

一种咪唑酯骨架结构材料吸附SDS的机理研究

阚涛涛^{1*}, 张环^{2#}, 郭海军³, 王永军³, 王勇³, 魏强³, 岑驰⁴

¹中海石油技术检测有限公司, 天津

²天津科技大学理学院, 天津

³中海油能源发展工程技术有限公司, 天津

⁴西南石油大学化学工学院, 四川 成都

收稿日期: 2022年10月9日; 录用日期: 2022年11月10日; 发布日期: 2022年11月21日

摘要

本文以 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为锌源, 2-甲基咪唑为有机配体, 分别在甲醇、纯水和氨水三种溶剂中合成了三种不同类型的类沸石咪唑酯骨架结构材料ZIF-8, 包括ZIF-8 (甲醇)、ZIF-8 (纯水)和ZIF-8 (氨水)。通过研究ZIF-8吸附SDS的热力学、动力学和吸附前后表面化学探讨了ZIF-8吸附SDS的机理, 机理为ZIF-8 (氨水)通过 NH^+ 与SDS磺酸根之间的螯合作用与静电作用吸附SDS分子。

关键词

ZIF-8, 表面活性剂, 吸附机理, 油田采出水

Study on the Adsorption Mechanism of SDS Based on Imidazolid Framework Material

Taotao Kan^{1*}, Huan Zhang^{2#}, Haijun Guo³, Yongjun Wang³, Yong Wang³, Qiang Wei³, Chi Cen⁴

¹CNOOC Inspection Technology Co., Ltd., Tianjin

²School of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin

³CNOOC EnerTech-Drilling & Production Co., Ltd., Tianjin

⁴School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu Sichuan

Received: Oct. 9th, 2022; accepted: Nov. 10th, 2022; published: Nov. 21st, 2022

Abstract

Using $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ as zinc source and 2-methylimidazole as organic ligand, three different types

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 阚涛涛, 张环, 郭海军, 王永军, 王勇, 魏强, 岑驰. 一种咪唑酯骨架结构材料吸附 SDS 的机理研究[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(6): 387-393. DOI: 10.12677/hjct.2022.126050

of zeolite-like imidazolate framework materials ZIF-8 were synthesized in methanol, pure water and ammonia water, respectively, including ZIF-8 (methanol), ZIF-8 (pure water) and ZIF-8 (ammonia). The mechanism of ZIF-8 adsorbing SDS was discussed by studying the thermodynamics, kinetics and surface chemistry before and after ZIF-8 adsorbing SDS. The mechanism is that ZIF-8 (ammonia) adsorbs SDS molecules through the chelation and electrostatic interaction between NH^+ and SDS sulfonate.

Keywords

ZIF-8, Surfactant, Adsorption Mechanism, Oilfield Produced Water

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前,在表面活性剂驱(或聚表二元驱)采出污水处理工艺方面,减少 COD (化学需氧量)的常用方法主要有絮凝法[1],氧化法[2],催化法[3]和生物处理法[4] [5]等。通过化学法或生物法氧化降解污水中的聚合物和表面活性剂,效果虽好但存在处理周期长等问题。物理吸附法能快速地富集处理污染物并且后续处理十分简便。类沸石咪唑酯骨架结构材料(Zeolitic Imidazole Frameworks 简称 ZIFs)因高比表面积,孔隙度高等优点,作为吸附材料用于水处理的研究已相当广泛[6] [7]。但目前为止,众多文献报道是关于 ZIFs 对于吸附气体、重金属、染料、抗生素等污染物的吸附,并没有文献探讨 ZIFs 对表面活性剂污染物如常见表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)等的吸附性质。本文主要通过吸附热力学、吸附动力学和 ZIF-8 吸附 SDS 前后表面性质的研究,揭示了 ZIF-8 吸附 SDS 机理。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂及仪器

