

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.09.001

# 氧化石墨烯/四氧化三铁磁性复合材料对Cr(VI)的吸附研究

何睿, 许艳玲\*, 曾希野, 许文豪, 白文杰

(天津农学院 基础科学学院化学实验教学中心, 天津300384)

**摘要:** Cr(VI)是电镀工业中经常使用的一种重金属,也是电镀废液中难以处理的主要污染源之一。氧化石墨烯作为一种新型的单层二维材料,是一种优良的重金属离子吸附材料。本文成功制备了氧化石墨烯/四氧化三铁磁性复合材料,并以Cr(VI)为目标离子,对其吸附分离性能进行了研究。结果表明,Cr(VI)的初始浓度和溶液pH对吸附量和去除率均有一定影响。pH为2时,吸附效果最好。动力学过程模拟和等温吸附模型模拟结果表明,该吸附材料与铬离子的吸附数据更符合准二级动力学方程和Langmuir吸附模型。

**关键词:** 氧化石墨烯;四氧化三铁;Cr(VI);准二级动力学方程;Langmuir吸附

**中图分类号:** TQ127.11;X781.1

**文献标识码:** A

## Study on Adsorption Behavior of Cr(VI) by Graphene Oxide/ Ferrous Oxide Magnetic Composites

HE Rui, XU Yanling\*, ZENG Xiye, XU Wenhao, BAI Wenjie

(Teaching Center of Chemical Experiments, School of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** Cr(VI) is a kind of heavy metal which is often used in electroplating industry, and it's also one of the main pollution sources which is difficult to remove in electroplating wastewater. Graphene oxide, as a new type of two-dimensional single layer material, is an excellent material for heavy metal ion adsorption. In this paper, graphene oxide and ferric oxide magnetic composites were successfully prepared and the adsorption and separation properties of magnetic composites were studied with Cr(VI) as the target ion. The results showed that the initial concentration of Cr(VI) and pH had certain effects on adsorption capacity and removal efficiency. When the pH was 2, the adsorption effect was the best. The results of kinetic process simulation and isothermal adsorption model simulation showed that the adsorption data of chromium ion on the adsorbent were more in line with quasi-second-order kinetic equation and Langmuir adsorption model.

**Keywords:** graphene oxide; ferrous oxide; Cr(VI); quasi-second-order kinetic equation; Langmuir adsorption

收稿日期: 2019-05-21

修回日期: 2019-06-25

通信作者: 许艳玲, email: 369280818@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21404082); 2017年天津农学院大学生创新创业训练计划项目(201710061209)

铬在自然界中以很多种形态分布,最常见的有零价铬、Cr(Ⅲ)和Cr(VI)<sup>[1]</sup>,其中Cr(VI)的毒性最大,大约是Cr(Ⅲ)的100倍。因为Cr(VI)具有很高的毒性,并且非常容易溶于水,可以通过消化、呼吸、皮肤等侵入皮肤,所以必须将废水中含有的Cr(VI)去除之后才能排入水体和土壤。目前,处理含铬废水的方法很多,包含氧化还原沉淀法、电解法、离子交换法、生物法、膜去除法和吸附法等<sup>[2-3]</sup>。其中,吸附法是最常用、最经济的一种方法,用于吸附的材料有活性炭、分子筛和氧化石墨烯等<sup>[4-5]</sup>。

氧化石墨烯是近年来兴起的一种优异的吸附材料,它具有高度的共轭结构,可以和苯环结构形成强烈的 $\pi$ - $\pi$ 电子共轭作用,且具有极高的比表面积<sup>[6-7]</sup>。和石墨烯比较,氧化石墨烯由于其结构具有一些羧基、羟基和环氧基,其亲水性优于石墨烯。前期我们研究了氧化石墨烯/四氧化三铁磁性复合材料的制备和该复合材料对Pb<sup>2+</sup>的吸附,该材料不仅能够有效吸附电镀废水中的铅离子,还因为具有磁性结构,能够高效地实现从水溶液中将吸附的铅离子分离出来<sup>[8]</sup>。

