改性 UIO-66 对水溶液中铅、锌、锰离子的吸附研究①

陈宁，张辉，杨金梅
（河北科技工程职业技术大学 河北省高校工业节能降耗与污染防治应用技术研发中心，河北 邢台 054000）

摘　要：以对苯二甲酸作为配体、三氟乙酸为调节剂，通过 $ZrCl_4$ 的水热反应得到改性金属有机骨架材料 UIO-66-TFA。结果表明，经改性后的金属有机骨架材料结构高度分散且均一，尺寸为纳米级。改性金属有机骨架材料 UIO-66-TFA 在吸附时间 50 min、初始溶液 pH 值 8、UIO-66-TFA 投加量 0.5 mg/mL、反应温度 40 ℃条件下，对水溶液中 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量分别为 693.5、419.9、367.1 mg/g。改性金属有机骨架材料 UIO-66-TFA 经 5 次循环吸附与解吸实验后，对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量仍为首次吸附容量的 88%以上。

关键词：重金属离子；金属-有机骨架材料；改性；铅；锌；锰；吸附；UIO-66
中图分类号：TF111.3　　**文献标志码**：A　　doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.030
文章编号：0253-6099(2026)04-0196-07

Adsorption Performance of Modified UIO-66 for Lead, Zinc and Manganese Ions in Aqueous Solution

CHEN Ning, ZHANG Hui, YANG Jinmei
(*Hebei Provincial University R&D Center for Industrial Energy Conservation, Consumption Reduction and Pollution Control, Hebei Vocational University of Technology and Engineering, Xingtai* 054000, *Hebei, China*)

Abstract: Modified metal-organic framework (MOF), UIO-66-TFA, was synthesized via hydrothermal reaction of zirconium tetrachloride, with terephthalic acid as the ligand and trifluoroacetic acid as the modulator. The characterization results reveal that the as-prepared modified MOF exhibits highly dispersed and uniform nanostructure. With adsorption time of 50 min, initial solution pH of 8, and reaction temperature of 40 ℃, an addition of 0.5 mg/mL UIO-66-TFA can result in the adsorption capacities toward Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+} reaching 693.5 mg/g, 419.9 mg/g and 367.1 mg/g, respectively in the aqueous solution. After five consecutive adsorption-desorption cycles, UIO-66-TFA can still retain more than 88% of its initial adsorption capacity for Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}.

Key words: heavy metal ion; metal-organic framework; modification; lead; zinc; manganese; adsorption; UIO-66

随着工业快速发展，重金属污染问题愈发严峻，尤其是铅、锌、锰等金属离子对水环境的污染，已成为全球关注的焦点[1-3]。这些重金属离子在水溶液中具有高毒性、难降解以及生物累积性等特点，严重威胁着生态环境与人类健康。处理废水中金属离子的常用方法包括化学沉淀法[4-6]、吸附法[7-8]、离子交换法[9-10]、膜分离法[11-12]等，其中，吸附法因其操作简便、成本较低、吸附效率高等优势，成为研究重点。在吸附材料领域，金属-有机骨架(MOFs)材料以其独特的晶体结构、超高的比表面积以及可调控的孔道结构[13-15]，展现出卓越的吸附性能，成为吸附领域的研究热点。

UIO-66 作为一种 MOFs 材料，具有良好的化学稳定性和热稳定性。然而，其原始结构在对特定重金属离子的吸附选择性和吸附容量方面仍存在一定提升空间。通过对 UIO-66 进行改性，能够优化其孔道结构、引入特定官能团，从而增强其对铅、锌、锰离子的吸附能力。因此，本文分别采用硼酸盐、三氟乙酸、乙二硫醇对 UIO-66 进行改性，深入探究改性 UIO-66 对重金属离子的吸附特性，为开发高效、环保的重金属废水处理技术提供理论依据与实践指导。

① **收稿日期**：2026-01-20
基金项目：河北省科技支撑计划项目(15214408)
作者简介：陈宁(1984—)，男，河北邢台人，硕士，高级实验师，研究方向为资源综合利用。E-mail:ningNch@163.com

1　试验部分

1.1　UIO-66 和改性 UIO-66 的制备

1.1.1　UIO-66

将 0.233 g $ZrCl_4$溶解在 50 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,超声搅拌 15 min,将超声搅拌后的溶液倒入聚四氟乙烯水热反应釜中,密封好后将其放入烘箱中,在 120 ℃下恒温 48 h,反应结束,抽滤后得到 UIO-66。

