经过广泛研究,其致癌、致突变和致畸急性特性已经得到了证实^[1-2]。多环芳烃通常耐生物降解,因此常规物理化学方法如混凝、絮凝、沉淀、过滤或臭氧化不能有效去除^[3]。一般低溶解度的多环芳烃采用吸附的方

法去除,因此合成有效的吸附剂去除多元环芳烃就成了热点研究课题之一。

本研究通过溶剂热法合成了一种复合物吸附剂,用于吸附去除水中的多元环芳烃。以萘为吸附目标,探索了 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ -金属有机框架($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$)的吸附机理。 CuFe_2O_4 本身可作为一种吸附剂用于吸附,比如有研究者用

基金项目:安徽省教育厅 2018 年度高校自然科学重大项目(KJ2018ZD048)

作者简介:郭成龙(1991-),男,硕士研究生,主要从事磁性金属有机框架的性能研究。

联系人:彭夫敏(1979-),女,副教授,主要从事磁性金属有机骨架框架的性能研究。

CuFe_2O_4 吸附去除硝酸盐和砷^[4-5], 还有利用其磁性去除偶氮燃料酸性红 B^[6]。这主要是因为 Cu 有空穴, 易形成不饱和的活性位点。但是纳米尺度的 CuFe_2O_4 颗粒容易发生团聚, 抑制了它的高吸附能力。郑国渠等就用氧化石墨烯和镍作为基体泡沫材料^[7-8], 让铜铁酸材料更好地分散在这种基底材料上, 增加与被吸附物的接触面积, 从而提高对砷的吸附。

本研究合成的 CuFe_2O_4 /HKUST-1 中是以 HKUST-1 作为基底。HKUST-1 金属节点是铜, 所以也有良好的金属活性位点。此外, 它还有一个有机配体作为桥连接起来, 成为一个八面体的框架结构。因此, 在吸附多元环芳烃的时候, 不但不容易聚集在一起, 影响吸附, 而且还可以利用与吸附物之间的 π - π 键的作用^[9]促进吸附。但是 HKUST-1 回收过程比较麻烦, 而且容易损失。而负载的 CuFe_2O_4 具有比较好的磁性, 所以可以进行回收再利用。本文研究分析了 CuFe_2O_4 /HKUST-1 材料吸附水溶液中萘的动力学模型、等温线模型、热力学参数及其对应的反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯。六水氯化铁和正丁醇, 麦克林化学试剂有限公司; 1, 3, 5-苯三甲酸, 阿拉丁试剂有限公司; 无水乙醇和甲醇, 上海振兴化工一厂; 萘, 天津市光复精细化工研究所; 二水氯化铜、无水乙酸钠和二水柠檬酸三钠, 国药集团; 乙二醇, 天津博迪化工股份有限公司。

台式恒温振荡器 (THZ-312 型), 上海精宏公司; 荧光光谱仪 (F-4600 型), 日本日立公司; 扫描电子显微镜 (SEM, S-4800 型), 日本日立公司; X 射线衍射仪 (XRD, DX-2700 型), 北京普析公司。

1.2 CuFe_2O_4 /HKUST-1 的制备

CuFe_2O_4 的制备: 分别取 7.5mmol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.75mmol 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、4.1g 的 NaAc 和 0.015g 的 $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加入到含有 70mL 的乙二醇烧杯中; 在一定转速的搅拌器中搅拌 30min, 再超声 10min; 然后将该悬浮液转移到反应釜中, 将反应釜放在 200℃ 下的烘箱中反应 12h; 反应完成后, 自然降至室温, 用乙醇和水分别洗涤、离心 3 次, 将得到的样品放在室温下干燥 12h, 最终得到 CuFe_2O_4 产物。

吸附剂 CuFe_2O_4 /HKUST-1 的制备: 取 0.2g

上述制备的 CuFe_2O_4 放在含有 40mL 正丁醇的烧杯中进行搅拌; 另外取 0.08g 的均苯三甲酸放入含有 30mL 乙醇的烧杯中搅拌均匀, 直至完全溶解; 最后将含有均苯三甲酸的乙醇溶液缓慢加入到含有 CuFe_2O_4 的正丁醇中, 用搅拌器搅拌 30min, 再超声 15min; 然后将溶液转移到反应釜中, 放在 120℃ 烘箱中, 反应 24h; 将生成的样品用无水乙醇和水分别进行多次洗涤、离心; 最后将样品放到 80℃ 的烘箱中干燥 12h, 即可得到产物 CuFe_2O_4 /HKUST-1。