本文将氧化石墨烯/四氧化三铁磁性复合材料应用于吸附Cr(VI),详细研究了该复合材料对Cr(VI)的吸附分离情况,包括不同pH和不同初始浓度对Cr(VI)吸附量的影响,并对其吸附机理进行了分析。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:六水合氯化铁(天津博迪化工)、四水合氯化亚铁(天津天大化工实验厂)、重铬酸钾(天津渤海化工集团供销有限公司),所用试剂均为分析纯。

采用IRAffinity-1傅里叶红外光谱仪对样品进行红外分析,采用MV-6100紫外可见分光光度计(上海美普达)测定Cr(VI)的浓度。

### 1.2 复合材料的制备

采用一步共沉淀法制备氧化石墨烯和四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO)的磁性复合材料<sup>[8]</sup>,具体步骤是:称取氧化石墨烯,加入到500 mL圆底烧瓶中,加入50 mL超纯水,超声至全溶。将8.0 g六水合氯化铁和5.0 g四水合氯化亚铁溶于超纯水后加入圆底烧瓶

中。迅速向圆底烧瓶中加入50 mL氨水,搅拌10 min之后加入1.5 mL油酸。油浴温度为90 ℃,搅拌反应2.5 h。反应结束后,用超纯水和乙醇分别洗涤反应产物并用磁铁吸附分离,40 ℃下真空干燥。

### 1.3 吸附实验

#### 1.3.1 标准曲线

配制浓度为100 mg/L的Cr(VI)储备液,本实验所用其他浓度都是用该储备液稀释配制得到。在酸性溶液中,Cr(VI)与显色剂二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,于最大吸收波长540 nm处进行吸光度的测定。用移液管依次移取0、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL的Cr(VI)储备液放置于50 mL的容量瓶中,用超纯水稀释至刻度线,加入0.5 mL(体积比为1:1)磷酸溶液和0.5 mL(体积比为1:1)盐酸溶液,摇匀,再加入2 mL的显色剂,摇匀,反应6 min,之后在540 nm处测量其吸光度,绘制吸光度与浓度的标准曲线。标准曲线的回归方程为 $y=1.6624x-0.002$ , $R^2=0.9998$ 。

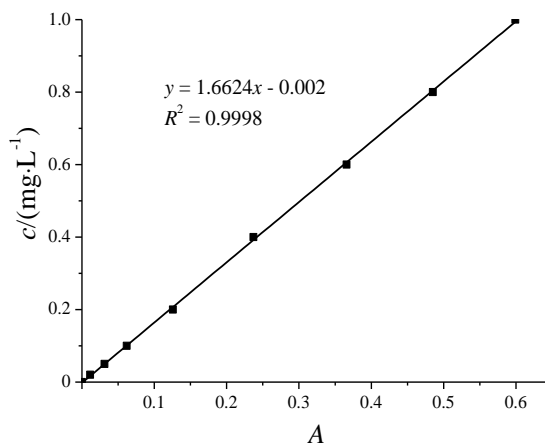


图1 Cr(VI)的标准曲线

#### 1.3.2 不同吸附时间

取50 mL浓度为10 mg/L Cr(VI)离子溶液,加入50 mg磁性复合材料Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO,摇床振摇一定时间,用磁铁分离出Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO,用移液枪取上清液0.5 mL,根据标准曲线制备的方法测其吸光度。并根据公式(1)计算不同时间Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO对Cr(VI)的吸附量,根据公式(2)计算不同时间下Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO对Cr(VI)的去除率。

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

$$p = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $q$  是吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $C_0$  和  $C_t$  是溶液中铬离子的初始浓度和吸附后浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $V$  是溶液的体积,  $\text{L}$ ;  $m$  是投入的吸附剂的质量,  $\text{g}$ ;  $p$  是去除率,  $\%$ 。

### 1.3.3 不同 pH 条件

量取 50 mL 浓度为 20  $\text{mg/L}$  的  $\text{Cr(VI)}$  溶液到 250 mL 的锥形瓶, 用 1:3 (体积比) 的盐酸和 1  $\text{mol/L}$  的氢氧化钠溶液调节 pH, 然后分别加入 50  $\text{mg}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$  磁性复合材料, 振摇 5 h, 用磁铁将  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$  复合材料从溶液中分离, 吸取上清液, 根据标准曲线的测试方法分别测其吸光度, 并根据公式计算吸附量和去除率。