1.1.2　UIO-66-B

将 0.233 g $ZrCl_4$溶解于 50 mL DMF,超声搅拌 15 min。加入 0.166 g 配体 4-羧基苯硼酸,继续超声搅拌 30 min 得到混合溶液。将混合溶液与 20 mL 冰乙酸混合。随后进行水热反应(120 ℃,48 h)。产物经 DMF 和乙醇反复洗涤后过滤、干燥、过筛,得到改性金属有机骨架材料 UIO-66-B。

1.1.3　UIO-66-TFA

将 0.233 g $ZrCl_4$溶解于 50 mL DMF,超声搅拌 15 min。加入 0.166 g 配体对苯二甲酸,继续超声搅拌 30 min 得到混合溶液。将混合溶液与 20 mL 三氟乙酸混合。随后进行水热反应(120 ℃,48 h)。产物经 DMF 和乙醇反复洗涤后过滤、干燥、过筛,得到改性金属有机骨架材料 UIO-66-TFA。

1.1.4　UIO-66-4SH

将 0.233 g $ZrCl_4$溶解于 50 mL DMF,超声搅拌 15 min。加入 0.294 g 配体 2,3,5,6-四巯基对苯二甲酸,继续超声搅拌 30 min 得到混合溶液。将混合溶液与 4 mL 乙二硫醇和 16 mL 乙酸混合。随后进行水热反应(120 ℃,48 h)。产物经 DMF 和乙醇反复洗涤后过滤、干燥、过筛,得到改性金属有机骨架材料 UIO-66-4SH。

1.2　材料表征

分别采用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)、X 射线衍射仪(AXIS Ultra DLD)和红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20)表征材料的形貌和结构。

1.3　吸附实验

分别配制 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的单一金属离子模拟液,初始浓度均为 500 mg/L。取 20 mL 模拟液置于烧杯中,在烧杯中加入一定量的改性金属有机骨架材料,在一定条件下进行反应。反应结束后过滤,检测溶液中 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}浓度,并分别计算改性金属有机骨架材料对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量。改性金属有机骨架材料对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的平衡吸附容量计算公式为:

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \tag{1}$$

式中:Q_e 为改性金属有机骨架材料对重金属离子的平衡吸附容量,mg/g;C_0 为初始溶液中重金属离子的质量浓度,mg/L;C_e 为吸附后溶液中重金属离子的质量浓度,mg/L;V 为溶液体积,L;m 为改性金属有机骨架材料的质量,g。

将 3 种单一金属离子的模拟液混合,得到混合溶液,进行 UIO-66-TFA 在重金属离子共存条件下的吸附实验。

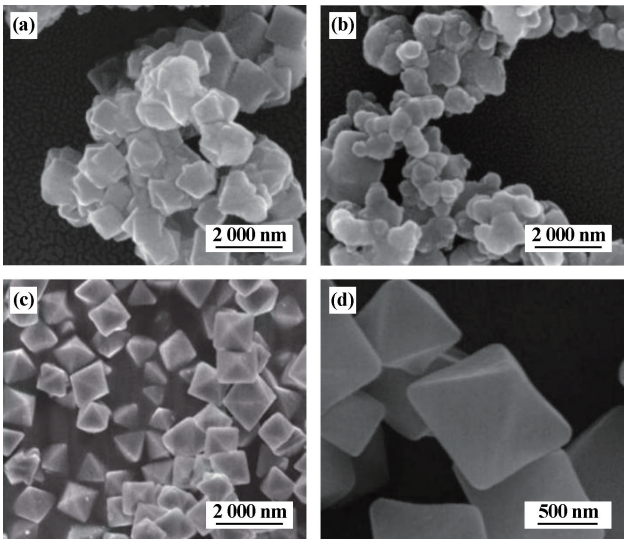
1.4　吸脱附实验

称取 10 mg 的 UIO-66-TFA 于烧杯中,倒入 20 mL 初始浓度为 500 mg/L 的单一金属离子模拟液,在一定条件下达到吸附平衡后计算吸附容量。之后用硝酸溶液洗脱,再水洗至中性,干燥过滤后,将得到的材料重复进行上述吸附实验,探究 UIO-66-TFA 材料的再生性能。

2　结果与讨论

2.1　UIO-66 和改性 UIO-66 材料表征

图 1 为 UIO-66 和改性 UIO-66 材料 SEM 图。由图 1 可知,UIO-66-B、UIO-66-TFA 和 UIO-66-4SH 均为八面体结构,颗粒高度分散且均一,有着纳米级尺寸,比表面积高,有利于处理重金属废水。