六水硝酸锌、2-甲基咪唑:分析纯、阿拉丁试剂(上海)有限公司;十二烷基磺酸钠、活性炭、氯化钠、甲醇、氨水:分析纯,成都科龙化工试剂厂;DSA30 界面参数一体测量仪:德国 Krüss GmbH CO;X 射线光电子能谱仪:美国赛默飞世尔科技公司;电热鼓风干燥箱,德国 Binder 公司。

2.2. ZIF-8 的制备

根据制备时所用溶剂的不同,本文制备了三种类型 ZIF-8,包括 ZIF-8 (甲醇)、ZIF-8 (纯水)和 ZIF-8 (氨水),以制备 ZIF-8 (甲醇)为例,具体过程如下:在烧杯中准确称量 1.34 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加入 40 mL 甲醇搅拌均匀后备用,另取一个烧杯准确称量 0.334 g 2-甲基咪唑,加入 40 mL 甲醇搅拌均匀;将 2-甲基咪唑甲醇溶液倒入先前准备好的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液,混合均匀后,静置 1 d;将得到的乳白色悬浊液转移至离心机,以 5000 rpm 转速离心 10 min,倒掉上清液后用甲醇洗涤,重复 5 次;将离心后的白色粉末放入真空烘箱,40℃下干燥过夜。

2.3. SDS 溶液的配制及其浓度检测方法

用纯水准确配制 1000 mg/L 的 SDS 作为母液备用,根据 Ingram 和 Luckhurst 的理论,即当表面活性剂浓度低于其临界胶束浓度(cmc)浓度范围时,溶液的表面张力 τ 和表面活性剂浓度存在下列关系:

$$\tau = A - B \lg C_0$$

采用 DSA30 界面参数一体测量仪来检测溶液表面张力并计算 SDS 的浓度。具体步骤如下：用 1000 mg/L 的 SDS 溶液配制 10、50、100、150、200 mg/L 共 6 组不同浓度梯度的 SDS 溶液，加入 NaCl 使每组 NaCl 浓度为 0%、0.1%、0.5%、1%、1.5%。用注射器装入 SDS 溶液，通过软件控制，调节注射量直至液滴滴落前，利用 CCD 相机进行拍照记录，通过仪器自带的软件对获得的图像进行分析得到表面张力。将采集到的表面张力数据与 SDS 浓度的对数作图得到了不同盐浓度下 SDS 浓度 - 表面张力关系的标准曲线，如图 1 所示。通过拟合可知，每根曲线的 R^2 均大于 0.99，线性关系良好。

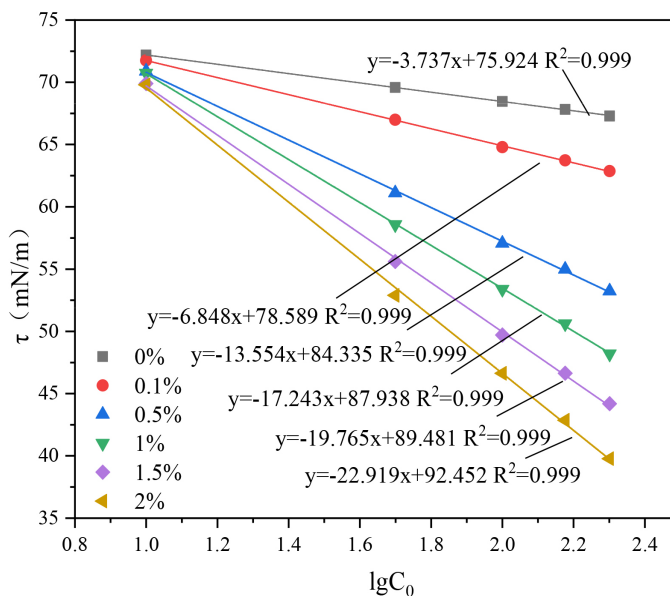


Figure 1. Standard curve for SDS concentration detection under different salt concentrations

