

ZIF-8 吸附罗丹明 B 模拟废水热力学和动力学研究

白书立,陈凯,李换英,刘敏超

(五邑大学 生物科技与大健康学院,广东 江门 529099)

摘要:采用液相扩散法制备沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8 吸附剂,并对其结构进行了表征.以罗丹明 B 溶液为模拟染料废水,考察了 ZIF-8 的用量、废水浓度、pH、吸附温度等因素对吸附效果的影响,并进一步研究了其吸附热力学和动力学特征.结果表明:在 200 mL 质量浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中,ZIF-8 投加量为 200 mg 时,对其吸附率可达 85% 以上.该过程是一个自发吸热的物理吸附过程,符合准一级动力学模型.

关键词:ZIF-8;罗丹明 B;吸附热力学;吸附动力学

中图分类号:X703

文献标志码:A

罗丹明 B(RhB)又称玫瑰红 B,是一种颜色鲜艳的红色染料,主要在染色工序中使用较多.染料废水一般呈强碱性,具有水量大、成分复杂,色度高,化学需氧量(COD)较生物需氧量(BOD)高得多,可生化性较差等特点,属于难处理的工业废水之一^[1].目前,染料废水的主要治理方法有化学法、生物法、物理法^[2-4].与化学法和生物法相比,物理吸附法操作简单,投资少,无二次污染,常被广泛用于废水处理的最后净化环节.物理吸附法利用多孔性固体物质吸收分离水中污染物,它的核心是吸附剂的选择.吸附剂一般要求有以下特点:大的比表面、适宜的孔结构及表面结构、对吸附质有强烈的吸附能力、一般不与吸附质和介质发生化学反应、制备方便和容易再生等^[4].目前报道的常用吸附剂有活性炭、硅胶、树脂等,存在产量少、质量差、使用寿命短、再生率低等缺点^[5-10].沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)作为一种新型的多孔材料,同时拥有沸石和金属有机框架材料(MOFs)的比表面积大,热稳定性好、孔道尺寸和表面官能团可调等优点^[11],具备作为吸附剂应有的性能.ZIF-8 以其晶体结构相对简单,相对大的孔容,制备方法简单等特点引起了人们的广泛关注,在染料吸附^[12],重金属离子吸附^[13]、气体吸附及分离^[14]等方面都有着良好的应用效果,但对其吸附热力学和动力学研究较少.本文以 ZIF-8 为吸附剂,以 RhB 作为模拟染料废水,考察了各种影响因素对 RhB 吸附效果的影响,在确定了最佳实验条件的基础上,研究了其吸附热力学和动力学特征,并对其吸附机理进行探讨分析,为吸附剂的开发和应用提供理论和实验基础.

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

称取 3 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,加入到 150 mL 甲醇中,搅拌均匀,称取 8 g 2-甲基咪唑,加入到 150 mL 甲醇中,搅拌均匀,把上述两种溶液混合均匀后在磁力搅拌器下搅拌 2 h,静置 10 min,用玻璃砂芯过滤器抽滤,将上述获得的固体在烘箱中 60 °C 干燥 5 h,在 140 °C 真空干燥 3 h,即可得到 ZIF-8 吸附剂.

1.2 吸附实验

RhB 染料废水作为目标吸附物,通过逐一改变吸附剂的投加量、废水浓度、pH、温度等因素,在紫外分光光度计 552 nm 处测定罗丹明 B 溶液的吸光度,吸附一定时间后,于固定时间取样,以标准曲线法测定罗丹

收稿日期:2019-08-07;修回日期:2020-03-23.

基金项目:国家自然科学基金(21006065);江门市科技计划项目(2019JC01011).

作者简介(通信作者):白书立(1976—),男,河南南阳人,五邑大学副教授,博士,主要从事废水、废气的治理,E-mail:wyuchembsl@126.com.

明 B 的质量浓度. 吸附率 $\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$, 式中, C_0, C 分别为吸附前后的质量浓度 (mg/L).

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8 的结构表征

图 1(a) 为 ZIF-8 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图, 从图 1 中可看出, ZIF-8 的特征衍射峰位置与标准峰一致, 并且衍射峰比较尖锐, 表明材料成功合成, 且纯度较高、结晶度较好. 由扫描电镜图 (SEM, 图 1(b)) 可知, ZIF-8 呈正十二面体方钠石结构, 颗粒大小较为均匀, 断面整齐, 表面较为光滑.

