

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.05.008

ZIF-8 薄膜的制备及其去除刚果红染料废水的研究

冯珊珊^{1,2}, 郑伟¹, 丽嘉颖¹, 陈风¹, 汪留建¹, 冯胜¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省石油化工安全与环保工程研究中心 (常州大学), 江苏 常州 213164)

摘要:用六水合硝酸锌、二甲基咪唑、聚乙烯亚胺为原料, 通过原位引晶技术以氧化铝膜为基体制备 ZIF-8 薄膜。研究了 ZIF-8 薄膜去除刚果红染料废水的性能。利用扫描电镜、傅里叶红外光谱与晶体衍射等表征分析, 结果表明, ZIF-8 成功生长到氧化铝膜片表面。通过单因素变量法探究初始质量浓度、pH、时间、温度等因素对刚果红染料处理的影响及其反应机制。结果显示, 在刚果红染料质量浓度为 300 mg/L、pH=7 的条件下, ZIF-8 薄膜的吸附量为 535.83 mg/g; 反应平衡时间为 240 min, 其中准二级动力方程模型和 Freundlich 等温线模型更适合用来描述 ZIF-8 薄膜对刚果红的吸附过程; 吸附过程是自发放热过程。ZIF-8 薄膜作为吸附剂去除刚果红染料具有广阔的应用前景。

关键词:ZIF-8 薄膜; 原位引晶; 刚果红; 吸附

中图分类号:X 703

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)05-0059-10

Preparation of ZIF-8 Film for the Treatment of Congo Red Dye Wastewater

FENG Shanshan^{1,2}, ZHENG Wei¹, LI Jiaying¹, CHEN Feng¹, WANG Liujian¹, FENG Sheng¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Petrochemical Safety and Environmental Protection Engineering Research Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Using zinc nitrate hexahydrate, dimethylimidazole and polyethylenimine as raw materials, ZIF-8 film was prepared with alumina film as substrate by in situ primer technology to treat Congo red dye wastewater. Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and crystal diffraction results indicated that ZIF-8 has been grew on the surface of the alumina membrane. The in-

收稿日期:2021-06-28。

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20180964);江苏省高等学校自然科学研究面上资助项目(18KJB610001)。

作者简介:冯珊珊(1986—),女,黑龙江佳木斯人,博士,讲师。E-mail: shfeng@cczu.edu.cn

引用本文:冯珊珊,郑伟,丽嘉颖,等. ZIF-8 薄膜的制备及其去除刚果红染料废水的研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 59-68.

fluence of initial concentration, pH, time, temperature and other factors on the treatment of Congo red dye and its reaction mechanism were investigated by using the single factor variable method. The results showed that the adsorption capacity of ZIF-8 film was 535.83 mg/g under the conditions of Congo red dye concentration of 300 mg/L and pH=7. The reaction equilibrium time was 240 min, and the quasi-second-order dynamic equation model and the Freundlich isotherm model were more suitable to describe the adsorption process of the Congo red dye by ZIF-8 film. The adsorption process is a spontaneous exothermic process. As an adsorbent, ZIF-8 film has broad application prospects in the removal of Congo red dyes.

Key words: ZIF-8 film; in situ growth; Congo red; adsorption

随着染料工业的飞速发展,中国已成为世界染料产量最大的国家,约占世界产量的 70%^[1]。印染废水具有色度高、毒性强、有机污染物含量多、降解难度较大等特点,已成为危害环境的罪魁祸首。染料废水直排水体会使其透光率降低、破坏水体自净、产生水体富营养化、甚至威胁生物生命^[2]。刚果红(Congo red, CR)属于偶氮染料,因其制备工艺简单、染色持久牢固、经济适用性强等优点得到广泛应用,但是它在光照或者酶的作用下会形成“三致”物质——芳香胺,对人类的健康产生极大危害,如对人体的生殖系统和神经系统造成功能性障碍^[3]。所以,有效去除水中的 CR 染料对水环境的治理具有重要意义。

传统去除水中 CR 染料的方法有高级氧化、微波治理、电化学催化、超声空化降解等^[4-6],但是这些方法均存在治理成本高、工艺操作困难等问题,无法广泛使用。吸附法因成本低、见效快、操作简单等优点受到业界的青睐^[7-8]。目前用于去除 CR 染料的吸附剂多种多样,包括活性炭、沸石、石墨烯、粉煤灰等^[9-12]。但是这些吸附剂存在一定的缺陷,如吸附容量不够大、吸附后难以分离、可能对环境产生二次污染等,因此制备易于分离的有效吸附剂成为研究者关注的焦点。

