

磁性氧化石墨烯-凹凸棒石复合材料对 亚甲基蓝的吸附性能研究

张建民 张田卉子* 李红玑 王阿宁

(西安工程大学城市规划与市政工程学院, 西安 710600)

摘 要 采用溶剂热法制备了一种新型磁性氧化石墨烯-凹凸棒石(GO-ATP)复合材料,并对其吸附亚甲基蓝(MB)废水的性能进行了研究。探讨了吸附时间、溶液 pH、染料初始浓度和吸附剂投加量对吸附效果的影响。结果表明:当 MB 溶液浓度为 10mg/L, pH 为 7, 吸附时间达 60min, 投加 0.03g 磁性 GO-ATP 复合材料, 对 MB 的去除率可达 98.64%。通过吸附动力学和等温线的拟合,发现磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的吸附过程属于均质表面的单分子层化学吸附。同时,吸附过程为吸热、自发反应过程。利用后的磁性 GO-ATP 复合材料可通过磁铁高效分离回收,可回收率达 98.67%。经吸附-再生 3 次后,MB 去除率仍可达到 90.41%。

关键词 磁性氧化石墨烯-凹凸棒石,亚甲基蓝,吸附动力学,分离回收

Study on the adsorption property of magnetic GO-ATP for methylene blue

Zhang Jianmin Zhang Tianhuizi Li Hongji Wang Aning

(College of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University,
Xi'an 710600)

Abstract A novel magnetic GO-ATP composite was prepared by a solvothermal method, and the adsorption performance of methylene blue in wastewater was studied. The effects of adsorption time, pH of solution, initial concentration of dye and adsorbent dosage on the adsorption were investigated. The results showed that when the concentration of MB solution was 10mg/L, the pH value was 7, the adsorption time was 60 min and the magnetic GO-ATP dosage was 0.03g, the removal efficiency could reach 98.64%. It was found that the adsorption process of the composite material on MB belonged to a monolayer chemical adsorption process on homogeneous surface, through the fitting of sorption kinetics and isotherm models. Meanwhile, the adsorption process was an endothermic and spontaneous reaction process. The utilized magnetic GO-ATP could be efficiently separated and recovered by a magnet, and the recoverable rate was 98.67%. The removal rate for MB could still reach 90.41% after three adsorption-regeneration cycles.

Key words magnetic GO-ATP, methylene blue, sorption kinetics, separation recycling

伴随工业发展,由纺织、印刷等行业所排放的含有残留染料的工业废水对水环境的污染问题日益突出^[1]。染料废水中含有大量的致癌性有机物,其具有浓度高、难降解、成分复杂等特点^[2],若不经处理直接排放会对水体造成严重污染。传统的染料废水处理有电化学氧化^[3]、膜分离^[4]、光催化降解^[5]、吸附^[6]等。其中吸附法以其操作简便、高效、成本低廉等优点,被认为是处理染料污染较为合理的方法。

作为石墨烯的一种重要衍生物,氧化石墨烯(GO)具有比表面积高、亲水性好、稳定性优异等优势,表面存在大量如—OH、—COOH、—C=O、—O—等含氧官能团^[7],为 GO 吸附染料提供了可能。但 GO 片层之间易堆叠,同时因为 GO 亲水性较强,吸附完成后不易分离,限制了其作为吸附剂的高效应用。凹凸棒石(ATP)因其特殊的晶体结构、较大的比表面积等特点,被广泛应用于环保、化工等众多领域。张建民等^[8]通过插层的方式将 ATP 均

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划(17JK0327)

