

DOI: 10.13475/j.fzxb.20181100306

锆-有机骨架对水中染料的高选择性可循环吸附

李庆¹, 樊增禄², 张洛红¹, 李勇³, 陈创勋¹

(1. 西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西西安 710048; 2. 西安工程大学陕西省功能性服装面料重点实验室, 陕西西安 710048; 3. 塔里木大学机械电气化工程学院, 新疆阿拉尔 843300)

摘要 针对染料废水造成的水污染问题, 采用溶剂热合成方法, 将氯化锆、2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸(H₂L)和苯甲酸混合后, 在100℃下反应合成了三维多孔的Zr-有机骨架材料(Zr-MOF), 对水中的染料进行选择性、可循环吸附。结果表明, 在6组由活性染料与阳离子染料组成的双染料混合水溶液中, Zr-MOF实现了对亚甲基蓝(MB)、阳离子艳红5GN(BR14)和阳离子嫩黄7GL(BY24)的高选择性吸附, 吸附效率均在79%以上, 其中对MB的去除效率高达99.78%。在连续的8轮吸附-脱附循环实验后, Zr-MOF对40 mL的15.7 mg/L的MB染料的去除效率仍高达97.0%。X射线粉末衍射测试表明, 经受8次吸附-脱附循环后, 以及在pH值为2~14之间的强酸(盐酸)和强碱(NaOH)水溶液中放置48 h之后, Zr-MOF的结晶性几乎毫无变化, 显示出十分可靠的稳定性和可循环使用能力。

关键词 Zr-有机骨架; 染料吸附; 可循环吸附; 水稳定性; 染料废水

中图分类号: TS 190.2 文献标志码: A

Preferential and recyclable adsorption of dyes from water by Zr-organic skeleton

LI Qing¹, FAN Zenglu², ZHANG Luohong¹, LI Yong³, CHEN Chuangxun¹

(1. College of Environmental & Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China; 2. Shaanxi Province Key Laboratory of Functional Garment Material, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China; 3. College of Mechanical and Electronic Engineering, Tarim University, Alar, Xinjiang 843300, China)

Abstract In view of the water pollution caused by printing and dyeing wastewater, a three dimensional porous Zr-organic skeleton material with high water stability was successfully assembled from ZrCl₄ with 2,2'-Biquinoline-4,4'-dicarboxylic acid (H₂L) under 100℃ with solvothermal synthesis method. It was deployed to realize the selective and recyclable adsorption of dyes with different sizes from water. The results demonstrate that the selective adsorption towards Methylene Blue (MB), Cationic Brilliant Red 5GN (BR14) and Cationic Bright Yellow 7GL (BY24) is achieved in 6 groups of mixed aqueous solution composed of reactive dyes and cationic dyes. The removal efficiency towards cationic dyes are all above 79%, in which the removal efficiency for MB is as high as 99.78%. After 8 rounds of adsorption-desorption cycle experiment, the adsorption efficiency of 40 mL 15.7 mg/L MB is still up to 97.0%. In addition, X-ray powder diffraction measurements shows that the crystallinity of Zr-MOF is almost unchanged after 8 adsorption-desorption cycles and 48 h in strong acid (hydrochloric acid) and strong alkali (NaOH) aqueous solution with pH value of 2-14, demonstrating very reliable stability and recycling ability.

Keywords Zr-organic framework; dyes adsorption; recyclable adsorption; water stability; dyeing waste water

收稿日期: 2018-11-01 修回日期: 2018-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11762020); 陕西省重点研发计划资助项目(2017KW-026); 陕西省科技计划资助项目(2018KW-036); 西安市科技计划资助项目(201805030YD8CG14); 国家级大学生创新训练计划资助项目(201810709001)

第一作者: 李庆(1983—), 男, 讲师, 博士。主要研究方向为金属-有机骨架材料的设计及在纺织印染废水处理领域的应用。
E-mail: liqingxp1@163.com。