(a) UIO-66; (b) UIO-66-B; (c) UIO-66-TFA; (d) UIO-66-4SH

图 1　UIO-66 和改性 UIO-66 材料 SEM 图

Fig. 1　SEM images of UIO-66 and modified UIO-66

图 2 为 UIO-66 和改性 UIO-66 材料 XRD 图谱。由图 2 可知,改性 UIO-66 的衍射峰峰值位置都与 UIO-66 相同,说明 UIO-66-B、UIO-66-TFA、UIO-66-4SH

的晶体结构与 UIO-66 一致,具有稳定性。

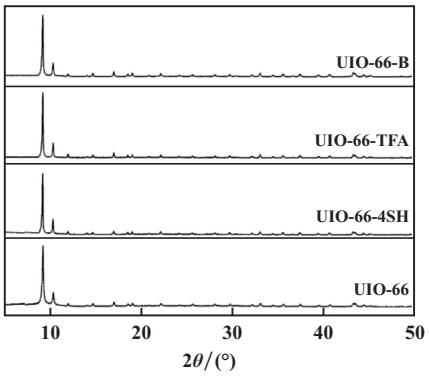


图 2 UIO-66 和改性 UIO-66 材料 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of UIO-66 and modified UIO-66

UIO-66 及改性 UIO-66 材料的红外光谱图如图 3 所示。UIO-66 中 Zr—O 键的振动吸收峰出现在 500 cm^{-1}左右,在 1 300~1 600 cm^{-1}范围内可以观察到苯环骨架振动吸收峰,这是 UIO-66 中有机配体(对苯二甲酸)的特征吸收峰,在 750 cm^{-1}左右出现的峰是苯环上氢原子的面外弯曲振动造成的。上述吸收峰的存在和位置验证了 UIO-66 中有机配体的结构完整性。对于 UIO-66-B,1 390 cm^{-1}和 1 590 cm^{-1}附近的峰分别对应于硼酸盐基团的 B—O 键伸缩振动和 B—C 键的反对称拉伸振动。对于 UIO-66-TFA,在 1 700~1 800 cm^{-1}附近出现强的羰基(C ═ O)伸缩振动吸收峰,这是 TFA 的典型特征。同时,在 1 000~1 300 cm^{-1}范围内观察到与 C—F 键伸缩振动相关的吸收峰,这些峰表明 TFA 基团的存在。此外,TFA 的引入造成 UIO-66 的原有结构振动出现一定程度变动,这是因为 TFA 与 Zr 中心或有机配体发生相互作用,Zr—O 键和有机配体的振动吸收峰可能会发生位移、变宽或强度改变。对于 UIO-66-4SH,在 2 500 ~ 2 600 cm^{-1}之间弱的 S—H 键伸缩振动吸收峰,是巯基的典型特征;此外,在 600~800 cm^{-1}范围内出现与C—S键伸缩振动相关

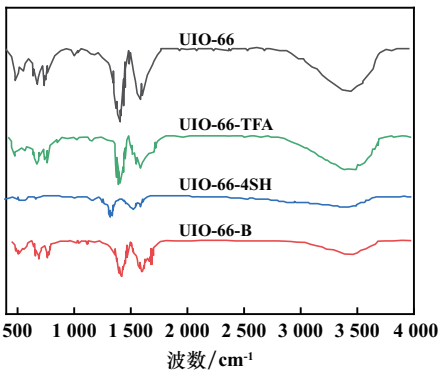


图 3 UIO-66 及改性 UIO-66 材料的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of UIO-66 and modified UIO-66

的吸收峰,这些峰的出现证明了巯基的存在。

2.2 改性 UIO-66 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附实验

2.2.1 改性 UIO-66 的筛选

吸附时间 30 min、溶液初始 pH 值 7、改性金属有机骨架材料投加量 10 mg、反应温度 20 ℃条件下,不同改性 UIO-66 材料对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}吸附容量影响见图 4。由图 4 可知,改性 UIO-66 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量均高于 UIO-66,其中,UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量相比于 UIO-66,分别提高了 2.19 倍、2.13 倍、2.96 倍。TFA 基团的引入为 UIO-66 材料带来了新的化学活性位点,TFA 中的羰基(C ═ O)和羧基(—COOH)等官能团能够与铅、锌、锰等重金属离子发生多种相互作用,形成稳定的配合物,这种配位作用使得 UIO-66-TFA 对重金属离子有较强的吸附能力。此外,TFA 的引入可能会使材料表面带有更多的负电荷,能够通过静电引力吸引重金属阳离子,从而提高对重金属离子的吸附容量。