金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks)材料属于多孔材料,它以金属离子或者金属簇为中心,通过有机配体自组装和配位的形式组成多孔网状结构,拥有超大的孔隙率、巨大的比表面积和均匀的孔径分布等优点在储存气体、催化、检测和有机物的分离等方面有着广泛应用^[13-15]。ZIF-8 是以 Zn^{2+} 为中心离子,2-甲基咪唑为配体形成的金属有机骨架材料^[16-17],具有高比表面积、优异的稳定性和制备容易等优点,同时具有可以引入不同的活性基团对其功能修饰等特性而备受关注。KHAN 等^[18]利用 ZIF-8 高效吸附去除水中邻苯二甲酸和邻苯二甲酸二乙酯,结果显示其吸附性优于活性炭材料,但是 ZIF-8 在吸附后的分离回收是个难题,而且作为纳米材料极易聚集,容易给环境造成二次污染,因此开发可分离的 ZIF-8 吸附剂成为研究的热点问题之一。

利用膜材料在气体分离等应用方面具有非常优异的分选性能^[19-20],将 ZIF-8 材料制成薄膜产生协同效应和增强材料分选性能,应用于染料废水处理。膜材料相对于粉末、晶体其优势在于膜的使用效率高且成本低廉、可控、易制备、易储存和分离等^[20]。所以采用原位引晶法以氧化铝膜片为基底,聚乙烯亚胺为偶联剂,构建易于分离的 ZIF-8 薄膜吸附 CR 染料,同时探索不同影响因素对 CR 染料的吸附性能,分析其吸附机理,为染料废水的处理提供一定的理论基础。

1 实验

1.1 试剂

六水合硝酸锌、2-甲基咪唑、三乙胺、聚乙烯亚胺购自阿拉丁(上海)有限公司;刚果红、甲醇、盐酸、

氢氧化钠、过氧化氢购自国药集团化学试剂公司; Al_2O_3 膜片购自上海凌峰化学试剂公司; 实验室用水为去离子水。

1.2 仪器

紫外可见分光光度计(UV759S, 上海精科有限公司); 超声波振荡器(KQ-400E, 昆山市超声仪器有限公司); BS224S 电子天平(京制 00000246 号, 赛多利斯科学仪器有限公司); pH 测试仪(PB-10, 赛多利斯科学仪器有限公司); 恒温干燥箱(DHG-9076A 型, 上海精宏实验设备有限公司); 恒温振荡箱(SHA-C, 赛多利斯实验分析仪器制造厂); 台式高速离心机(H1850, 湘仪离心机仪器有限公司); 扫描电子显微镜(SU8010, 日立仪器有限公司); 傅里叶红外光谱分析仪(4100, 佳斯科仪器有限公司); X 射线衍射仪(Xpert PRO, 荷兰帕纳科有限公司); 磁力搅拌器(ZNCL-BS, 上海凌科实业发展有限公司)。

1.3 材料制备

1.3.1 ZIF-8 粉末制备

六水合硝酸锌(3 g), 二甲基咪唑(3 g), 三乙胺(7.5 mL), 甲醇(200 mL)溶剂混合, 超声 5 min 后置于 25 °C 下磁力搅拌 24 h, 最后离心(11 000 r/min, 10 min)收集沉淀, 样品用甲醇冲洗 3 次, 真空干燥(55 °C, 48 h), 即可得到 ZIF-8 粉末^[21]。

1.3.2 ZIF-8 薄膜制备

采用原位引晶技术制备 ZIF-8 复合膜(图 1), 将氧化铝膜片使用 5 μm 的砂纸打磨 3 次后, 使用质量分数为 30% 过氧化氢溶液煮沸 30 min 引入羟基官能团, 经去离子水清洗干燥后置入聚乙烯亚胺浸渍液(2 mg/L)处理 24 h, 取出样品后用去离子水冲洗, 自然干燥备用。ZIF-8 粉末(150 mg), 甲醇(50 mL), 再逐滴加入质量分数为 1% 的聚乙烯亚胺水溶液超声 5 min。将处置后氧化铝膜片浸没在上述混合溶液中 2 min 取出, 自然干燥形成 ZIF-8 晶种的膜片; 然后放入 3 g 六水合硝酸锌, 3 g 二甲基咪唑, 200 mL 去离子水组成的成膜液中, 超声振荡 5 min, 30 °C 下恒温反应 6 h。取出复合膜片用甲醇和去离子水冲洗 3 次, 最后自然干燥 24 h, 即可得到 ZIF-8 薄膜。