### 1.3.4 不同初始浓度

配制初始浓度分别为 5、10、20、40、60、80、100  $\text{mg/L}$  的  $\text{Cr(VI)}$  溶液, 调 pH 为 2, 分别取上述制备溶液 50 mL 于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 50  $\text{mg}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$  磁性复合材料, 摇床振摇一段时间后, 同样方法测定复合材料对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附量和去除率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ )的红外表征

图 2 是磁性复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ )的红外谱图。

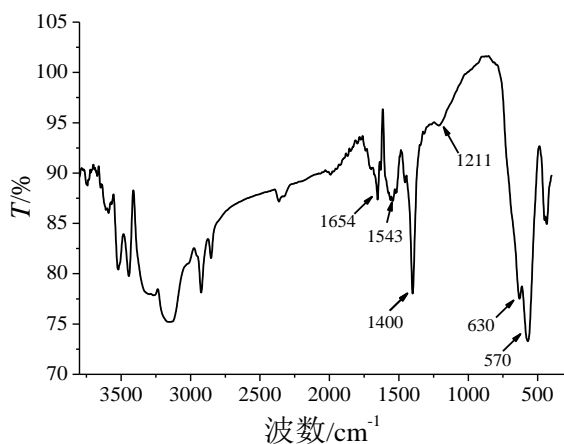


图2 磁性氧化石墨烯红外光谱图

从图 2 可看出,  $630\text{ cm}^{-1}$  和  $570\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{Fe-O}$  的伸缩振动峰。在  $1654\text{ cm}^{-1}$  和  $1543\text{ cm}^{-1}$  处有明显的特征吸收峰, 分别是氧化石墨烯碳基的伸缩振动吸收峰和共轭骨架中双键的伸缩振动峰。 $1211\text{ cm}^{-1}$  处是氧化石墨烯上的羟基的伸缩振动峰。 $1400$

$\text{cm}^{-1}$  处是氧化石墨烯上面环氧键  $\text{C-O-C}$  的伸缩振动峰。由以上分析可知, 氧化石墨烯和四氧化三铁形成了性质比较稳定的复合材料。

### 2.2 吸附时间对 $\text{Cr(VI)}$ 的吸附影响

图 3 和图 4 是初始浓度为 10  $\text{mg/L}$ , 磁性氧化石墨烯投入量为 50  $\text{mg}$ , 吸附时间为 0.5 ~ 5 h 条件下, 时间对吸附量和去除率的影响曲线。