作者简介:张建民(1963-),男,工学硕士,副教授,主要从事新型水处理材料及水处理修复技术研究。

联系人:张田卉子,女,硕士研究生。

匀分散至 GO 中,结果表明,ATP 可增加 GO 的层间距,改善堆叠结构,但形成的高效吸附剂难以回收再利用,使其应用受到一定限制。磁性纳米颗粒由于具有独特的磁性,利用合适的外加磁场就能简单、快速地从样品中分离出来,可解决 GO 在处理废水后难以回收利用的问题,且添加的磁性材料不会造成复合材料的孔道堵塞,一定程度上能提高其吸附容量。杨远秀等^[9]研究了 GO 负载磁性纳米铁(MRGO)对亚甲基蓝(MB)的吸附,结果表明,MRGO 对 MB 表现出良好的吸附和再生性能。

本研究采用溶剂热法制备一种新型磁性 GO-ATP 复合材料,探究其对阳离子染料 MB 废水的吸附性能,并通过磁分离高效回收加以利用,考察了吸附剂投加量、溶液 pH、吸附时间和染料初始浓度对吸附效果的影响,并对其吸附过程进行了吸附动力学、热力学和等温吸附模型拟合。

1 实验部分

1.1 主要原料

石墨粉;浓硫酸;高锰酸钾;盐酸;氢氧化钠;聚乙二醇-4000 (PEG-4000);三水醋酸钠;CoCl₂·6H₂O;FeCl₃·6H₂O;亚甲基蓝;以上试剂均为分析纯;凹凸棒石(ATP),甘肃昊地矿业开采有限公司;实验用水,去离子水。

1.2 磁性 GO-ATP 复合材料的制备

采用改良 Hummers 法制备 GO^[10],而后将一定量的 GO 粉末于 60mL 乙二醇中超声分散,且向其中加入一定量的改性 ATP、PEG-4000 及醋酸钠,同时按照摩尔比为 1:2 的投加量将 CoCl₂·6H₂O、FeCl₃·6H₂O 加入到混合溶液中,连续搅拌 12h,将混合物移入反应釜后 180℃ 反应 24h。最后,将得到的黑色产物用去离子水反复洗涤数次,并在 60℃ 真空干燥箱内干燥 24h,得到产物磁性 GO-ATP 复合材料。

1.3 复合材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,XRD-7000 型,日本岛津公司)对复合材料晶相组成进行分析检测。

1.4 染料吸附实验

在 50mL 初始浓度 10mg/L 的亚甲基蓝(MB)溶液中加入一定量的磁性 GO-ATP 复合材料,用 0.1mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节 pH,在一定温度下,恒温振荡 60min,每隔一段时间取 1 次样,用磁铁磁分离取上清液,采用紫外分光光度法在波长为 664nm 下测定 MB 的吸光度,根据式(1)和式(2)计

算磁性 GO-ATP 复合吸附剂对 MB 的去除率和吸附量。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, η 为去除率,%; q_e 为时间 t 时的吸附量,mg/g; C_0 为 MB 初始浓度,mg/L; C_e 为吸附时间 t 后的平衡浓度,mg/L; V 为反应溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 GO、GO-ATP 和磁性 GO-ATP 复合材料的 XRD 谱图。