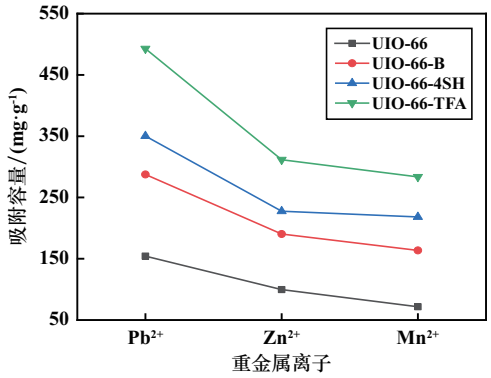


图 4 不同改性 UIO-66 材料对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}吸附容量的影响

Fig. 4 Effects of different modified UIO-66 on adsorbance of Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}

鉴于 UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}吸附效果更佳,进一步研究不同吸附条件下 UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附效果。

2.2.2 吸附时间的影响

溶液初始 pH 值 7、UIO-66-TFA 投加量 10 mg、反应温度 20 ℃条件下,吸附时间对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}吸附容量的影响见图 5。由图 5 可知,随着吸附时间由 30 min延长至 50 min 时,UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量均增大;吸附时间继续延长至 60 min 时,UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量变化较小,可视为吸附达到平衡。因此,吸附时间选用 50 min。

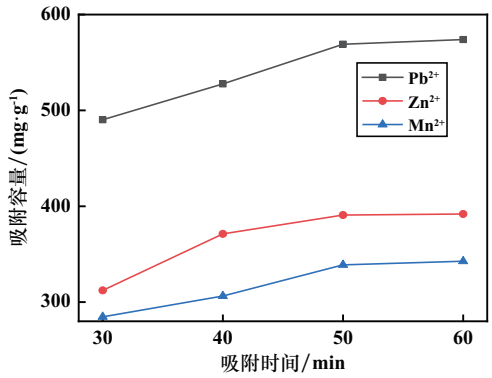


图 5　吸附时间对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 吸附容量的影响

Fig. 5　Effect of adsorption time on adsorbance of Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}

2.2.3　溶液初始 pH 值的影响

吸附时间 50 min,其他条件不变,溶液初始 pH 值对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 吸附容量的影响见图 6。溶液初始 pH 值由 5 增至 7 时,UIO-66-TFA 对 Mn^{2+} 的吸附容量由 207.3 mg/g 升至 340.7 mg/g;溶液初始 pH 值继续增大,UIO-66-TFA 对 Mn^{2+} 的吸附容量无明显变化。溶液初始 pH 值由 5 增至 8 时,UIO-66-TFA 对 Zn^{2+} 的吸附容量由 327.2 mg/g 升至 415.1 mg/g,继续增大溶液初始 pH 值,UIO-66-TFA 对 Zn^{2+} 的吸附容量无明显变化。综合分析,虽然 Pb^{2+} 在 pH 值为 7 时吸附容量达到最大,但在 pH 值为 8 时,Zn^{2+}、Mn^{2+} 仍保持稳定的高吸附容量。综合考量 3 种金属离子的整体去除效能,溶液初始 pH 值选用 8。

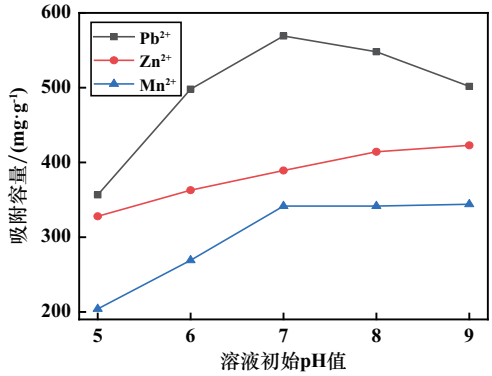


图 6　溶液初始 pH 值对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 吸附容量的影响

Fig. 6　Effect of initial pH on adsorbance of Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}

在中性和弱碱性环境下,UIO-66-TFA 表面的活性位点(如羧基等)大多处于去质子化状态,产生足够多的负电荷,Pb^{2+} 与 UIO-66-TFA 表面负电荷产生静电吸引,二者形成相对稳定的吸附结构。在中性条件下,Pb^{2+} 扩散进入 UIO-66-TFA 孔道并与其内部的活性位点结合,此时,吸附容量通常会达到一个较高的水平,因为静电引力和孔道吸附等吸附机制协同作用,使得 UIO-66-TFA 对 Pb^{2+} 的吸附效果良好。而在较强的酸性条件下,大量氢离子会与重金属离子竞争吸附位点,且材料表面官能团处于质子化状态,静电吸附作用极弱。随着初始溶液 pH 值升高(pH 值大于 7),溶液中 OH^- 浓度增加,导致 Pb^{2+} 吸附容量快速降低。一方面,过多的 OH^- 会与 Pb^{2+} 形成氢氧化铅沉淀,这部分沉淀会覆盖在 UIO-66-TFA 表面,阻碍其对 Pb^{2+} 进一步吸附;另一方面,过高的 pH 值会使溶液中部分铅离子转化为阴离子络合物,如 $Pb(OH)_3^-$ 等,这些阴离子络合物会与带负电的材料表面产生静电斥力,从而不利于铅离子的吸附。