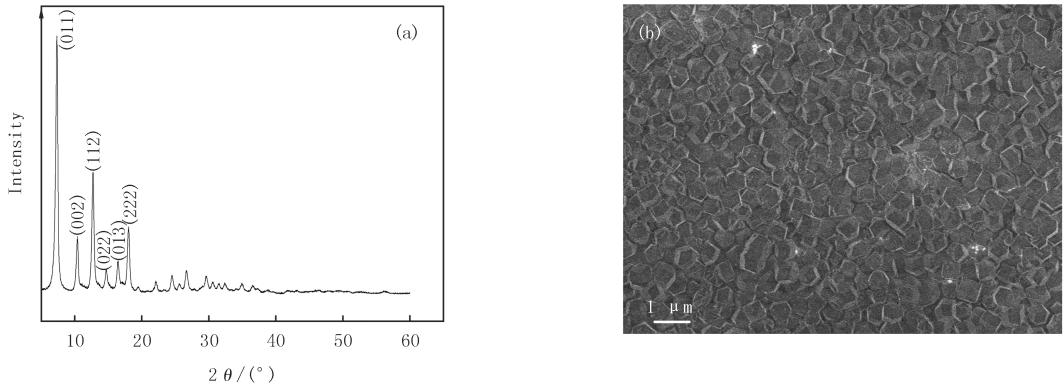


图1 ZIF-8的XRD(a)和SEM照片(b)
Fig.1 XRD(a) and SEM(b) of ZIF-8

2.2 吸附剂用量、废水浓度、pH 对 RhB 吸附率的影响

在 298 K 下, 200 mL 10 mg/L RhB 溶液中加入不同量的吸附剂, 考察吸附剂用量对 RhB 吸附率的影响, 结果如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, 当达到吸附平衡时, 随着吸附剂用量的增加, 吸附率从 38.2% 增大到 85.8%, 这一方面是由于 ZIF-8 材料有着较大的比表面积^[15], 另一方面随着吸附剂 ZIF-8 用量的增加, 吸附染料的活性位点增多, 提供了更多的可用于吸附的比表面积, 于是可以吸附更多的 RhB 分子, 从而提高了对水中 RhB 的吸附率. 因此在后面的实验中, 选择 ZIF-8 投加量为 200 mg.

在 298 K 下, 将 200 mg 的 ZIF-8 投加到 200 mL 不同质量浓度的 RhB 溶液中, 吸附结果如图 3 所示. 质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 吸附率最高, 往后随着 RhB 溶液浓度的增大, ZIF-8 的吸附率降低, 这是由于 RhB 浓度逐渐增加导致废水中 RhB 染料分子数量增加, 但吸附剂的吸附位点数量不变, 从而使吸附率降低. 而 5 mg/L 虽然是初始质量浓度最低, 但吸附率却没有 10 mg/L 的吸附率高, 可能是因为溶液浓度太低, 溶液中 RhB 染料分子太少, RhB 分子与吸附剂相遇碰撞的概率太少, 使 RhB 分子没能完全附着在吸附剂 ZIF-8 上, 导致吸附效果下降. 所以在后续的实验中选择 RhB 溶液的质量浓度为 10 mg/L.

溶液的酸碱性对吸附过程有着重要的影响, 它不仅会影响吸附容量, 也会影响染料溶液的颜色和溶解性. 由图 4 可知, 在 298 K 下, 随着溶液 pH 值的增加, 吸附率均呈逐渐降低的趋势. 当 pH=7, ZIF-8 对 RhB 的吸附率可达 85.8%, 当 pH=5, ZIF-8 对 RhB 的吸附率可达到 86.5%, 这说明酸性条件对 RhB 的吸附过程更有利, 但影响不是很大. pH 值会影响吸附剂表面的结合位点及污染物的分布从而对吸附效果造成影响^[15-16]. 溶液 pH 值与吸附剂的等电位点相协调有利于吸附反应的进行, ZIF-8 的等电位点 pH_{pzc} 约为 9.6, 当 $pH > pH_{pzc}$ 时, 吸附剂表面带负电, 反之带正电. 在酸性或中性条件下, ZIF-8 的表面带正电荷, RhB 在溶液中以阴离子形式存在, 二者在静电引力的作用下进行结合. 为了减少由于调节 pH 而引起的盐效应, 本文后续的研究采用原始溶液, 即 pH=7.

综上所述结果, 在研究吸附热力学和动力学的实验中, 选择的条件是: RhB 溶液体积为 200 mL, 质量浓度为 10 mg/L, pH=7(原水), ZIF-8 投加量为 200 mg.

