

氧化石墨烯去除废水中铬的重复利用研究

虞 嫣, 谢 毅, 王 昕, 王雅慧, 裴雨娟, 夏昊云*

(南京理工大学泰州科技学院, 江苏 泰州 225300)

摘 要: 氧化石墨烯(GO)表面负载的大量含氧官能团使其具有较强的吸附能力, 在去除废水中污染物方面有很好的应用前景。但由于 GO 价格较高且鲜有重复利用, 限制其应用规模。本文以 GO 对重金属离子铬的吸附为基础, 研究了解吸影响因素及其重复利用效果。结果表明, GO 和解吸剂都具有良好的重复利用效果。

关键词: 氧化石墨烯(GO); 重复利用率; 解吸; 重金属

基金项目: 江苏省大学生创新创业训练计划项目 (No: 202213842017Y)

通讯作者简介: 夏昊云 (1980-), 副教授, 主要从事环境污染治理和环境监测研究。

重金属废水中的铬、铅、镍、汞、镉、铜及砷因具有环境危害大、环境中难降解、滞留时间长等特点而受到关注^[1]。铬在自然界中主要以+3 和+6 价存在^[2], 两者之间会相互转化。微量的 Cr^{3+} 是人体重要的微量营养元素之一, 参与人体内糖类、脂肪的新陈代谢过程, 但过量铬会对人体健康造成危害。

GO 作为一种昂贵的新型材料, 在已有的研究中表明, 它对多种污染物都表现出较好的吸附去除效果, 但对其解吸性能和重复利用研究却很少。本文在考察 GO 对废水重金属吸附性能基础上, 重点研究 GO 的解吸性能及影响因素, 从而为 GO 在重金属污染废水中的重复应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化石墨烯、九水合硝酸铬、硝酸、氢氧化钠, 所有化学试剂均为分析纯级, 所用水均为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

准确称量 10 mgGO 加入 50 mL Cr^{3+} 溶液, 调节 pH, 在 25°C 振荡不同时间。吸附完成后, 对溶液进行离心分离, 取离心后上清液测定溶液中重金属残留浓度 C_e 。

1.2.2 解吸实验

将吸附过重金属的 GO 放入高速离心机中, 离心分离出 GO-Cr, 用蒸馏水反复冲洗, 直至上清液中不含重金属离子, 将湿润的 GO-Cr 材料放入电热鼓风干燥箱在 60°C 烘干到恒重。在锥形瓶中加入 5 mg 制备好的 GO-Cr 粉末, 添加 25 mL 的解吸剂, 在 25 °C、振荡频率 180 r/min 下, 振荡不同时间, 待解吸平衡后, 离心取上清液测定解吸剂中所含铬离子浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 吸附性能的研究

2.1.1 pH 值的影响

调节初始 Cr^{3+} 废水 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0、5.5、6.0，实验表明，当 pH 值从 1.0 上升到 6.0 时，G0 对 Cr^{3+} 的吸附量随 pH 的增大而增大。但由于氢氧化铬在水中的溶解度较小，当 $\text{pH} > 4.5$ 时溶液中的 Cr^{3+} 开始与 OH^- 反应，造成结果浓度偏低^[3]，因此在后续的吸附实验中，选择初始废水的 pH 为 4.5。

2.1.2 吸附时间影响

在吸附时间为 0、1、5、10、15、20、30、45、60、90、120、150、180、240、360 min 时取样测定。实验表明 G0 对 Cr^{3+} 具有较快的吸附速率，60min 后 G0 对 Cr^{3+} 的吸附处于稳定状态。为了确保吸附平衡，后续实验吸附时间设置都为 1h。

2.1.3 初始 Cr^{3+} 浓度的影响

改变初始 Cr^{3+} 的浓度，结果表明当 Cr^{3+} 初始浓度在 10—30 mg/L 范围内变化时，吸附量骤增，在初始 Cr^{3+} 浓度大于 40 mg/L 后，吸附基本处于稳定状态。