有机污染物排放会导致严重的水质恶化和水资源短缺。据统计,全球每年会产生数亿吨高浓度的残留染液,这些染液进入自然水体被稀释后会产生大量有色废水,即使浓度很低也会产生高色度,遮蔽太阳光,摧毁水生态系统,对水生生物和人类还会产生致畸和致癌等危害^[1]。其中,很多活性染料的化学稳定性极高(半衰期甚至长达几十年),几乎无法自然降解,对水环境的危害很高,这已引起了世界各国政府、工业界和学界的高度重视^[2-3]。

目前,染料废水处理方法包括物理方法(如凝聚/絮凝、离子交换、膜分离、吸附/混凝等)、化学方法(如化学氧化、光催化等)和生物方法(如微生物/酶降解等)。这些方法虽各有优势,但也存在一些难以突破的先天缺陷或亟待解决的关键问题^[4-6]。物理吸附方法虽然操作简便,效率较高,但传统的吸附剂如活性炭等,其内部空腔的有效比表面积较小,对有机污染物的吸附容量有限,其吸附染料后不仅会形成大量难以处理的烂泥状固体污染物,而且更加难以再生利用^[7-9]。金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料是由金属离子/金属簇与有机配体通过牢固配位键形成的新型固态多孔材料,其孔径尺寸和三维空间结构具有可调节、可修饰性,巨大的内部比表面积(最高超过 $1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{g}$)使其成为染料高效吸附剂的必然选择之一^[10-11]。特别是 2008 年之后,采用高价态的锆(Zr^{4+})金属离子与芳香族多元羧酸构筑的 Zr-MOF(UiO-66)成功合成后,MOFs 的水稳定性大大改善,限制大多数 MOFs 在水环境中应用的关键难点获得决定性突破,开启了 MOFs 在水中污染物清除领域的研究热潮^[12]。但是,合成具有超高耐水解稳定性的新型 Zr-MOF 材料来高效、高选择性处理水中的有机污染物,仍然是该领域的研究难点和热点。

本文基于软/硬酸碱(HSAB)理论^[13],采用高价态的 Zr^{4+} (强路易斯酸)与联喹啉二元羧酸(脱质子后为强路易斯碱)反应,合成出了具有超级耐水解、耐酸碱稳定性的全新 Zr-MOF。得益于其规则孔道的尺寸限制效应,实现了在大尺寸活性染料存在的条件下,对小分子染料的高选择性吸附。而且,框架结构的高稳定性赋予了所合成 Zr-MOF 出色的吸附-脱附再循环利用能力,显示了很好的实际应用潜力。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

试剂:氯化锆(ZrCl_4)、苯甲酸(BA)、N,N-二甲

基甲酰胺(DMF),均为分析纯,由山东西亚化学工业有限公司提供;2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酸(H_2L),分析纯,由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供;亚甲基蓝(C. I. Basic Blue 9, MB)、甲基橙(MO)、阳离子艳红 5GN(C. I. Basic Red 14, BR14)、阳离子嫩黄 7GL(C. I. Basic Yellow 24, BY24)、活性艳红 K-2BP(C. I. Reactive Red 24, RR24)、活性黄 K-6G(C. I. Reactive Yellow 2, RY2)和活性艳蓝 K-GR(C. I. Reactive Blue 5, RB5)均为化学纯,由上海万得化工有限公司提供。

仪器:Bruker D8 型单晶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)、Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)、MiniFlex 600 型 X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司)、TGA/SDTA851°型热失重分析仪(瑞士梅特勒公司)、UV-2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 Zr-MOF 晶体的合成

将 ZrCl_4 (20.27 mg)和 H_2L (14.98 mg)加入到盛有 2 mL 的 DMF 的 20 mL 的闪烁瓶中,同时加入苯甲酸 760 mg,超声波振荡溶解,密闭后转移至烘箱中,逐渐升温至 100 °C,72 h 后逐渐降温至室温,得到纯相的无色透明正八面体状晶体。晶体过滤后用干净的 DMF 反复洗涤 3 次后,在室温下晾干备用。