图 1 ZIF-8 薄膜的制备流程图

Fig.1 Schematic diagram of the fabrication process of ZIF-8 film

1.4 吸附刚果红性能研究

通过吸附实验考察 ZIF-8 薄膜的吸附影响因素(质量浓度、温度、时间、pH)、吸附等温线、吸附动力学与吸附热力学。

1.4.1 初始质量浓度对吸附的影响

在 25 °C 条件下, 取 10 mg 样品加到不同初始质量浓度 CR 溶液, pH=7, 置于摇床中 24 h 后, 将吸附剂与溶液分离, 使用紫外可见分光光度计检测吸附后的 CR 溶液质量浓度, 每个样品重复 3 次, 分析初始质量浓度对吸附性能影响。

1.4.2 温度对吸附的影响

在不同温度下, 取 10 mg 样品加入 CR 溶液(250 mg/L, 50 mL)中, pH=7, 置于摇床 24 h 后, 将吸附剂与溶液分离, 使用紫外可见分光光度计检测吸附后的 CR 溶液质量浓度, 每个样品重复 3 次, 分析温度对吸附性能影响。

1.4.3 时间对吸附的影响

在 25 ℃ 下,取 10 mg 样品加入 CR 溶液(250 mg/L,50 mL)中,pH=7,置于摇床中,在加入吸附剂时开始计时,每隔一段时间取样,其他处理条件不变,将吸附剂与溶液分离,使用紫外可见分光光度计检测吸附后的 CR 溶液质量浓度,每个样品重复 3 次,分析时间对吸附性能影响。

1.4.4 pH 对吸附的影响

在 25 ℃ 下,取 10 mg 样品加入 CR 溶液(250 mg/L,50 mL)中,利用盐酸(0.1 mol/L)与氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)调节 pH(4.0~9.0),置于摇床中 24 h 后,将吸附剂与溶液分离,使用紫外可见分光光度计检测吸附后的 CR 溶液质量浓度,每个样品重复 3 次,分析 pH 对吸附性能影响。

1.4.5 吸附数据的计算方法

吸附剂对 CR 的吸附能力用吸附量进行描述,因此根据吸附剂进行吸附前后 CR 的质量浓度计算吸附剂的吸附量 Q (mg/g),见式(1)

$$Q = (\rho_0 - \rho_1) V / m \quad (1)$$

式中: Q 为平衡吸附量,mg/g; ρ_0 为吸附前 CR 溶液质量浓度,mg/L; ρ_1 为吸附后 CR 溶液质量浓度,mg/L; V 为被吸附 CR 溶液的容积,mL; m 为吸附染料的样品的质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌分析

样品的 XRD 分析结果如图 2 所示,ZIF-8 在 2θ 为 7.24° , 10.34° , 12.62° , 14.9° , 16.41° , 17.96° , 22.05° , 24.6° , 26.7° , 29.0° 处的衍射峰,分别对应的是 ZIF-8 的 (011) (002) (112) (022) (013) (222) (321) (233) (134) (044) 晶面,具有拓扑(SOD)结构^[17]。所制备的 ZIF-8 薄膜与 ZIF-8 相比较,在 2θ 为 31.06° , 31.96° , 32.9° , 34.12° 处出现新的衍射峰,归属于氧化铝膜片的特征峰,表明 ZIF-8 已经生长到氧化铝膜片表面,但是 ZIF-8 薄膜的峰强度要弱于 ZIF-8 粉末,这主要因为相同质量样品,ZIF-8 薄膜由 ZIF-8、氧化铝膜片^[21]所组成,均占据一部分质量,迫使峰的强度下降。以上所述这些衍射峰的出现直接说明了 ZIF-8 成功生长到氧化铝膜片表面。

ZIF-8 薄膜用于吸附 CR 染料,了解 ZIF-8 薄膜的官能团结构对探索吸附机理有重要意义。样品的红外光谱分析结果如图 3 所示,ZIF-8 粉末在 1416 , 1308 , 1179 cm^{-1} 处为 Zn—N 振动吸收峰, 1580 , 1145 , 993 cm^{-1} 处为 C=N 振动吸收峰,在 1600 , 1400 cm^{-1} 处为二甲基咪唑环中 C=C, C—N 的伸缩振动峰,这些振动峰与文献^[22]报道的相吻合。而 ZIF-8 薄膜在 1416 ,

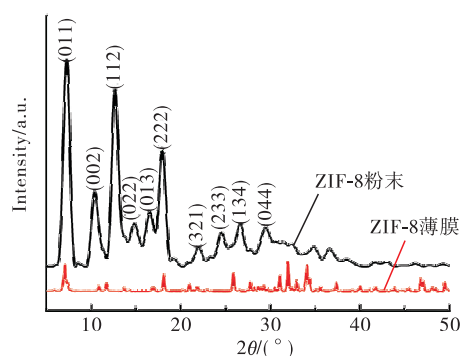


图 2 样品的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD patterns of samples