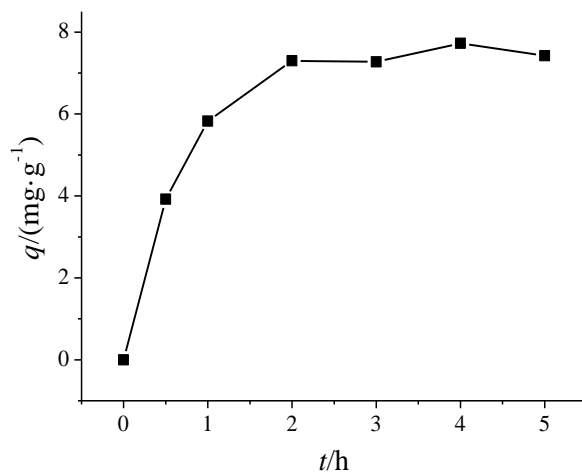


图3 吸附时间对吸附量的影响

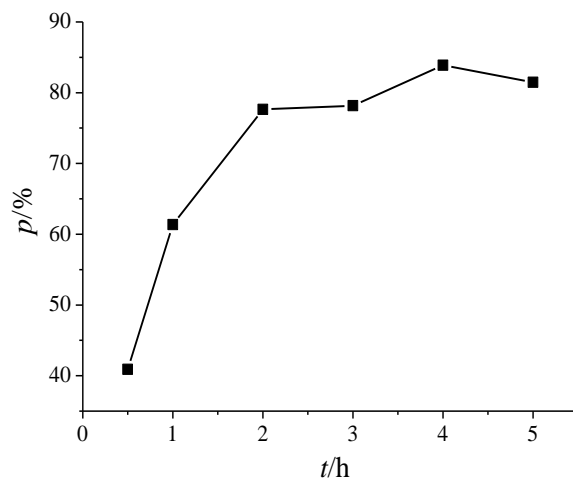


图4 吸附时间对去除率的影响

由图 3 中可以看出吸附量随时间的增加而逐渐增加, 0.5 h 至 2 h 增加的最快, 2 h 到 5 h 时变化不大逐渐趋于平衡, 2 h 到 5 h 内所测得的吸附量有上下波动, 一方面可能是由于测量误差引起, 另一方面可能是因为吸附达到的平衡是动态平衡, 即: 吸附-解吸附-吸附的平衡。由关系曲线可以看到, 吸附量最高可达 7.72  $\text{mg/g}$ , 去除率最高可达 83.9%。

### 2.3 pH条件对Cr(VI)吸附的影响

图5和图6分别是吸附时间为5 h, 溶液中Cr(VI)的初始浓度为20 mg/L, 磁性复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 投入量为50 mg时, pH与吸附量和去除率的关系曲线。

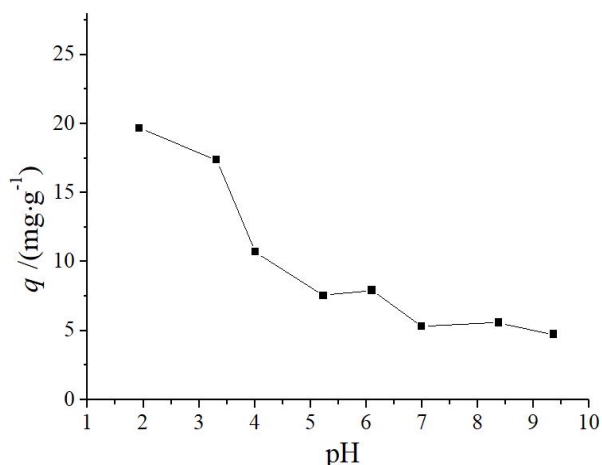


图5 pH对吸附量的影响

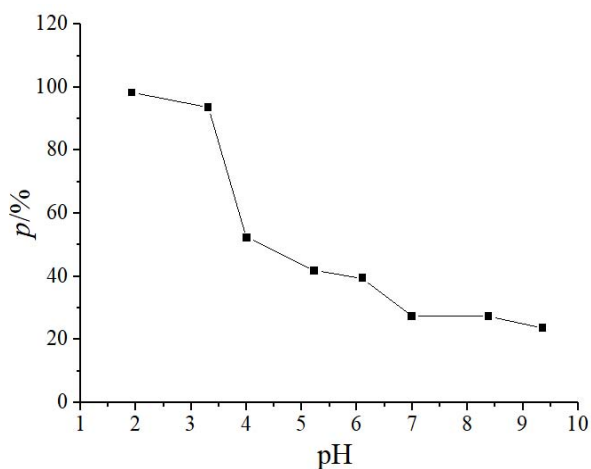


图6 pH对去除率的影响

从图5中可以看出, pH从2到9,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 对Cr(VI)的吸附量随着pH的增大而逐渐降低, pH等于2时, Cr(VI)的吸附量达到最大, 为19.66 mg/g。pH对Cr(VI)的去除率的影响趋势与其对吸附量的影响趋势一致。当pH为2时, Cr(VI)去除率达到98.2%。因此去除废水中的铬离子污染尽可能的保持酸性。pH是影响溶液吸附过程的一个重要的因素, 吸附过程既与六价铬离子的存在形态有关系, 也受到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的存在形态的影响。一般地, pH<6时, 铬离子主要是以 $\text{HCrO}_4^-$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形态存在; pH>6时, 主要以 $\text{CrO}_4^{2-}$ 形态存在。而对于氧化石墨