1.3 CuFe_2O_4 /HKUST-1 对萘的吸附实验

本研究是在恒温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行的动力学实验。首先将 0.05g 干燥的吸附剂 (CuFe_2O_4 /HKUST-1 粉末材料) 和 250mL 萘的水溶液加入到 250mL 锥形瓶中, 并将锥形瓶置于恒温振荡器中 (振荡速度为 150r/min); 每隔一段时间进行取样, 时间间隔分别为 3min、6min、9min、12min、15min、18min、21min、24min、27min、30min 和 1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h (经过动力学的实验测定, 该吸附达到平衡的时间为 10h)。

在本实验中, 吸附动力学实验测定萘溶液的浓度取 5mg/L 和 10mg/L。吸附等温线实验在初始萘浓度为 1~10mg/L 范围内 (2、4、6、8 和 10mg/L) 进行, 在振荡 10h 后, 用注射器取出约 4mL 含水样品, 并用 0.45 μm 的过滤器进行过滤, 然后将滤液采用荧光光度法进行浓度测定 (萘的激发波长为 284nm, 发射波长为 331.5nm)。

2 结果与讨论

2.1 CuFe_2O_4 /HKUST-1 材料的表征分析

图 1(a) 为 CuFe_2O_4 /HKUST-1 的 FT-IR 谱图, 由图可知, 630、728 和 764 cm^{-1} 处是苯环上 C—C 的伸缩振动峰, 1049 和 1100 cm^{-1} 处是伸乙二氧基部分 C—O—C 键的峰, 1373、1450 和 1586 cm^{-1} 处是苯环上 C—H 键的伸缩振动峰。1646 和 1398 cm^{-1} 处是羧基官能团的峰; 562 和 443 cm^{-1} 处的吸收带是因为尖晶石化合物的伸缩振动。通过对应的峰值, 可以证明实验成功合成了 CuFe_2O_4 /HKUST-1。

对于制备出的 CuFe_2O_4 /HKUST-1 样品的结构, 利用 X 射线衍射仪进行表征, 测试结果如图 1(b) 所示。由图可见, CuFe_2O_4 /HKUST-1 的峰位置和峰强度与 HKUST-1 和标准的 CuFe_2O_4 卡片 (JCPDS card77-0010) 吻合较好。2 θ 为 18.3、30.2、35.5、43.3、53.6、57.1 和 62.7° 处, 分别对应不同晶

面(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440),反应出了 CuFe_2O_4 的立方结构。此外, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 样品在 XRD 谱图的 6.7° 、 9.5° 、 11.6° 、 13.4° 、 17.5° 和 19.0° 处出现了新的衍射峰,与 HKUST-1 的衍射峰相匹配,说明成功合成了含有 CuFe_2O_4 的 HKUST-1,即 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 。

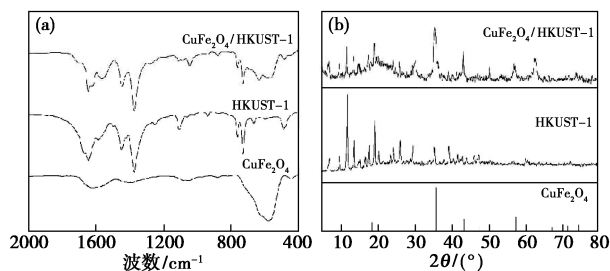


图 1 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 粉末的 FT-IR(a)和 XRD(b)谱图

为了更加直观地观察 CuFe_2O_4 是否负载在 HKUST-1 上,以及样品的形貌,对样品进行了扫描电镜和投射电镜测试,结果如图 2 所示。由图可见, CuFe_2O_4 呈纳米颗粒状(图 2a,b),其均匀地负载在块状的 HKUST-1 金属有机骨架表面。再结合 XRD 和 FT-IR 表征结果,进一步证明了 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 制备成功。