1.2.2 Zr-MOF 对染料的选择性物理吸附

小尺寸 MB、BR14、BY24 和大尺寸的 RR24、RY2、RB5 水溶液是通过将固态的染料溶解在蒸馏水中得到的。分别将 MB、BY24 和 BR14 同与其颜色不同的活性染料进行混合得到(MB + RY2)、(MB + RR24)、(BY24 + RR24)、(BY24 + RB5)、(BR14 + RY2)和(BR14 + RB5)共 6 组双染料混合水溶液。然后将 10 mg 得到的 Zr-MOF 分别浸泡于上述一定浓度和体积的混合染料水溶液中,并通过紫外-可见分光光度计监测每种染料在各自最大吸收波长处(MB、BR14、BY24、RR24、RY2、RB5 的最大吸收波长分别为 664、520、420、535、430、625 nm)的特征吸光度随时间的变化,评价 Zr-MOF 对不同尺寸染料的选择性吸附能力。

1.2.3 染料的脱附和循环利用

染料的脱附是通过将过滤得到的吸附了染料的固体 Zr-MOF 材料浸泡在 30 mL 的饱和 NaCl 的甲醇溶液中进行测试的。从吸附染料后的 Zr-MOF 中解吸的染料在甲醇溶液中的浓度变化情况也是通过紫外-可见分光光度计来监测的^[7]。脱附染料后的 Zr-MOF 对小分子染料的再吸附循环实验

参照 1.2.2 节中的方法实施。

1.3 测试与表征

1.3.1 特征官能团分析

H_2L 及所合成 Zr-MOF 晶体的特征官能团通过傅里叶变换红外光谱仪测试,采用 KBr 压片法制样,待测试样的扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 热力学稳定性分析

Zr-MOF 晶体耐热稳定性在 N_2 气氛下,通过热失重分析仪进行测试,设置升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围为 $30 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.3 结晶性分析

Zr-MOF 晶体在经受不同外界环境后的结晶性分析通过 X 射线衍射仪进行,衍射角扫描范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$,扫描速率为 $4 \text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$,采用 $\text{CuK}\alpha$ 单色衍射器。

2 结果与讨论

2.1 Zr-MOF 的化学结构分析

图 1 为 Zr-MOF 和配体 H_2L 的红外光谱图。可以看出, H_2L 与 Zr-MOF 的红外特征差异明显。 H_2L 在 1576 cm^{-1} 处的特征峰对应联喹啉环上羧基 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰,其与 Zr^{4+} 配位后的 Zr-MOF 在该波数处的特征峰强度显著降低并偏移至 1658 、 1674 cm^{-1} 处,说明 Zr^{4+} 与脱质子后的 L^{2-} 成功配位形成了牢固的 Zr-O 键。 3062 cm^{-1} 处的强特征峰应为 Zr-MOF 中配位的羧酸根的非对称伸缩振动产生的, 1658 cm^{-1} 处附近的强吸收峰应来自于配位后的 H_2L 上芳环骨架的振动, 1384 cm^{-1} 处的特征峰来自于芳环上羧基的 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 658 cm^{-1} 处的中强吸收峰应来自于芳环上 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外弯曲振动。

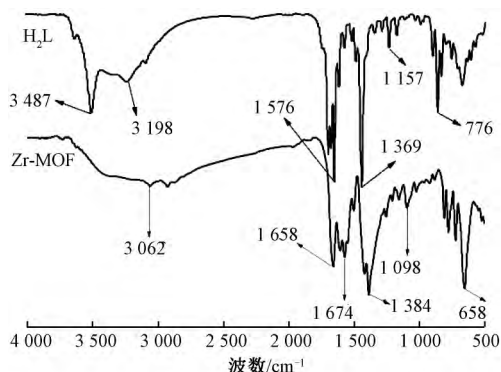


图 1 Zr-MOF 和配体 H_2L 的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of Zr-MOF and H_2L