2.1.4 废水温度的影响

调节振荡温度分别为 10、20、30、40℃。实验表明 G0 对 Cr^{3+} 的吸附能力会随着废水温度的升高而增大。说明 G0 对 Cr^{3+} 的吸附是吸热过程，升高废水温度将有助于 G0 的吸附。

2.2 解吸性能的研究

2.2.1 解吸时间对解吸率的影响

本实验采用浓度为 6.0 mol/L 硝酸，进行解吸时间对解吸效率影响的研究。结果表明随着解吸时间的增加，解吸剂对 G0-Cr 的解吸效果随之升高。当解吸时间达到 4h 后，基本达到平衡。为确保解吸完全达到解吸平衡，后续实验解吸时间都设置为 4 h。

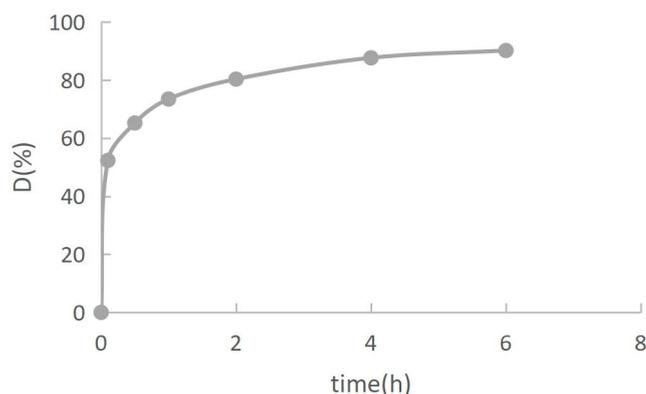


图 1 解吸时间对硝酸解吸 G0-Cr 的影响

Fig.1 Effect of analysis time on nitric acid analysis GO-Cr

2.2.2 温度对解吸率的影响

通过实验可知温度对 G0 解吸 Cr^{3+} 的影响较大，当温度在 15—45℃ 范围内变化时，解吸率从 84.52% 升高到 94.26%，由此可知升高解吸温度对解吸过程有促进作用。

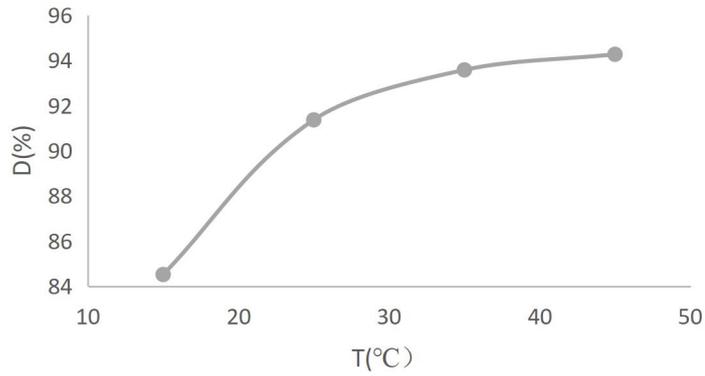


图2 温度对GO-Cr解吸效果影响

Fig. 2 Effect of temperature on GO-Cr analysis

2.3 GO的重复利用

本文对GO的重复使用性能进行实验。从实验可知，随着GO循环使用次数的增加，GO对Cr³⁺的吸附能力逐渐下降，在循环5次后，GO对Cr³⁺的吸附能力是首次吸附量的94.60%，GO在3次吸附-解吸循环后的解吸率降为84.36%，达到首次解吸率的93.52%，下降速率较为缓慢，可以说明GO回收重复利用性能较好。

