

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2019.05.013

Fe-Zr 双金属-有机框架材料 吸附去除水中磷酸盐^①

陈红成, 黄玉明, 奉 萍

三峡库区生态环境教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 用溶剂热法合成 Fe-Zr 双金属有机框架(metal organic framework, MOF)材料并研究了其吸附水中磷酸盐的性能, 考察了溶液 pH 值和吸附剂用量对吸附的影响. 结果表明, pH 值为中性时 Fe-Zr MOF 吸附磷的效果最佳; Fe-Zr MOF 对磷酸盐的吸附在 24 h 时达到平衡, 吸附过程符合准二级动力学方程; 吸附等温曲线可用 Langmuir 方程描述, 最大吸附量为 285.7 mg/g; Fe-Zr MOF 材料重复利用 10 次后, 对磷酸盐的吸附量为最初吸附量的 80.6%, 显示出良好的重复利用性能.

关键词: 金属有机框架; 吸附; 磷酸盐; 除磷吸附剂

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2019)05-0080-05

磷对能量转运和生物生长有重要作用, 而且也是广泛使用的营养元素之一. 然而, 含磷产品的过量消费不可避免地会造成大量污染物, 引起水体富营养化^[1]. 因此, 研究简单、高效去除磷的方法有重要意义. 吸附技术因其简单、高效及成本低已成为一种广泛使用的除磷方法^[2]. 金属有机框架(metal organic framework, MOF)是一类多孔材料, 是由有机配体与无机金属离子或金属离子簇自组装而成的配位聚合物^[3], 具有高孔隙率、低密度及大比表面积等特点, 可直接吸附水中的各种有机污染物^[4], 但鲜见其用于废水除磷的研究报道. 本研究使用 2-氨基对苯二甲酸作为配体, 合成双金属 Fe-Zr MOF, 探讨其吸附去除水中磷酸盐的特性, 研究结果可为除磷吸附剂的筛选奠定基础.

1 实验方法与材料

1.1 仪器及试剂

紫外-可见分光光度计(UV-2450, 岛津苏州); pH 计(PHS-3D, 上海精密科学仪器有限公司). $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZrCl_4 及 N, N'-二甲基甲酰胺(DMF)购自 Sigma-Aldrich(上海, 中国); 2-氨基对苯二甲酸 NH_2BDC 购自 TCI 化成工业发展有限公司(中国上海); 磷酸二氢钾、钼酸铵、抗坏血酸及酒石酸锶钾购自成都化学工业有限公司(成都, 中国). 其他化学试剂, 如乙醇、HCl 和 NaOH 均购自重庆市钛新化工有限公司(重庆, 中国).

① 收稿日期: 2018-08-08

基金项目: 国家重点研发计划课题(2017YFC0404704).

作者简介: 陈红成(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制化学的研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师; 奉萍, 教授, 硕士研究生导师.

1.2 Fe-Zr MOF 的合成

将 1 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.271 g)、1 mmol ZrCl_4 (0.233 g) 和 2 mmol (0.362 g) NH_2BDC 溶于 40 mL DMF 中, 然后再加入 0.2 g PVP, 搅拌至完全溶解后, 超声 30 min, 将混合溶液转移至反应釜中, 加热至 150 °C 反应 24 h 后, 冷却至室温, 用 DMF 和乙醇交替洗涤 3 次后, 在 90 °C 下干燥 12 h, 即得 Fe-Zr MOF 材料. 分别按照 $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{NH}_2\text{BDC}) = 1 : 1$, $n(\text{Zr}^{4+}) : n(\text{NH}_2\text{BDC}) = 1 : 1$ 的比例将混合物溶解在 20 mL DMF 中(不添加 PVP), 其余步骤同合成 Fe-Zr MOF 一样, 即可得到 Fe-MOF 和 Zr-MOF.

1.3 实验方法

本实验采用恒温震荡摇床在 25 °C 180 r/min 进行吸附去除磷实验, pH 值用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 进行调节. 磷酸盐质量浓度用钼酸铵分光光度法进行测定^[4]. 吸附量按方程(1)计算:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

式中 q 为吸附量 (mg/g); C_0 为初始磷酸盐质量浓度 (mg/L); C_t 为 t 时刻反应后磷酸盐的质量浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 代表吸附剂的量 (g).

吸附剂用量优化实验条件: Fe-Zr MOF 吸附剂量从 1 mg 到 40 mg, 50 mL KH_2PO_4 溶液 (50 mg/L), pH=7.0, 温度为 25 °C, 吸附时间为 24 h.

pH 值的优化实验条件: pH 值优化范围从 3.0 到 10.0, 2 mg 吸附剂, 50 mL KH_2PO_4 溶液 (50 mg/L), 温度 25 °C, 吸附时间 24 h.