2.2 Zr-MOF 的热力学性能分析

图 2 示出 Zr-MOF 的热质量损失曲线。可以看出 Zr-MOF 在 N_2 气氛下以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢升温至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 期间,经受了 3 个明显的质量损失过程。孔道内部水分子和 DMF 分子的失去发生在 $30 \sim 235 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,质量损失率大约为 22.51% ,其中在 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的质量损失应该来自于其孔道中低沸点水分子的离去,这表明 Zr-MOF 具有很充裕的内部空腔。更值得注意的是, Zr-MOF 的骨架坍塌分解最快的温度点出现在 $518 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近,这充分显示了其空间骨架极高的耐高温稳定性,也说明基于 HSAB 理论所构筑 Zr-MOF 的配位键极为牢固。另外, H_2L 上的联喹啉基团具有较大的空间体积,其产生的空间位阻会对 Zr-O 配位键形成有效保护,这很可能对提升 Zr-MOF 的热稳定性发挥了重要作用。

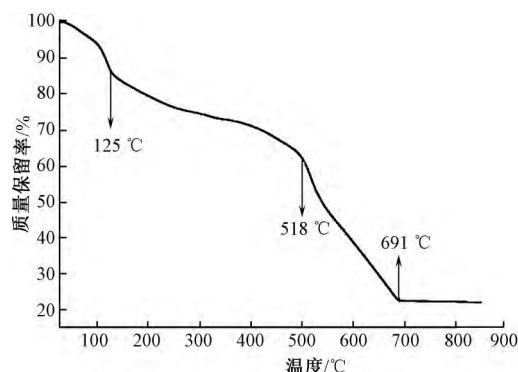


图 2 Zr-MOF 的热质量损失曲线

Fig.2 TGA plot of Zr-MOF

2.3 Zr-MOF 的结晶性分析

图 3 示出单颗晶体与大量合成样品的 X 射线衍射图谱。可以看出经与单晶 X 射线衍射测试得到的模拟谱图比较,大量合成的 Zr-MOF 样品的衍射峰位置与模拟得到的结果几乎完全吻合,证实了大量合成的可用于染料吸附实验的 Zr-MOF 样品与单晶测试所用样品是完全一致的。

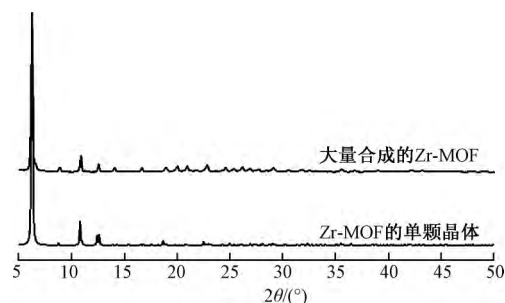


图 3 单颗晶体与大量合成样品的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of single crystal and bulk samples

2.4 对不同尺寸染料的选择性吸附

图 4 示出归一化处理的 Zr-MOF 对混合染料的选择性吸附。可以看出,Zr-MOF 可以从 (MB + RY2)、(MB + RR24)、(BY24 + RR24)、(BY24 + RB5)、(BR14+RY2) 和 (BR14+RB5) 的混合水溶液中对具有线型结构的 MB、BY24 和 BR14 进行高效地选择性吸附,其对 MB 的吸附效率分别为 99.78% (从 21.29 mg/L 下降至 0.046 mg/L)、93.74% (从 17.89 mg/L 下降至 1.12 mg/L) ,而对 BY24 的吸附

效率分别为 79.29% (从 112.92 mg/L 下降至 23.39 mg/L)、87.72% (从 133.21 mg/L 下降至 16.36 mg/L) ,对 BR14 的吸附效率分别为 97.34% (从 53.80 mg/L 下降至 1.43 mg/L)、>79.46% (从 44.02 mg/L 下降至低于 9.04 mg/L) 。此外,Zr-MOF 对活性染料 RY2、RR24 和 RB5 的吸附能力微弱,这很可能归因于活性染料相对复杂的非线性结构和较大的分子尺寸,使其无法通过 Zr-MOF 具有的特定尺寸的刚性孔道入口。