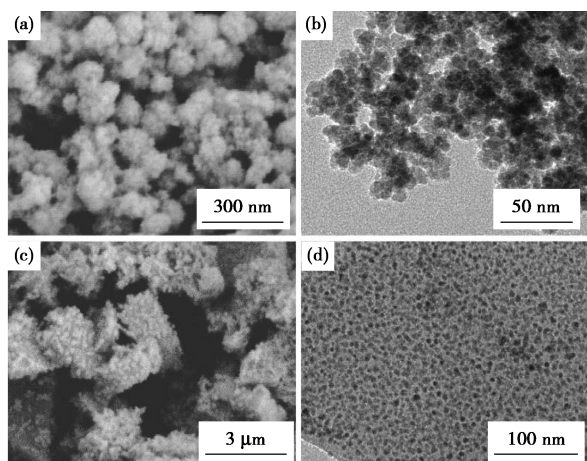


图 2 CuFe_2O_4 的 SEM(a)和 TEM(b)图以及 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的 SEM(c)和 TEM(d)图

2.2 吸附动力学研究

为了确定萘的吸附平衡时间和吸附过程中的动力学特征^[10],研究了在温度 298K 下,吸附剂 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的浓度为 0.5g/L,萘的初始浓度分别为 5mg/L 和 10mg/L 时, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 材料对萘的吸附量(q_t)与接触时间(t)的关系,结果如图 3 所示。由图可见,随着时间的延长,吸附量不断增加,并逐渐趋于平稳,最终在

600min 后达到平衡。其中当吸附剂 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的浓度为 0.5g/L,萘的初始浓度为 10mg/L,吸附达到平衡时,萘的去除率可达 90%。

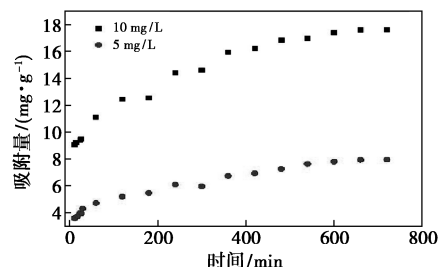


图 3 萘的接触时间与初始浓度对于 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附萘的影响

为了对 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 进行吸附动力学研究,对实验得到的数据进行拟一阶[式(1)]^[11]和拟二阶动力学方程[式(2)]^[12]拟合。

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

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中, q_e 为达到吸附平衡时每单位质量的吸附剂对溶质萘的质量, mg/g; q_t 为吸附时间为 t 时吸附剂对萘的吸附量, mg/g; k_1 为准一阶动力学常数, 1/min; k_2 为准二阶动力学的平衡速率常数, g/(mg·min)。

在温度为 298K 下,对 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的准一阶和准二阶吸附动力学模型进行了分析,结果见图 4 所示。由图可见,图 4(b)的拟合度更高,其点在拟合曲线附近更集中。两种动力学模型相应的各个参数如表 1 所示,由表可见,拟二阶动力学 R^2 值更高,其拟合度更好。尽管拟一阶动力学方程式得出的 R^2 均大于 0.90,但是计算得到的 q_e 值和实验所得数值相差比较大。因此, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的吸附过程主要符合拟二阶动力学模型。这说明萘分子成功被 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的功能位点所攫取,同时也证实它的吸附具有可预测性。

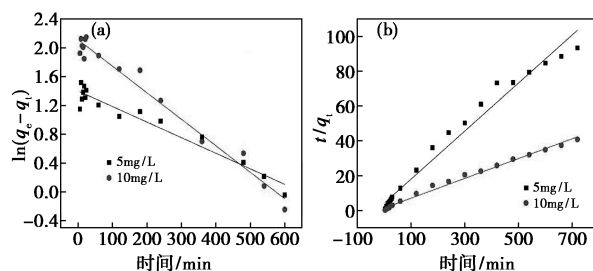


图 4 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 材料吸附萘的动力学模型曲线

[a]准一阶动力学模型;[b]准二阶动力学模型

表1 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附不同浓度萘的
两种动力学模型参数*

准一阶动力学模型				
$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_e(\text{exp})/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_1/$ min^{-1}	$q_e(\text{cal})/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
5	8.040	0.002	4.067	0.940
10	17.964	0.004	8.290	0.973
准二阶动力学模型				
$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_e(\text{exp})/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_2/$ min^{-1}	$q_e(\text{cal})/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
5	8.040	0.004	7.243	0.977
10	17.964	0.002	17.559	0.993