图 1. 不同盐浓度下 SDS 浓度检测用标准曲线

2.4. ZIF-8 静态吸附 SDS 的实验

在干净锥形瓶中以 NaCl 溶液为溶剂配制 8 组 SDS 溶液，向每组 SDS 溶液中加入 0.05 g ZIF-8，密封好后将锥形瓶放入摇床，在一定温度下、300 rpm 条件下振荡 30 min，然后立即用滤纸过滤悬浊液，测定滤液表面张力，利用图 1 中线性关系表达式计算出其中 SDS 的浓度。结合吸附前后 SDS 浓度的变化，得到 ZIF-8 对 SDS 的吸附量。ZIF-8 对于 SDS 的吸附量(q_e , mg/g)根据式(1)计算得到：

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中， C_0 (mg/L)代表吸附前 SDS 浓度， C_e (mg/L)代表吸附后 SDS 浓度， V (L)代表 SDS 溶液体积， W (g)代表加入的 ZIF-8 质量。采用经典的 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型对吸附过程进行拟合分析，两种模型的公式见式(2)和式(3)：

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中, K_L 和 K_F 分别代表 Langmuir 等温线常数和 Freundlich 等温线常数, n 是非均一性因子代表了吸附强度的大小, q_{\max} (mg/g) 代表了最大吸附量。

2.5. ZIF-8 动态吸附 SDS 的实验

利用动态吸附装置进行实验。在过滤柱内填充一定质量的 ZIF-8 作为吸附剂, 用两片砂芯片固定。过滤柱外边套有玻璃保温套, 通过与恒温水箱连接进行水循环达到保温的作用。过滤柱与外层玻璃保温套之间加入棉花起到加强保温和固定的作用。泵入 20 mL 盐水润洗 ZIF-8 并在一定温度下保温 10 min。将一定浓度的 SDS 溶液通过注射泵以一定流速泵入过滤柱。收集一定体积滤液后测量表面张力, 获取 SDS 浓度。采用 Thomas 模型对结果进行拟合计算, Thomas 模型见公式(4):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}q_0m}{v} - K_{th}C_0t\right)} \quad (4)$$

为了便于计算将其线性化得到公式(5):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{th}q_0m}{v} - K_{th}C_0t \quad (5)$$

式中 K_{th} (mL/(min·mg)) 代表了 Thomas 速率常数, 反映了动态吸附效率。 q_0 (mg/g) 代表了单位质量 ZIF-8 对 SDS 的动态吸附量, C_0 (mg/L) 和 C_t (mg/L) 分别代表了 SDS 起始浓度和 t 时刻滤液中 SDS 的浓度, m (g) 代表 ZIF-8 的质量, v (mL/min) 代表 SDS 溶液的注射速率。

2.6. ZIF-8 吸附 SDS 前后表面化学研究实验

使用 XPS 检测吸附 HPAM 前后 ZIF-8 中氧元素和氮元素所处的化学环境。XPS 的测试条件如下: 单色 Al Ka ($h = 1486.6$ eV), 功率 150 W, 50 m 束斑; 结合能以 C1s 284.8 eV 校准。

3. 结果与讨论

3.1. ZIF-8 吸附 SDS 的机理研究

3.1.1. ZIF-8 (氨水) 吸附 SDS 热力学研究

固定水中 SDS 浓度为 100 mg/L, NaCl 浓度为 1 wt%, 改变温度进行 ZIF-8 (氨水) 静态吸附 SDS 实验, 结果见图 2。由图 2 可知, 温度越高, ZIF-8 (氨水) 的吸附量越大, 50℃ 时吸附量为 53 mg/g。采用 Freundlich 模型拟合不同温度下 ZIF-8 静态吸附 SDS 的数据, 获得 30℃、40℃ 和 50℃ 下吸附指数 n 分别为 1.325、1.379 和 1.432。三种温度下 n 值均大于 1 且随温度升高而变大, 说明该吸附过程容易发生, 升温有助于提高吸附效率。