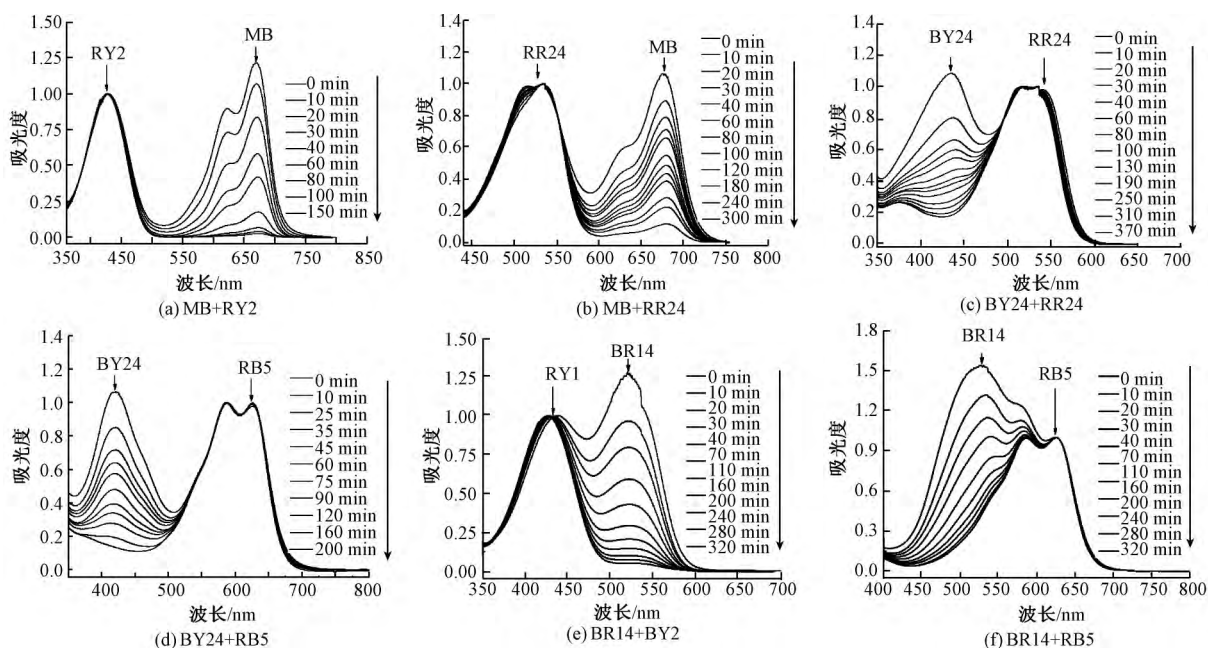


图 4 归一化处理的 Zr-MOF 对混合染料的选择性吸附

Fig.4 Normalized sequential UV-Vis spectra of mixed aqueous solution after addition of Zr-MOF

2.5 对异种电荷小尺寸染料的同步吸附

为进一步证实 在阴离子型染料 RY2、RR24 和 RB5 存在的情况下,Zr-MOF 对阳离子的 MB、BY24 和 BR14 染料分子的选择性吸附能力来自于 Zr-MOF 孔道尺寸的限制效应,而非电荷选择效应,将 10 mg 的 Zr-MOF 投放到一定浓度的小尺寸 MB(阳离子染料) 和 MO(阴离子染料) 混合溶液中进行实验,测试结果如图 5 所示。可以看出随着时间的延长,MB 和 MO 在 664 nm 和 465 nm 处的特征吸收强度逐渐同步下降,并在 200 min 后几乎彻底消失。这充分说明所合成的 Zr-MOF 骨架显示电中性,其选择性吸附能力是由其孔道尺寸的限制效应决定的。

2.6 可循环使用能力

图 6 示出吸附 MB 的 Zr-MOF 在 NaCl 甲醇溶液中的脱附及 Zr-MOF 对 MB 的吸附-脱附循环能力。可以看出,Zr-MOF 在 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MB 水溶液中饱和吸附 MB 后,将其浸泡在 30 mL 饱