吸附动力学实验方法: 将一系列 50 mg/L 磷酸盐溶液 (50 mL) 调至 pH=7.0, 加入 2 mg Fe-Zr MOF, 放入振荡器中反应 30 min 至 30 h, 将实验数据用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合^[5]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中 q_e 和 q_t 分别为平衡吸附量和 t 时刻的吸附量 (mg/g), k_1 为准一级动力学常数 (1/h), k_2 为准二级动力学常数 (g/mg · h).

吸附等温线实验方法: 将 2 mg Fe-Zr MOF 加入 50 mL 不同质量浓度 (5~200 mg/L) 的磷酸盐溶液 (pH=7.0) 中, 然后在 25 °C 以 180 r/min 摇动 24 h, 取上清液测定磷酸盐浓度, 将实验数据用 Langmuir (方程 4) 和 Freundlich 等温线 (方程 5) 模型模拟^[6]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (4)$$

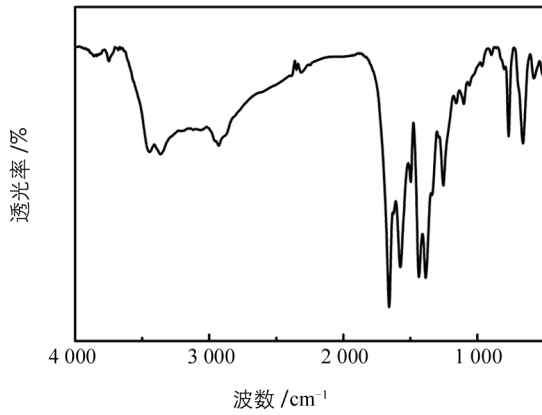
$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

式中 C_e (mg/L) 是磷酸盐的平衡质量浓度, q_e (mg/g) 是平衡吸附量, q_{\max} 是最大吸附容量 (mg/g), K_L (L/mg) 和 K_F (mg/g) 分别是 Langmuir 常数和 Freundlich 常数. n 是 Freundlich 指数.

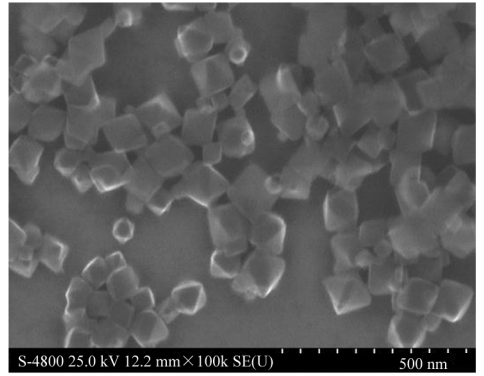
2 结果与讨论

2.1 材料表征

用溶剂热法合成了 Fe-Zr MOF, 图 1(a) 是其红外光谱图, 其中 3 443 cm^{-1} 和 3 363 cm^{-1} 是 $-\text{NH}_2$ 的对称和不对称伸缩振动峰, 1 656 cm^{-1} 是 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰^[7], 1 020, 963 和 893 cm^{-1} 是 $\text{Fe}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰^[8], 767, 660, 579, 482 cm^{-1} 是 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的特征振动峰^[9], 说明 Fe-Zr MOF 合成成功. 图 1(b) 是扫描电镜, 可以看出材料是八面体结构, 表面比较光滑.



(a) Fe-Zr MOF 的红外光谱图



(b) Fe-Zr MOF 的扫描电镜图

图 1 Fe-Zr MOF 材料表征

2.2 材料的吸附能力比较

在相同条件下试验了 Fe-MOF、Zr-MOF 及 Fe-Zr MOF 对磷酸盐的吸附量, 结果表明, 它们对磷酸盐的吸附量分别为 (107.16 ± 5.23) 、 (91.17 ± 2.33) 、 (222.35 ± 2.00) mg/g. 可见, Fe-Zr 双金属有机框架材料的吸附量均显著大于 Fe-MOF 及 Zr-MOF 的吸附量, 而且大于两者之和, 表现出协同效应.

2.3 吸附剂量及 pH 值优化

吸附剂量影响的结果列于图 2, 随着吸附剂量从 1 mg 增加到 40 mg, 吸附量从 293 mg/g 减小到 33 mg/g, 这是由于在低剂量吸附剂下, 吸附位点被磷酸盐快速占据并且达到饱和, 相反, 吸附剂用量越大, 吸附过程中未被磷酸盐占据的位点越多, 导致吸附能力降低. 为保持较高吸附量, 选择 2 mg Fe-Zr MOF 进行进一步实验. 试验了初始 pH 值对磷酸盐吸附的影响, 结果列于图 3. 可见, 随着 pH 值从 3 增加到 7, 吸附量逐渐增加, 当 pH 值从 7 增加到 8 时, 吸附量保持相对恒定; pH 值大于 8 时, 吸附量降低. 选择 pH=7 进行后续实验.