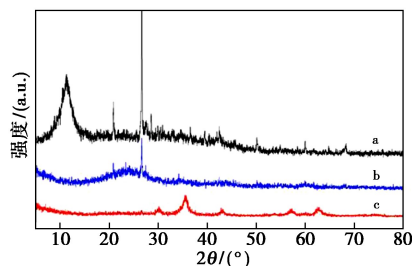


图 1 GO(a)、GO-ATP(b)和磁性 GO-ATP 复合材料(c)的 XRD 谱图

由图可见,GO 在 $2\theta = 11.02^\circ$ 附近出现了明显的特征衍射峰,其对应的层间距为 0.80nm,相比石墨($d = 0.34\text{nm}$)可以得出,石墨被氧化后,片层之间带有大量的含氧官能团使石墨的层间距明显增大。改性后 ATP 的成分以 SiO₂ 为主,GO-ATP 在 $2\theta = 26.749^\circ$ 处出现了 SiO₂ 的特征峰, $2\theta = 11.02^\circ$ 处 GO 的特征峰消失,表明在制备磁性 GO 的过程中 GO 被完整剥离成片层结构和部分还原^[11-12]。此外, $2\theta = 30.169^\circ$ 、 35.459° 、 43.037° 、 57.127° 、 62.445° 处的衍射峰分别对应 CoFe₂O₄ (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面衍射峰^[13],说明磁性纳米颗粒 CoFe₂O₄ 已被成功负载,磁性 GO-ATP 复合材料可进行磁分离。磁性 GO-ATP 复合材料的衍射峰明显减弱,这可能是因为 CoFe₂O₄ 颗粒包覆在 GO 表面造成的。

2.2 磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 吸附性能的影响

2.2.1 磁性 GO-ATP 复合材料投加量

在 25℃,染料初始浓度 10mg/L,pH 为 7,振荡吸附 60min 的条件下,考察磁性 GO-ATP 复合材

料投加量对其吸附 MB 的影响,结果见图 2。

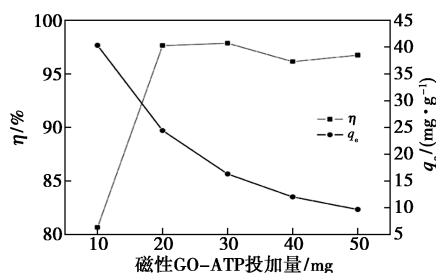


图 2 磁性 GO-ATP 复合材料投加量对其吸附 MB 的影响

由图可知,随着磁性 GO-ATP 复合材料投加量的增加,MB 去除率先增加后略有减小。这主要是因为磁性 GO-ATP 复合材料投加量增大,提供了大量的吸附活性位点,故 MB 的去除率呈增长趋势;但吸附容量从 40.33mg/g 降至 9.68mg/g,主要原因是废水溶液中 MB 的总量是一定的,过多的吸附剂导致吸附位点过剩,单位质量磁性 GO-ATP 复合材料吸附容量减少。持续增加吸附剂用量,去除率基本没有较大改变^[14]。综合考虑,选取磁性 GO-ATP 复合材料投加量为 0.03g。

2.2.2 溶液 pH

在 25℃,染料初始浓度 10mg/L,磁性 GO-ATP 复合材料投加量 0.03g,振荡吸附 60min 的条件下,考察溶液 pH 对磁性 GO-ATP 复合材料吸附 MB 的影响,结果见图 3。

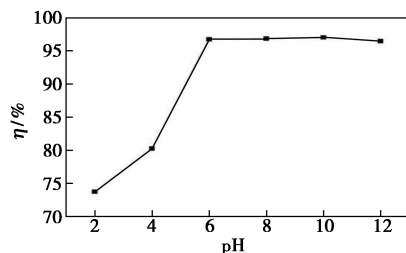


图 3 溶液 pH 对磁性 GO-ATP 复合材料吸附 MB 的影响

由图可见,磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的去除率随 pH 的增加而不断增加。当溶液 pH 为 10 时,磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的去除率达到最大值 97.03%。当 pH<6 时,吸附能力较弱。这是由于溶液为酸性环境时,其中充满大量的 H⁺,会与阳离子染料 MB 发生竞争吸附^[15]。当 pH 趋于碱性环境,磁性 GO-ATP 复合材料表面的负电荷逐渐增多,带正电的 MB 易于通过静电引力被吸附。当 pH 为 6~12 时,去除率均保持在 96% 以上,表明磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 染料吸附的 pH 范围

较广。考虑实际应用和实验的简繁,后续实验中 pH 确定为 7。

2.2.3 MB 初始浓度

在 25℃,磁性 GO-ATP 复合材料投加量 0.03g,pH 为 7,振荡吸附 60min 的条件下,考察 MB 初始浓度对磁性 GO-ATP 复合材料吸附 MB 的影响,结果见图 4。