烯而言, 在pH较高时, 氧化石墨烯表面羟基和羧基是以-OH和-COOH形式存在, 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 相斥, 由于静电斥力阻碍 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 靠近, 且 $\text{OH}^-$ 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 竞争吸附位点, 所以在pH较高时, 磁性复合材料对铬离子的吸附性能比较差。

### 2.4 不同初始浓度对Cr(VI)吸附的影响

通过以上实验, 可以看出pH对铬离子的吸附影响很大, 因此调节pH等于2, 并设定溶液中Cr(VI)的初始浓度分别为5、10、20、40、60、80、100 mg/L进行吸附实验, 磁性氧化石墨烯投入量为50 mg。因为初始浓度最大达到了100 mg/L, 为了达到吸附平衡, 吸附时间为48 h, 初始浓度对吸附量和去除率的关系曲线如图7和图8所示。图7可以看出, 随着溶液中铬离子的初始浓度增加, 去除率出现下降的趋势, 这主要是因为铬离子初始浓度相对于磁性复合材料的吸附能力而言过大引起的。同时从初始浓度与吸附量的关系曲线可以看出, 随着溶液中铬离子的初始浓度增加, 磁性复合的吸附量逐渐增加, 当初始浓度达到40 mg/L时, 吸附量趋于一个定值, 当初始浓度超过80 mg/L时, 吸附量又开始上升。我们推测初始浓度为0到80 mg/L时, 磁性复合材料对铬离子的吸附为单分子层吸附, 当超出80 mg/L时, 可能发生了多分子层吸附, 因此造成了吸附量达到一定值之后又继续上升的结果。

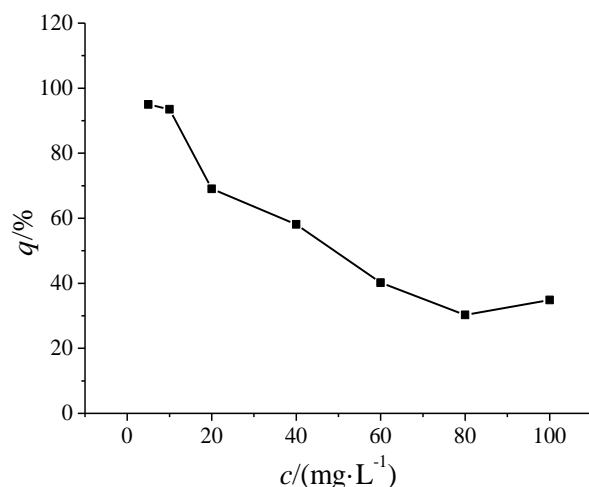


图7 初始浓度对去除率的影响

### 2.5 吸附过程的动力学模拟研究

为了对吸附过程有更加深入的了解, 对pH等于2, 溶液中Cr(VI)的初始浓度为5、10、20、40、60、80、100 mg/L的吸附过程, 根据准一级动力学模型

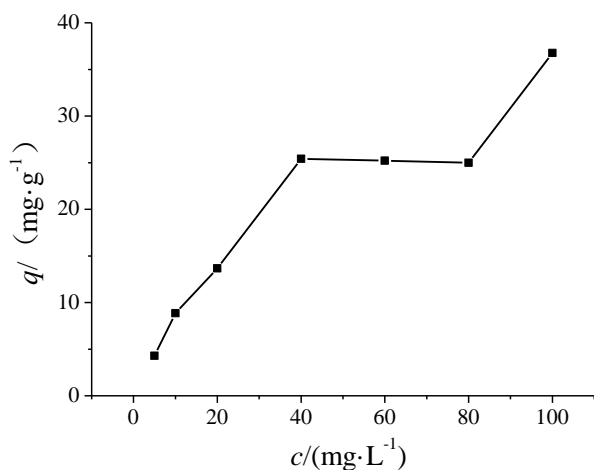


图8 初始浓度对吸附量的影响

及准二级动力学模型进行了数据拟合。动力学模型公式如式(3)和(4)所示。

准一级动力学模型为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中:  $q_e$  为平衡时材料的吸附量, mg/g;  $q_t$  为  $t$  时刻时的吸附量, mg/g;  $k_1$  为准一级动力学常数;  $k_2$  为准二级动力学常数。