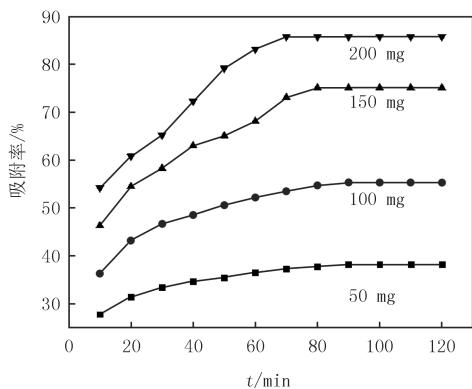


图2 吸附剂量对RhB吸附率的影响

Fig.2 Effect of adsorbent dose on the removal rate of rhodamine B

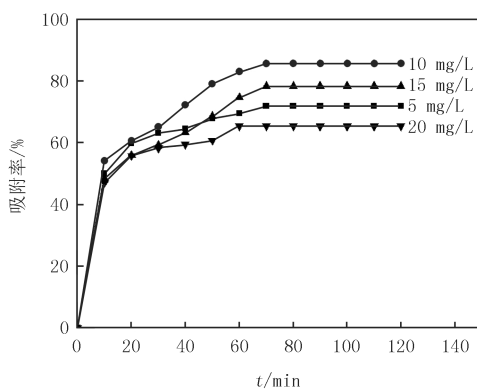


图3 浓度对RhB吸附率的影响

Fig.3 Effect of concentration on the removal rate of rhodamine B

2.3 吸附等温线

图 5 显示的是温度对 RhB 的吸附率的影响。随着温度的升高, RhB 的吸附率逐渐上升, 在 313 K 时, RhB 的吸附率为 90.2%, 比其他温度下的吸附效果要好。说明高温有利于 RhB 分子的吸附, 主要是由于温度的增加, 分子运动加剧, 分子间的碰撞加强, 平衡往有利于吸附的方向移动, 吸附能力增加。同时也说明该过程可能是一个吸热过程。为从理论上深入认识和描述吸附过程、吸附过程中吸附剂与吸附质之间的相互作用和吸附层的结构特点, 利用数学模型在一定的假设基础上建立了多种吸附等温方程。固液吸附常用的数学模型主要有 Langmuir 模型和 Freundlich 模型^[17], 分别采用两种模型计算了其吸附等温线参数, 结果列于表 1。 q_m 和 b 分别是吸附量和吸附能量相关的 Langmuir 常数, K_f 和 n 是和影响吸附能力、吸附剂和吸附质的亲和力相关的 Freundlich 常数。

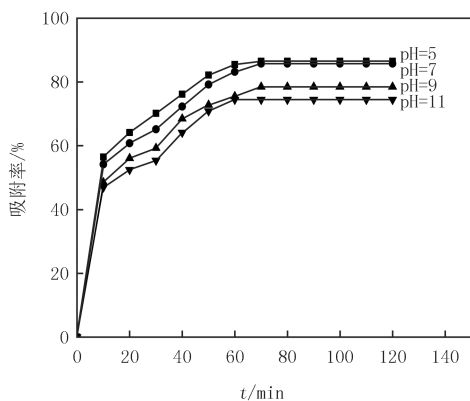


图4 pH对RhB吸附率的影响

Fig.4 Effect of pH on the removal rate of rhodamine B

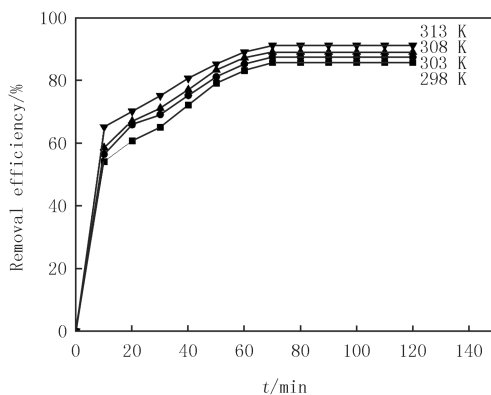


图5 温度变化对RhB吸附率的影响

Fig.5 Effect of change in temperature on the removal rate of rhodamine B

表 1 ZIF-8 吸附 RhB 的吸附等温线参数

Tab.1 The adsorption isotherm parameters of ZIF-8 adsorb rhodamine B

温度/K	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(mg^{-1})$	R^2	$1/n$	K_f	R^2
298	15.074	0.994	0.997 9	0.243	8.054	0.870 7
303	15.924	1.033	0.999 7	0.269	8.511	0.924 3
308	15.886	1.225	0.999 6	0.278	8.972	0.893 9
313	15.939	1.541	0.999 9	0.264	8.647	0.917 5

由表 1 可知:Langmuir 吸附等温线模式能很好地描述 ZIF-8 对 RhB 的吸附过程,其相关性高达 99%。

所以该过程更可能是一个单分子层吸附,与文献[15]结论一致.