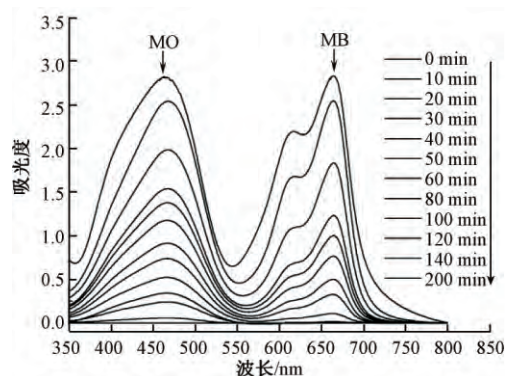


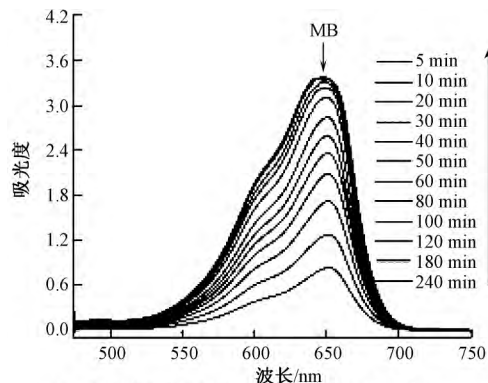
图 5 Zr-MOF 对 (MB+MO) 混合染料的吸附

Fig.5 Adsorption of Zr-MOF towards (MB+MO) mixed aqueous solution

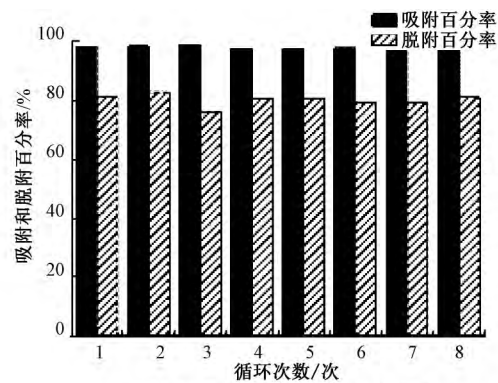
和的 NaCl 的甲醇溶液中,其可以逐渐解吸出 MB 分子,并最终在 240 min 后达到脱附平衡,显示出很好的可再生能力。为进一步验证 Zr-MOF 的循环吸附使用能力,对 Zr-MOF 进行了 8 次连续的对 MB 的吸附-脱附循环再利用实验。从图 6 (b) 看出,在接下来的 7 次循环吸附-脱附循环测试中,脱附了 MB 后

的 Zr-MOF 对 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 MB 的吸附能力仍旧分别高达 98.6%、98.9%、97.5%、

97.6%、97.9%、97.1% 和 97.0% , 显示出极佳的循环吸附使用潜力。



(a) 吸附 MB 的 Zr-MOF 在 NaCl 甲醇溶液中的脱附



(b) Zr-MOF 对 MB 的吸附-脱附循环

图 6 吸附 MB 的 Zr-MOF 在 NaCl 甲醇溶液中的脱附 (a) 及 Zr-MOF 对 MB 的吸附-脱附循环 (b)

Fig.6 Desorption of MB from MB@ Zr-MOF in saturated methanol solution of sodium chloride (a) and adsorption/desorption efficiency varied with recycle number of Zr-MOF towards MB (b)

2.7 稳定性分析

图 7 示出 8 次循环及不同 pH 值下 Zr-MOF 的 X 射线衍射图谱。可以看出, 经受 8 次的吸附-脱附循环以及在浓盐酸和 NaOH 调节的 pH 值为 2 ~ 14 的水溶液中放置 48 h 之后, Zr-MOF 的结晶性几乎毫无变化, 说明骨架结构依然十分完整, 显示出了十分可靠的耐水解稳定性和可循环使用能力。

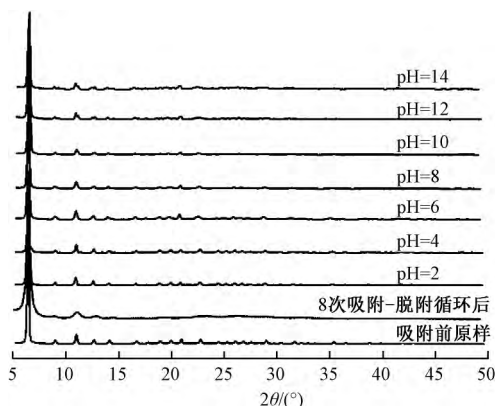


图 7 8 次循环后及不同 pH 值下 Zr-MOF 的 X 射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of Zr-MOF 8 times of recycle and different pH