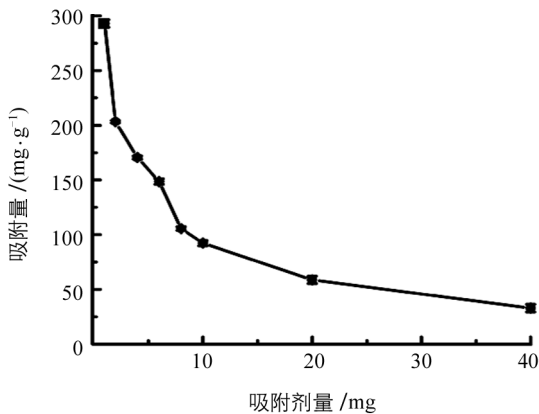


图 2 吸附剂用量的影响

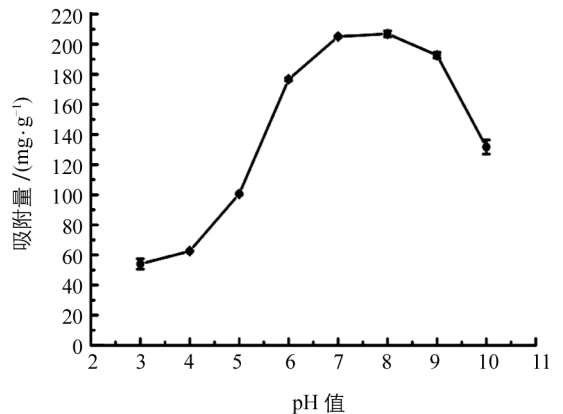


图 3 溶液 pH 值对磷酸盐吸附的影响

2.4 吸附动力学及吸附等温线

图 4 所示为吸附时间对 Fe-Zr MOF 吸附去除磷酸盐的影响, 可见, 吸附时间从 30 min 到 10 h, 吸附量显著增加, 超过 10 h 后吸附量增加缓慢, 为保证吸附达到平衡, 实验选择 24 h 为吸附时间. 根据方程 (2) 及方程 (3) 对实验数据进行拟合, 结果表明, 准一级及准二级动力学模型得到的 q_e 分别为 153.27 及 238.09 mg/g, 相关系数 r^2 分别为 0.996 1 及 0.999 0; 可见准二级动力学模型得到的 q_e 与实验值 219.53 mg/g 更接近, 而且相关系数更大, 表明吸附更符合准二级动力学模型, 表明 Fe-Zr MOF 吸附磷酸

盐是化学吸附过程。图 5 所示是吸附等温线图,可见,随着磷酸盐质量浓度从 5 mg/L 增加到 100 mg/L,吸附量从 30 mg/g 增加到 245 mg/g;当磷酸盐质量浓度从 100 mg/L 到 200 mg/L 时,吸附量基本保持恒定,这是由于在低磷酸盐质量浓度时,Fe-Zr MOF 吸附剂上的活性位点充足,吸附量随磷酸盐质量浓度增加而快速增加;当磷酸盐质量浓度较大时,吸附剂的位点被大量占据,吸附量呈缓慢增加趋势,直至吸附剂的位点完全占据达到平衡。根据方程(4)及方程(5)对实验数据进行拟合,结果表明,Langmuir 模型($r^2=0.9808$)拟合效果要好于 Freundlich 模型($r^2=0.8773$),表明 Fe-Zr MOF 吸附磷酸盐是一个单分子吸附过程,计算得到的最大吸附量为 285.7 mg/g。