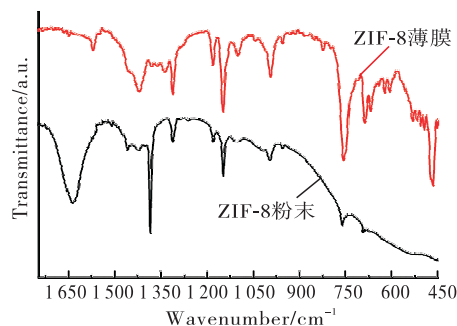


图 3 样品的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR spectra of samples

1 308, 1 179 cm^{-1} 处同样存在 Zn—N 振动吸收峰, 1 580, 1 145, 993 cm^{-1} 处表现 C=N 振动吸收峰, 在 450~650 cm^{-1} 出现新的特征峰主要是由 ZIF-8 薄膜薄膜中 Al—O 产生。表明 ZIF-8 成功生长在氧化铝膜片表面, 说明 ZIF-8 薄膜具有 ZIF-8 和氧化铝膜片两种物质的结构特征。

样品的扫描电镜如图 4 所示, 其中氧化铝膜片表面经过 5 μm 砂纸和去离子水清洗后较光滑(图 4(a))。然后负载 ZIF-8 的氧化铝膜片表面粗糙(图 4(b)), 均匀分布了一层致密物质并呈现颗粒状结构, 颗粒的粒径在 100 nm 左右(图 4(c)), 这是因为表面生长了 ZIF-8 的缘故。并且负载 ZIF-8 后的膜片结构没有发生变化, 证明膜片载体具有良好的稳定性, 这将有助于其在水溶液中进行 CR 染料的吸附。扫描电镜表征结果也证明了 ZIF-8 薄膜的成功制备。

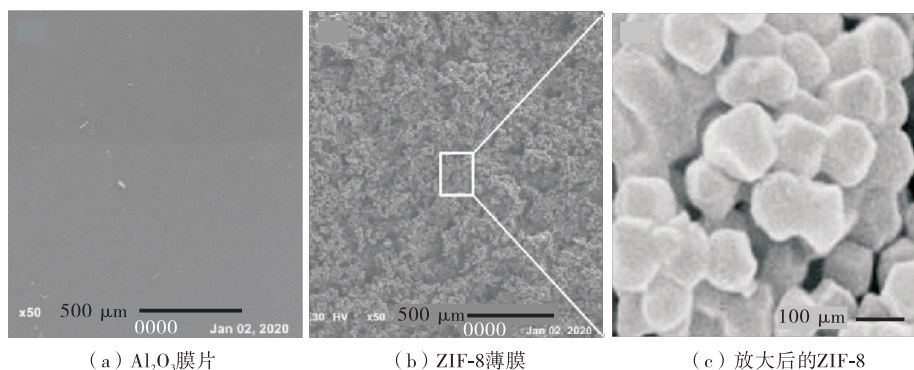


图 4 样品的 SEM 电镜图

Fig.4 SEM images of samples

图 5 显示了样品的热重分析结果, ZIF-8 粉末在 50~300 $^{\circ}\text{C}$ 表现出连续的失重过程, 到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时 ZIF-8 粉末骨架开始坍塌, 说明其失去的为有机物质, 到达 460 $^{\circ}\text{C}$ 时失重 74% 后保持恒重。ZIF-8 薄膜在 50~120 $^{\circ}\text{C}$ 时表现出连续失重, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 后失重不明显, 到达 450 $^{\circ}\text{C}$ 时失重 99.3% 后保持恒重。

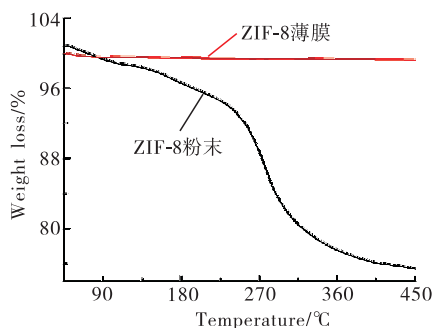


图 5 样品的热重曲线图

Fig.5 TGA curves of samples

2.2 影响因素分析

2.2.1 染料初始质量浓度和时间的影响

在染料废水处理中, 染料的初始质量浓度将会对吸附剂的吸附性能产生影响, 因此考察不同 CR 初始质量浓度对吸附的影响。同时, 以未负载 ZIF-8 的氧化铝膜片作为对比研究。如图 6 所示, 与氧化铝膜片相比较, ZIF-8 薄膜对 CR 染料有较高的吸附量, 这主要是由于在氧化铝膜片负载了 ZIF-8 的原因; ZIF-8 薄膜对 CR 染料的吸附量随着质量浓度的升高而增大, 吸附位点逐渐趋于饱和, 在 300 mg/L 时达到吸附平衡, 吸附量约为 535.83 mg/g 。氧化铝膜片作为对比样则没有明显的吸附性能。