拟合的结果如图9和图10所示, 拟合后的相关系数列于表1中。

从拟合结果可以看出, 用表观一级动力学进行拟合时, 不同初始浓度的吸附过程, 相关系数在0.28到0.96之间, 与一级动力学方程严重不符。而用表观二级动力学方程拟合时, 不同初始浓度的吸

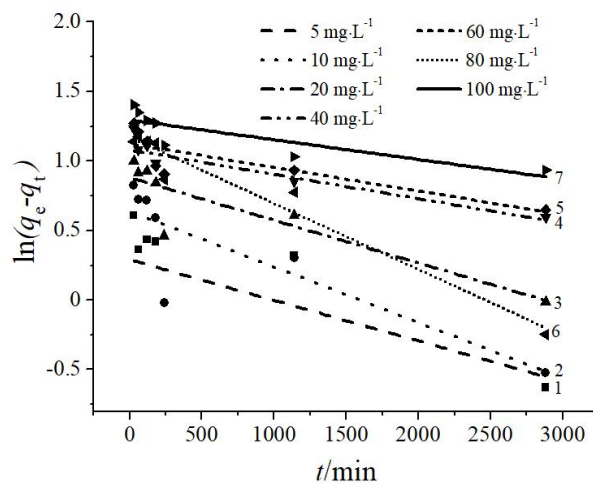


图9 准一级的吸附模型

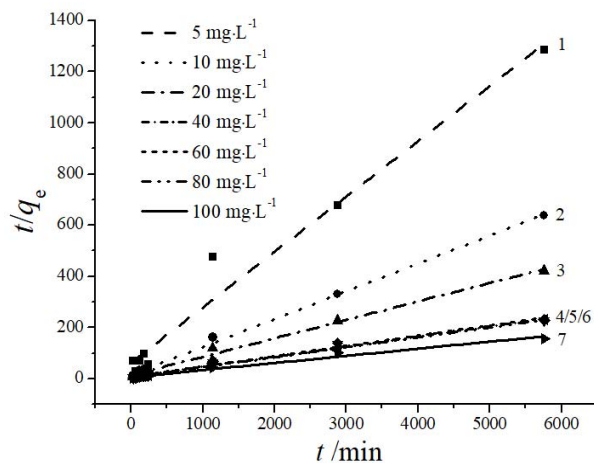


图10 准二级的吸附模型

表1 拟合相关系数

溶液初始浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	5	10	20	40	60	80	100
准一级 $R^2$	0.2813	0.7279	0.8055	0.7856	0.7045	0.9555	0.7180
准二级 $R^2$	0.9756	0.9978	0.9947	0.9981	0.9866	0.9967	0.9812

## 2.6 吸附过程的等温模型模拟

本文还对 pH 等于 2, 初始浓度为 5、10、20、40、60 和 80 mg/L 的吸附过程进行了 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型的拟合, 如图 11 和 12 所示。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程分别为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (5)$$

附过程, 相关系数大部分在 0.99 以上, 因此可以认为磁性复合材料对铬离子的吸附过程符合准二级动力学模型。

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln c_e \quad (6)$$

式中:  $q_e$  为平衡时吸附量;  $c_e$  为平衡时浓度;  $q_{\max}$  为最大吸附量;  $b$  为与 Langmuir 方程有关的常数;  $K_F$  和  $n$  为 Freundlich 方程有关的常数。

通过拟合发现, 当溶液中 Cr(VI) 的初始浓度为 0 ~ 80 mg/L 时, 吸附过程更符合 Langmuir 吸附等温模型, 说明磁性氧化石墨烯对溶液中 Cr(VI) 的吸附