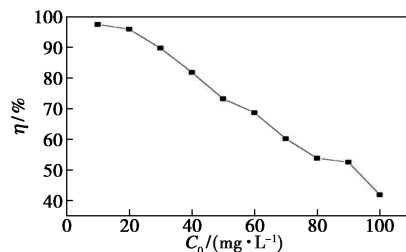


图 4 MB 初始浓度对磁性 GO-ATP 复合材料吸附 MB 的影响

由图可知,随着 MB 初始浓度的增加,磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的去除率逐渐降低。这是因为在低浓度时,MB 分子数量较少,磁性 GO-ATP 复合材料可以提供足够的活性位点吸附染料^[16]。但在吸附过程中存在吸附平衡,当达到吸附平衡时吸附效果达到最佳,当 MB 初始浓度过大时,则需要的吸附平衡时间更长。

2.2.4 吸附时间

在 25℃,染料初始浓度 10mg/L,磁性 GO-ATP 复合材料投加量 0.03g,pH 为 7 的条件下,考察吸附时间对磁性 GO-ATP 吸附 MB 的影响,结果见图 5。

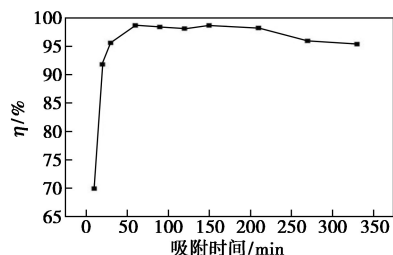


图 5 吸附时间对磁性 GO-ATP 复合材料吸附 MB 的影响

由图可见,在最初的 20min,MB 的去除率显著增加,这是因为吸附初期磁性 GO-ATP 复合材料具有大量的吸附活性位点和较大的吸附表面,且 MB 浓度较高。随着反应时间延长至 60min,去除率增加缓慢,这是由于吸附剂表面活性位点逐渐趋于饱和,MB 需要向磁性 GO-ATP 复合材料内部扩散,该过程存在较大的传质阻力,同时染料浓度降低,故吸附速率减缓^[17]。当吸附时间超过 60min 时,磁性

GO-ATP 复合材料对 MB 的吸附已基本处于吸附平衡状态。在后续实验中,吸附时间采用 60min。

综上所述,当 MB 初始浓度为 10mg/L, pH 为 7, 吸附时间达 60min, 投加 0.03g 磁性 GO-ATP 复合材料, 对 MB 的去除率可达 98.64%。

2.3 吸附动力学分析

为了进一步理解磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的吸附作用机理, 选用准一级动力学模型、准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型拟合磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的吸附动力学数据, 结果见图 6 和表 1。

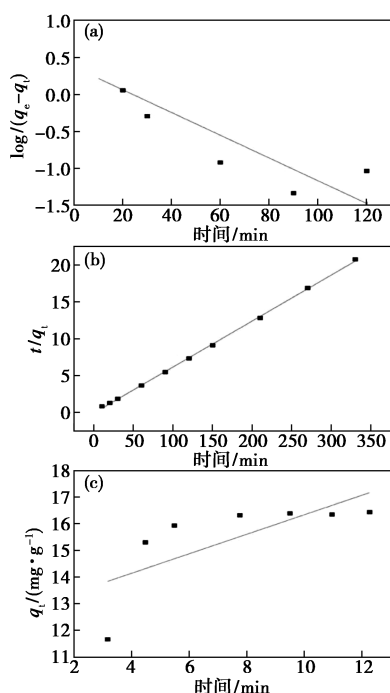


图 6 磁性 GO-ATP 复合材料吸附 MB 的准一级动力学模型(a)、准二级动力学模型(b)和颗粒内扩散模型(c)图

表 1 磁性 GO-ATP 吸附 MB 的动力学参数

$q_e(\text{exp})/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型		
	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1
16.44	0.7035	2.35	0.0354
$q_e(\text{exp})/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准二级动力学模型		
	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_2
16.44	0.9993	16.05	-0.1886
$q_e(\text{exp})/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	颗粒内扩散模型		
	R^2	C	K_{ip}
16.44	0.4284	12.6826	0.3662