注: * $q_e(\text{exp})$ 为平衡吸附量的实验值; $q_e(\text{cal})$ 为平衡吸附量的计算值。

2.3 溶液 pH 的影响分析

实验研究了溶液的 pH 对 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 材料去除水溶液中萘的影响,萘的初始浓度为 5mg/L ,吸附剂的用量为 0.5g/L , $\text{pH}=2\sim 12$, pH 的变化范围比较大。实验结果见图 5,由图可见,随着 pH 的增加, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的平衡吸附量基本维持不变,说明合成的 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 在酸、碱环境下吸附性能均比较稳定。

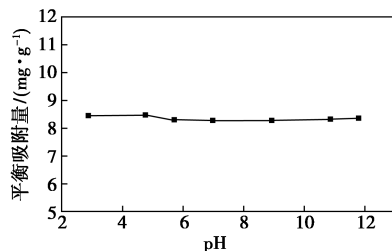


图5 pH 对 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 材料吸附萘溶液的影响

2.4 吸附等温线分析

吸附等温线是在一定温度下,吸附剂达到平衡后的吸附量(q_e)与吸附质的平衡浓度(C_e)存在着相对应的线性关系^[13]。为了测定 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$

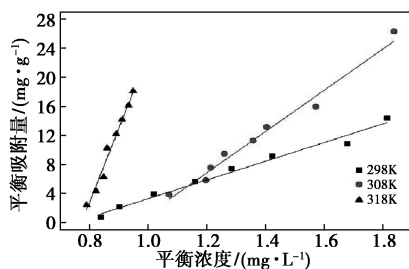


图6 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 材料吸附水溶液中萘的
平衡等温线

材料对水溶液中萘的吸附量,研究了萘的平衡吸附量与萘的平衡浓度之间的函数关系(图6)。由图6可知,在不同温度下,萘的平衡吸附量与平衡浓度之间呈现良好的线性关系。

为了估算 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的吸附容量,即描述 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对水溶液中萘吸附的等温线特征,分别采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 Dubinin-Radushkevich(D-R)4 种等温线方程模拟吸附达到平衡时的实验数据。

Langmuir^[14] 吸附等温线的方程见式(3)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_e} \quad (3)$$

式中, C_e 为平衡浓度, mg/L ; q_m 为每单位质量吸附剂吸附萘的最大量, mg/g ; k_L 为与结合位点的亲和力有关的常数, L/mg 。

Freundlich 等温吸附模型^[15-16] 代表的方程见式(4)。

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (4)$$

式中, k_F 为常数,代表吸附能力的近似指标, $\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n}$; $1/n$ 为常数,表示吸附过程中的吸附驱动力的大小。

Temkin 模型^[17] 的线性形式由方程(5)表示。

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (5)$$

式中, A_T 为 Temkin 模型中的平衡结合常数, L/g ; b_T 为与吸附热相关的常数, kJ/mol 。

D-R 模型^[18] 可以用方程(6)表示。

$$\ln q_e = \ln q_m - B \epsilon^2 \quad (6)$$

式中, q_m 为吸附平衡时吸附剂对萘的最大吸附量, mg/g ; B 为与吸附能有关的常数, mol^2/kJ^2 ; ϵ 为与平衡浓度有关的 Polanyi 势能, mol^2/kJ^2 。 ϵ 的计算式如式(7)所示。

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

式中, R 为气体常数, $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为开尔文绝对温度, K 。

吸附质从无穷远处转移到吸附剂表面的平均自由能(E)可用式(8)^[19] 计算得出。

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (8)$$

式中, E 为平均自由能, kJ/mol 。如果 $8 < E < 16\text{kJ/mol}$, 则吸附过程归因于离子交换; 当 $E < 8\text{kJ/mol}$ 时, 吸附过程属于物理吸附; 当 $E > 16\text{kJ/mol}$ 时, 则吸附过程应当属于化学吸附。

Langmuir、Freundlich、Temkin 和 D-R 等温线

拟合结果如图 7 所示,由图可见, Freundlich、Temkin 和 D-R 的点都集中在拟合曲线附近,说明其拟合度更好。相应的等温线方程参数如表 2 所示。通过表 2 中 4 个线性模型参数中 R^2 值的比较,可以得出 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对萘的吸附特征更加符合 Freundlich、Temkin 和 D-R 模型。表 2 中, k_F 和 $1/n$ 分别代表吸附剂的吸附能力和吸附强度, k_F 值越高说明吸附剂的吸附能力越好, $1/n$ 的值越低则说明吸附剂的吸附强度越强。由 Freundlich 模型可知,其所涉及的表面活性位点吸附是非均质性的,间接说明其吸附行为为多分子层的吸附。Temkin 方程式中的常数 b_T 代表吸附能的变化,当 $b_T > 1\text{kJ/mol}$ 时,表明吸附反应是放热过程;当 $b_T < 1\text{kJ/mol}$ 时,说明吸附反应是吸热过程。在 Temkin 模型中, 298K、308K 和 318K 3 种不同温度