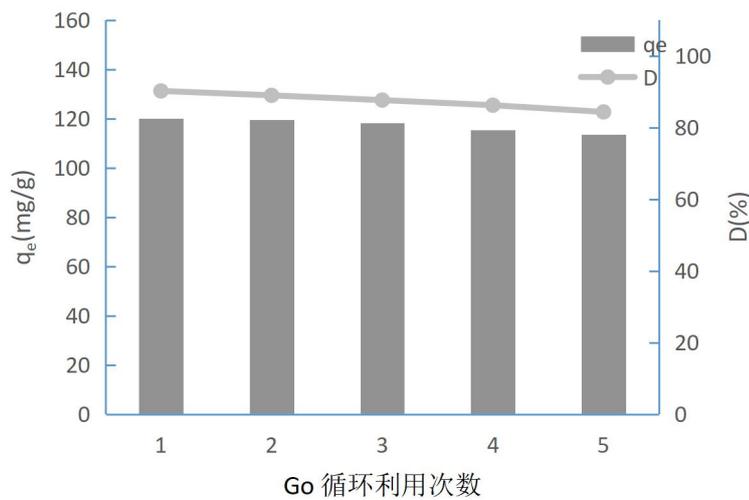


图3 GO重复利用次数对吸附-解吸效果影响

Fig. 3 Effect of GO reuse times on adsorption and desorption

2.4 解吸剂的重复利用

通过实验可知解吸剂在前3次解吸中都能保持90%以上的解吸效果，在4次解吸后解吸效果开始降低，在5次解吸后，解吸效果降低为84.52%。5次循环利用后仍能达到首次解吸率的92.62%，可以说明解吸剂具有良好的重复利用性。

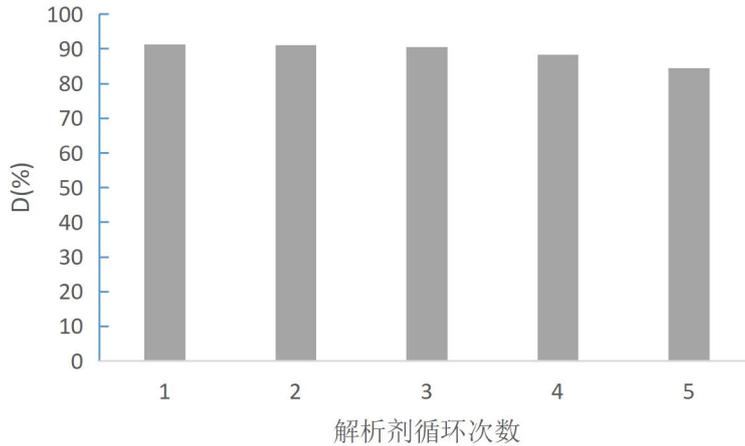


图 4 解吸剂的重复利用次数对解吸效果影响

Fig.4 Effect of the number of times the analytical agent is reused on the analytical effect

3 结论

在 GO 对单一废水体系的解吸性能研究中，6.0mol/L 硝酸对 GO-Cr 解吸率达到为 92.52%，在 4h 内达到解吸平衡。在 GO 对 Cr³⁺ 吸附—解吸循环中：在吸附实验中，5 次吸附后吸附量达到首次吸附的 93.52%。在解吸实验中，解吸率在第 5 次时开始下降，但解吸率仍能达到 80% 以上。硝酸解吸剂在 5 次解吸循环后解吸率为 84.52%，较首次解吸剂解吸率低，但仍保持在 80% 以上。实验表明 GO 和硝酸解吸剂都具有良好的重复利用效果。

参考文献

- [1] MOHAMMED A S, KAPRI A, GOEL R. Heavy Metal Pollution: Source, Impact, and Remedies[J]. *Biomangement of Metal-Contaminated Soils*, 2011,1:1-28.
- [2] LAXMI V, KAUSHIK G. Toxicity of Hexavalent Chromium in Environment, Health Threats, and Its Bioremediation and Detoxification from Tannery Wastewater for Environmental Safety[J]. *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, 2020,11:223-243.
- [3] 闰帅欣, 王方, 王中良. 氧化石墨烯对水环境中金属离子的吸附作用研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(5):1089-1098.
- [4] BENJELLOUN M, MIYAH Y, AKDEMIR G, et al. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021,14(4).
- [5] 王胜凡. 功能化氧化石墨烯的制备及其对铜(II)、铅(II)的吸附性能研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2017.