2.2.4　UIO-66-TFA 投加量的影响

溶液初始 pH 值 8,其他条件不变,UIO-66-TFA 投加量对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 吸附容量的影响见图 7。由图 7 可知,UIO-66-TFA 对 Pb^{2+} 的吸附容量随着 UIO-66-TFA 投加量增加而减小。UIO-66-TFA 投加量由10 mg 增大到 25 mg 时,UIO-66-TFA 对 Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量无明显变化;继续增大 UIO-66-TFA 投加量,UIO-66-TFA 对 Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量减小。UIO-66-TFA 投加量为 10 mg 时,对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附基本达到饱和,继续增加 UIO-66-TFA 投加量无法提高单位吸附容量,因此适宜的 UIO-66-TFA 投加量为10 mg,即 0.5 mg/mL。

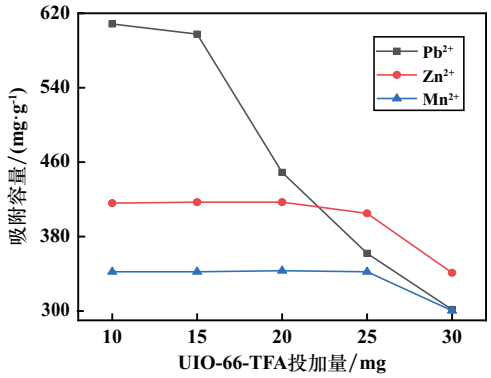


图 7　UIO-66-TFA 投加量对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 吸附容量的影响

Fig. 7　Effect of UIO-66-TFA dosage on adsorbance of Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}

2.2.5　反应温度的影响

UIO-66-TFA 投加量 10 mg,其他条件不变,反应温度对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 吸附容量的影响见图 8。由图 8 可知,反应温度由 10 ℃升至 40 ℃时,UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量均增加;继续升高反应温度,UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量无明显变化。UIO-66-TFA 对 Zn^{2+} 的吸附容量随着反应温度升高变化不大。适宜的反应温度为 40 ℃。

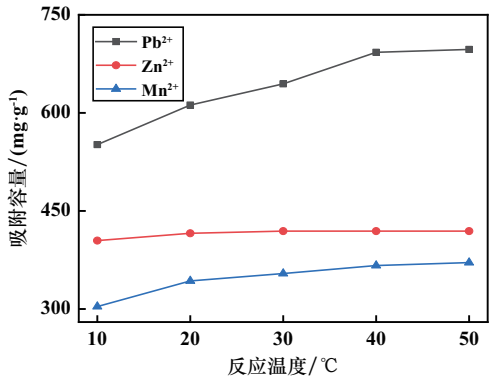


图 8 反应温度对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}吸附容量的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on adsorbance of Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}

2.2.6 优化条件实验

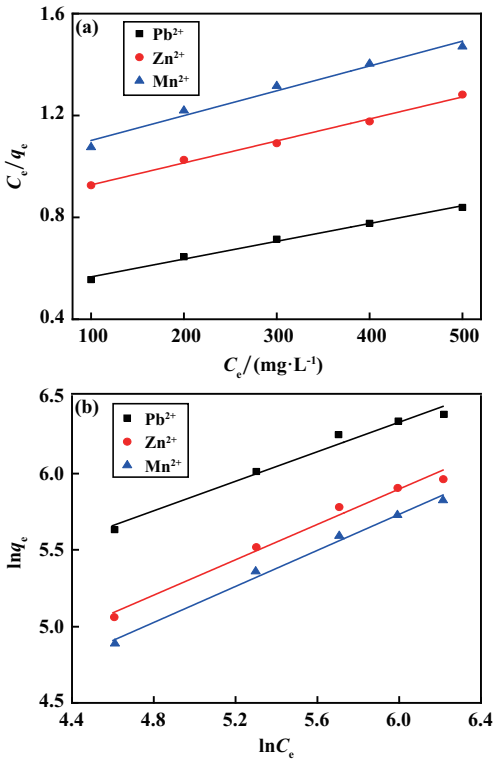
UIO-66-TFA 吸附 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的优化条件为：UIO-66-TFA 投加量 0.5 mg/mL、吸附时间 50 min、溶液初始 pH 值 8、反应温度 40 ℃。优化条件下，UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量分别为 693.5、419.9、367.1 mg/g。