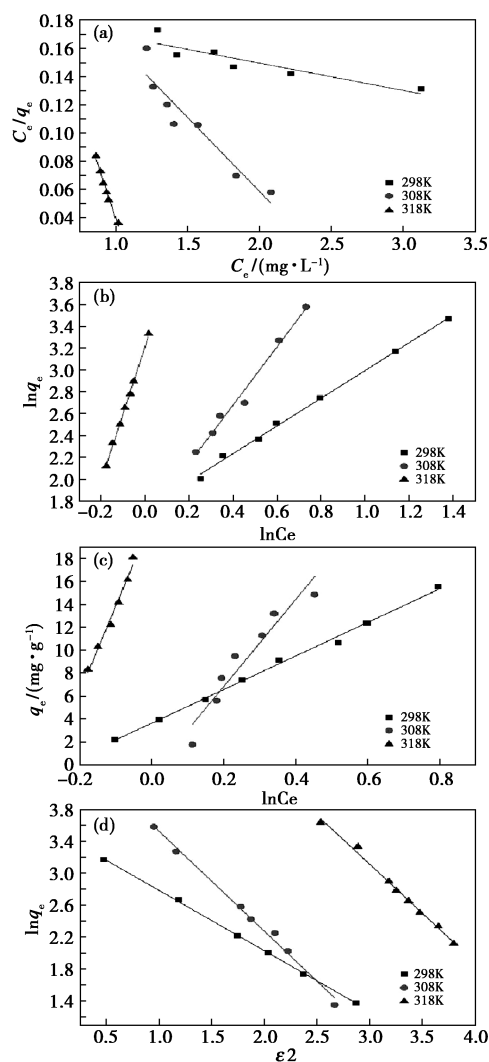


图 7 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 材料吸附水溶液中萘的 4 种平衡等温线模型
[(a) Langmuir; (b) Freundlich; (c) Temkin; (d) D-R]

下的 b_T 值分别为 0.169、0.067 和 0.035 kJ/mol, 这表明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对萘的吸附属于吸热反应; 根据文献[20]可知, 化学吸附过程中对应的 A_T 值的范围为 1.545~4.305 L/g, 而由表 2 可见, 在 Temkin 模型中, 不同温度下对应的 A_T 值都比较低, 在 0.981~1.329 L/g。因此, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对萘的吸附属于物理吸附而不是化学吸附。而在 D-R 模型中, 平均自由能 (E) 与常数 (B) 的大小有关 (公式 8), 由表可见, 在 298K、308K 和 318K 3 种不同的温度下, D-R 模型中的 E 值分别为 0.814、0.632 和 0.639 kJ/mol, 都小于 8 kJ/mol, 说明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对萘的吸附机理是一个简单的物理过程, 与 Temkin 模型所描述的结果是一致的。

表 2 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附水溶液中萘的 4 种等温线分别对应的参数

Freundlich 模型				
温度/K	$k_{\text{F}}/[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}/\text{mg})^{-1/n}]$	$1/n$	R^2	
298	5.634	1.267	0.997	
308	5.021	2.667	0.981	
318	25.023	6.152	0.997	
Langmuir 模型				
温度/K	$k_{\text{L}}/[\text{L}\cdot(\text{mg})^{-1}]$	$q_{\text{m}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	
298	—	—	0.576	
308	—	—	0.697	
318	—	—	0.983	
Temkin 模型				
温度/K	$A_{\text{T}}/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$b_{\text{T}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	
298	1.283	0.169	0.995	
308	0.981	0.067	0.901	
318	1.329	0.035	0.982	
D-R 模型				
温度/K	$q_{\text{m}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$B/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
298	34.328	0.754	0.814	0.999
308	118.155	1.251	0.632	0.992
318	886.047	1.226	0.639	0.993