3 结 论

基于软硬酸碱理论, 合成了在水中稳定的锆金属有机骨架, 并将其应用于混合型有机染料废水的高选择性、高可循环物理吸附, 得到如下结论:

1) 在大尺寸的活性黄 K-69、活性艳红 K-2BP 和活性艳蓝 K-GR 存在下, 锆金属有机骨架可对亚甲基蓝、阳离子嫩黄 7GL 和阳离子艳红 5GN 进行高

选择性吸附(吸附效率均在 79% 以上);

2) 在亚甲蓝+活性黄 K-69(MB+RY2) 的混合溶液中对 21.29 mg/L 的亚甲基蓝的选择性吸附去除效率高达 99.78%。

3) 在 8 次连续的吸附-脱附再循环后, 锆金属有机骨架对 20 mg/L 的 MB 的吸附效率仍高达 97.0%; 粉末 X 射线衍射技术证明 8 次循环后其骨架依然十分稳定, 具有可靠的循环使用能力。

FZXB

参考文献:

- [1] ZHU H Y, JIANG R, XIAO L, et al. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3): 933-940.
- [2] AJMAL A, MAJEED I, MALIK R N, et al. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview [J]. RSC Advances, 2014, 70(4): 37003-37026.
- [3] ASGHAR A, ABDUL AZIZ A R, MOHD A W D W. Recent advances, challenges and prospects of in situ production of hydrogen peroxide for textile wastewater treatment in microbial fuel cells [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 89(10): 1466-1480.
- [4] 李庆, 张莹, 樊增禄, 等. Cu-有机骨架对染料废水的吸附和可见光降解 [J]. 纺织学报, 2018, 39(2): 112-118.
LI Qing, ZHANG Ying, FAN Zenglu, et al. Adsorption and visible-light photodegradation of dye wastewater over Cu-organic framework [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(2): 112-118.
- [5] WU Z B, YUAN X Z, ZHANG J, et al. Photocatalytic

- decontamination of wastewater containing organic dyes by metal-organic frameworks and their derivatives [J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(1): 41-64.
- [6] 易兵, 胡倩, 杨辉琼, 等. 酸性红 37 光催化降解动力学的响应曲面法优化及其转化机制 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(6): 81-88.
YI Bing, HU Qian, YANG Huiqiong, et al. Photocatalytic degradation kinetics optimization of acid red 37 by response surface method and transformation mechanism thereof [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(6): 81-88.
- [7] LI Q, XUE D X, ZHANG Y F, et al. A dual-functional indium-organic framework towards organic pollutant decontamination via physically selective adsorption and chemically photodegradation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14182-14189;
- [8] LI Q, FAN Z L, XUE D X, et al. Multi-dyes@MOF composite boosts highly efficient photodegradation of ultra-stubborn dye of reactive blue 21 under visible-light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 2148-2156.
- [9] 郭璇, 王宇航. FeCl₃ 改性活性炭对罗丹明 B 的吸附性能 [J]. *西安工程大学学报*, 2017, 31(4): 474-479.
GUO Xuan, WANG Yuhang. Adsorption of rhodamine B on activated carbon modified by FeCl₃ [J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University*, 2017, 31(4): 474-479.
- [10] ZHOU H C J, KITAGWA S. Metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5415-5418.
- [11] 朱炜, 李庆, 张萍, 等. MOF-177 吸附 CO₂、CH₄ 的模拟研究 [J]. *纺织高校基础科学学报*, 2018, 31(1): 90-96.
ZHU Wei, LI Qing, ZHANG Ping, et al. Simulation study of the adsorption of CO₂, CH₄ by MOF-177 [J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2018, 31(1): 90-96.
- [12] BAI Y, DOU Y B, XIE L H, et al. Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2327-2367.
- [13] WANG C H, LIU X L, DEMIR N K, et al. Applications of water stable metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(18): 5107-5134.