如图 7 所示, ZIF-8 薄膜对 CR 的吸附分为 2 个阶段, 振荡开始至 60 min 是第 1 阶段, 此阶段 CR 的吸附量快速增加, 达到 449.35 mg/g , 主要是吸附初始阶段 ZIF-8 薄膜表面的 ZIF-8 有许多空位, CR 易被吸附; 第 2 阶段为趋于平衡吸附, ZIF-8 薄膜吸附 CR 的速度变慢, 当时间达到 240 min 后吸附稳定并趋于平衡, 此时吸附量为 486.57 mg/g , 由于时间的延长, ZIF-8 薄膜表面已吸附较多 CR, 可供给的 ZIF-8 空位变少, ZIF-8 薄膜也已经达到饱和吸附。

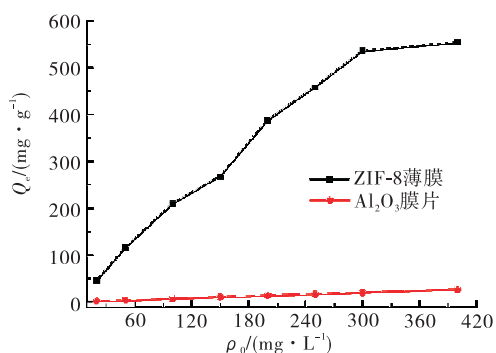


图6 不同初始质量浓度对CR的吸附效果

Fig.6 Effect of initial concentration on the adsorption of CR

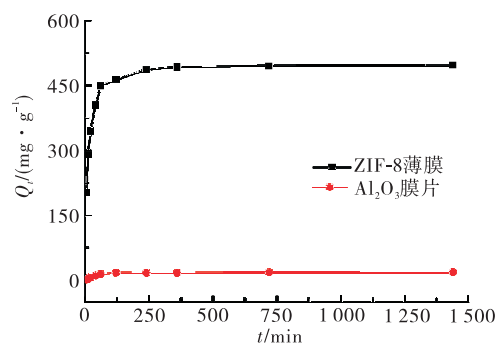


图7 不同吸附时间对CR的吸附效果

Fig.7 Effect of time on the adsorption of CR

2.2.2 初始温度和 pH 的影响

如图8所示,从图中可发现随着温度的升高 ZIF-8 薄膜对 CR 的吸附越有利,在 45 °C 时吸附量达到 529.31 mg/g,在 55 °C 时吸附量为 609.26 mg/g。说明此反应为吸热反应,同时也表明 ZIF-8 薄膜对 CR 染料的吸附比较稳定,不会因为温度升高而受到影响。

由图9可知,ZIF-8 薄膜对 CR 的吸附随着 pH 的降低吸附量逐渐增加,这是由于 pH 降低导致 ZIF-8 薄膜表面正电荷增加,与阴离子染料 CR 产生一定的静电引力利于吸附的进行。在 pH=5 时,CR 的吸附量达到 562.63 mg/g,主要是在酸性的条件下,ZIF-8 薄膜通过结构中甲基咪唑配体上的—OH,—N 等基团与溶液中 H^+ 作用,使较多 H^+ 吸附在 ZIF-8 薄膜表面。

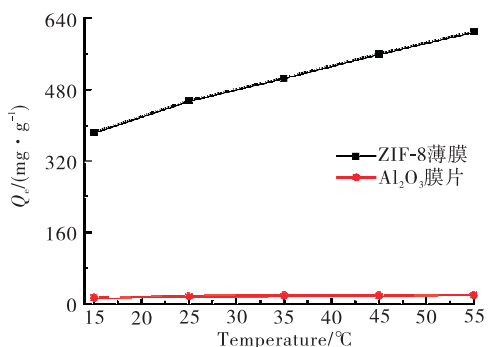


图8 不同温度对CR的吸附效果

Fig.8 Effect of temperature on the adsorption of CR

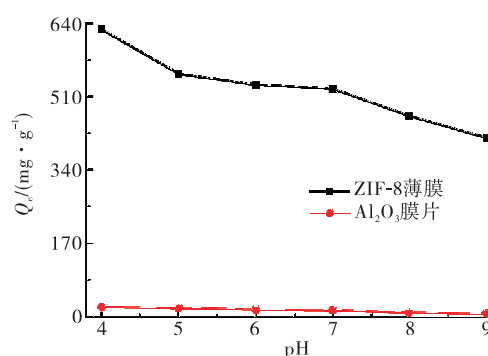


图9 不同初始 pH 对CR的吸附效果

Fig.9 Effect of pH on the adsorption of CR

2.3 吸附动力学分析

为研究 ZIF-8 薄膜对 CR 的吸附机理,分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合分析吸附过程。准一级和准二级动力学方程的线性表达式见式(2)、式(3):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = 1/(Q_e^2 K_2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中: Q_e 为 ZIF-8 薄膜平衡时的吸附量,mg/g; Q_t 为 ZIF-8 薄膜在 t 时刻的吸附量,mg/g; t 为吸附的时间,min; K_1 为一级动力学速率常数, min^{-1} ; K_2 为二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