2.3 吸附等温线

配制一系列不同初始浓度的单一重金属离子溶液，Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的初始质量浓度均分别设置为 100、200、300、400、500 mg/L，在 UIO-66-TFA 投加量 0.5 mg/mL、溶液初始 pH 值 8、反应温度 40 ℃条件下进行吸附实验，吸附时间设置为 60 min。根据式(1)计算得到不同初始浓度下的平衡吸附容量，分别绘制 UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附等温线，并分别使用 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合，结果见图 9。UIO-66-TFA 吸附 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的等温吸附模型参数见表 1。由图 9 和表 1 可知，Pb^{2+}和 Zn^{2+}在 Langmuir 模型下的判定系数(R^2)均大于 Freundlich 模型；虽然 Freundlich 模型下 Mn^{2+}的 R^2略高，但在 Langmuir 模型下，Mn^{2+}的 R^2也达到了 0.979，Langmuir 模型的拟合效果更好。上述结果表明，UIO-66-TFA 对重金属的吸附主要为单分子层吸附，这与 UIO-66-TFA 表面的特定官能团(如 TFA 基团中的羧基)与金属离子的配位作用有关。

2.4 UIO-66-TFA 对重金属离子共存时的吸附

配制 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}共存溶液，其中 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的初始质量浓度均为 500 mg/L。在 UIO-66-TFA 投加量 5 mg/mL、初始溶液 pH 值 8、反应温度40 ℃条件下进行吸附实验，结果如图 10 所示。UIO-66-TFA 对Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量随着吸附时间延长而增加。吸附时间 0 ~ 50 min 时，UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附容量增长速率较高，UIO-66-TFA 表面有大量的活性吸附位点可供金属离子结合，由于浓度差的驱动，Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}迅速向吸附剂表面扩散并与之发生吸附作用。吸附时间 0~50 min 时，吸附主要受物理扩散过程控制，金属离子能够快速占据吸附剂表面的活性位点；吸附时间大于 50 min 时，吸附容量增长速率逐渐变缓。随着吸附过程的进行，吸附剂表面的活性位点逐渐被占据，剩余的可利用吸附位点减少，溶液中金属离子需要克服已吸附离子产生的静电排斥效应和孔道内扩散阻力，才能与内部活性位点结合，因此，吸附速率逐渐减小。



(a) Langmuir 模型；(b) Freundlich 模型

图 9 UIO-66-TFA 吸附 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的吸附等温线及热力学线性拟合曲线

Fig. 9 Adsorption isotherms and thermodynamic linear fitting of UIO-66-TFA for Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}

表 1 UIO-66-TFA 吸附 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}的等温吸附模型参数

Table 1 Isothermal adsorption model parameters of UIO-66-TFA for Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+}

离子种类	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	a	Q_m	R^2	b	$1/n$	R^2
Pb^{2+}	0.496 6	6.982 8	0.994	3.431	0.484 7	0.974
Zn^{2+}	0.841 3	8.630 8	0.994	2.435	0.577 6	0.980
Mn^{2+}	1.004 5	9.746 4	0.979	2.223	0.585 9	0.989

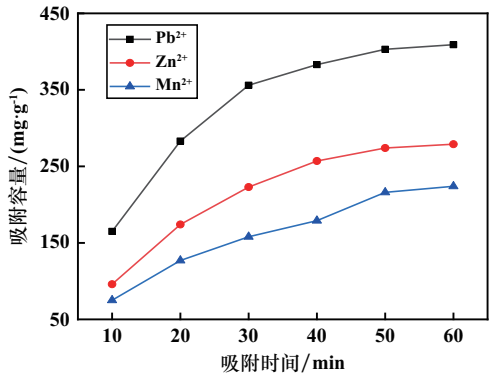


图 10　UIO-66-TFA 对重金属离子共存时的吸附

Fig. 10　Adsorption of coexisting heavy metal ions by UIO-66-TFA

对比图 5 和图 10 可以发现,UIO-66-TFA 吸附单一重金属离子时的吸附容量大于重金属离子共存时的吸附容量。例如,在吸附时间 30 min 时,UIO-66-TFA 吸附单一 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量分别为 491.2、311.3、286.8 mg/g,3 种金属离子共存时,Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量分别为 356.4 、223.7、158.3 mg/g。

2.5　吸脱附研究

改性金属有机骨架材料 UIO-66-TFA 在达到吸附平衡后,用硝酸溶液洗脱,再水洗至中性,过滤后干燥,测试其重复利用性,结果见表 2。由表 2 可知,经过 5 次循环吸附与解吸后,UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量仍为首次吸附的 88%以上,说明 UIO-66-TFA 具有良好的吸附再生性能。