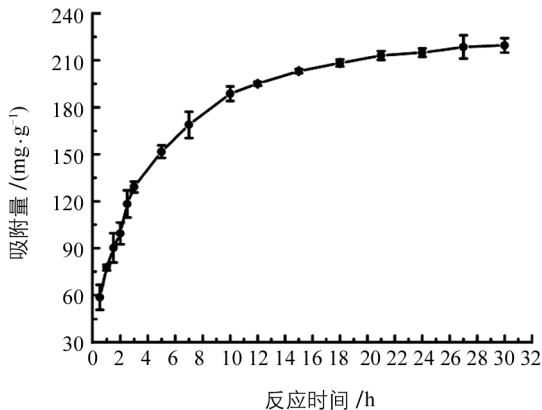


图 4 Fe-Zr MOF 吸附磷酸盐的动力学曲线

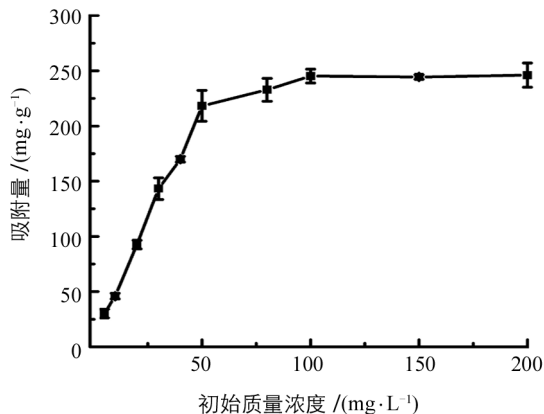


图 5 Fe-Zr MOF 吸附磷酸盐的等温曲线

2.5 Fe-Zr MOF 的重复利用性能

将吸附了磷酸盐的 Fe-Zr MOF 用 0.1 mol/L 的 NaOH 作为洗脱剂,超声解吸 30 min,进行抽滤、洗涤及烘干后,即完成 Fe-Zr MOF 的再生,并将该再生材料用于磷酸盐的吸附,以考察其重复利用性能。结果见图 6,可见,材料在吸附-解吸重复使用 10 次之后,对磷酸盐的吸附量为最初吸附量的 80.6%,表明 Fe-Zr 双金属-有机框架材料的重复利用性能良好,可以用于水中磷酸盐的去除。

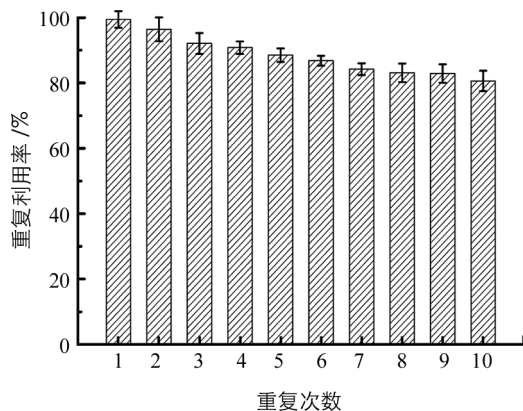


图 6 Fe-Zr MOF 材料的重复利用性能

参考文献:

- [1] 李 艳, 赵孝梨, 黄玉明. 磁性纳米 Fe_3O_4 对水中磷的吸附去除研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(5): 127-130.
- [2] 张文娟, 谭 力, 何 勇, 等. 改性方法对煤渣除磷效果的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2011, 33(5): 84-87.
- [3] GASCON J, CORMA A, KAPTEIJN F, et al. Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(2): 361-378.
- [4] DIAS E M, PETIT C. Towards the Use of Metal-Organic Frameworks for Water Reuse: A Review of the Recent Advances in the Field of Organic Pollutants Removal and Degradation and the Next Steps in the Field [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(45), 22484-22506.
- [5] 孙丽华, 田海龙, 段 茜, 等. 3 种含铁吸附剂对水中磷酸盐的吸附性能 [J]. 水处理技术, 2016, 42(1): 45-48.
- [6] LALLEY J, HAN C, LI X, et al. Phosphate Adsorption Using Modified Iron Oxide-Based Sorbents in Lake Water: Ki-

- netics, Equilibrium, and Column Tests [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1386-1396.
- [7] LIN K Y A, CHEN S Y, JOCHEMS A P. Zirconium-based Metal Organic Frameworks: Highly Selective Adsorbents for Removal of Phosphate from Water and Urine [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 160: 168-176.
- [8] YOON S Y, LEE C G, PARK J A, et al. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies for Phosphate Adsorption to Magnetic Iron Oxide Nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 341-347.
- [9] YANG Q, WANG J, ZHANG W, et al. Interface Engineering of Metal Organic Framework on Graphene Oxide with Enhanced Adsorption Capacity for Organophosphorus Pesticide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 19-26.

Adsorption Removal of Phosphate from Water with an Fe-Zr Bimetallic Organic Framework

CHEN Hong-cheng, HUANG Yu-ming, FENG Ping

The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education / School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: An Fe-Zr bimetallic organic framework(MOF) was synthesized with the solvothermal method, and the adsorption characteristics of phosphate onto Fe-Zr MOF in aqueous solution were studied. The effects of solution pH and dosage of Fe-Zr MOF adsorbent on the removal of phosphate were investigated. The results showed that the maximum phosphate adsorption with Fe-Zr MOF was obtained at the neutral pH condition. Also, the adsorption of phosphate onto Fe-Zr MOF reached equilibrium at 24 h, and the pseudo-second-order kinetic model was well suitable for modeling phosphate adsorption by Fe-Zr MOF. The adsorption isotherm of phosphate fitted well with the Langmuir equation, with a maximum adsorption capacity of 285.7 mg/g. After ten regeneration cycles, the removal efficiency of phosphate remained as high as 80.6%, showing a good reusability of the Fe-Zr MOF adsorbent.

Key words: metal organic framework; adsorption; phosphate; phosphorus removal adsorbent

责任编辑 潘春燕