利用不同温度下的吸附平衡常数 K_F , 计算吸附过程中的吉布斯自由能变 (ΔG), 焓变 (ΔH) 以及熵变 (ΔS), 计算结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, $\Delta G < 0$ 且绝对值小于 40 kJ/mol, 表面 ZIF-8 (氨水) 吸附 SDS 是物理吸附过程; $\Delta H > 0$ 说明该吸附过程是吸热反应, 故升温能够增加 ZIF-8 的吸附能力; $\Delta S < 0$ 是因为 SDS 的吸附伴随着水分子的脱附, 对于整个体系而言, SDS 吸附是熵减过程, 而水分子脱附是熵增过程, 当熵增过程的绝对值大于熵减过程的绝对值时, 导致整个体系处于熵增的状态。结果表明 ZIF-8 (氨水) 吸附 SDS 是一个自发的吸热物理吸附过程, 进一步解释了升温能够增加 ZIF-8 的吸附能力。

3.1.2. ZIF-8 (氨水) 吸附 SDS 动力学研究

固定水中 SDS 浓度为 100 mg/L, NaCl 浓度为 1 wt%, 50℃ 下开展 ZIF-8 (氨水) 静态吸附实验, 并在

不同时间取样测定吸附量，实验结果见图3。如图可知，ZIF-8 (氨水)进入水体后开始吸附，随时间变化吸附量增加直到 10 min 后达到吸附平衡。用准一级速率方程以及准二级速率方程对结果进行拟合得到表2。

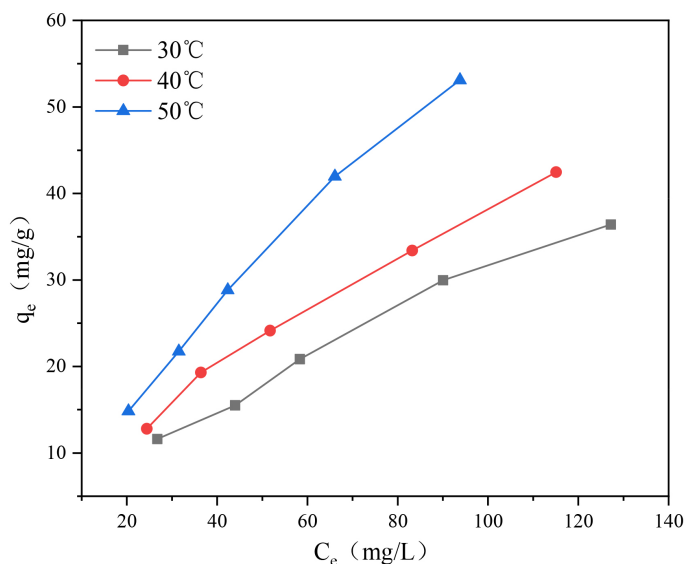


Figure 2. Static adsorption curve of ZIF-8 (ammonia water) to SDS at different temperatures

图2. 不同温度下 ZIF-8 (氨水)对 SDS 的静态吸附曲线

Table 1. Thermodynamic parameters of ZIF-8 adsorption SDS

表1. ZIF-8 吸附 SDS 的热力学参数

T/K	lnKa	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(J/(mol·k))
303.15	-1.060	-22.33		
313.15	-0.801	-23.15	2.595	82.21
323.15	0.423	-23.98		