表 2　循环吸附与解吸后 UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附效果

Table 2　Adsorption performance of UIO-66-TFA for Pb^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+} in cyclic adsorption-desorption

循环次数	吸附容量/(mg·g⁻¹)			与首次吸附对比的吸附效率/%
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	
0	693.5	419.9	367.1	—
1	684.1	414.1	362.0	98.6
2	667.9	404.8	353.6	96.3
3	645.7	391.2	341.9	93.1
4	626.3	379.3	331.5	90.3
5	611.9	370.8	323.9	88.2

注:与首次吸附对比的吸附效率为当次 UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量分别除以首次 UIO-66-TFA 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量,取三者最低值。

3　结论

1) 采用 SEM、XRD、FTIR 对 UIO-66 及改性 UIO-66 进行表征,发现 UIO-66-B、UIO-66-TFA、UIO-66-4SH 均为八面体结构,颗粒高度分散并均一,比表面积大,改性未破坏 UIO-66 的结构,且改性 UIO-66 表面成功引入目标官能团。改性 UIO-66 对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量均高于未改性 UIO-66,其中 UIO-66-TFA 的吸附效果最佳。

2) 以 UIO-66-TFA 为吸附剂,在吸附时间 50 min、溶液初始 pH 值 8、投加量 0.5 mg/mL、反应温度 40 ℃条件下,对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附容量分别为 693.5、419.9、367.1 mg/g。

3) 改性 UIO-66-TFA 经 5 次循环吸附与解吸后,其对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的吸附效率保持在 88%以上,UIO-66-TFA 具有良好的吸附再生性能,适合处理含 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的废水。

参考文献(References):

[1] 杨国超,陈涛. 电絮凝法处理碱性含铊重金属废水研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(4):93-95.
Yang Guochao, Chen Tao. Electroflocculation applied to treatment of alkaline wastewater containing heavy metals of thallium[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(4):93-95.

[2] 齐升东,丛文洁,尚城城,等. 催化剂生产过程重金属废水处理研究及工业试验[J]. 水处理技术, 2023,49(6):133-136.
Qi Shengdong, Cong Wenjie, Shang Chengcheng, et al. Research and industrial test on treatment of heavy metal wastewater in catalyst production process[J]. Technology of Water Treatment, 2023,49(6):133-136.

[3] 廖先斌,张小连,史磊,等. 生物质基吸附材料对水中铜的吸附性能研究[J]. 能源与环保, 2023,45(7):169-174.
Liao Xianbin, Zhang Xiaolian, Shi Lei, et al. Study on adsorption performance of biomass based adsorption materials for copper in water[J]. China Energy and Environmental Protection, 2023,45(7):169-174.

[4] 邹亚辰,李春琴,张庆芳,等. 高级氧化法处理含络合态重金属废水研究进展[J]. 应用化工, 2022,51(7):2064-2068.
Zou Yachen, Li Chunqin, Zhang Qingfang, et al. Research progress of advanced oxidation process for treatment of wastewater containing complexed heavy metals[J]. Applied Chemical Industry, 2022,51(7):2064-2068.

[5] 李建波. 化学沉淀法与电凝聚法去除煤化工污水重金属的对比研究[J]. 山东化工, 2022,51(17):215-217.
Li Jianbo. Comparative study on removal of heavy metals from coal chemical wastewater by chemical precipitation and electrocoagulation[J]. Shandong Chemical Industry, 2022,51(17):215-217.

[6] 胡建龙,吕齐,邵立南,等. 硫化沉淀与粉末吸附剂耦合处理高浓度含 Tl 废水效能研究[J]. 水处理技术, 2023,49(7):120-124.
Hu Jianlong, Lyu Qi, Shao Linan, et al. The efficiency of combined process of sulfide precipitation and powdered adsorbent for highly Tl contaminated wastewater treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2023,49(7):120-124.

[7] 曾贤平,陈建红. 芦苇和睡莲协同修复含锰重金属废水的效果研究[J]. 中国锰业, 2023,41(4):22-25.

Zeng Xianping, Chen Jianhong. The effect of synergistic phytoremediation of phragmites australis and nymphaea tetragona on heavy metal wastewater with Mn contained[J]. China Manganese Industry, 2023, 41(4):22-25.

[8] 高春丽,周涵君,李先振,等. 吸附剂在重金属污染废水修复中的研究进展[J]. 工业水处理, 2023,43(9):1-19.
Gao Chunli, Zhou Hanjun, Li Xianzhen, et al. Research progress of adsorbents in the remediation of heavy metal contaminated wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2023,43(9):1-19.