注: $q_e(\text{exp})$ 为实验值。

由表 1 可知, 吸附 MB 的准二级动力学相关系

数($R^2=0.9993$)明显高于准一级动力学的相关系数($R^2=0.7035$), 表明磁性 GO-ATP 对 MB 的吸附过程更符合准二级吸附动力学, 说明整个吸附过程存在以电荷相互吸引的化学吸附过程。从颗粒内扩散模型可以看出, 图中拟合直线不经过原点, 表明吸附过程受其他吸附阶段的共同控制, 内扩散不是唯一限速步骤^[18]。

2.4 等温吸附线分析

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合 MB 的吸附过程可进一步探索磁性 GO-ATP 复合材料与 MB 之间的相互作用。拟合结果见图 7, 通过计算得到的等温吸附参数见表 2。

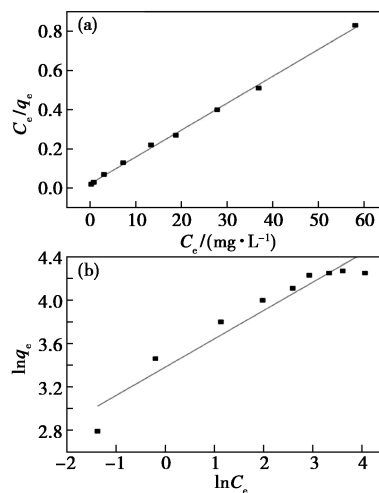


图 7 磁性 GO-ATP 吸附 MB 的 Langmuir 等温线模型图(a)和 Freundlich 等温线模型图(b)

表 2 磁性 GO-ATP 吸附 MB 的等温吸附模型参数

Langmuir			Freundlich		
$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	$1/n$	R^2
0.6194	72.99	0.9981	29.4378	0.2615	0.9161

由图 7、表 2 可知, 磁性 GO-ATP 吸附 MB 的 Langmuir 方程的相关系数($R^2=0.9981$)高于 Freundlich 方程的相关系数($R^2=0.9161$), 说明该吸附等温过程更符合 Langmuir 等温线模型, 表明磁性 GO-ATP 对 MB 的吸附属于单分子层吸附, 所有活性吸附位点的吸附能力相同, 且磁性 GO-ATP 作为吸附剂吸附 MB 时, 其表面性质均一^[19]。

2.5 吸附热力学分析

通过计算热力学参数吉布斯自由能变(ΔG^0 , kJ/mol), 焓变(ΔH^0 , kJ/mol)和熵变(ΔS^0 , J/(mol·K))可进一步研究吸附过程的热力学特征。不同温度

下,磁性 GO-ATP 吸附 MB 的热力学参数列于表 3。

表 3 磁性 GO-ATP 吸附 MB 的热力学参数

$\Delta S^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
		288.15K	298.15K	308.15K	318.15K
125.53	26.42	-8.59	-11.89	-12.76	-13.45

由表 3 可知, ΔH^0 及 ΔS^0 均为正值,表明吸附是吸热的且无序度增加的一个过程^[20]。 ΔG^0 均为负值,且随温度升高 ΔG^0 的负趋势越大,说明该吸附反应可以自发进行,并且温度的升高有利于吸附的进行。

2.6 磁性 GO-ATP 复合材料的磁分离回收和再生性能分析

磁性 GO-ATP 复合材料磁分离前后的效果见图 8。

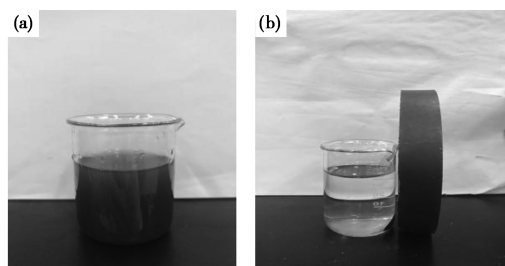


图 8 磁性 GO-ATP 复合材料的磁分离前后效果图

[(a)磁分离前;(b)磁分离后]