表1是 ZIF-8 薄膜对 CR 吸附进行准一级和准二级动力学方程拟合的相关参数,绘制的动力学方程

如图 10 和图 11 所示。由表 1 可知,ZIF-8 薄膜的吸附过程更适应二级动力学模型($R^2=0.999$),并且根据准二级动力学方程拟合曲线得出的平衡吸附量与实际吸附量更为接近。进一步表明 ZIF-8 薄膜对 CR 染料的吸附符合化学吸附机制。

表 1 动力学方程拟合参数及相关系数

T/K	准一级动力学			准二级动力学		
	R^2	$K_1/(\text{min}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_2/(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
298	0.968	0.011	317.348	0.999	0.000 3	500

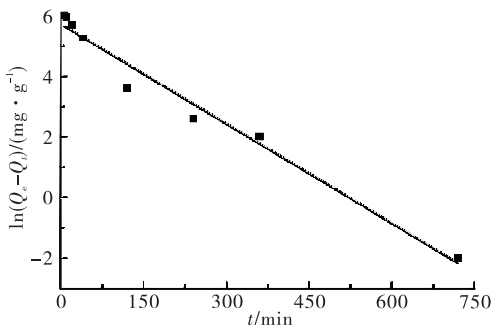


图 10 准一级动力学模型方程

Fig.10 The pseudo-first-order kinetic model

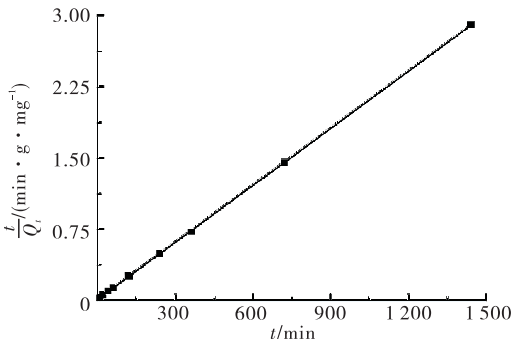


图 11 准二级动力学模型方程

Fig.11 The pseudo-second-order kinetic model

2.4 吸附等温线分析

吸附等温线是在一定温度下描述吸附剂和 CR 溶液的吸附关系。常见的吸附模型有 Langmuir 模型和 Freundlich 模型。Langmuir 和 Freundlich 的线性表达式分别见式(4)、式(5)：

$$\rho_e/Q_e=1/bQ_m+\rho_e/Q_m \tag{4}$$

$$\ln Q_e=\ln K_F+\ln \rho_e/n \tag{5}$$

式中： ρ_e 为达到吸附平衡时 CR 质量浓度，mg/L； Q_e 为平衡吸附量，mg/g； Q_m 为 ZIF-8 薄膜的最大吸附量，mg/g； b 为 Langmuir 吸附平衡常数； K_F 为 Freundlich 吸附有关常数； n 为 Freundlich 中吸附分子和吸附剂表面作用强度和吸附趋势大小的常数。 $1/n$ 的值越小说明越好吸附，当 $0<1/n<1$ 时，易于吸附； $1/n>2$ 时难以吸附。

Langmuir 线性方程适用于含有有限数量相同位点表面的单层吸附，Freundlich 吸附等温线方程适用于异构体表面和使用非共价印记聚合物的过程。其中表 2 是 ZIF-8 薄膜对 CR 吸附的 Freundlich 和 Langmuir 拟合的相关参数，绘制的等温线方程如图 12 和图 13 所示。本实验中，Freundlich 方程更适合本实验过程($R^2=0.992$)，因此用 Freundlich 吸附等温线方程拟合 ZIF-8 薄膜对 CR 的吸附特性。同时 $1/n$ 为 0.84，即 $0<1/n<1$ ，表明 ZIF-8 薄膜易于吸附 CR 染料。

表 2 吸附等温线的参数及相关系数

T/K	Freundlich			Langmuir		
	R^2	K_F	n	R^2	b	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
298	0.992	6.586	1.19	0.895	0.006	769.23