[9] 杨建林,胡迎丽,李伟源,等. SiO_2@松香基阳离子交换树脂对水中微量Cd吸附[J]. 化学研究与应用, 2022,34(1):18-25.
Yang Jianlin, Hu Yingli, Li Weiyuan, et al. Study on adsorption of trace of Cd^{2+} in water with SiO_2@rosin-based cationic exchange resin[J]. Chemical Research and Application, 2022,34(1):18-25.

[10] 李贝贝,张亚平,郭炳跃,等. 生物炭/凹凸棒石复合材料对铅镉的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023,42(5):1116-1127.
Li Beibei, Zhang Yaping, Guo Bingyue, et al. Adsorption characteristics of Cd^{2+} and Pb^{2+} on biochar/attapulgite composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023,42(5):1116-1127.

[11] 周荣忠,谢锦文,李攀荣,等. 有机硅生产行业重金属废水膜分离技术研究[J]. 中国给水排水, 2022,38(13):90-96.
Zhou Rongzhong, Xie Jinwen, Li Panrong, et al. Membrane technology for heavy metal separation from organic silicon production industry wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2022,38(13):90-96.

[12] 税桂鸿,程晓英,刘强,等. 电化学-膜分离法组合工艺深度处理化工废水中水研究[J]. 水处理技术, 2023,49(4):124-127.
Shui Guihong, Cheng Xiaoying, Liu Qiang, et al. Study on advanced treatment and reuse of chemical industry wastewater by combined process of electrochemical-membrane separation method[J]. Technology of Water Treatment, 2023,49(4):124-127.

[13] 张天石,李佼妍. 基于金属有机骨架材料负载型催化剂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2022,51(11):1636-1640.
Zhang Tianshi, Li Jiaoyan. Research progress of supported catalysts based on metal organic frameworks[J]. Liaoning Chemical Industry, 2022,51(11):1636-1640.

[14] 康永锋,董清丽,于颖媛,等. 改性环糊精金属有机骨架材料对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. 安全与环境学报, 2023,23(4):1231-1240.
Kang Yongfeng, Dong Qingli, Yu Yingyuan, et al. Adsorption performances of carboxylated cyclodextrin-based metal-organic framework for MB[J]. Journal of Safety and Environment, 2023,23(4):1231-1240.

[15] 李庆,陈灵辉,李丹,等. 锆-金属有机骨架对印染废水中Cr(Ⅵ)的高效检测[J]. 西安工程大学学报, 2022,36(3):46-53.
Li Qing, Chen Linghui, Li Dan, et al. High efficiency detection of Cr(Ⅵ) in printing and dyeing wastewater by Zr-metal organic frameworks[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2022,36(3):46-53.

引用本文:陈宁,张辉,杨金梅. 改性UIO-66对水溶液中铅、锌、锰离子的吸附研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):196-202.
Chen Ning, Zhang Hui, Yang Jinmei. Adsorption performance of modified UIO-66 for lead, zinc and manganese ions in aqueous solution[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):196-202.

(上接第195页)

[6] 陈宗元,张磊磊,赵宁宁,等. 混合颗粒系重叠图像分割与分类方法研究[J]. 计量学报, 2022,43(6):746-753.
Chen Zongyuan, Zhang Leilei, Zhao Ningning, et al. Research on segmentation and classification methods of mixed overlapped particle images[J]. Acta Metrologica Sinica, 2022,43(6):746-753.

[7] Zhang R, Li K L, Yu F, et al. Aggregate particle identification and gradation analysis method based on the deep learning network of Mask R-CNN[J]. Materials Today Communications, 2023,35:106269.

[8] 苏丽,孙雨鑫,苑守正. 基于深度学习的实例分割研究综述[J]. 智能系统学报, 2022,17(1):16-31.
Su Li, Sun Yuxin, Yuan Shouzheng. A survey of instance segmentation research based on deep learning[J]. CAAI Transactions on Intelligent Systems, 2022,17(1):16-31.

[9] Latif G, Bouchard K, Maitre J, et al. Deep-learning-based automatic mineral grain segmentation and recognition[J]. Minerals, 2022, 12(4):455.

[10] He K M, Gkioxari G, Dollár P, et al. Mask R-CNN[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2020, 42(2):386-397.

引用本文:武子健,肖晶峰,卓晓军,等. 基于改进Mask R-CNN的前驱体颗粒检测方法[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):190-195.
Wu Zijian, Xiao Jingfeng, Zhuo Xiaojun, et al. A precursor particle detection method based on improved Mask R-CNN[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):190-195.