更倾向于单分子层吸附。

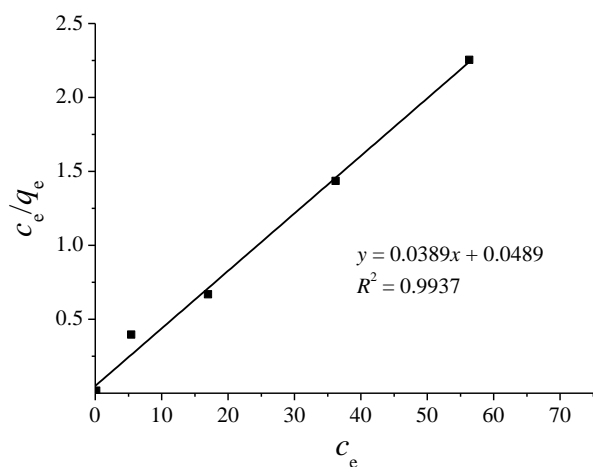


图11 Langmuir吸附等温线拟合曲线

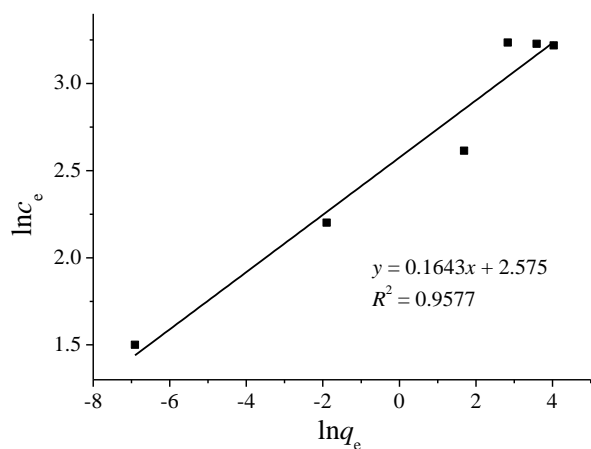


图12 Freundlich吸附等温线拟合曲线

### 3 结论

本论文通过在氧化石墨烯表面负载四氧化三铁纳米粒子制备得到了易于固液分离的磁性复合材料,并将磁性复合材料作为吸附剂,研究了其对水中的六价铬离子的吸附情况。结果表明,制备得到的磁性复合材料对Cr(VI)具有良好的吸附效果,随着吸附时间的变长,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO对Cr(VI)的去除率也逐渐增加,最后趋于平衡。复合材料对Cr(VI)溶

液的吸附受到pH的影响较大,在pH等于2时,吸附效果最好,这主要和Cr(VI)在溶液中的存在形态以及磁性复合材料的性质相关。同时,复合材料对Cr(VI)的吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir等温模型。该磁性氧化复合材料可以作为处理重金属电镀废水的吸附分离材料使用,对于生态环境的保护及人类健康的保障具有一定的社会现实意义。

### 参考文献

- [1] 王迪. 石墨烯负载钨纳米催化剂的制备及其对铬污染物催化处理性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [2] 楚广, 高腾飞, 苏莎, 等. 离子交换法处理废水中的铬(VI)[J]. 湖南有色金属, 2016, 32(04): 57-61.
- [3] Li Q P, Xu B, Zhuang L H, et al. Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of chitosan adsorbent grafted with a hyperbranched polymer designed for Cr(VI) removal [J]. Cellulose, 2018, 25: 3471-3486.
- [4] Hu J, Chen C L, Zhu X X, et al. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1542-1550.
- [5] Shen Y S, Wang S L, Tzou Y M, et al. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars-the effect of surface functionality [J]. Bioresource Technology, 2011, 104(1): 165-172.
- [6] 赵云, 马江权, 张传栋, 等. 磁性氧化石墨烯的制备及其对Cu<sup>2+</sup>的吸附性能[J]. 化工新型材料, 2018, 46(02): 99-102.
- [7] 王乐乐. 磁性氧化石墨烯及其复合纳米材料对铀(VI)的吸附性能研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2017.
- [8] 吴庭芳, 李宇英, 石善滕, 等. 磁性氧化石墨烯的制备及其对Pb<sup>2+</sup>的吸附研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(2): 1-4.