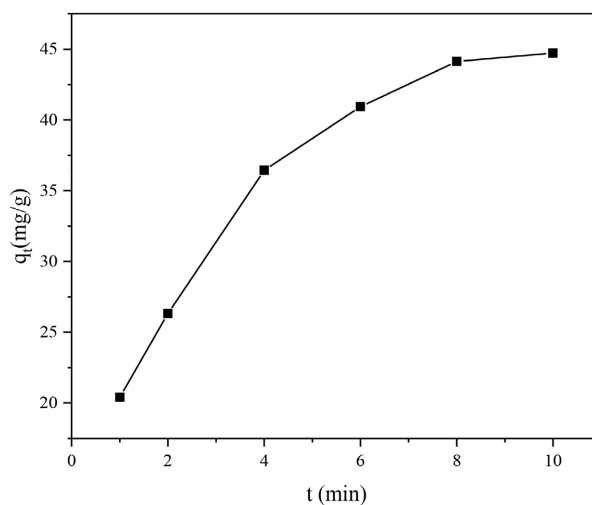


Figure 3. Adsorption kinetic curve of ZIF-8 (Ammonia)

图3. ZIF-8 (氨水)吸附动力学曲线

由表 2 可知, ZIF-8 (氨水)吸附 SDS 的过程更加符合准二级动力学方程, 说明了吸附速率与 SDS 浓度的平方呈线性关系, 并且拟合出的饱和吸附量也与实验结果相符为 53.19 mg/g。

Table 2. Fitting results of the kinetic equation of the adsorption of HPAM by ZIF-8 (Ammonia)

表 2. ZIF-8 (氨水)吸附 HPAM 的动力学方程拟合结果

准一级动力学方程			准二级动力学		
q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R_2	q_e (mg/g)	k_2 (g/(mg·min))	R_2
53.23	0.5033	0.9703	53.19	0.01041	0.9973

3.1.3. ZIF-8 (氨水)吸附 SDS 前后表面性质研究

根据 ZIF-8 (氨水)和 SDS 的分子结构特点, 推测主要有以下两种作用力使得 SDS 吸附在 ZIF-8 (氨水)的表面。第一种是 ZIF-8 (氨水)上的 Zn 原子和 SDS 上的 SO_3^- 的螯合作用, 因为 Zn 原子表面存在空轨道而 SDS 的磺酸根能够提供一对孤对电子, 故能形成螯合键, 该作用能通过观察 XPS 谱图 O 1s 拟合验证(见图 4(a))。图中 532 eV 和 531.1 eV 是 O 的在 Zn-OH 和 H_2O 中的电子结合能, 吸附 SDS 后的 ZIF-8 (氨水)发生水化, Zn-OH 的比例增加, 因此 Zn-OH 的峰面积上升, 导致水分子中 O 的结合能下降, 峰面积下降。在 534 eV 是所吸附 SDS 上磺酸根的结合能, 说明 ZIF-8 (氨水)吸附了 SDS。第二种是 ZIF-8 (氨水)水化后咪唑环的上 C=N-C 会通过质子化形成 C=NH⁺-C 和 C-NH₂⁺-C, 而 NH⁺能和 SDS 上的 SO_3^- 产生静电吸引作用, 该作用能通过观察 XPS 谱图 N 1s 拟合验证(见图 4(b))。图 4 中 398.3 eV, 398.8 eV 和 399.2 eV 分别是咪唑环上-N=, -C=NH⁺-和 R-NH₂⁺的 N 的结合能, 在吸附 SDS 后, ZIF-8 (氨水)在 400.7 eV 处出现了-N-O-SO₂-R 的电子结合能, 说明了 ZIF-8 (氨水)通过 NH⁺和 SDS 通过螯合作用产生吸附。