由图可见,磁性 GO-ATP 复合材料在外加磁场下,可从溶液中实现完全分离。在 25℃,染料初始浓度 10mg/L,磁性 GO-ATP 复合材料投加量 0.03g,pH 为 7 的条件下,振荡吸附 60min,待吸附饱和后将烧杯置于磁铁上,去掉上清液,烘干。根据式(3)计算回收率。

$$K = (m_1 / m_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中, K 为回收率,%; m_0 为磁性 GO-ATP 复合材料投加量, g; m_1 为回收的磁性 GO-ATP 复合材料含量, g。经计算得回收率为 98.67%,说明通过简单的磁铁分离,磁性 GO-ATP 复合材料能被高效回收,且回收后再生 3 次,其吸附效率仍有 90.41%,说明此复合材料的可再生利用性能较好。

3 结论

(1)以 GO 为原料,采用溶剂热法成功制备了磁性 GO-ATP 复合材料。

(2)通过对 MB 的吸附实验可知,在染料初始浓度 10mg/L,磁性 GO-ATP 复合材料投加量 0.03g,pH 为 7,吸附时间 60min 的条件下,磁性 GO-ATP

复合材料对 MB 具有显著的吸附效果,吸附效率最高为 98.64%。

(3)磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的吸附过程更符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,说明磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的吸附存在化学吸附,且主要为单层吸附。颗粒内扩散模型拟合直线不经过原点,说明内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。热力学参数表明磁性 GO-ATP 复合材料对 MB 的吸附为自发吸热过程。

(4)磁性 GO-ATP 复合材料可通过外加磁场从溶液中分离回收,3 次吸附-再生后,去除率仍有 90.41%,说明磁性 GO-ATP 复合材料具有较好的循环再生性能。

参考文献

- [1] 宋晓东,程昌敬,余海溶.阴离子聚电解质修饰磁性氧化石墨烯对碱性品红的吸附性能[J].化工进展,2016,35(9):2973-2981.
- [2] Manna S,Roy D,Saha P,et al.Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials[J].Process Safety and Environmental Protection,2017,107:346-356.
- [3] Isarain-Chávez E,Baró M D,Rossinyol E,et al.Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes[J].Electrochimica Acta,2017,244:199-208.
- [4] Hai F I,Yamamoto K,Nakajima F,et al.Degradation of azo dye a cid orange 7 in a membrane bioreactor by pellets and attached growth of Coriolus versicolour[J].Bioresour Technol, 2013,141(4):29-34.
- [5] 晏发春,汪恂,朱雷,等.水热法制备纳米 TiO₂ 处理染料废水实验研究[J].水处理技术,2016,42(2):27-29.
- [6] Goswami M,Phukan P.Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2017,5(4):3508-3517.
- [7] Huang B Y,Liu Y G,Li B,et al.Effect of Cu(II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by Fe₃O₄@SiO₂-Chitosan/graphene oxide nanocomposite[J].Carbohydrate Polymers,2017,157:576-585.
- [8] 张建民,王阿宁,李红玑,等.不同 pH 下 GO-ATP 纳米复合材料的分析与表征[J].应用化工,2017,46(7):1439-1443.
- [9] 杨远秀,姚创,刘晖,等.氧化石墨烯负载磁性纳米铁去除亚甲基蓝研究[J].水处理技术,2018,44(10):53-57.
- [10] Han Y,Xue T,Zhen Y,et al.Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue[J].Journal of Hazardous Materials,2014,268:191-198.
- [11] Yao Y,Miao S,Liu S,et al.Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@ graphene nanocomposite[J].Chemical Engineering Journal,2012,184:326-332.

(下转第 188 页)