2.4 吸附热力学和动力学

根据吸附过程作用力的不同,多孔材料对吸附质的吸附可以分为物理吸附和化学吸附,判断物理吸附和化学吸附的一个重要指标就是热力学参数.根据文献[16]的计算方法,ZIF-8 吸附 RhB 的热力学参数结果列于表 2.从表 2 中可知,该吸附过程是自发的,随着温度的升高, ΔG^\ominus 值越负,表示吸附质具有更倾向于从液相中向固相表面扩散的趋势; ΔH^\ominus 大于零,说明是一个吸热过程,这与前面温度升高,吸附率增大的结果是吻合的;并且 ΔH^\ominus 值均小于 40 kJ/mol,说明 ZIF-8 对 RhB 是物理吸附.

表 2 ZIF-8 吸附 RhB 的热力学参数

Tab.2 The thermodynamic parameters of ZIF-8 adsorb rhodamine B

温度/K	$\Delta G^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	-1.13		
303	-1.31	18.90	67.04
308	-1.80		
313	-2.09		

研究吸附过程中吸附速率的变化,对提高吸附速率及后续的纯化工艺的设计提供了十分重要的理论依据.用准一级动力学方程和准二级动力学方程^[18]来研究 ZIF-8 吸附剂对 RhB 废水吸附的动力学过程,拟合结果如表 3 所示.

表 3 ZIF-8 吸附 RhB 的动力学参数

Tab.3 The kinetic parameters of ZIF-8 adsorb rhodamine B

RhB 质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学参数		准二级动力学参数	
			k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
10	7	3.744	0.011 48	0.987 2	0.063 36	0.882 1

注: k_1 为准一级动力学速率常数; k_2 为准二级动力学速率常数; q_e 为吸附平衡时,溶液的吸附量; R^2 为相关系数的平方.

由表 3 可知,ZIF-8 的吸附过程用准一级动力学拟合时,线性相关系数平方 $R^2 = 0.987 2$,用准二级动力学方程拟合时,线性相关系数平方 $R^2 = 0.882 1$.说明吸附过程更符合准一级动力学方程,是一个物理吸附过程.

3 结论

采用快速沉淀方法制备的 ZIF-8 吸附剂对 RhB 有良好的吸附效果,当 ZIF-8 的投加量为 200 mg,废水量 100 mL,废水初始质量浓度为 10 mg/L,pH=7 时,吸附率可达 85%以上.该吸附过程是一个自发吸热的物理吸附过程,符合准一级动力学方程.

参 考 文 献

- [1] 奚旦立,马春燕.印染废水的分类、组成及性质[J].印染,2010,36(14):51-53.
XI D L,MA C Y.Classification,composition and properties of printing and dyeing wastewater[J].China Dyeing & Finishing,2010,36(14):51-53.
- [2] 李伟,王海磊,郑天凌.基于光生物反应器的能源微藻在工业废水治理方面的研究进展[J].河南师范大学学报(自然科学版),2017,45(2):65-70.
LI W,WANG H L,ZHENG T L.Research Progress of Industrial Wastewater Treatment by Energy Producing Microalgae Based on Photobioreactor[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2017,45(2):65-70.
- [3] 刘小花,白海鑫.氧化石墨烯-壳聚糖对中性红的吸附动力学及热力学研究[J].河南农业大学学报,2018,52(5):744-748.
LIU X H,BAI H X.Adsorption kinetics and thermodynamics of neutral red by graphene oxide-chitosan[J].Journal of Henan Agricultural University,2018,52(5):744-748.
- [4] 程金苹,李佳钰,李平.染料废水处理技术研究[J].环境与发展,2020,3:100-103.
CHENG J P,LI J Y,LI P.The study of dye wastewater treatment technology[J].Environment and Development,2020,3:100-103.
- [5] GUO Y P,ZHAO J Z,ZHANG H,et al.Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions[J].Dyes and Pigments,2005,66(2):123-128.
- [6] OYETADE O A,NYAMORI V O,MARTINCIGH B S,et al.Effectiveness of Carbon nanotube-cobalt ferrite nanocomposites for the ad-