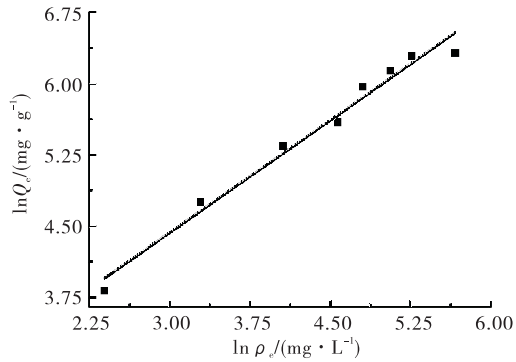


图 12 Freundlich 吸附等温线方程
Fig.12 Freundlich adsorption isotherm equation

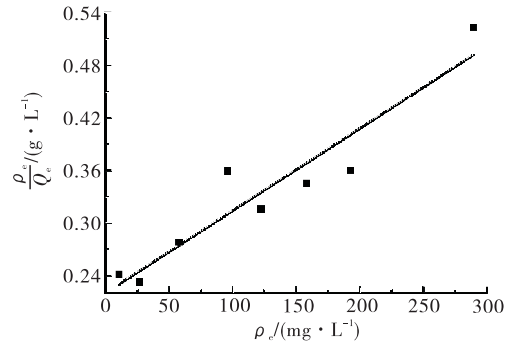


图 13 Langmuir 吸附等温线方程
Fig.13 Langmuir adsorption isotherm equation

2.5 吸附热力学分析

吸附过程中会伴随能量的变化,热力学参数也会发生改变。吸附热力学计算见式(6)~式(8):

$$K_d = Q_e / \rho_e \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\ln K_d = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (8)$$

式中: Q_e 为平衡时吸附量, mg/g ; ρ_e 为吸附平衡时的质量浓度, mg/L ; T 为吸附过程的温度, K ; R 指气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔH 为反应过程焓变, kJ/mol ; ΔS 为反应过程熵变, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔG 为反应过程自由能, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; K_d 为分配系数。

表 3 是 ZIF-8 薄膜对 CR 吸附热力学的相关参数,绘制的等温线方程如图 14 所示。发现 $\Delta S > 0$,说明薄膜在吸附 CR 过程中的传质阻力增加, $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$,表明薄膜在吸附 CR 时属于自发过程,是一个吸热反应。

表 3 ZIF-8 薄膜的吸附热力学参数

Table 3 Adsorption thermodynamic parameters of ZIF-8 film

温度/K	288	298	308	318	328
$-\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.903	2.601	3.134	3.581	4.252
$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			14.738		
$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			57.98		

为进一步探究 ZIF-8 薄膜的稳定性,考察了吸附剂的再生性能,如图 15 所示,经过 5 次循环后,其吸附量略有降低,可能是因为 ZIF-8 薄膜再生循环后其结合位点降低导致,但仍能达到初始吸附量的 90%。除此之外,考察吸附-脱附过程对 ZIF-8 薄膜结构的影响,将吸附前与 5 次吸附-脱附后的 ZIF-8 薄膜均进行红外表征,结果发现,吸附后的 ZIF-8 薄膜结构未发生显著变化(图 16),表明 ZIF-8 薄膜具有良好的稳定性。同时,在氧化铝膜片表面生长 ZIF-8,可以有效减少