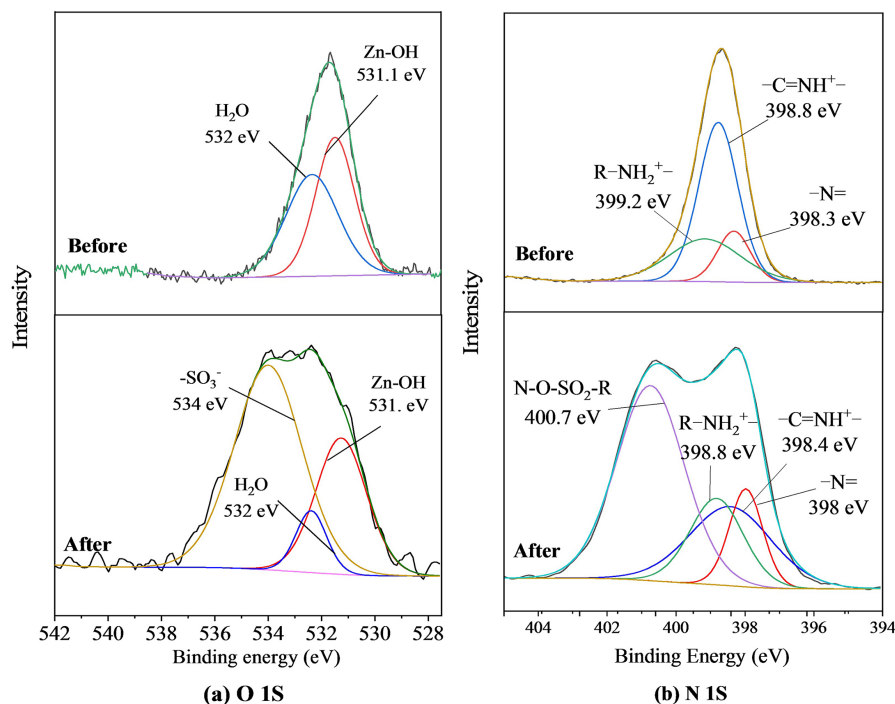


Figure 4. XPS scanning spectrum of O1s and N1s on ZIF-8 (ammonia water) before and after adsorption

图 4. 吸附前后 ZIF-8 (氨水)上 O1s 和 N1s 的 XPS 扫描谱图

4. 结论

通过对 ZIF-8 (氨水)吸附 SDS 的吸附机理研究可知, 与 Langmuir 吸附模型相比, ZIF-8 (氨水)吸附 SDS 的过程更符合 Freundlich 吸附模型, n 大于 1 说明容易发生吸附。ZIF-8 (氨水)吸附 SDS 的过程是自发吸热的物理吸附过程, 动力学上符合准二级动力学模型。ZIF-8 通过静电作用, $-\text{NH}_2^+$ 和 SDS 磺酸根的螯合作用两种作用力起到吸附 SDS 的效果。

参考文献

- [1] 方申文, 段明, 王虎, 等. 阳离子聚合物型絮凝剂处理含聚污水的研究[J]. 石油化工, 2011, 40(12): 1355-1359.
- [2] Chen, R., Zhang, G. and Yi, C. (2015) Experimental Study on the Degradation of Oilfield Wastewater Containing Polymer by Microwave Enhanced Ozone Oxidation. *Industrial Water Treatment*, **35**, 90-92.
- [3] Matteo, C., Peng, X. and Somboon, C. (2018) MoO₃NPs/ZIF-8 Composite Material Prepared via RCVD for Photodegradation of Dyes. *Data in Brief*, **19**, 2253-2259. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.06.120>
- [4] 程刚, 方勇, 马帅帅, 等. 含聚油田污水处理技术的分析及探讨[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(9): 37-38.
- [5] 季艳辉, 刘亮. 简述降低废水 COD 方法[J]. 铜业工程, 2014, 128(4): 80-83.
- [6] Ban, Y., Li, Y., Liu, X., *et al.* (2013) Solvothermal Synthesis of Mixed-Ligand Metal-Organic Framework ZIF-78 with Controllable Size and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, **173**, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.01.031>
- [7] Zhou, L., Li, N., Owens, G., *et al.* (2019) Simultaneous Removal of Mixed Contaminants, Copper and Norfloxacin, from Aqueous Solution by ZIF-8. *Chemical Engineering Journal*, **362**, 628-637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.068>