- sorption of rhodamine B from aqueous solution[J].RSC advances,2015,5(29):22724-22739.
- [7] PEI Y Y,WANG M,LIU Q,et al.Novel $\text{SiO}_2@\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ composite with high-efficiency adsorption of rhodamine B in water[J].RSC Advances,2014,4(98):55237-55246.
- [8] 吴秀莲,袁兴中,王侯,等. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$ 的制备及其对罗丹明 B 的吸附[J].环境工程学报,2017,11(4):2304-2312.
WU X L,YUAN X Z,WANG H,et al.Preparation of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$ and its adsorption on Rhodamine B[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2017,11(4):2304-2312.
- [9] 张敬华,张军丽,张宏,等.花生壳对水体中罗丹明 B 的生物吸附性能[J].化学试剂,2013,35(11):1031-1033.
ZHANG J H,ZHANG J L,ZHANG H,et al.Biosorption of Rhodamine B in water by peanut shell[J].Chemical Reagents,2013,35(11):1031-1033.
- [10] 张雨,张庆乐,唐小璐,等.改性松果粉对罗丹明 B 染料废水的吸附性能研究[J].环境科学与管理,2017,42(1):82-86.
ZHANG Y,ZHANG Q L,TANG X L,et al.Study on adsorption of Rhodamine B dye wastewater by modified pine nut powder[J].Environmental Science and Management,2017,42(1):82-86.
- [11] 王天龙,张燕,王新红,等.类沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)的研究进展[J].化工进展,2015,34(11):3959-3964.
WANG T L,ZHANG Y,WANG X H,et al.Research progress of zeolite-like imidazolyl ester skeleton materials[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2015,34(11):3959-3964.
- [12] 董晋湘,宋正伟,石琪,等.ZIF-67 和 ZIF-8 对酸性红 151 的吸附脱色性能研究[J].太原理工大学学报,2012,43(3):305-308.
DONG J X,SONG Z W,SHI Q,et al.Adsorption and decolorization of acid red 151 by ZIF-67 and ZIF-8[J].Journal of Taiyuan University of Technology,2012,43(3):305-308.
- [13] 潘柯,樊洁,赵强,ZIF-8 吸附剂对水中重金属离子的吸附性能研究[J].广州化工,2018,46(9):46-47.
PAN K,FAN J,ZHAO Q.Study on the adsorption performance of ZIF-8 adsorbent for heavy metal ions in water[J].Guangzhou Chemical Industry,2018,46(9):46-47.
- [14] 王春梅,尹宇,郭正祥,等.活性炭在染料废水处理中的应用[J].印染,2019,45(2):42-45.
WANG C M,YIN Y,GUO Z X,et al.Application of activated carbon to dye effluents treatment[J].China Dyeing & Finishing,2019,45(2):42-45.
- [15] 刘明明,吕文苗,史秀锋,等.不同方法合成的沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)的表征和催化性能[J].无机化学学报,2003,30(3):579-584.
LIU M M,LYU W M,SHI X F,et al.Characterization and catalytic performance of zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8) synthesized by different methods[J].Chinese Journal of Inorganic Chemistry,2003,30(3):579-584.
- [16] 范功端,林茹晶,苏昭越,等.沸石咪唑酯骨架材料用于水中污染物的去除[J].化学进展,2016,28(12):1753-1761.
FAN G D,LIN R J,SU Z Y,et al.Removal of pollutants in water by zeolites imidazole ester skeleton materials[J].Progress in Chemistry,2016,28(12):1753-1761.
- [17] 杨文卿,卓倩,陈锴,等.水葫芦活性炭对亚甲基蓝吸附的动力学与热力学研究[J].福建师范大学学报(自然科学版),2018,34(6):75-81.
YANG W Q,ZHUO Q,CHEN K,et al.Kinetics and Thermodynamics of the Adsorption of Methylene Blue onto Water Hyacinth Activated Carbon[J].Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition),2018,34(6):75-81.
- [18] WU Z J,JOO H,LEE K.Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel[J].Chemical Engineering Journal,2005,112(1):227-236.

Study of thermodynamics and kinetics of adsorption of rhodamine B wastewater on ZIF-8

Bai Shuli, Chen Kai, Li Huanying, Liu Minchao

(School of Biotechnology and Health Sciences, Wuyi University, Jiangmen 529099, China)

Abstract: Liquid phase diffusion method was adopted to prepare ZIF-8 adsorbent, and the structures of ZIF-8 were characterized. Rhodamine B solution was used as simulated dye wastewater, the influencing factor of the amount of ZIF-8, the concentration of rhodamine B, pH and temperature were studied. At the same time, we studied the adsorption thermodynamics and kinetic characteristics. The results showed that the adsorption capacity of rhodamine B could reach more than 85% in 200 mL of 10 mg/L solution when the amount of ZIF-8 was 200 mg. The adsorption process is a spontaneous endothermic physical adsorption process, which accords with the quasi-first-order kinetic model.

Keywords: ZIF-8; rhodamine B; adsorption thermodynamics; adsorption kinetics

[责任编辑 赵晓华 陈留院]