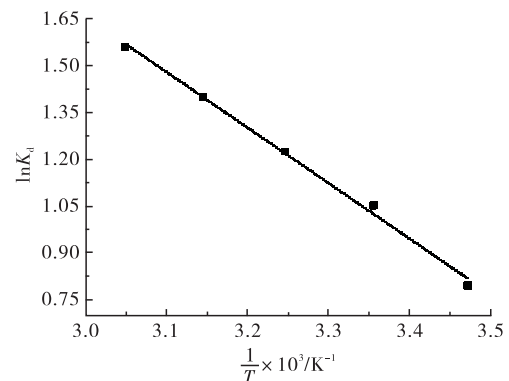


图 14 吸附热力学方程
Fig.14 Adsorption thermodynamics equation

ZIF-8 的聚集,同时有利于吸附后的分离,避免对环境产生二次污染。

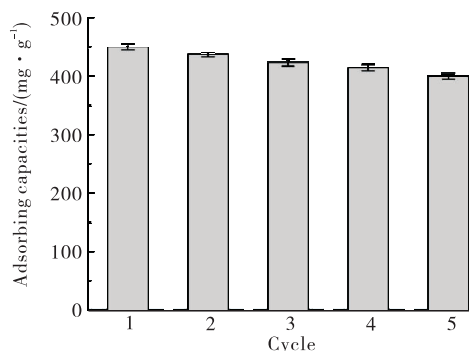


图 15 ZIF-8 薄膜的吸附再生能力

Fig.15 Recycling adsorption capacity of ZIF-8 film

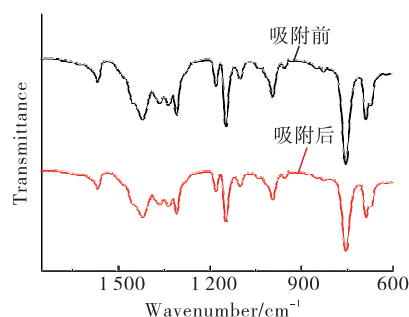


图 16 ZIF-8 薄膜的吸附前后的红外图谱

Fig.16 FT-IR spectra of ZIF-8 film before and after adsorption

3 结 论

采用原位引晶法在氧化铝膜片基底上生长 ZIF-8,构筑 ZIF-8 薄膜用于 CR 染料去除。结合 ZIF-8 自身材料比表面积大、孔隙度高等优势,并利用成本较低的氧化铝膜片作为模板,可以有效地去除水中的刚果红染料,并且易于在吸附后进行分离,避免对环境产生二次污染。此种形式的设计也适用于其他污染物的去除,本实验为染料废水的去除提供了新的思路。

参考文献:

- [1]WANG X, JIANG C, HOU B, et al. Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes[J]. Chemosphere, 2018, 206: 587-596.
- [2]BEKTAS T E. Reduction dye in paint and construction chemicals wastewater by improved coagulation-flocculation process[J]. Water Science and Technology, 2017, 76(10): 2816-2820.
- [3]RAVAL N P, SHAH P U, SHAH N K. Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(15): 14810-14853.
- [4]PIASKOWSKI K, SWIDERSKA-DABROWSKA R, ZARZYCKI P K. Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes[J]. Journal of Aoac International, 2018, 101(5): 1371-1384.
- [5]SUGANYA S, KUMAR P S, SARAVANAN A, et al. Computation of adsorption parameters for the removal of dye from wastewater by microwave assisted sawdust: theoretical and experimental analysis[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2017, 50: 45-57.
- [6]SHI J X, ZHANG B G, LIANG S, et al. Simultaneous decolorization and desalination of dye wastewater through electrochemical process[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(9): 8455-8464.
- [7]PARVIN S, BISWAS B K, RAHMAN M A, et al. Study on adsorption of Congo red onto chemically modified egg shell membrane[J]. Chemosphere, 2019, 236: 124326.
- [8]LITEFTI K, FREIRE M S, STITOU M, et al. Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 16530.
- [9]SHI J H, YANG Z X, DAI H L, et al. Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment[J]. Water Science and Technology, 2018, 77: 621-635.
- [10]SUH A S, GUPTA V K, CARROTT P J, et al. Cellulose: a review as natural, modified and activated carbon adsor-

- bent[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 1066-1076.
- [11] LAI K C, LEE L Y, HIEW B Y, et al. Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: review on ice-templating method and adsorption mechanisms[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2019, 79: 174-199.
- [12] MUSHTAQ F, ZAHID M, BHATTI I A. Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 240: 27-46.
- [13] JEONG G Y, SINGH A K, KIM M G, et al. Metal-organic framework patterns and membranes with heterogeneous pores for flow-assisted switchable separations[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3968.
- [14] LYU D F, WANG H, CHEN Y W, et al. Iron-based metal organic framework with hydrophobic quadrilateral channels for highly selective separation of hexane isomers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 6031-6038.
- [15] LIANG H X, JIAO X L, LI C, et al. Flexible self-supported metal-organic framework mats with exceptionally high porosity for enhanced separation and catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(2): 334-341.
- [16] SALIBA D, AMMAR M, RAMMAL M, et al. Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(5): 1812-1823.
- [17] HU C, HUANG Y C, CHANG A L, et al. Amine functionalized ZIF-8 as a visible-light-driven photocatalyst for Cr(VI) reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 372-381.
- [18] KHAN N A, JUNG B K, HASAN Z, et al. Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 194-200.
- [19] BALCIK-CANBOLAT C, SENGEZER C, SAKAR H, et al. Recovery of real dye bath wastewater using integrated membrane process: considering water recovery, membrane fouling and reuse potential of membranes[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(21): 2668-2676.
- [20] BERA A, TRIVEDI J S, KUMAR S B, et al. Anti-organic fouling and anti-biofouling poly(piperazineamide) thin film nanocomposite membranes for low pressure removal of heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343: 86-97.
- [21] ZHENG G, CHEN Z, SENTOSUN K, et al. Shape control in ZIF-8 nanocrystals and metal nanoparticles@ZIF-8 heterostructures[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(43): 16645-16651.
- [22] HU Y, KAZEMIAN H, ROHANI S, et al. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(47): 12694-12696.

(责任编辑:谭晓荷)