2.5 热力学研究

在吸附过程中, 标准自由能变 (ΔG°) 可由方程式 (9) 得出。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (9)$$

式中, ΔG° 为标准自由能变, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为开尔文绝对温度, K; K 为热力学常数。

焓变(ΔH°)和熵变(ΔS°)的值可以通过范特霍夫方程^[21][式(10)]确定。

$$\ln K_o = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

式中, ΔH° 为焓变, kJ/mol ; ΔS° 为熵变, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

通过对 $\ln K_o$ 与 $-1/T$ 作图(图 8), 可以从斜率和截距估计 ΔH° 和 ΔS° 的值, 结果见表 3。由表可见, ΔG° 值为负值, 说明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附萘的过程是自发可行的。一般来说, 物理吸附的 ΔG° 值^[22]在 $-20 \sim 0 \text{ kJ/mol}$ 之间, 而化学吸附的 ΔG° 值介于 $-400 \sim -80 \text{ kJ/mol}$ 之间。在本实验中, 各个测试温度下的 ΔG° 值均在 $-1 \sim -4 \text{ kJ/mol}$ 之间, 这表明该吸附过程为物理吸附。 ΔH° 的值为正值, 表明该吸附属于吸热过程; ΔS° 值为正, 则表明该吸附过程中固/液界面的自由度增加。

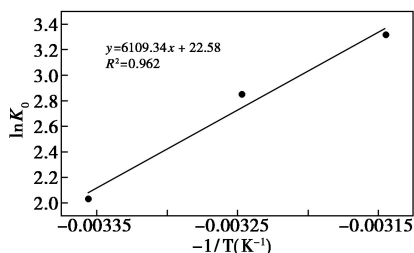


图 8 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 移除水溶液中萘对应的范特霍夫方程

表 3 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附水溶液中萘的热力学参数

温度/ K	$\Delta H^\circ /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\circ /$ [$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]	$\Delta G^\circ /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
298			-1.75
308	50.79	187.73	-2.68
318			-3.17

2.6 平衡吸附量测定

萘溶液浓度为 100 mg/L 时, 通过对比 HKUST-1 、 CuFe_2O_4 和 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 这 3 种吸附剂的吸附量(图 9), 来研究它们的吸附机理。由图 9 可以看出, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对萘的平衡吸附量最大, 为 184.65 mg/g , 高于 HKUST-1 的 145.27 mg/g 和 CuFe_2O_4 的 147.29 mg/g , 表明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的吸附能力最优。这是因为相比于 HKUST-1 , CuFe_2O_4 负载在 HKUST-1 上, 在吸附萘的时候能够提供更多的活性位点。 CuFe_2O_4 由于颗粒比较小, 容易聚集在一起, 从而

减小了接触的表面积, 影响了其吸附性能; 而负载在 HKUST-1 上的 CuFe_2O_4 能够很好地分散在 HKUST-1 的表面上, 这样就不容易聚集在一起, 有比较好的接触面积。此外, HKUST-1 本身也是一种吸附剂, 也能够吸附萘, 这是因为它有活性位点的同时, 有机配体还容易与萘的苯环形成 $\pi-\pi$ 的疏水键, 进而促进了它对萘的捕获能力。

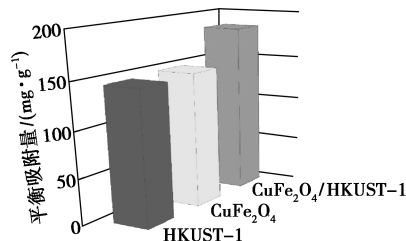


图 9 萘溶液在达到吸附平衡时不同吸附剂的平衡吸附量

2.7 再生可利用性研究

吸附剂的重复利用性是评价吸附剂好坏的一个重要特性。本研究为了评价 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附萘的可再生性, 进行了 6 次循环吸附解析实验, 结果如图 10 所示。由图可见, 在循环 6 次的吸附解吸实验中, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的吸附量基本保持不变。这说明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 性能比较稳定。并且因为它具有良好的磁性, 有利于回收分离, 而且在回收的过程中不容易损失。

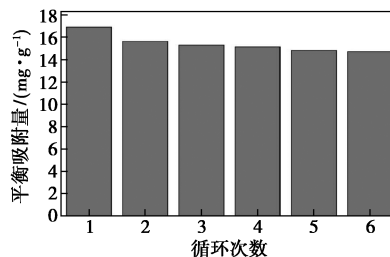


图 10 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 回收利用次数和吸附量的变化

3 结论

本方法主要研究原位合成的 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对水溶液中萘的吸附性能。结果表明:

(1) 在温度为 298 K 时, 当 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 的用量为 0.5 g/L 时, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对萘的最大去除率达到 90% 左右。

(2) 采用两种动力学模型来研究吸附剂 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附水溶液中萘的反应速率和动力学特性, 发现准二阶动力学模型拟合出的数

据结果更加符合 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对萘的吸附。

(3) Freundlich、Temkin 和 D-R 等温线更好地描述了 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 对水溶液中萘的吸附机理,其中 Freundlich 热力学模型说明了吸附剂的吸附是非均质的多分子层吸附。Temkin 方程中的参数 b_T 表明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附水溶液中萘的过程为吸热反应,同时,热力学参数中正的 ΔH° 值也说明该吸附过程为吸热过程。综上所述, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 能够从水溶液中高效地去除萘。D-R 热力学模型中的 E 值可以证明吸附过程属于物理吸附。

(4) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附萘的主要原因是因为 CuFe_2O_4 的负载能够提供大量的金属活性位点。同时, HKUST-1 中有机配体(均苯三甲酸)中的苯环通过与萘中的苯环基团之间的 π - π 作用,能够形成较强的疏水键,促进了对萘的捕获。

(5) $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 吸附剂还具有良好的磁性,这有利于它的回收再利用。对其进行吸附解吸再循环实验,重复了 6 次,发现其吸附量没有发生明显变化。这证明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 具有很好的再生性。因此, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HKUST-1}$ 是一种比较理想的吸附剂,在去除水中的有机污染物方面有良好的发展前景。

参考文献

- [1] Isaac P, Alessandrello M J, Macedo A J, et al. Pre-exposition to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) enhance biofilm formation and hydrocarbon removal by native multi-species consortium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1372-1378.
- [2] Froehner S, Furukawa W, Maceno M, et al. Water remediation by columns filled with micelle-vermiculite systems[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 202(1-4): 161-168.
- [3] Anbia M, Moradi S E. Removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams using carbon nanoporous adsorbent[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9): 5041-5047.
- [4] Wei Y, Liu H, Liu C, et al. Fast and efficient removal of As(III) from water by CuFe_2O_4 with peroxymonosulfate: effects of oxidation and adsorption[J]. *Water Res*, 2018, 150: 182-190.
- [5] Ao L, Xia F, Ren Y, et al. Enhanced nitrate removal by micro-electrolysis using Fe0 and surfactant modified activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 180-187.
- [6] Wu R, Qu J, He H, et al. Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and catalytic combustion using magnetic CuFe_2O_4 powder[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 48(1): 49-56.
- [7] Wu L K, Wu H, Zhang H B, et al. Graphene oxide/ CuFe_2O_4 foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1808-1819.
- [8] Wu L K, Wu H, Liu Z Z, et al. Highly porous copper ferrite foam: a promising adsorbent for efficient removal of As(III) and As(V) from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 15-24.
- [9] Defuria M D, Zeller M, Genna D T. Removal of pharmaceuticals from water via π - π stacking interactions in perfluorinated metal-organic frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(6): 3530-3534.
- [10] Huang L, He M, Chen B, et al. Magnetic Zr-MOFs nanocomposites for rapid removal of heavy metal ions and dyes from water[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 435-444.
- [11] Fan T, Liu Y, Feng B, et al. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by penicillium simplicissimum: isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 655-661.
- [12] Sheela T, Nayaka Y A, Viswanatha R, et al. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles[J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 163-170.
- [13] Ghiaci M, Abbaspur A, Kia R, et al. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(3): 217-229.
- [14] Mansour M S, Ossman M E, Farag H A. Removal of Cd(II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust[J]. *Desalination*, 2011, 272(1-3): 301-305.
- [15] Tseng R L, Wu F C. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1-2): 277-287.
- [16] Allen S J, McKay G, Porter J F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(2): 322-333.
- [17] Daifullah A A, Yakout S M, Elreedy S A. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO_4 -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1-2): 633-643.
- [18] Sureshkumar M V, Namasivayam C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2008, 317(1-3): 277-283.

(下转第 207 页)